### Elektrische Charakterisierung PLD-gewachsener Zinkoxid-Nanodrähte

Von der Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig genehmigte

#### DISSERTATION

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

vorgelegt von Diplom-Physiker Gregor Zimmermann geboren am 3. Dezember 1978 in Leipzig

am 9. April 2010

Gutachter:

Prof. Dr. Marius Grundmann (Universität Leipzig) Prof. Dr. Franz-Josef Tegude (Universität Duisburg-Essen)

Tag der Verleihung: 20. September 2010

Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen

ingen Literatur

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis



Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Namensnennung - Keine kommerzielle Nutzung - Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenzvertrag lizenziert. Um die Lizenz anzusehen, gehen Sie bitte zu http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/ oder schicken Sie einen Brief an Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, California 94105, USA.

Sollten Sie Interesse an weitergehenden Nutzungsrechten haben, dann nutzen Sie bitte den CC+-Link.

## **Bibliographische Beschreibung**

Zimmermann, Gregor:

"Elektrische Charakterisierung PLD-gewachsener Zinkoxid-Nanodrähte"

Universität Leipzig, Dissertation 153 (+ XIV) Seiten, 65 Abbildungen, 17 Tabellen, 314 Literaturverweise

#### Referat:

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der elektrischen Charakterisierung von Zinkoxid-Nanodrähten, die mittels gepulster Laserablation (PLD) hergestellt wurden.

Ausgehend von den so generierten ZnO-Nanodraht-Ensembles werden Methoden zu deren elektrischer Untersuchung diskutiert und auf praktische Anwendbarkeit hin verglichen. Die entwickelten Methoden werden auf Ensembles von auf n-leitenden ZnO- und ZnO:Ga-Dünnschichten aufgewachsenen Phosphor-dotierten ZnO-Nanodrähten angewendet. Deren reproduzierbares, in Strom–Spannungs- (I-U-) Kennlinien beobachtetes diodenartiges Verhalten wird genauer beleuchtet.

Im Zusammenhang mit der elektrischen Charakterisierung einzelner ZnO-Nanodrähte werden experimentelle Methoden zur Vereinzelung und zur Kontaktierung der vereinzelten ZnO-Nanodrähte diskutiert. Dabei werden sowohl etablierte Methoden wie Elektronenstrahllithographie (EBL) als auch neue Techniken wie elektronen- und ionenstrahlinduzierte Deposition (EBID/IBID) und Strom–Spannungs-Rastersondenmikroskopie (I-AFM) behandelt und ihre Eignung für eingehende elektrische Untersuchungen und reproduzierbare Messungen analysiert.

Die geeignetsten Methoden werden schließlich eingesetzt, um spezifischen Widerstand sowie Ladungsträgermobilität und -dichte sowohl in nominell undotierten als auch in Aluminium-dotierten ZnO-Nanodrähten zu untersuchen und zu vergleichen. In der Ableitung der physikalischen Materialparameter aus den Messdaten wird dabei besonderes Augenmerk auf die Einbeziehung der geometrischen Besonderheiten der Nanodrähte gegenüber Volumenmaterial- und Dünnschichtproben gelegt. Im Zuge dessen wird unter anderem ein Modell für den elektrischen Widerstand in Nanodrähten mit ihrer Länge nach veränderlichem Querschnitt abgeleitet.

# **Bibliographic Record**

Zimmermann, Gregor:

"Elektrische Charakterisierung PLD-gewachsener Zinkoxid-Nanodrähte"

University of Leipzig, Dissertation 153 (+ XIV) pages, 65 figures, 17 tables, 314 references

Referat:

The present work focuses on the electric characterization of zinc-oxide nanowires that have been grown by pulsed-laser deposition.

Taking the as-grown ZnO nanowire ensembles as starting point, methods for electrical measurements are discussed as well as compared with respect to their practicality. The derived methods are subsequently employed to characterize ensembles of phosphorus-doped ZnO nanowires grown on n-type ZnO and ZnO:Ga thin films. The reproducibly obtained, diode-like current–voltage (I-V) characteristics are discussed in detail.

Concerning the electrical characterization of single ZnO nanowires, methods for their separation from the ensembles and methods for contacting those single nanowires are discussed. Included are established methods like electron-beam lithography (EBL) as well as recently developed techniques like electron- and ion-beam-induced deposition (EBID/IBID) and current-sensitive scanning probe microscopy (I-AFM). Special attention is given to the feasibility of detailed electrical measurements and their reproducibility.

The most promising methods are finally employed to determine and compare resistivity, charge-carrier mobility and charge carrier density in nominally-undoped ZnO nanowires and aluminum-doped specimens. During extraction of the nanowires' electric parameters from the measured data, their geometric differences compared to thin films or bulk material are taken into account. In this course a model for the resistance in nanowires is derived, whose diameter changes continuously along their length.

1

V

# Inhaltsverzeichnis

α	Gr	undla	gen	3
2	Phy	sikalisc	he Grundlagen	5
	2.1	Zinko	xid (ZnO)	5
		2.1.1	Dünnfilme	6
		2.1.2	Nanostrukturen	7
		2.1.3	Elektrische Eigenschaften von ZnO-Nanodrähten	9
		2.1.4	Dotierung von ZnO-Nanodrähten	13
	2.2	Elektr	ische Eigenschaften von Halbleitern	
		und H	lalbleiterbauelementen	15
		2.2.1	Ladungstransport in Halbleitern	16
		2.2.2	Metall–Halbleiter-Kontakte	18
		2.2.3	Feldeffekttransistoren (FET)	19
3	Prol	oenzücł	ntung	21
	3.1	Nanoo	drahtzüchtung	22
	3.2	Dünn	filmabscheidung	24
4	Cha	rakteris	sierungstechniken	27
	4.1	Strukt	urelle Eigenschaften	27
		4.1.1	Rasterelektronenmikroskopie	27
		4.1.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	28
		4.1.3	Rasterionenmikroskopie und Ionenstrahlbearbeitung	29
		4.1.4	Rastersondenmikroskopie	29
	4.2	Elektr	ische Eigenschaften	30
		4.2.1	Makroskopische Messverfahren	30
		4.2.2	Nanoskopische Messverfahren	31
	4.3	Elektr	olumineszenz	31

5	Probenpräparation											
	5.1	Nanodraht-Ensembles	33									
	5.2	Einzelne Nanodrähte	36									
		5.2.1 Nanodraht-Vereinzelung	36									
		5.2.2 Strahlinduzierte Deposition	38									
		5.2.3 Elektronenstrahllithographie	39									
	5.3	Metallisierung	41									
	5.4	Aufbau auf Sockeln	44									
	5.5	Thermisches Ausheizen	44									
β	Zn	O-Nanodraht-Ensembles	45									
6	Ens	embles nominell undotierter ZnO-Nanodrähte	47									
	6.1	Stabilisierung von ZnO-Nanodraht-Ensembles	49									
	6.2	Elektrische Charakterisierung PS-stabilisierter										
		ZnO-Nanodraht-Ensembles mittels makroskopischer Methoden	52									
	6.3	Rastersondenmikroskopie an PS-stabilisierten										
		ZnO-Nanodraht-Ensembles	54									
7	Ens	embles P-dotierter ZnO-Nanodrähte	57									
	7.1	Züchtungs- und Prozessierungsbedingungen										
		von ZnO:P-Nanodraht-Ensembles	57									
	7.2	Elektrische Eigenschaften von ZnO:P-Nanodraht-Ensembles										
		auf ZnO(:Ga)-Dünnschichten	59									
	7.3	Elektrolumineszenz										
		an <i>p</i> -ZnO:P-Nanodraht/ <i>n</i> -ZnO(:Ga)-Film-Übergängen	60									
	7.4	Langzeitstabilität PS-stabilisierter ZnO:P-Nanodraht-Ensembles	61									
	7.5	Fazit	63									
γ	Ei	nzelne ZnO-Nanodrähte	65									
8	Nor	ninell undotierte ZnO-Nanodrähte	67									

Non	ninell ui	ndotierte ZnO-Nanodrähte	67
8.1	Strahli	nduzierte Deposition zur Kontaktierung	
	von Zr	nO-Nanodrähten	69
8.2	Elektro	onenstrahllithographie zur Kontaktierung	
	von Zr	nO-Nanodrähten	74
8.3	Elektri	sche Eigenschaften PLD-gewachsener nominell undotierter	
	ZnO-N	Vanodrähte	76
	8.3.1	Spezifischer elektrischer Widerstand nominell undotierter	
		ZnO-Nanodrähte	81
	8.3.2	Ladungsträgermobilität und Ladungsträgerdichte	
		in nominell undotierten ZnO-Nanodrähten	85
	8.3.3	Stromdichten in nominell undotierten ZnO-Nanodrähten .	86

Literaturverzeichnis

8.3.4 Langzeitstabilität von ZnO-Nanodral	nt-FET
8.4 Fazit	
9 Al-dotierte ZnO-Nanodrähte	91
9.1 Züchtung und strukturelle Eigenschaften	
Al-dotierter ZnO-Nanodrähte	
9.2 Elektrische Eigenschaften PLD-gewachsener	
Al-dotierter ZnO-Nanodrähte	····· 94
9.2.1 Ladungstragerdichte in Al-dotierten	ZnO-Nanodrahten 94
9.2.2 Spezifischer elektrischer widerstand	AI-dollerter
9.2.3 Ladungsträgermohilität in Al-dotiert	en ZnO-Nanodrähten 97
9.2.4 Stromdichten in Al-dotierten ZnO-N	anodrähten
9.2.5 Langzeitstabilität von kontaktierten	
ZnO:Al-Nanodraht-Strukturen	
9.3 Fazit	
δ Schlussbetrachtungen	101
10 Zusammenfassung	103
10 Zusammenfassung 11 Ausblick	103 105
<ul> <li>10 Zusammenfassung</li> <li>11 Ausblick</li> <li>ε Anhänge, Verzeichnisse und Anlagen</li> </ul>	103 105 107
<ul> <li>10 Zusammenfassung</li> <li>11 Ausblick</li> <li>ε Anhänge, Verzeichnisse und Anlagen</li> <li>A Transferlänge L<sub>T</sub></li> </ul>	103 105 107 109
<ul> <li>10 Zusammenfassung</li> <li>11 Ausblick</li> <li>ε Anhänge, Verzeichnisse und Anlagen</li> <li>A Transferlänge L<sub>T</sub></li> <li>B Kapazität eines zylindrischen Leiters vor einer El</li> </ul>	103 105 107 109 Dene 111
<ul> <li>10 Zusammenfassung</li> <li>11 Ausblick</li> <li>ε Anhänge, Verzeichnisse und Anlagen</li> <li>A Transferlänge L<sub>T</sub></li> <li>B Kapazität eines zylindrischen Leiters vor einer El</li> <li>Literaturverzeichnis</li> </ul>	103 105 107 109 Dene 111 113
<ul> <li>10 Zusammenfassung</li> <li>11 Ausblick</li> <li>ε Anhänge, Verzeichnisse und Anlagen</li> <li>A Transferlänge L<sub>T</sub></li> <li>B Kapazität eines zylindrischen Leiters vor einer El</li> <li>Literaturverzeichnis</li> <li>Publikationen mit eigener Beteiligung</li> </ul>	103 105 107 109 Dene 111 113 137
<ul> <li>10 Zusammenfassung</li> <li>11 Ausblick</li> <li>ε Anhänge, Verzeichnisse und Anlagen</li> <li>A Transferlänge L<sub>T</sub></li> <li>B Kapazität eines zylindrischen Leiters vor einer El</li> <li>Literaturverzeichnis</li> <li>Publikationen mit eigener Beteiligung</li> <li>Koordinierte Publikationen</li> </ul>	103 105 107 109 0ene 111 113 137 141
<ul> <li>10 Zusammenfassung</li> <li>11 Ausblick</li> <li>ε Anhänge, Verzeichnisse und Anlagen</li> <li>A Transferlänge L<sub>T</sub></li> <li>B Kapazität eines zylindrischen Leiters vor einer El</li> <li>Literaturverzeichnis</li> <li>Publikationen mit eigener Beteiligung</li> <li>Koordinierte Publikationen</li> <li>Abbildungsverzeichnis</li> </ul>	103 105 107 109 0ene 111 113 137 141 143
<ul> <li>10 Zusammenfassung</li> <li>11 Ausblick</li> <li>ε Anhänge, Verzeichnisse und Anlagen</li> <li>A Transferlänge L<sub>T</sub></li> <li>B Kapazität eines zylindrischen Leiters vor einer El</li> <li>Literaturverzeichnis</li> <li>Publikationen mit eigener Beteiligung</li> <li>Koordinierte Publikationen</li> <li>Abbildungsverzeichnis</li> <li>Tabellenverzeichnis</li> </ul>	103 105 107 109 0ene 111 113 137 141 143 147
<ul> <li>10 Zusammenfassung</li> <li>11 Ausblick</li> <li>ε Anhänge, Verzeichnisse und Anlagen</li> <li>A Transferlänge L<sub>T</sub></li> <li>B Kapazität eines zylindrischen Leiters vor einer El</li> <li>Literaturverzeichnis</li> <li>Publikationen mit eigener Beteiligung</li> <li>Koordinierte Publikationen</li> <li>Abbildungsverzeichnis</li> <li>Tabellenverzeichnis</li> <li>Danksagung</li> </ul>	103 105 107 109 0ene 111 113 137 141 143 147 149

Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen

rzungen Literat

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

VIII

Das Verzeichnis gliedert sich in zwei Teile. Als erstes werden physikalische Größen zusammen mit ihren SI-Einheiten aufgelistet. Im Anschluss erscheinen allgemeine Abkürzungen und spezielle chemische Formeln.

<i>A</i>	Fläche	$[A] = m^2$
$A_{\mathrm{K}}$	aktive Kontaktfläche	$\begin{bmatrix} A_K \end{bmatrix} = m^2$
$A_{\rm ND}$	Nanodraht-Querschnittsfläche	$[A_{\rm ND}] = m^2$
$B_{\rm ND}$	zu A <sub>K</sub> gehöriger Anteil am Nanodraht-Umfang	$[B_{\rm ND}] = m$
<i>C</i> <sub>Ox</sub>	Oxidkapazität im FET	$[C_{\text{Ox}}] = F$
χ <sub>s</sub>	Elektronenaffinität im Halbleiter	$[\chi_{s}] = V$
<i>d</i>	Abstand/Entfernung	[d] = m
$D_{\mathrm{K}}$	Dicke der Kontaktbahnen	$[D_{\rm K}] = m$
$D_{\rm ND}$	Nanodraht-Durchmesser	$[D_{\rm ND}]$ = m
$D_{\text{OVZ}}$	Dicke der Oberflächen-Verarmungszone	$[D_{OVZ}] = m$
<i>D</i> <sub>Ox</sub>	Oxiddicke im FET	$[D_{Ox}] = m$
$D_{\text{Resist}}$	Resist-Dicke	$[D_{\text{Resist}}] = m$
<i>e</i>	Elementarladung (1,602 $177 \times 10^{-19}$ )	[e] = C
<i>E</i> , <i>E</i>	elektrisches Feld	$[\mathcal{E}, \mathcal{E}] = \mathrm{Vm}^{-1}$
<i>E</i>	Energie	[E] = J
<i>E</i> <sub>a</sub>	Energieniveau eines Akzeptors	$[E_a] = J$
<i>E</i> <sub>c</sub>	Energie der Leitungsbandkante	$[E_c] = J$
<i>E</i> <sub>d</sub>	Energieniveau eines Donators	$[E_d] = J$
$E_{\rm F}$	Fermi-Energie	$[E_{\rm F}] = J$
<i>E</i> <sub>g</sub>	Bandlückenenergie	$[E_g] = J$
$E_{\rm v}$	Energie der Valenzbandkante	$\begin{bmatrix} E_v \end{bmatrix} = J$
$\varepsilon_0$	elektrische Feldkonstante (8,854 188 × 10 <sup>-12</sup> )	$[\varepsilon_0] = \mathrm{AsV}^{-1}\mathrm{m}^{-1}$
ε <sub>Ox</sub>	relative Permittivität des Gate-Oxides im FET	
η	Idealitätsfaktor von Dioden	
f(E,T)	Fermi–Dirac-Verteilung	
<i>F</i>	Kraft	[F] = N
$g_{\mathrm{m}}$	Transkonduktanz	$[g_{\rm m}] = \mathrm{AV}^{-1}$
<i>I</i>	Strom	[I] = A
<i>I</i> <sub>SD</sub>	Source-Drain-Strom	$[I_{\rm SD}] = A$

j, <b>j</b>	Stromdichte $[j, j] = Am^{-2}$
$j_{\rm ND}$	Stromdichte in Nanodrähten $[j_{ND}] = Am^{-2}$
$j_{x \text{BID}}$	Stromdichte in EBID/IBID deponiertem Material $[j_{xBID}] = Am^{-2}$
$k_{\rm B}$	Boltzmann-Konstante (1,380 658 × 10 <sup>-23</sup> ) $[k_B] = JK^{-1}$
<i>L</i>	Länge $[L] = m$
$L_{\rm K}$	Kontaktlänge $[L_K] = m$
$L_{\rm ND}$	Nanodraht-Länge $[L_{ND}] = m$
$L_{\mathrm{T}}$	Transferlänge $[L_T] = m$
λ	Wellenlänge $[\lambda] = m$
<i>m</i> <sup>*</sup>	effektive Ladungsträgermasse $[m^*] = kg$
$m_{\rm e}^{*}$	effektive Elektronenmasse $[m_e^*] = kg$
$m_{\rm h}^{*}$	effektive Lochmasse $[m_{\rm h}^*] = \mathrm{kg}$
$M_{\rm w}$	mittleres Molekulargewicht $[\tilde{M}_w] = u$
μ, μ	Ladungsträgermobilität $[\mu, \mu] = m^2 (Vs)^{-1}$
$\mu_{\rm e}$	Elektronenbeweglichkeit $[\mu_e] = m^2 (Vs)^{-1}$
$\mu_{\rm h}$	Löcherbeweglichkeit $[\mu_h] = m^2 (Vs)^{-1}$
$\mu_{\rm ND}$	Ladungsträgermobilität in Nanodrähten $[\mu_{ND}] = m^2 (Vs)^{-1}$
<i>n</i>	Ladungsträgerdichte $[n] = m^{-3}$
<i>n</i> <sub>e</sub>	Elektronendichte $[n_e] = m^{-3}$
<i>n</i> <sub>h</sub>	Löcherdichte $[n_h] = m^{-3}$
<i>n</i> <sub>ND</sub>	Ladungsträgerdichte in Nanodrähten $[n_{ND}] = m^{-3}$
N(E)	elektronische Zustandsdichte $[N(E)] = m^{-3}$
<i>N</i> <sub>cb</sub>	$N(E)$ an der Leitungsbandkante $[N_{cb}] = m^{-3}$
$N_{\rm vb}$	$N(E)$ an der Valenzbandkante $[N_{vb}] = m^{-3}$
<i>p</i>	Druck $[p] = bar$
$\phi_{\mathrm{Bn}}$	Schottky-Barriere am <i>n</i> -Halbleiter–Metall-Übergang $[\phi_{Bn}] = V$
$\phi_{\mathrm{Bp}}$	Schottky-Barriere am <i>p</i> -Halbleiter–Metall-Übergang $[\phi_{Bp}] = V$
$\phi_{\rm m}$	Austrittspotential im Metall $[\phi_m] = V$
<i>q</i>	Ladung einzelner Ladungsträger $[q] = C$
<i>R</i>	elektrischer Widerstand $[R] = \Omega$
$R_{\rm K}$	Kontaktwiderstand $[R_K] = \Omega$
$R_{\rm KB}$	Widerstand von Kontaktbahnen $[R_{\rm KB}] = \Omega$
$R_{\rm ND}$	Nanodraht-Widerstand $[R_{\rm ND}] = \Omega$
$R_{\Sigma}$	Gesamtwiderstand $[R_{\Sigma}] = \Omega$
$\rho$	spezifischer elektrischer Widerstand $[\rho] = \Omega m$
$\rho_{\mathrm{K}}$	Kontaktwiderstand $[\rho_{\rm K}] = \Omega m^2$
$ ho_{\mathrm{KB}}$	$\rho$ von Kontaktbahnen $[\rho_{\rm KB}] = \Omega m$
$\rho_{\rm ND}$	$\rho$ von Nanodrähten $[\rho_{\rm ND}] = \Omega m$
$\rho_{\rm VM}$	$\rho$ von Volumenmaterial $[\rho_{\rm VM}] = \Omega m$
$\rho_{x\text{BID}}$	$\rho$ in EBID/IBID deponiertem Material $[\rho_{xBID}] = \Omega m$
σ, σ	elektrische Leitfähigkeit $[\sigma, \sigma] = Sm^{-1}$
$\sigma_{\mathrm{KB}}$	$\sigma$ von Kontaktbahnen $[\sigma_{KB}] = Sm^{-1}$
$\sigma_{\rm ND}$	$\sigma$ von Nanodrähten $[\sigma_{\rm ND}] = \mathrm{Sm}^{-1}$
T	Temperatur $[T] = K$
τ	mittlere freie Ladungsträgerflugzeit $[\tau] = s$

Х

<i>U</i>	Spannung	[U] = V
$U_{\rm B}$	Beschleunigungsspannung im SEM oder SIM	$[U_{\rm B}] = { m V}$
$U_{\mathrm{bi}}$	Built-In Potential im Halbleiter-Metall-Übergang	$[U_{\rm bi}] = V$
$U_{\rm G}$	Gate-Spannung	$[U_{\rm G}] = { m V}$
$U_n$	Abstand von Fermi-Energie und Leitungsbandkant	the $[U_n] = V$
$U_{\rm p}$	Abstand von Fermi-Energie und Valenzbandkante	$[U_p] = V$
$U_{\rm SD}$	Source-Drain-Spannung	$[U_{\rm SD}] = V$
$v_{\rm d}, v_{\rm d}$	Driftgeschwindigkeit	$[\boldsymbol{v}_{\mathrm{d}}, \boldsymbol{v}_{\mathrm{d}}] = \mathrm{m}\mathrm{s}^{-1}$
W	Breite einer Raumladungszone	[ <i>W</i> ] = m
<i>Z</i>	Kernladungszahl	_

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
AFM	atomic force microscope/y
	Rasterkraftmikroskop/-ie
$Al_2O_3$	Aluminiumoxid, Korund, Saphir
AZO	Aluminium-dotiertes Zinkoxid
C-AFM	conductive atomic force microscope/y
	Strom-Spannungs-Rasterprobenmikroskop/-ie
$C_3H_6O$	Aceton
$(C_5O_2H_8)_n$	Polymethylmethacrylat
$C_6H_5Cl$	Chlorobenzen
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Toluol
$(C_8H_8)_n$	Polystyren
$Cd_xZn_{1-x}O$	Cadmiumzinkoxid
CIGS	Cu(In, Ga)(S, Se) <sub>2</sub> -Familie von Dünnschichtsolarzellen
CL	cathodoluminescence spectroscopy
	Kathodolumineszenz-Spektroskopie
CRT	cathode-ray tube
	Kathodenstrahlröhre
CS-AFM	current-sensing atomic force microscope/y
	Strom-Spannungs-Rasterprobenmikroskop/-ie
CVD	chemical vapor deposition
	chemische Gasphasenabscheidung
DAP	Donator-Akzeptor-Paar
DBM	dual-beam microscope (SEM & SIM)
	Doppelstrahlmikroskop (SEM & SIM)
DMS	diluted magnetic semiconductor
	verdünnter magnetischer Halbleiter
EBID	electron-beam-induced deposition
	elektronenstrahlinduzierte Abscheidung
EBL	electron-beam lithography
	Elektronenstrahllithographie
EDX	energy-dispersive X-ray spectroscopy
	energiedispersive Röntgenspektroskopie

EELS	electron energy loss spectroscopy Elektropenenergieverlustspektroskopie
EI	Elektrolumineszenz
	Elektronononingeoonangenaltypolyonia
	elektronenspillesonanzspektroskopie
EUV	extreme unra violet
EE	extremer ultravioletter Spektralbereich
FE	
FED	field-emission display
	Feldemissionsdisplay
FEI	Feldeffekttransistor
FIB	focused-ion beam
070	iokussierter ionenstrani
GZO	Gallium-dotiertes Zinkoxid
I-AFM	current (1) atomic force microscope/y
	Strom–Spannungs-Rasterprobenmikroskop/-ie
IBID	ion-beam-induced deposition
	ionenstrahlinduzierte Abscheidung
ITO	indium tin oxide
	Indiumzinnoxid
LCD	liquid-crystal display
	Flüssigkristallmonitor
LED	light-emitting diode
	Leuchtdiode
LEEPS	Low-Energy-Electron-Point-Source-Mikroskop/-ie
LOC	lab-on-a-chip
	Chiplabor, "Hosentaschenlabor"
MBE	molecular beam epitaxy
	Molekularstrahlepitaxie
$Mg_xZn_{1-x}O$	Magnesiumzinkoxid
MOCVD	metal organic chemical vapor deposition
	metallorganische Gasphasenabscheidung
MOS	metal-oxide-semiconductor (junction) device
	Metall-Oxid-Halbleiter(-Übergang)
MOVPE	metal-organic chemical vapor phase epitaxy
	metallorganische Gasphasenepitaxie
OL	optische Lithographie
$P_2O_5$	Phosphorpentoxid
PECVD	plasma-enhanced chemical vapor deposition
	plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
PIXE	particle-induced X-ray emission
	Partikel-induzierte Röntgenemissionsspektroskopie
PL	Photolumineszenz-Spektroskopie
PLD	pulsed laser deposition
	gepulste Laserablation

PLE	photoluminescence excitation spectroscopy Photolumineszenz-Anregungs-Spektroskopie
PMMA	Polymethylmethacrylat $[(C_5O_2H_8)_n]$
PS	Polystyren $[(C_8H_8)_n]$
PVD	physical-vapor deposition
	physikalische Gasphasenabscheidung
RBS	Rutherford backscattering spectrometry
	Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie
RF	radio frequency
	Radiofrequenzband
RT	Raumtemperatur
SEM	scanning electron microscope/microscopy
	Rasterelektronenmikroskop/-ie
SFM	scanning force microscope/v
	Rasterkraftmikroskop/-ie
SIM	scanning ion microscope/y
	Rasterionenmikroskop/-ie
SiO <sub><i>x</i></sub>	Siliciumoxid
SPM	scanning probe microscope/y
	Rastersondenmikroskop/-ie
SSPM	scanning surface-potential microscope/-y
	Oberflächenpotential-Rastersondenmikroskop/-ie
STM	scanning tunneling microscope/y
	Rastertunnelmikroskop/-ie
тсо	transparent conductive oxide
	transparentes leitfähiges Oxid
TEM	Transmissionselektronenmikroskop/-ie
TLM	transmission line method
TOF-SIMS	time-of-flight secondary-ion mass spectrometry
	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie
UV	ultravioletter Spektralbereich
VLS	vapor-liquid-solid
VPT	vapor phase transport
	Gasphasentransport
VSS	vapor-solid-solid
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
XRD	X-ray diffraction
	Röntgenbeugung
ZnO	Zinkoxid

Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen

rzungen Literat

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

# Einleitung

Miniaturisierung und damit mögliche Leistungs- und Effizienzsteigerungen sind seit den Kindertagen der Halbleiterphysik eine ihrer größten Triebfedern – eindrucksvoll belegt von der Erfüllung der MOOREschen Voraussage<sup>[1]</sup> zum exponentiellen Wachstum der Integrationsdichte von Transistorschaltkreisen in den letzten 45 Jahren. Zunehmend wird es jedoch schwieriger, dieses Wachstumstempo aufrecht zu erhalten.<sup>1</sup>

Nanostrukturen und ihre speziellen physikalischen Eigenschaften versprechen, hier Wege zu ganz neuen Lösungen und zur Verbesserung bestehender Techniken zu eröffnen. Als Beispiel sei auf die bereits gelungene Verwirklichung von Ein-Elektronen-Transistoren und Quantenpunkt-Speichern verwiesen.<sup>[2-4]</sup>

Auch in anderen Bereichen wird Nanostrukturen Potential zur Lösung vieler Probleme zugeschrieben. Hier seien die Verfügbarkeit von sauberem Trinkwasser, die Bekämpfung von Krankheiten, die effiziente Nutzung regenerativer Energien und die Beseitigung und Vermeidung von Umweltbelastungen genannt.<sup>[5,6]</sup>

Der binäre Halbleiter Zinkoxid (ZnO) besitzt verschiedene Eigenschaften, die ihm in ihrer Gesamtheit in den vergangenen zehn Jahren besondere Aufmerksamkeit in der Halbleiterphysik gesichert haben, obwohl er bereits seit den 1920er Jahren mit variabler Intensität erforscht wird.<sup>[7–9]</sup> Im Zentrum des aktuellen Interesses stehen seine Eigenschaften als transparenter Halbleiter (TCO) und die große Vielfalt an selbstorganisiert, in so genannten Bottom-Up-Prozessen wachsenden Nanostrukturen. Als reiner TCO ist ZnO primär für inkrementelle Verbesserungen in klassischen Dünnschichtanwendungsgebieten wie Photovoltaik und Displaytechnologie interessant. Zusammen mit der direkten Bandlücke im nahen UV-Bereich ( $E_g(RT) = 3,35 \text{ eV}$ ), den bei Raumtemperatur stabilen Exzitonen mit Bindungsenergien von ~ 60 meV, den piezoelektrischen Eigenschaften und der meist hohen kristallinen Perfektion sind mit den ZnO-Nanostrukturen ganz neue Anwendungen wie transparente Na-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Immer geringere MOS-Strukturgrößen erfordern mit den aktuellen Top-Down-Ansätzen spezielle Immersions- später EUV-Lithographieprozesse und werden in einigen Jahren trotz Verwendung von high-k-Dielektrika an die Grenze der funktionellen Mindestdicken dieser Dielektrika vorstoßen.

Die als Ausweg betriebene zunehmende Parallelisierung bedingt jedoch bereits in aktuellen Mehrkernprozessoren Wartezyklen, um Daten intern zwischen deren Teileinheiten zu transportieren. Die Hauptaufgabe der Umsetzung von durch Parallelisierung steigender Transistorzahl in Rechenleistung liegt hierbei aber unter dem Begriff Multithreading hauptsächlich im Feld der Informatik(er).

#### 1 Einleitung

nolichtquellen und -schaltkreise, hocheffiziente Feldemitter sowie ihr Einsatz als Bestandteil spintronischer und multiferroischer Bauteile denkbar. Durch das hohe Oberflächen/Volumen-Verhältnis scheinen ZnO-Nanostrukturen auch für sensorische Aufgaben an der Schnittstelle zwischen mikro-/nanoskopischer Physik, Chemie und Biologie prädestiniert, beispielsweise in mikrofluidischen Systemen (LOC).

**Forschungsgegenstand** Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den elektrischen Eigenschaften einer speziellen Klasse von ZnO-Nanostrukturen, den ZnO-Nanodrähten. Einerseits werden dabei experimentelle Methoden, die zur Probenpräparation und zur elektrischen Charakterisierung eingesetzt werden, genauer auf ihre Eignung zur Erlangung reproduzierbarer, statistisch belastbarer Informationen über ZnO-Nanodrähte untersucht. Andererseits werden nach diesen Kriterien ausgewählte Methoden eingesetzt, um mittels gepulster Laserablation (PLD) synthetisierte ZnO-Nanodrähte elektrisch zu analysieren. Im Zuge dessen wird auch die Auswirkung von Dotierungen mit Phosphor und Aluminium auf die elektrischen Eigenschaften der ZnO-Nanodrähte erforscht.

Im Verlauf von Teil **a** folgen sowohl die Beschreibung der physikalischen Grundlagen mitsamt Überblick über den aktuellen Stand der Forschung und Einordnung der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente in das Forschungsgebiet als auch kurze Kapitel zu den genutzten Synthese-, Charakterisierungs- und Präparationsmethoden.

In Teil  $\beta$  werden Methoden zur Präparation und Charakterisierung ganzer Nanodraht-Ensembles behandelt – insbesondere unter dem Blickwinkel ihrer Nutzbarkeit für spätere Anwendungsfälle. Phosphor-dotierte ZnO-Nanodraht-Ensembles werden so auf *p*-Leitung untersucht.

Teil  $\gamma$  widmet sich den Methoden zur Präparation und Untersuchung einzelner ZnO-Nanodrähte unter Berücksichtigung der speziellen geometrischen Struktur der Nanodrähte. Besonderes Augenmerk liegt hier auf den Auswirkungen einer Aluminium-Dotierung auf die elektrischen Eigenschaften PLD-gewachsener ZnO-Nanodrähte.

In Teil  $\delta$  werden die Erkenntnisse schließlich kurz zusammengefasst und die Arbeit mit einem Ausblick abgeschlossen.

**Allgemeine Bemerkungen und Nomenklatur** Fremde Beiträge sind direkt an den entsprechenden Stellen gekennzeichnet. Bei voller namentlicher Nennung von Personen ohne Angabe der Institution handelt es sich um Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Halbleiterphysik der Universität Leipzig.

Die vorliegende Arbeit befasst sich fast ausschließlich mit den elektrischen Eigenschaften von ZnO-Nanodrähten. Wenn nicht explizit anders angegeben, dann beziehen sich gegebene physikalische Größen immer auf elektrische Eigenschaften. Strom und spezifischer Widerstand sind so beispielsweise als elektrischer Strom und spezifischer elektrischer Widerstand zu lesen.

Fremde Publikationen werden in der vorliegenden Arbeit mit [x], eigene mit [Ax] gekennzeichnet. Außerdem werden folgende Entitäten speziell markiert: NAMEN, FIRMEN & HERSTELLER, *PRODUKTE/GERÄTE/CHEMIKALIEN* und SOFTWARE.

# Grundlagen

Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen

rzungen Literat

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

# 2

# Physikalische Grundlagen

Im Folgenden wird der Halbleiter Zinkoxid (ZnO) kurz vorgestellt. Dabei werden sowohl grundlegende Eigenschaften als auch der Stand der Forschung im Bereich dünner Filme und Nanodrähte/Nanostrukturen zusammengefasst (Abschnitt 2.1). Anschließend folgt ein Abriss zu den in der vorliegenden Arbeit untersuchten elektrischen Eigenschaften in Halbleitern (Abschnitt 2.2).

#### 2.1 Zinkoxid (ZnO)

Bei Zinkoxid handelt es sich um ein bereits seit Hunderten von Jahren bekanntes und genutztes Material. War es lange Zeit primär als weißes Pigment in Farben und aufgrund seiner antiseptischen Eigenschaften in der Medizin in Gebrauch, kamen im Laufe des vergangenen Jahrhunderts immer mehr industrielle Anwendungen hinzu:<sup>[10-12]</sup>

- als Schmelzmittel in der Glas- und Keramikindustrie,
- als essentieller Bestandteil des Vulkanisierprozesses zur Herstellung von Gummiprodukten,
- als Dünge- und Futtermittelzusatz in der Agrarindustrie,
- in der Arzneimittel- und Kosmetikindustrie (antiseptische Salben und Pasten, UV-Absorber in Sonnenschutzmitteln),
- als Korrosionsschutzmittel in Druckwasser-Atomreaktoren,
- als Leuchtstoff in Leuchtstoffröhren und Elektronenstrahl-Monitoren (CRTs, potentiell auch FEDs),
- als Material für Elektronikbauteile (Varistoren, Sensoren, piezoelektrische Transducer) und
- als transparentes leitfähiges Oxid in Solarzellen und LCD-Monitoren.

Der jährliche ZnO-Verbrauch liegt dementsprechend inzwischen im 10<sup>5</sup>-Tonnen-Bereich.<sup>[13]</sup>

Der Halbleiter ZnO gehört zur Gruppe der II–VI-Halbleiter. Neben den bereits in der Einleitung aufgezählten sind folgende Eigenschaften zu nennen:<sup>[14]</sup> Er hat unter



**Abbildung 2.1:** Kristallstruktur von wurtzitischem ZnO, wobei Zink *grau* und Sauerstoff *blau* dargestellt sind. Die *feinen grauen Linien* in (**a**) markieren die konventionelle Einheitszelle, *a* und *c* die Gittervektoren. (**b**) Zeigt wichtige Kristallgitterebenen: *c*-orientiert {0001} in *blau*, *a*-orientiert {1120} in *rot*, *m*-orientiert {1010} in *gelb* und *r*-orientiert {0112} in *grün*.

Standardbedingungen eine wurtzitische Kristallstruktur (siehe Abb. 2.1), die durch die Raumgruppe P6<sub>3</sub>mc beschrieben wird. Die Gittervektoren haben dabei die Längen a = 0,3254 nm und c = 0,5204 nm. Sowohl die vierfach koordinierten, stark ionisch gebundenen Atome als auch die räumliche Anisotropie entlang der *c*-Achse ( $\langle 0001 \rangle$ -Richtung) sind in Abb. 2.1a gut zu erkennen. In letzterer liegt die Piezolektrizität des Materials begründet. Abbildung 2.1b zeigt häufig anzutreffende, niedrig indizierte Gitterebenen in der ZnO-Struktur. Diese sind bis auf die *c*-orientierte Ebene unpolar, das heißt, sie besitzen keine Netto-Oberflächenladung. Die *c*-orientierte Ebene kann sowohl wie eingezeichnet als Zn-terminierte (0001)- als auch als O-terminierte (0001)-Oberfläche vorliegen.

Als dediziert halbleitendes Volumenmaterial ist ZnO inzwischen, in verschiedenen Prozessen hergestellt, kommerziell verfügbar.<sup>[15]</sup> Wafer sind mit Durchmessern bis zu 2" erhältlich. Entsprechend stehen aktuell eher Dünnfilme und Nanostrukturen im Fokus des Forschungsinteresses.

#### 2.1.1 Dünnfilme

Einen ersten Überblick über ZnO-Dünnschichten und ihre Entwicklung in den letzten Jahren verschaffen neben den Reviews von KLINGSHIRN ET AL.<sup>[7–9]</sup> jener von Özgür ET AL.<sup>[16]</sup> sowie die von JAGADISH & PEARTON<sup>[17]</sup> und Ellmer<sup>[18]</sup> herausgegebenen Bücher.

Die Dünnfilmherstellung erfolgt über verschiedenste Verfahren, von Sprüh-Pyrolyse- und Sol-Gel-Verfahren über hydrothermale Prozesse bis hin zu chemischer Gasphasenepitaxie und rein physischen Gasphasentransportmethoden wie Sputtern und PLD. Aufgrund der breiten Auswahl können fast alle Feststoffe als Substrate dienen. Gängig sind dabei beispielsweise Gläser, andere Halbleiter – wie Silicium und

GaN – und Saphir sowie flexible Kunststoff-Folien, je nach gewünschtem Verwendungszweck und Kompatibilität zum Züchtungsprozess.

Zur Variation der Bandlückenenergie  $E_g$  von 3,35 eV bei Raumtemperatur werden vornehmlich ternäre Mischkristalle mit Magnesium (Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O) und Cadmium (Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O) verwendet. Dadurch kann  $E_g$  bis auf 4,5 eV erhöht<sup>[19]</sup> respektive bis auf 3,0 eV abgesenkt<sup>[20]</sup> werden, ohne dass sich die Kristallstruktur ändert. Bewährt hat sich diese Herangehensweise insbesondere bei der Herstellung von Barrieren für Quantengräben.<sup>[A1]</sup>

Die Dotierung der oft schon intrinsisch *n*-leitenden ZnO-Dünnschichten kann über eine ganze Reihe von Elementen und Methoden geschehen. Neben der direkten Beimischung der Dotierelemente zu den Ausgangstoffen der Züchtungsprozesse kommen auch Ionenimplantations- und Plasmanachbehandlungsverfahren zum Einsatz. Dotierung und intrinsische Defekte und ihr Zusammenspiel sind eingehend untersucht<sup>[21,22]</sup>. Nichtsdestotrotz stehen noch immer Fragen zur Erklärung bestimmter optischer und Raumladungszonen-spektroskopischer Signaturen und ihrer Zuordnung zu bestimmten Defekten sowie zur energetischen Anordnung einiger elektronischer Energiebänder ungelöst und/oder intensiv diskutiert im Raum.<sup>[9]</sup>

Insbesondere durch die Verfügbarkeit von hochwertigen ZnO-Substraten und der damit möglichen homoepitaktischen Züchtung von ZnO-Dünnschichten konnten entscheidende Verbesserungen der elektrischen Eigenschaften erzielt werden. So zeigen homoepitaktisch gewachsene ZnO:P-Dünnfilme bei Raumtemperatur Ladungsträgerbeweglichkeiten bis 170 cm<sup>2</sup>/(V s) (800 cm<sup>2</sup>/(V s) bei ~ 70 K)<sup>[23]</sup> verglichen mit 115–155 cm<sup>2</sup>/(V s) in ZnO-Dünnfilmen auf Saphir.<sup>[24]</sup>

Die aktuell einstellbare Bandbreite reicht dabei von isolierenden bis zu hoch bzw. degeneriert *n*-leitenden ZnO-Dünnschichten mit Ladungsträgerdichten von  $n = 10^{10} - 10^{21}$  cm<sup>-3</sup>. Reproduzierbare *und* langzeitstabile *p*-Leitung wurde hingegen bis dato nicht erreicht. Dementsprechend sind auch noch keine komplett aus ZnO bestehenden UV-LEDs oder elektrisch getriebenen UV-Laser bekannt. Eine blauviolette ZnO-LED konnte hingegen schon realisiert werden.<sup>[25]</sup> Auch Heterostruktur-ZnO-LEDs mit Emission im UV-Bereich konnten bereits demonstriert werden.<sup>[26]</sup> Hierfür wird *p*-leitendes GaN bevorzugt, da dessen Gitterfehlpassung zum ZnO sehr klein ist.

#### 2.1.2 Nanostrukturen

Seit Beginn des aktuellen ZnO-Booms am Ende des vergangenen Jahrhunderts sind ZnO-Nanostrukturen immer mehr in den Blickpunkt gerückt. Angetrieben wurde diese Entwicklung hauptsächlich durch zwei Faktoren: Einerseits von der allgemeinen, dem absehbaren Ende der Miniaturisierungsmöglichkeiten in der klassischen Halbleiterindustrie geschuldeten, Fokussierung auf neue Konzepte (z.B. Spintronik) und nichtklassische/künstliche Materialien (II–IV Halbleiter, Kohlenstoff-Nanoröhren, Metamaterialien). Andererseits werden ZnO gegenüber hochgesteckte Erwartungen als UV-Lichtquelle und transparenter elektrischer Leiter (TCO) gehegt. ZnO-Nanostrukturen scheinen zudem ob ihres großen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses geradezu für die Sensorik prädestiniert und wegen ihrer extremen

Aspektverhältnisse als Feldemitter beispielsweise für Feldemissionsdisplays (FED) geeignet.<sup>[27-29]</sup>

Dabei ist die Existenz von ZnO-Mikro- und Nanostrukturen durchaus schon in früheren ZnO-Hochzeiten entdeckt worden.<sup>[30-32]</sup> Ihre tiefergehende Untersuchung wurde aber erst durch experimentelle Fortschritte in den letzten 10–15 Jahren möglich. Hierbei ist insbesondere die rasante Entwicklung bei Rastersonden- (SPM) und Elektronenstrahlmethoden (SEM/TEM) inklusive der Kathodolumineszenz-Spektroskopie (CL) zu nennen.

Die Menge der Züchtungsmethoden von ZnO-Nanostrukturen ist ähnlich groß wie jene bei ZnO-Dünnschichten (MBE, MOVPE, MOCVD, PLD, VPT, CVD, Sol-Gel- und hydrothermale Prozesse). Das Nanodraht-Wachstum wird dabei in den Epitaxie- und Gasphasentransportverfahren meist durch zuvor auf den Substraten aufgebrachte Metall- (Au, Ag, Ni) oder Metalloxid-Partikel induziert. Letztere katalysieren in VLS- und VSS-Modi das Wachstum und können dabei nicht nur statistisch zufällig verteilt sein, sondern auch wohlgeordnet platziert werden<sup>[33]</sup>, wobei ihre Ordnung in den gezüchteten Nanostrukturen erhalten bleibt.<sup>[A2]</sup> Es werden zudem katalysatorfreie Prozesse beobachtet, bei denen vermutlich kleine Zn-Tropfen als Katalysator wirken. Auch in den flüssigkeitsgestützten Prozessen lassen sich geordnete Nanodraht-Ensembles erzeugen, beispielsweise über die Verwendung von Templaten aus anodisiertem Aluminiumoxid (AAO).

Zusammen mit der Fülle an möglichen Wachstumssubstraten – Saphir, ZnO und andere Metalloxide, Silicium, SiC, Gläser, Aluminiumfolien, Stahl- und Kohlenstoffgeflechte sowie Polymere (PS, PE, PDMS) wurden bereits verwendet – ergeben sich unzählige Wege der ZnO-Nanostruktur-Synthese, die einzeln näher zu beleuchten den Rahmen der vorliegenden Arbeit bei Weitem sprengen würde. Eine gute Beschreibung der zu Grunde liegenden, hauptsächlich auf der Minimierung polarer Oberflächen beruhenden, Wachstumsmechanismen findet sich bei WANG ET AL.<sup>[34]</sup> Eine Einführung in die immer größer werdende morphologische Vielfalt an ZnO-Nanostrukturen – Drähte, Röhren, Säulen, Wände, Kämme, Bürsten, Ringe, Spiralen, Federn, Nägel und Bögen, gar Blumen, Bäume, Brücken, Burgen und Papierflieger – geben verschiedene Reviews.<sup>[35–38]</sup> Primär den Wachstumsmethoden widmen sich FAN & LU.<sup>[39]</sup> Zu den optischen Eigenschaften haben DJURIŠIĆ & LEUNG<sup>[40]</sup> eine erste Übersicht erstellt.

Die Untergruppe der Nanodrähte/-säulen nimmt innerhalb der Veröffentlichung zu ZnO-Nanostrukturen einen sehr großen Raum ein. Dies liegt neben der vergleichsweise einfachen Synthese vor allem in der Tatsache begründet, dass aus ihnen Nanostruktur-Bauteile hergestellt werden konnten und so physikalische Untersuchungen nicht nur auf die (elektronen)optisch ansprechende äußere Gestalt beschränkt bleiben. TEM-Untersuchungen zur Kristallstruktur der ZnO-Nanodrähte zeigen dabei, dass diese in den meisten Fällen defektarme, verspannungsfreie Einkristalle sind, bei denen die *c*-Achse parallel zur Längsachse der Nanodrähte verläuft, wobei die Wachstumsrichtung eben jene  $\langle 0001 \rangle$ -Richtung ist. Damit unterscheiden sie sich stark von ZnO-Dünnschichten, die, abgesehen von homoepitaktisch gezüchteten Proben, fast ausschließlich aus stark defektbeladenem, polykristallinem Material bestehen. Die Seitenflächen der ZnO-Nanodrähte sind meist *a*- oder *m*-orientiert und damit unpolar.

Die verschiedenen Züchtungsmethoden für Nanodrähte inklusive der dazu genutzten physikalischen Grundlagen beleuchten XIA ET AL.<sup>[41]</sup>, für ZnO-Nanodrähte spezifische Daten sammeln YI ET AL.<sup>[42]</sup> Neben den dort aufgeführten Ergebnissen wurden inzwischen noch weitere Möglichkeiten demonstriert: Analog zu Dünnschichten konnte durch gezielten Einbau von Mg<sup>[43]</sup> und Cd<sup>[44]</sup> die Bandlückenenergie verändert werden. Weiterhin wurden MgZnO-Einfach-[45,46] und -Mehrfach-Quantengräben<sup>[47]</sup> in ZnO-Nanodrähte integriert und optisch charakterisiert. Außerdem konnten ZnO-Nanodrähte sowohl mit Bragg-Reflektoren aus einer alternierenden Abfolge von Yttrium-stabilisiertem ZrO2 und Al2O3<sup>[48]</sup> als auch mit ZnMgO-Quantengräben<sup>[49]</sup> umhüllt werden. Erfolge bei der Steuerung der lateralen ZnO-Nanodraht-Dichte und -Anordnung in gasphasenbasierten Verfahren konnten beispielsweise über das Vorstrukturieren von Wachstumskeimen mittels Nanosphären-Lithographie<sup>[50]</sup> und Nanoimprint-Lithographie<sup>[51]</sup> oder durch die Verwendung spezieller Pufferschichten<sup>[49,52]</sup> erzielt werden. Für eine allgemeine Übersicht auch zu möglichen technologischen Anwendungen sei auf WANG<sup>[53]</sup> verwiesen. Nähere Informationen zur Synthese der in der vorliegenden Arbeit untersuchten ZnO-Nanodrähte werden in Kap. 3 präsentiert.

#### 2.1.3 Elektrische Eigenschaften von ZnO-Nanodrähten

Während die strukturellen und optischen Eigenschaften der ZnO-Nanostrukturen gut dokumentiert sind, werden deren elektrische Eigenschaften selbst in den meisten der oben genannten Überblicksartikel nur gestreift. Dieses offensichtliche Ungleichgewicht wird verständlich, wenn man den experimentellen Aufwand der strukturellen, optischen und elektrischen Charakterisierungsmethoden vergleicht. So sind für strukturelle und optische Untersuchungen "nur" Geräte wie XRD und SEM/TEM mitsamt Erweiterungen wie EDX und CL notwendig, die meist zur Grundausstattung der Arbeitsgruppen gehören. Elektrische Charakterisierungsmethoden erfordern hingegen Labore mit weniger verbreiteten (Zusatz-)Geräten – beispielsweise zur Elektronenstrahllithographie (EBL) oder zur Strom-Spannungs-Rastersondenmikroskopie (I-AFM) – und vor allem anderen viel mehr Zeit in der Probenpräparation und -vermessung. Entsprechend ist die Zahl der Veröffentlichungen zum Thema gut zu überblicken und in Tab. 2.1 aufgelistet. Die Angaben zu den verwendeten Syntheseverfahren entsprechen denen in den jeweiligen Veröffentlichungen. Die Verwendung der Bezeichnungen CVD und VPT ist jedoch uneinheitlich und sie werden teilweise für identische Prozesse genutzt. Einige weitere Veröffentlichungen wurden gezielt nicht aufgeführt, da sie sich nur mit experimentellen Details beziehungsweise phänomenologischen Bauteil-Demonstrationen beschäftigen, ohne direkte Aussagen zu den elektrischen Eigenschaften der ZnO-Nanodrähte zu treffen. Sie werden gegebenenfalls an passenden Stellen im Text referenziert.

Aus den tabellierten Daten wird deutlich, dass Lithographiemethoden bei der Kontaktierung dominieren. Für ohmsche Kontakte fanden meist Ti/Au-Schichten, für Schottky-Kontakte häufig reines Gold<sup>[97]</sup> Anwendung. Die elektrischen Materialparameter wurden ausschließlich aus Strom–Spannungs-Messungen (I-U) extrahiert, wobei 2-Punkt-, 4-Punkt- und FET-Geometrien verwendet wurden.

ł nach	selt.	# ND	> 10			>				>	>	>											>	>		>		>				
ssungen sinc	aufgeschlüs	$\mu_{\rm ND}(\rm RT)$	$[\mathrm{cm}^2/(\mathrm{Vs})]$				17	75	0,53	20 - 80	Э	13			6 - 10	2,2				5,4-30		1					40		3, 3 - 15			
nungsdatum. I–U-Me	hanische Verbiegung)	$n_{\rm ND}({ m RT})$	$[cm^{-3}]$								$(1-5)  imes 10^{16}$	$5,2 \times 10^{17}$			$(4,9\!-\!7,1) imes 10^{17}$	$4 \times 10^{17}$											$5 \times 10^{18}$		$3,4 \times 10^{17} - 1,6 \times 10^{18}$	$6 \times 10^{17}$		hritte
rt nach Einreicl	icht, MV: mecl	$\rho_{\rm ND}({ m RT})$	[Ocm]	$3,6  imes 10^6$		0,4				0,11-0,98	0, 3 - 22	8,4	0,72			7,1	9	0,24		$8 \times 10^{-3} - 0,11$			0,01		30	0, 1 - 155	0,01	$1 - 1  imes 10^{3}$	0, 2 - 5	0,02-0,2	0,02	Vereinzelungsscl
nO-Nanodrähten sortier	edingungen (UV: UV-I	ıgebungsbedingungen	Atmosphäre			O <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	$O_2/NO_2/NH_3$				H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> O/O <sub>3</sub> , pH	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Vakuum									Vakuum								$H_2O_2$			3 beinhalten vorgelagerte
ıngen an Zr	mgebungsb	variierte Um	V AT MV								>	>	>		>		>	>	>	>			>				>			>		EBL und FIF
rsuchı	rten U	typ	ETO	>		`` ``	>	>	>	>	`` ``	`` ``			>		>			>	>	`` ``	>				>		>		>	T; OL,
Unte	variie	-Mess	4P F	>						>		>						>									>			>		ate FE
rische	pun	I-U	2P	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	Ind-G
über elektı	: 4-Punkt)	Metall(e)		Au	Au	Au	Ni/Au	Au/Ti	Cr	Ti/Au	Al/Pt/Au	Ti/Au	Pt	Pt	Ni/Au	Pt,W	Cr/Au	ı W, Au	Ti/Au/W	۰.	Ti/Au	Ni/Au	Ti/Au	Pt, C:B	Pt/W	Au/Ti/Pt	Ti/Au	Ti/Au	<b>α</b> .	Ti/Au	Pt	tical-Surrou
turüberblick	: 2-Punkt, 4F	Kontak-	tierung	EBL	I-AFM	OL	OL	EBL	VSG-FET	OL	EBL	EBL	FIB	I-AFM	EBL	Nanospitzen	EBL	Nanospitzen	Nanospitzen	EBL	EBL	EBL	EBL	I-AFM	Nanospitzen	I-AFM	EBL	EBL	EBL	EBL	FIB	/SG-FET: Ver
2.1: Literat	metrie (2P:	Synthese-	methode	VPT	MOVPE	VPT	CVD	MOVPE	VPT	CVD	MBE	VPT	CVD	VPT	MOCVD	۰.	CVD	VPT	VPT	VPT	VPT	VPT	VPT	MOVPE	VPT	HT	CVD	VPT	VPT	VPT	VPT	rothermal, V
Tabelle	Messgeo	Refer-	renzen	[54]	[55]	[56–58]	[59-61]	[62]	[63]	[64, 65]	[66–72]	[73]	[74]	[75]	[76,77]	[78,79]	[80]	[81]	[82-84]	[85]	[86]	[87]	[88]	[89]	[06]	[61]	[92]	[93]	[94]	[95]	[96]	HT: hyd

10

Die lichte Besetzung der letzten Spalte in Tab. 2.1 deutet auf das große Problem der Erforschung der elektrischen Eigenschaften von ZnO-Nanodrähten hin: Die Reproduzierbarkeit. Die Grenze von 10 wurde hier willkürlich gesetzt, die Autoren der meisten in der letzten Spalte nicht markierten Referenzen beschränken sich jedoch auf 1–5 ZnO-Nanodrähte oder zeigen gar Daten einer einzigen Messung, ohne Aussagen zur Reproduzierbarkeit zu treffen.

Mit der Nutzung solch sparsamer Datenbasen vermag die sehr breite Streuung der elektrischen Materialparameter von ZnO-Nanodrähten nicht zu überraschen, zumal hier zwei weitere Faktoren hineinspielen: Erstens sind syntheseabhängig unterschiedliche Ergebnisse zu erwarten, etwa durch den verstärkten Einbau von Wasserstoff, Lithium und Natrium bei hydrothermalen Methoden oder nicht-stöchiometrische Zn/O-Verhältnisse und Einbau von Trägergasbestandteilen bei VPT/CVD-Verfahren. Zweitens differieren die Ergebnisse in Abhängigkeit von den gewählten Kontaktkonfigurationen und Messmethoden und den damit einhergehenden Umgebungsbedingungen wie SCHLENKER ET AL.<sup>[93]</sup> in einer ausführlichen Daten- und Literaturanalyse aufgezeigt haben.

Die veröffentlichten Werte für die spezifischen elektrischen Widerstände nominell undotierter ZnO-Nanodrähte bei Raumtemperatur  $\rho_{\rm ND}(\rm RT)$  überstreichen so acht Größenordnungen (10<sup>-2</sup> – 10<sup>6</sup>  $\Omega$ cm), während sich Ladungsträgerdichte  $n_{\rm ND}(\rm RT)$  und -beweglichkeit  $\mu_{\rm ND}(\rm RT)$  in den durchgängig *n*-leitenden ZnO-Nanodrähten in den Bereichen 10<sup>16</sup> – 5 × 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> respektive 0,5 – 80 cm<sup>2</sup>/(V s) bewegen. Bei den  $\mu_{\rm ND}$ -Werten handelt es sich um Feldeffekt-Mobilitäten, die meist etwas unter den realen  $\mu$ -Werten liegen.<sup>[98]</sup> Zu den elektrischen Eigenschaften von PLD-gezüchteten ZnO-Nanodrähten wurde bisher nicht publiziert.

Temperaturabhängige Untersuchungen zeigen, dass der Ladungsträgertransport bei Anlegen von Gleichspannung für Temperaturen T > 70 K vorrangig von thermisch aktivierten Ladungsträgern dominiert wird.<sup>[77]</sup> Bei T < 10 K bestimmen Hopping-Vorgänge den Ladungsträgertransport, wobei deren Art und die Übergangstemperatur zum Transport durch thermisch aktivierte Ladungsträger noch nicht endgültig geklärt sind.<sup>[74,95]</sup> Die bei tiefen Temperaturen in ZnO-Volumenmaterial beobachtbare Anisotropie der elektrischen Eigenschaften<sup>[99,100]</sup> konnte in ZnO-Nanodrähten noch nicht demonstriert werden, da hier die Spannung immer entlang des Nanodrahtes angelegt wurde ( $I \parallel \langle 0001 \rangle$ ), also schlicht keine Daten für  $I \perp \langle 0001 \rangle$  vorhanden sind. Über die Kombination aus I-U- und ortsaufgelösten Oberflächenpotential-Messungen (SSPM) wurde zudem für CVD-synthetisierte ZnO-Nanodrähte ein linearer Spannungsabfall entlang des untersuchten Nanodrahtes gezeigt.<sup>[61]</sup>

Spätestens seit Beginn der 1960er Jahre ist bekannt<sup>[101]</sup>, dass chemisorbierte Partikel auf ZnO-Oberflächen als Akzeptor auftreten, sich also über Elektronen aus dem ZnO an dieses binden. Damit verarmen chemisorbierte Partikel effektiv eine oberflächennahe Schicht, wobei deren Dicke offensichtlich von der Nettodotierung des ZnO abhängt. Eine ausführliche Zusammenfassung der Oberflächenchemie von ZnO im Bezug auf H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO und CO<sub>2</sub> an den verschiedenen polaren und unpolaren Oberflächen gibt Wöll.<sup>[102]</sup> Bei HAN ET AL. finden sich Aussagen zur Dicke der Oberflächenverarmungsschicht in Abhängigkeit von Umgebungsdruck und -temperatur unter O<sub>2</sub>-<sup>[103]</sup> respektive H<sub>2</sub>-Atmosphäre.<sup>[104]</sup>

Durch das im Vergleich zu Volumenmaterial und Dünnschichten hohe Oberflächen/Volumen-Verhältnis der ZnO-Nanodrähte haben Oberflächeneffekte bei diesen einen viel größeren Einfluss auf deren elektrische Eigenschaften. LI ET AL. haben in diesem Zusammenhang gezeigt, dass bei ZnO-Nanodrähten mit Durchmessern unterhalb 16 nm deren elektrische Eigenschaften primär durch Oberflächeneffekte bestimmt sind<sup>[105]</sup> und WEBER ET AL. konnten die Dicke der Oberflächenverarmungszone in VPT-synthetisierten ZnO-Nanodrähten unter Vakuum auf ~ 23 nm bestimmen.<sup>[90]</sup> Die restlichen der in Tab. 2.1 aufgeführten Arbeiten mit variierter Atmosphäre demonstrieren deren Einfluss in Hinblick auf die Realisierung von Gas-, Luftfeuchtigkeits- und pH-Sensoren phänomenologisch, meist jedoch, ohne über die grobe Skizzierung der zugrunde liegenden Prozesse hinauszugehen.<sup>[56–60,68–70,73,86,94,106–108]</sup>

Lumineszenzuntersuchungen bestätigen den großen Einfluss der Oberflächen. So kann an ZnO-Nanodrähten die Rekombination von verschieden stark lokalisierten Oberflächenexzitonen (SX) problemlos beobachtet werden, während Lumineszenzspektren von ZnO-Dünnschichten und -Volumenmaterial durch die Rekombination donatorgebundener Exzitonen (D<sup>0</sup>,X) dominiert sind.<sup>[109]</sup>

Gezielt beeinflussen lassen sich die Oberflächeneffekte durch die Einbettung der ZnO-Nanodrähte in andere Materialien. Bei den elektrischen Eigenschaften wurde das mit der Passivierung der Oberflächen durch Polyimid<sup>[62]</sup> und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[65]</sup> gezeigt, wobei sich die Ladungsträgerbeweglichkeit in ZnO-Nanodrähten von 75 auf über 1000 cm<sup>2</sup>/(V s) erhöht hat. Da dieser Wert weit über den ~ 220 cm<sup>2</sup>/(V s) liegt, die maximal in ZnO-Dünnfilmen<sup>[110]</sup> und -Einkristallen<sup>[16]</sup> bei Raumtemperatur erreichbar sind, scheint Passivierung aber nicht der einzige dahinter stehende Effekt zu sein.

Analog wurde für die Einbettung in PMMA, weitere Polymere und  $Al_2O_3$  gezeigt, dass diese über die Verringerung der Raumladungszonendicke für eine Erhöhung der in Oberflächennähe verfügbaren Ladungsträger sorgt und sie damit zu einer klar erhöhten SX-bezogenen bandkantennahen Lumineszenz führt.<sup>[111,112]</sup>

Abschließend seien noch drei Effekte herausgehoben, deren Nutzung weitere Anwendungsgebiete für ZnO-Nanodrähte eröffnet:

- Auf den Nanodraht-Oberflächen adsorbierte Gasspezies können durch UV-Beleuchtung desorbiert oder in ihrer Ladung verändert werden, was jeweils einer Verringerung der Dicke der Oberflächenverarmungszonen und damit zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit führt.<sup>[113]</sup> UV-Detektoren und UV-sensitive Schalter können so realisiert werden.<sup>[54,114]</sup>
- Bei zum Ende hin spitz zulaufenden ZnO-Nanodrähten ist Feldemission mit Stromdichten von 1 mA/cm<sup>2</sup> bereits bei Feldstärken von unter 1 V/μm beobachtbar,<sup>[115-119]</sup> wodurch sich Baugruppen wie Trioden und FED herstellen lassen.<sup>[27-29]</sup>
- Mechanische Verbiegung der ZnO-Nanodrähte führt zu Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit. Dabei werden sowohl quantitative<sup>[81]</sup> als auch qualitative<sup>[82]</sup> Veränderungen beobachtet, welche durch verspannungsbedingte Ladungsträgerverarmungs- und -akkumulationsbereiche entstehen. Darüber lassen sich Kraft-Sensoren und -Schalter<sup>[83,120,121]</sup> und Nanogeneratoren<sup>[84]</sup> realisieren.

#### 2.1.4 Dotierung von ZnO-Nanodrähten

Neben der elektrischen Charakterisierung nominell undotierter ZnO-Nanodrähte sind natürlich wie bei allen Halbleitern Untersuchungen zur Dotierung von Interesse, da sich die elektrischen Eigenschaften der Halbleiter so über mehrere Größenordnungen hinweg gezielt verändern lassen. In ZnO-Nanodrähte wurde dabei in den letzten Jahren eine Vielzahl von verschiedenen Elementen eingebracht, wie die Aufstellung der relevanten Veröffentlichungen in Tab. 2.2 zeigt. Auch hier gelten obige Aussagen zur Bezeichnung der angewandten Synthesemethoden. Nicht aufgeführt sind einige späte Veröffentlichungen zur Dotierung mit Übergangsmetallen, in denen, wie in vielen der genannten Artikel, versucht wird – basierend auf theoretischen Arbeiten von SATO & KATAYAMA-YOSHIDA<sup>[122]</sup> und von DIETL ET AL.<sup>[123]</sup> zu verdünnten magnetischen Halbleitern (DMS) – bei Raumtemperatur ferromagnetisches, halbleitendes ZnO zu erzeugen. Elektrische Eigenschaften wurden in keiner der ausgelassenen Veröffentlichungen erwähnt. Weiterhin wurden Veröffentlichungen nicht aufgeführt, bei denen die Dotierung so starke Änderungen der Nanodraht-Morphologie hervorrief, dass die Bezeichnung Nanodraht eben nicht mehr zutrifft.<sup>[124]</sup>

Aus Tab. 2.2 wird deutlich, dass sich ein Großteil der verfügbaren Publikationen auf die Durchführbarkeit bestimmter Dotierungen beschränkt, was hauptsächlich durch strukturelle und optische Charakterisierungsmethoden belegt wird. Nur in einem

nd	en)	Synthese-	1				C	har	ak	teri	sie	rur	igsi	met	ho	oden	e	lek	tr.
ota	)zu	methode	S	tru	ıkt	ure			opt	isch	ີ	elo	ekt	risc	1	<u>ي</u>		Date	en
Ď	keferei		EDX	SEM	rem	SdX	KRD	CL	μ	PLE	Ramar	[-AFM	ΕE	FET		Weiter	0ND	4ND	1ND
Al	[128]	VPT	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$		$\overline{\checkmark}$		$\checkmark$				$\checkmark$						
	[129]	CVD		$\checkmark$	$\checkmark$			$\checkmark$								EELS			
	[130]	HT		$\checkmark$			$\checkmark$	$\checkmark$											
	[131]	PLD		$\checkmark$										、	/	SPM, ΔA			
As	[125-127]	MOCVD	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$		$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$		$\checkmark$								
	[132]	HT + TNB	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$				$\checkmark$					、	/	EL			
Au	[133]	VPT	$\checkmark$	$\checkmark$										,	/	$\Delta A$			
Bi	[134,135]	CVD	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$		$\checkmark$		$\checkmark$		$\checkmark$				/		$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$
Cd	[136,137]	VPT	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$				$\checkmark$					,	/	$\Delta T$ , UV, IR, $\Delta A$			
	[138]	VPT	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$												
Ce	[139]	CVD	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$		$\checkmark$		$\checkmark$										
Cl	[140]	EC	$\checkmark$	$\checkmark$			$\checkmark$		$\checkmark$		$\checkmark$								
Co	[141]	PLD		$\checkmark$			$\checkmark$									ESR, PIXE, RBS SPM			
	[142]	VPT + II			$\checkmark$											EELS			
Co/Ni	[143]	HT	$\checkmark$	$\checkmark$			$\checkmark$									MAG			

**Tabelle 2.2:** Literaturüberblick zur Dotierung von ZnO-Nanodrähten. Die Einträge sind alphabetisch nach Dotierelementen und innerhalb dieser chronologisch geordnet. Fortsetzung auf der nächsten Seite.

EC: elektrochemisch, HT: hydrothermal, II: Ionenimplantation, MAG: Magnetometrie, TNB: thermische Nachbehandlung

Variation während der elektrischen Charakterisierung:  $\Delta T$  - Temperatur, UV und IR - Beleuchtung,  $\Delta A$  - Atmosphäre

pu	en)	Synthese-					C	har	akt	teri	sie	rung	gsi	ne	the	oden	e	lek	tr.
ota	)zu	methode	S	tru	ıktı	ire		(	opt	isch	ີ	ele	ktı	rise	ch	a	I	Date	en
Õ	erei		×	V	Z	\$	Ω			۲т٦	nar	FM		പ		iter		~	~
	Refi		ED	SEN	TEI	XP	XR	CL	ΡL	PLI	Rar	V-J	Ĩ	E	1-1	Wei	PNL	nu	nu
Cr	[144]	НТ	$\checkmark$		` \											MAG			
Cu	[145]	VPT		$\checkmark$	•	$\checkmark$	√		$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$								
	[146]	VPT	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$		$\checkmark$		$\checkmark$										
Dy	[147]	SG		$\checkmark$	$\checkmark$		$\checkmark$		$\checkmark$										
Er	[142]	VPT + II			$\checkmark$											EELS			
Eu	[148,149]	ME			$\checkmark$		$\checkmark$		$\checkmark$										
	[150]	HT		$\checkmark$			$\checkmark$		$\checkmark$										
Fe/Co	[151]	CVP	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$		$\checkmark$									MAG			
Ga	[152]	VPT		$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$						/						
	[153]	VPT	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$		$\checkmark$				$\checkmark$								
	[154]	VPT	$\checkmark$																
	[155]	CVD	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$			$\checkmark$					$\checkmark$	$\checkmark$		$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$
	[156]	VPT		$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$		$\checkmark$							MS			
In	[157]	VPT	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$		$\checkmark$		$\checkmark$										
	[154]	VPT	$\checkmark$																
	[158]	SG		$\checkmark$			$\checkmark$		$\checkmark$		$\checkmark$								
	[159]	VPT	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$		$\checkmark$		$\checkmark$										
	[160]	VPT	$\checkmark$						$\checkmark$					$\checkmark$	$\checkmark$	ΔΑ	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$
Mn	[161]	CVD	$\checkmark$	V	$\checkmark$		V									MAG			
	[141]	PLD		$\checkmark$			$\checkmark$									ESR, PIXE, RBS			
	[162 162]	VDT	,	/	,				,					,		AT MS MAC		/	,
N	[164]	VFI HT + DNB	V	v /	V /	1	1		V /					V	/	$\Delta I$ , $MS$ , $MAG$		V	V
11	[164]	CVD		v ./	v ./	v	v ./		v ./					./	v ./	ΛΑ	./	./	./
Ni	[166]	VPT	./	v ./	v ./		v		v ./					v	v ./		v ./	v	v
P	[167]	CVD	v ./	v ./	v ./	1	1		v ./					1	v ./		v ./	1	1
-	[167]	PLD	v 1	v √	v	v	v	1	v					v	v		v	v	v
	[169]	CVD	V	V			$\checkmark$	·	$\checkmark$										
Pb	[170]	CVD	✓	√	$\checkmark$		√		✓										
S	[171]	VPT	$\checkmark$	V	V		V		V										
	[172]	CVD	$\checkmark$		$\checkmark$					EELS									
	[173]	VPT	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$		$\checkmark$		$\checkmark$										
	[174]	VPT + NCB	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$		$\checkmark$		$\checkmark$										
	[175]	VPT		$\checkmark$		$\checkmark$			$\checkmark$	$\checkmark$									
Sb	[176]	HT	$\checkmark$	$\checkmark$			$\checkmark$		$\checkmark$			$\checkmark$							
Sc	[177]	CVD	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$		$\checkmark$		$\checkmark$										
Sn	[178]	VPT		$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$		$\checkmark$				/			AES			
	[154]	VPT	$\checkmark$																
Ti	[179]	VPT + PNB	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$				$\checkmark$					$\checkmark$	$\checkmark$		$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$
V	[180]	HT + II		$\checkmark$	$\checkmark$				$\checkmark$							EELS, MAG,			
																SPM			
	[181]	MOVPE														MAG, SPM			
Yb	142	VPT + H			1											EELS			

#### Tabelle 2.2 (Fortsetzung): Literaturüberblick zur Dotierung von ZnO-Nanodrähten.

HT: hydrothermal, II: Ionenimplantation, MAG: Magnetometrie, ME: Mikroemulsion, MS: Massenspektroskopie, NCB: Nasschemische Nachbehandlung, PNB: Plasma-Nachbehandlung, SG: Sol-Gel Variation während der elektrischen Charakterisierung:  $\Delta T$  - Temperatur,  $\Delta A$  - Atmosphäre

kleinen Teil der Publikationen wird auf die elektrischen Eigenschaften der dotierten ZnO-Nanodrähte eingegangen und zu einem noch geringeren Anteil wurden Daten der elektrischen Materialparameter veröffentlicht. So sind für keines der Dotierelemente Daten aus verschiedenen Arbeitsgruppen verfügbar. Zudem machen einzig YUAN ET AL.<sup>[155]</sup> Angaben zur statistischen Verteilung der von ihnen bestimmten Materialparameter, während sonst vage von mehreren kontaktierten dotierten ZnO-Nanodrähten geschrieben wird.

Noch vor der Züchtung von ZnO-DMS-Nanodrähten sind als Ziele von Dotierversuchen in ZnO-Nanodrähten primär zwei Dinge zu nennen: *p*-Dotierung und nanostrukturierte TCO. Für letztere kamen die auch in TCO-Dünnschichten gebräuchlichen Dotanden der III. Hauptgruppe Gallium<sup>[155]</sup> und Indium<sup>[160]</sup> zum Einsatz. Die ersten Ergebnisse zur Dotierung mit Aluminium wurden im Verlauf der vorliegenden Arbeit erzielt (siehe Kap. 9).

Zu Beginn der Experimente zur vorliegenden Arbeit war *p*-Leitung in ZnO-Nanodrähten noch nicht realisiert und auch zum heutigen Zeitpunkt ist sie nur schwer reproduzierbar und meist kurzlebig. Alle Elemente der V. Hauptgruppe wurden hierbei für Dotierversuche herangezogen, aber nur für Phosphor konnten klare Hinweise auf *p*-Leitung gefunden werden. Ergebnisse zur über längere Zeiträume stabilen Phosphor-Dotierung werden in der vorliegenden Arbeit in Kap. 7 präsentiert.

Das lange Fehlen reproduzierbarer *p*-Leitung hat dazu geführt, dass wie bei den oben erwähnten Dünnfilm-Heterostrukturen auch bei Nanostrukturen verstärkt Heterostruktur-Ansätze zur Herstellung optischer Bauelemente genutzt wurden. Drei Wege seien hier genannt:

- Synthese *n*-leitender ZnO-Nanodrähte auf *n*-leitendem Substrat. Der *p/n*-Übergang wird über das Aufbringen eines *p*-leitenden Polymers hergestellt, nachdem der Raum zwischen den Nanodrähten mit einem transparenten Isolator aufgefüllt wurde.<sup>[182-185]</sup>
- 2. Transfer *n*-leitender ZnO-Nanodrähte auf ein *p*-leitendes Substrat. Durch partielle Einbettung der liegenden ZnO-Nanodrähte in ein Isolatormaterial und anschließende Kontaktierung wird es hierbei möglich, den p/n-Übergang elektrisch anzusteuern.<sup>[186,187]</sup>
- 3. Wachstum *n*-leitender ZnO-Nanodrähte auf *p*-leitendem Substrat. Hierfür kommt *p*-GaN zum Einsatz.<sup>[188–191]</sup>

UV-LEDs konnten in allen Verfahren bereits demonstriert werden, wobei die ersten beiden Ansätze deutlich flexibler sind, da hier fast beliebige Substrate mit einer funktionalen Beschichtung versehen werden können.<sup>[183–185]</sup>

#### 2.2 Elektrische Eigenschaften von Halbleitern und Halbleiterbauelementen

Dieser Abschnitt fasst kurz wichtige Informationen zur mathematischen Beschreibung von Halbleitern und Halbleiterbauelementen zusammen, die zum Verständnis

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

#### 2 Physikalische Grundlagen

der nachfolgenden Kapitel benötigt werden. Für tiefergehende Betrachtungen und rigorose Herleitungen sei der Leser auf Standardwerke<sup>[98,192–194]</sup> verwiesen.

#### 2.2.1 Ladungstransport in Halbleitern

In Halbleitern findet Ladungstransport mittels frei beweglicher Ladungsträger statt, die beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes  $\mathcal{E}$  durch den Halbleiter driften. Die Stromdichte ist dabei über die als "elektrische Leitfähigkeit" bezeichnete materialspezifische Funktion  $\sigma(T)$  an das angelegte Feld gekoppelt:

$$\boldsymbol{j} = \boldsymbol{\sigma}(T)\boldsymbol{\mathcal{E}} \ . \tag{2.1}$$

Für isotrope Medien vereinfacht sich der Tensor  $\sigma(T)$  zu einer skalaren Größe  $\sigma(T)$ . Die elektrische Leitfähigkeit ist wiederum über

$$\sigma(T) = qn_{\rm e}(T)\mu_{\rm e}(T) + qn_{\rm h}(T)\mu_{\rm h}(T)$$
(2.2)

definiert. Hierbei entsprechen q, n und  $\mu$  den Größen elektrischer Ladung, Ladungsträgerkonzentration und Ladungsträgermobilität für die beiden Ladungsträgerarten Elektronen (negativ, Index e) und Löcher (Defektelektronen, positiv, Index h). Halbleiter mit Elektronenleitung werden als n-leitend, solche mit Löcherleitung als p-leitend bezeichnet. Der spezifische elektrische Widerstand ist durch

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \tag{2.3}$$

gegeben. Über die vereinfachte Version

$$\frac{U}{I} = \rho \frac{L}{A} = R \tag{2.4}$$

von Gl. (2.1) können  $\rho$  beziehungsweise  $\sigma$  aus den bei Anlegen einer Spannung U fließenden Strömen I, also dem elektrischen Widerstand R, berechnet werden, wobei A und L Querschnitt respektive Länge des stromdurchflossenen Halbleiters bezeichnen.

**Ladungsträgerkonzentration.** Im Gegensatz zu Metallen, bei denen die Bänder der elektronischen Bandstruktur überlappen, haben Halbleiter von einer – auch als Bandlücke bezeichneten – Energielücke  $E_g$  separierte Valenz- und Leitungsbänder. Die Ladungsträgerkonzentration hängt damit von der Zustandsdichte N(E) und der temperaturabhängigen Besetzungswahrscheinlichkeit dieser Zustände ab. Letztere wird durch die Fermi-Dirac-Verteilung f(E, T) beschrieben

$$f(E,T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_{\rm F}}{k_{\rm B}T}\right) + 1} .$$
(2.5)

 $E_{\rm F}$  ist dabei die Fermi-Energie,  $k_{\rm B}$  die Boltzmann-Konstante. Bei Raumtemperatur und ohne Entartung kann die Fermi-Dirac-Verteilung durch die Boltzmann-Verteilung

$$f(E,T) \approx \exp\left(-\frac{E-E_{\rm F}}{k_{\rm B}T}\right)$$
 (2.6)

approximiert werden, da  $E - E_F \gg k_B T$ . Die Ladungsträgerdichte beträgt damit und unter Annahme parabolischer Leitungsbänder für freie Elektronen

$$n_{\rm e}(T) = N_{\rm cb} \exp\left(\frac{E_{\rm F} - E_{\rm c}}{k_{\rm B}T}\right) , \qquad (2.7)$$

wobei  $E_c$  die Energie der Leitungsbandkante und  $N_{cb} = N(E_c)$  die dortige Zustandsdichte bezeichnen. Analog gilt für freie Löcher

$$n_{\rm h}(T) = N_{\rm vb} \exp\left(-\frac{E_{\rm F} - E_{\rm v}}{k_{\rm B}T}\right), \qquad (2.8)$$

mit  $E_v$  der Energie der Valenzbandkante und  $N_{vb} = N(E_v)$  der entsprechenden Zustandsdichte.

Durch Gitterdefekte oder durch Dotierung, also das Einbringen von Fremdatomen, können lokalisierte Energieniveaus in der Bandlücke vorhanden sein beziehungsweise erzeugt werden, die bereits bei im Vergleich zu  $E_g/k_B$  tiefen Temperaturen für signifikante Ladungsträgerdichten sorgen. Dies geschieht entweder über die Abgabe von Elektronen ins Leitungsband durch Donatoren ( $E_d$ ) oder die Aufnahme von Elektronen aus dem Valenzband durch Akzeptoren ( $E_a$ ), was gleichbedeutend mit der Abgabe eines Loches ins Valenzband ist. Auch die Besetzung dieser Störstellen wird natürlich durch die Fermi-Dirac- beziehungsweise Boltzmann-Verteilung beschrieben und die zugehörigen Ladungsträgerdichten hängen somit exponentiell von den Aktivierungsenergien  $E_c - E_d$  für Donatoren beziehungsweise  $E_a - E_v$  für Akzeptoren ab, wobei diese für sogenannte "flache" Störstellen jeweils klein gegen  $E_g$  sind.

**Ladungsträgermobilität.** Der Zusammenhang zwischen angelegtem äußeren elektrischen Feld  $\mathcal{E}$  und der Driftgeschwindigkeit  $v_d$  der Ladungsträger wird bei kleinen Feldstärken durch die Proportionalitätsfunktion  $\mu(T)$  gegeben,

$$\boldsymbol{v}_{\mathbf{d}} = \boldsymbol{\mu}(T)\boldsymbol{\mathcal{E}} , \qquad (2.9)$$

wobei  $\mu(T)$  wieder die Drift-Beweglichkeit der Ladungsträger ist und auch sie für isotrope Medien als skalare Funktion  $\mu(t)$  statt als Tensor geschrieben werden kann. Die Ladungsträgermobilität hängt dabei über

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \tag{2.10}$$

mit der durchschnittlichen Zeit zwischen zwei Streuprozessen  $\tau$  und der effektiven Ladungsträgermasse  $m^*$  zusammen. Durch unterschiedliche effektive Massen für Elektronen  $(m_e^*)$  und Löcher  $(m_h^*)$  differieren die zugehörigen Ladungsträgerbeweglichkeiten  $\mu_e$  und  $\mu_h$  teilweise beträchtlich. Bei mehreren konkurrierenden Streuprozessen addiert sich die Gesamtbeweglichkeit  $\mu_{gesamt}$  über die Matthiessensche Regel

$$\frac{1}{\mu_{\text{gesamt}}} = \sum \frac{1}{\mu_{\text{SP}}}$$
(2.11)

aus den den Einzelstreuprozessen zugeordneten Beweglichkeiten  $\mu_{SP}$ . Typische Prozesse sind die Streuung an Phononen und ionisierten Störstellen.<sup>[194]</sup> Literaturverzeichnis

2 Physikalische Grundlagen

#### 2.2.2 Metall–Halbleiter-Kontakte

Werden ideale Metall- und Halbleiteroberflächen in Kontakt gebracht, so bilden sich durch die Angleichung der Fermi-Energien eine Potentialbarriere und eine Raumladungszone an der Grenzfläche im Halbleiter aus. Die Höhe der Potentialbarriere beträgt von der Metallseite aus gesehen

$$\phi_{Bn} = \phi_m - \chi_s$$
 beziehungsweise  $\phi_{Bp} = -E_g/e + \phi_m - \chi_s$  (2.12)

für *n*-leitende respektive *p*-leitende Halbleiter und wird als Schottky-Barriere bezeichnet, wobei  $q\phi_m$  die Austrittsarbeit im Metall und  $\chi_s$  die Elektronenaffinität im Halbleiter sind. Vom Volumenmaterial des Halbleiters aus betrachtet beträgt die Barrierenhöhe an seiner Grenzfläche zum Metall

$$U_{\rm bi} = \phi_{\rm Bp} - U_{\rm n} \tag{2.13}$$

für n-leitendes Material und

$$U_{\rm bi} = \phi_{\rm Bp} - U_{\rm p} \tag{2.14}$$

für *p*-leitendes Material. Dabei geben  $qU_n = E_c - E_F$  und  $qU_p = E_v - E_F$  die energetischen Abstände der Fermi-Energie zu Leitungs- respektive Valenzbandkante an. Die Größe  $U_{bi}$  wird auch als ,built-in potential' bezeichnet.

Auf der Metallseite hat die Raumladungszone wegen der dort vorhandenen hohen Ladungsträgerdichten eine zu vernachlässigende Breite, auf der Halbleiterseite wird ihre Breite über die Lösung der Poissongleichung in erster Näherung zu

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{qN} \left( U_{\rm bi} - U_{\rm ext} \right)} \tag{2.15}$$

berechnet. Hierbei sind N,  $\varepsilon$  und  $U_{\text{ext}}$  die materialspezifischen Parameter Dotandendichte und dielektrische Permittivität sowie eine eventuell zusätzlich an den Metall–Halbleiter-Übergang angelegte äußere Spannung. Enthalten ist hier bereits die Annahme, dass die Zahl der durch Dotierung erzeugten Ladungsträger wesentlich größer ist als die der intrinsischen Ladungträger.

Ladungstransport über einen Metall–Halbleiterkontakt hinweg kann durch verschiedene Prozesse geschehen: Die wichtigsten sind die thermionische Emission über die Potentialbarriere, das Tunneln durch sie hindurch und das thermisch assistierte Tunneln. Nicht-ideale Metall–Halbleiter-Kontakte weisen oft erhebliche Mengen an Oberflächenzuständen auf, die sowohl die Breite und Höhe der Potentialbarriere beeinflussen, als auch zusammen mit Störstellen weitere Prozesse für den Ladungstransport über den Kontakt eröffnen.

Ohmsche Kontakte sind in dieser Modellvorstellung immer dann realisiert, wenn die Potentialbarriere kein effektives Hindernis für die Ladungsträger darstellt. Das kann einerseits an ihrer im Vergleich zu  $k_{\rm B}T$  geringen Höhe oder andererseits an ihrer geringen Breite und entsprechend hohen Tunnelwahrscheinlichkeiten liegen.

#### 2.2.3 Feldeffekttransistoren (FET)

Im Verlauf dieser Arbeit werden FET-Strukturen genutzt. Grundsätzlich findet in diesen Strukturen der Ladungstransport in einem Kanal aus halbleitendem Material statt. Der so zwischen Quelle (Source) und Abfluss (Drain) fließende Strom kann über eine am Kanal angebrachte Steuerelektrode (Gate) beeinflusst werden. Physikalisch betrachtet geschieht die Steuerung über die Variation des effektiv für den Ladungstransport nutzbaren Kanalquerschnittes. Dazu wird über eine am Gate angelegte Spannung  $U_{\rm G}$  die Weite W der sich gemäß Abschnitt 2.2.2 am Metall–Halbleiter-Kontakt ausbildenden Raumladungszone moduliert.

In der vorliegenden Arbeit werden MISFET-Strukturen eingesetzt. Diese unterscheiden sich insofern von den gerade beschriebenen MESFET-Strukuren, dass bei ihnen die Gate-Elektrode durch eine zusätzliche Schicht elektrisch isolierenden Materials vom halbleitenden Ladungsträgerkanal getrennt ist. Auch hier steht dahinter das physikalische Prinzip der Steuerung über die Verarmungszonenbreite *W*, da sich auch am Metall–Isolator–Halbleiter-Übergang eine solche Raumladungszone bildet. Weil es sich in der vorliegenden Arbeit beim Isolator um ein Oxid handelt, wird auch die Bezeichnung MOSFET benutzt.

Grundsätzlich sind bei den FET zudem zwei Typen zu unterscheiden. Einerseits solche, bei denen die Raumladungszone am Gate ohne angelegte Gate-Spannung  $U_{\rm G}$  nicht den kompletten Transportkanal blockiert und die vollständige Verarmung eben durch Anlegen einer geeigneten Spannung  $U_{\rm G}$  erreichbar ist. Diese werden als Verarmungstyp- (Depletion-Mode-/Normally-On-) FET bezeichnet. Auf der anderen Seite stehen die FET, bei denen die Raumladungszone auch ohne angelegte Spannung  $U_{\rm G}$  den Ladungsträgertransport unterbindet. In ihnen wird über  $U_{\rm G}$  die Ausdehnung der Verarmungszone verringert und so ein Transportkanal geöffnet. Dieser Typ wird Anreicherungstyp- (Accumulation-Mode-/Normally-Off-) FET genannt.

Die Strom–Spannungs-Kennlinien  $I_{SD}-U_G$  (Transferkennlinien) bei konstanter Spannung  $U_{SD}$  zwischen Source und Drain gliedern sich in MOSFET in drei Bereiche: Den Sperrbereich unterhalb einer Schwellspannung  $U_T$ , in dem nur ein Leckstrom fließt, einen Sättigungsbereich, in dem der Sättigungsstrom  $I_{SD,sat}$  erreicht wird, und den Bereich dazwischen. Am Beginn des Letzteren gibt es einen Bereich linearer Abhängigkeit von  $I_{SD}$  und  $U_G$ , der für die vorliegende Arbeit von besonderem Interesse ist, da über den dort fließenden Strom die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  im halbleitenden Transportkanal berechnet werden kann. Der Strom im linearen Bereich  $(U_{SD} \ll (U_G - U_T))$  wird näherungsweise durch

$$I_{\rm SD} \simeq \mu \frac{C_{\rm Ox}}{L^2} (U_{\rm G} - U_{\rm T}) U_{\rm SD}$$
 (2.16)

beschrieben, wobei L die Länge des gesteuerten Transportkanals und  $C_{\text{Ox}}$  die Kapazität der in diesem Bereich vorhandenen Oxidschicht darstellen. Die Transkonduktanz, also der Anstieg der I-U-Kurve, ist im linearen Bereich durch

$$g_{\rm m} = \left. \frac{\partial I_{\rm SD}}{\partial U_{\rm G}} \right|_{U_{\rm SD} = {\rm const.}} = \mu \frac{C_{\rm Ox}}{L^2} U_{\rm SD}$$
(2.17)



gegeben, woraus sich mit bekannten  $C_{\text{Ox}}$  und L dann die Ladungsträgermobilität  $\mu$  errechnen lässt. Sie wird der Bestimmungsmethode wegen auch als Feldeffekt-Beweglichkeit bezeichnet. Auf diesem Weg bestimmte  $\mu$ -Werte liegen immer unter den in Gl. 2.9 definierten Drift-Mobilitäten, da in der Herleitung von Gl. 2.17 außer Acht gelassen wurde, dass die Ladungsträgermobilität auch vom elektrischen Feld selbst abhängt ( $\mu(\mathcal{E})$ ).<sup>[98]</sup>

# **Probenzüchtung**

Zur Herstellung aller in dieser Arbeit behandelten Proben wurde die gepulste Laserablation (PLD) angewendet. Die Grundlagen dieser zur Klasse der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) gehörenden Methode sind ausführlich von CHRI-SEY & HUBLER<sup>[195]</sup> zusammengetragen, viele spezifische Anwendungsfälle sammelt EASON<sup>[196]</sup> im Nachfolgewerk.

Grundsätzlich wird bei diesem Verfahren unter Vakuum eine Feststoffquelle (Target) mit einem hochenergetischen, gepulsten Laserstrahl beschossen. Unter den Voraussetzungen, dass sich die Wellenlänge  $\lambda$  des Laserlichtes nicht im Transparenzbereich des abzutragenden Quellmaterials befindet und dass die eingestrahlte Leistung mindestens 10<sup>8</sup> W/cm<sup>2</sup> erreicht, verursacht der Energieeintrag durch den Laser ein Aufschmelzen und Verdampfen von Material an der Oberfläche des Targets. Gleichzeitig werden die Partikel in der entstehenden Dampfwolke durch den Laser zusätzlich angeregt, wodurch sich eine keulenförmigen Plasmawolke ausbildet. Die eigentliche Probe wächst je nach genauem PLD-Aufbau durch Adsorption eines Teiles des ablatierten Materials an oder durch Kondensation auf einem in der Nähe dieser Plasmakeule angebotenen, geeigneten Substrat. Die Positionierung von Substrat und Plasmakeule zueinander beeinflusst dabei entscheidend die Homogenität der abgeschiedenen Proben.

Das Verfahren eignet sich mit der Verwendung keramischer Targets insbesondere für die Herstellung oxidischer Verbindungen. Weiterhin zeigt es sich bei der Inkorporation von Dotanden sehr flexibel, da die stöchiometrische Zusammensetzung der Targets oft analog in die aus ihnen hergestellten Proben übertragen wird. Gerade gegenüber chemischen Syntheseverfahren zeichnet sich PLD auch dadurch aus, dass verschiedene dort inkompatible Materialien zu Heterostrukturen kombiniert werden können.

Als schwierig haben sich bei PLD-Prozessen folgende Punkte erwiesen:

- Trotz Verwendung mehrerer Targets ist die Herstellung von in Wachstumsrichtung homogenen Übergängen zweier Materialien ineinander kaum möglich, da meist nur eines der Targets gleichzeitig ablatiert werden kann.
- Die Skalierbarkeit ist nur bei im Vergleich zum Labormaßstab stark erhöhtem technischen Aufwand überhaupt gegeben,<sup>[197-199]</sup> wobei auch dann die Anwendbarkeit momentan maximal auf 5"-Substrate beschränkt bleibt.

#### 3 Probenzüchtung

	Element(e)	chem. Verbindung	Reinheit	Hersteller
	in der Probe	im Target	[%]	
Tabelle 3.1: Aufstellung der	ZnO	ZnO	99,999	[201]
für die Präparation der ge-	Al	$Al_2O_3$	99,99	[201]
nutzten PLD-Targets verwen-	Р	$P_2O_5$	99,99	[201]
deten Materialien.	Ga	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,999	[202]

- Die Reinheit der Targets ist beschränkt, da selbst unter Verwendung hochreiner Ausgangsstoffe zu ihrer Herstellung mit Verunreinigungen durch Elemente zu rechnen ist, aus denen die bei der Präparation genutzten Geräte (Kugelmühlen, Pressen, Sinteröfen) bestehen.
- Es ist zu beobachten, dass sich Droplets bilden, deren Ursprünge bei RAHM<sup>[200]</sup> näher erläutert werden.

Die ersten beiden Probleme spielen für die vorliegende Arbeit keine Rolle und das dritte muss gegebenenfalls bei Betrachtungen zur Reinheit und Dotierung der Züchtungsprodukte berücksichtigt werden. Durch geeignete Präparation der Proben für die elektrische Charakterisierung können Probleme durch Droplets umgangen werden (siehe Kap. 5).

Die Targets wurden aus hoch- und höchstreinen Pulvern verschiedener Hersteller (siehe Tab. 3.1) durch Mischen, Pressen und anschließendes 12-stündiges Sintern bei 1150 °С gewonnen. Die Präparation oblag in allen Fällen GABRIELE RAMM.

Als Laser wird bei allen besprochenen PLD-Verfahren ein LAMBDA PHYSIK *LPX* 305 KrF-Excimer-Laser mit einer Emissionswellenlänge im UV-Bereich ( $\lambda$  = 248 nm) und einer Laserpulsdauer von 25 ns benutzt. Die folgenden beiden Abschnitte beschreiben die zur Herstellung von ZnO-Nanodrähten und -Dünnschichten verwendeten PLD-Prozesse genauer.

#### 3.1 Nanodrahtzüchtung

Die Züchtung der ZnO-Nanodrähte wurde in einem Niedervakuumprozess in einer speziell dafür konstruierten PLD-Kammer durchgeführt (Abb. 3.1). Diese besteht aus einem T-Rohr aus Quarzglas, über dessen Enden sowohl die Prozessgase, der UV-Laserstrahl als auch die Target(s) eingeleitet beziehungsweise eingekoppelt werden. Das Substrat, auf dem die Nanodrähte wachsen, liegt dabei auf einer Keramikunterlage und ist etwas unterhalb der Hauptachse der Plasmakeule platziert. Die die Züchtung beeinflussenden Parameter und ihre typischen Variationsbereiche sind in Tab. 3.2 aufgestellt.<sup>[200]</sup>

Die Größe der Substratefläche lag für alle der in dieser Arbeit behandelten Proben bei  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ . Es kamen sowohl ( $11\overline{2}0$ )-orientierter Saphir (*a*-orientiertes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) von CRYSTEC<sup>[203]</sup> als auch auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abgeschiedene ZnO-Dünnschichten als Substratmaterial zum Einsatz, wobei die ZnO-Nanodrähte in beiden Fällen parallel zur Substratnormalen wachsen. Auf die Herstellung der ZnO-Dünnschichten wird in Abschnitt 3.2 eingegangen.
#### 3 Probenzüchtung



Abbildung 3.1: Schematische Aufsicht auf die Niedervakuum-PLD-Kammer.

**Tabelle 3.2:** Aufstellung derveränderlichen Züchtungspa-rameter des Niedervakuum-PLD-Prozesses mitsamt denüblichen Variationsbereichen.Die Steuerung der Substrat-temperatur erfolgt indirektüber die Variation der Heiz-leistung.

Parameter	Variationsbereich
Hintergrundgas-Typ	Ar oder Ar/O <sub>2</sub> -Gemisch
Hintergrundgas-Druck	10–200 mbar
Hintergrundgas-Durchfluss	10 – 500 sccm
Heizerleistung	150 – 360 W
Substrat-Temperatur	400–950 °C
Target–Substrat-Abstand	1 – 6 cm
Laserpuls-Energie	350-650 mJ
Laserpuls-Anzahl	500 - 36 000
Laserpuls-Wiederholfrequenz	1 – 20 Hz

Im Gegensatz zur bei der Dünnfilmabscheidung üblichen parallelen Orientierung von Substratnormale und Hauptachse der Plasmakeule bilden diese im Niedervakuum-Prozess einen rechten Winkel. Da die Substrate nicht in ihrer Ebene rotieren, entstehen bei den verwendeten Target–Substrat-Abständen zwangsläufig lateral inhomogene Proben. Für die grundsätzliche Untersuchung des Nanostrukturwachstums hat sich dies als Vorzug erwiesen, ermöglicht es doch in einem einzigen PLD-Durchlauf Nanostrukturen für einen ganzen Bereich an Plasmadichten gleichzeitig zu erzeugen. Für das Wachstum von Nanodrähten bedeutet diese Inhomogenität jedoch in den meisten Fällen, dass nur auf einem Teil des Substrates Nanodrähte aufwachsen und dass die Züchtung großflächiger *und* lateral homogener Nanodraht-Bereiche sehr anspruchsvoll ist.

Für eine weiterführende Darstellung der Nanodraht-Züchtung, insbesondere zum Wachstumsmechanismus und dem Einfluss der Züchtungsparameter, sei auf andere Arbeiten aus der Arbeitsgruppe Halbleiterphysik der Universität Leipzig

#### 3 Probenzüchtung

verwiesen.<sup>[43,50,204]</sup> Alle in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden von ANDREAS RAHM, BINGQIANG CAO und MARTIN LANGE synthetisiert – inklusive der teilweise eingesetzten und im folgenden Abschnitt beschriebenen Pufferschichten.

#### 3.2 Dünnfilmabscheidung

Neben Saphir-Substraten kamen für die Herstellung der ZnO-Nanodrähte auch Saphir-Substrate mit bereits darauf abgeschiedenen ZnO-Dünnfilmen zum Einsatz. Diese Dünnfilme wurden mittels PLD bei deutlich geringeren Drücken in einer anderen Geometrie als die ZnO-Nanodrähte gezüchtet und haben folgende Funktionen:

- Die Verwendung einer ZnO-Pufferschicht ermöglicht es, die laterale Dichte der Nanodrähte auf dem Substrat zu modifizieren. Damit ist es insbesondere möglich, letztere derart abzusenken, dass auf den Nanodraht-Wachstumsschritt weitere folgen können – etwa zur Erzeugung von Nanodraht-umhüllenden Quantengraben-Strukturen<sup>[49]</sup> und Bragg-Spiegeln<sup>[48]</sup>, ohne dass es zu Abschattungseffekten kommt.
- 2. Eine Pufferschicht kann die Eindiffusion von Aluminium aus den verwendeten Saphir-Substraten in die gezüchteten Halbleiterstrukturen dämpfen (ZnO-Dünnschichten) oder unterbinden (MgO-Dünnschichten).<sup>[22]</sup>
- 3. Intrinsisch oder Gallium-dotierte *n*-leitende ZnO-Dünnfilme dienen als elektrischer Kontakt, wenn es gilt, darauf gewachsene Nanodraht-Ensembles komplett kontaktieren zu können.

Die Abscheidung von ZnO-Dünnschichten in den genutzten Anlagen ist ausführlich in früheren Arbeiten<sup>[19,24,205]</sup> dokumentiert und soll hier nur grob skizziert



**Abbildung 3.2:** Schematische Aufsicht auf eine zur Dünnfilmabscheidung genutzte PLD-Kammer.

#### 3 Probenzüchtung

**Tabelle 3.3:** PLD-Wachstumsparameter der in dieser Arbeit verwendeten ZnO-Dünnfilme. Auch hier geschieht die Steuerung der Substrattemperatur indirekt über die Variation der Heizleistung.

Parameter	Variationsbereich
Hintergrundgas-Typ	O <sub>2</sub>
Hintergrundgas-Druck	0,01–0,05 mbar
Heizerleistung	250 – 380 W
Substrat-Temperatur	600 – 740 °C
Laserpuls-Energie	600 mJ
Laserpuls-Anzahl	5000 - 13000
Laserpuls-Wiederholfrequenz	5–15 Hz

werden. Es kamen PLD-Kammern wie in Abb. 3.2 schematisch dargestellt zum Einsatz. In diesen PLD-Kammern sind Substratnormale und Hauptachse der Plasmakeulen parallel zueinander ausgerichtet, was in sehr homogenen Dünnschichten resultiert. Die typischen Wachstumsparameter der in dieser Arbeit genutzten Dünnschichten sind in Tab. 3.3 verzeichnet. Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen

rzungen Literat

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

# 4

## Charakterisierungstechniken

Die auf die behandelten Nanodrähte angewandten Charakterisierungsmethoden werden im Folgenden kurz beschrieben. Sie lassen sich in zwei Gruppen unterteilen. Die Erste umfasst Methoden zur grundlegenden strukturellen Charakterisierung (Abschnitt 4.1). Die Zweite umfasst Methoden zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der Nanodrähte (Abschnitt 4.2).

#### 4.1 Strukturelle Eigenschaften

Zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von Nanodrähten werden Informationen zu verschiedenen strukturellen Eigenschaften der Nanodrähte und der verwendeten elektrischen Kontakte benötigt. Dazu zählen einerseits deren geometrische Dimensionen und andererseits deren chemische Zusammensetzung. Neben optischer Mikroskopie kamen diverse Rasterelektronen- und -sondenmethoden zum Einsatz.

#### 4.1.1 Rasterelektronenmikroskopie

Für die genauere geometrische Analyse der behandelten Nanodrähte wurden Rasterelektronenmikroskope (SEM) eingesetzt, deren Ursprung in Arbeiten von KNOLL & RUSKA<sup>[206]</sup> und von VON ARDENNE<sup>[207,208]</sup> liegt. Grundsätzlich werden im SEM unter Hochvakuum freie Elektronen erzeugt, mit einer Spannung  $U_B$  beschleunigt und über ein Elektronenlinsensystem zu einem Elektronenstrahl mit einem Strahldurchmesser von wenigen nm kollimiert. Dieser wird wiederum über weitere Linsen über die Probenoberfläche gesteuert. Die e<sup>-</sup>-Erzeugung geschieht dabei über Feldemission aus einer sehr feinen Metallspitze (*NovALAB 200*) beziehungsweise über Thermoemission aus einer Wolfram-Kathode (*CS44*), die Beschleunigung mit Spannungen zwischen 0,5 kV und 30 kV. Die nach dem Auftreffen des Elektronenstrahls entstehenden Sekundär- und Rückstreuelektronen und charakteristischen Röntgenquanten werden über verschiedene Detektoren für jeden Rasterpunkt registriert und rechnergestützt ausgewertet. Für tiefergehende Informationen zu Entwicklung und aktuellem Stand im SEM-Bereich sei auf Standardwerke<sup>[209–213]</sup> verwiesen.

#### 4 Charakterisierungstechniken



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung eines kombinierten SEM/SIM-Gerätes. Der Winkel  $\alpha$  zwischen Elektronen- und Ionensäule beträgt im verwendeten *NovALAB 200* 52°, die Probenpositionierung erfolgt über Schrittmotoren. Abgesehen von Steuerungssystem und Computer arbeiten alle Komponenten in einer Hochvakuumkammer.

Es kam primär ein Doppelstrahlmikroskop (DBM) des Typs *NOVALAB 200* der Firma FEI COMPANY<sup>[214]</sup> zum Einsatz, in dem das SEM mit einem Rasterionenmikroskop (SIM) kombiniert ist. Für schnelle Überblicksmessungen wurde zudem ein *CS44* der Firma CAMSCAN ELECTRON OPTICS<sup>[215]</sup> eingesetzt. Abbildung 4.1 zeigt schematisch den Aufbau des Doppelstrahlmikroskopes. Dieser Aufbau gilt abgesehen von der Ionensäule auch für das *CS44*. Letzterem fehlen zudem die Möglichkeit, die Proben in-situ bis zu 60° gegenüber dem Elektronenstrahl zu verkippen sowie der für Höchstauflösungen benötigte zweite Detektor in der Elektronenlinse.

Topographische Informationen zur untersuchten Probe werden primär aus Sekundärelektronen gewonnen. Letztere entstehen durch Anregungs- und Ionisationsprozesse der Probenatome. Aufgrund ihrer geringen Energie tragen nur die obersten Probenschichten zum Messsignal bei.

Durch direkte Kollisionen mit Atomkernen des Probenmaterials rückgestreute Elektronen werden vorrangig zur Gewinnung von Materialkontrasten genutzt, wobei sich die Intensität proportional zu  $\sqrt{Z}$  mit Z der Kernladungszahl verhält. Die Möglichkeit, aus der Winkelabhängigkeit der rückgestreuten Elektronen einen Topographiekontrast zu gewinnen, wird kaum genutzt. Das liegt in deren höherer Energie begründet, die es ihnen erlaubt, auch aus tieferen Probenschichten zum Detektor zu gelangen, wodurch schlussendlich das laterale Auflösungsvermögen im Vergleich zu Sekundärelektronen geringer ist.

#### 4.1.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die chemische Zusammensetzung von Proben lässt sich ebenfalls im SEM bestimmen. Dazu wird mit einem EDX-Detektor<sup>[216]</sup> die generierte charakteristische Röntgen-

#### 4 Charakterisierungstechniken

strahlung energetisch aufgeschlüsselt analysiert.<sup>[217]</sup> Detektiert wird dabei ein durch Bremsstrahlung überlagertes Röntgenspektrum, das aus den charakteristischen Linien der in der Probe enthaltenen Elemente besteht. Aus den gewonnenen Intensitäten dieser Linien kann das Mengenverhältnis der enthaltenen Elemente untereinander bestimmt werden, wobei die Nachweisgrenze bei ca. 0,1 % liegt. Bedingt durch die Absorption im Detektorfenster und die abnehmende Fluoreszenzausbeute ist die Nachweisempfindlichkeit für leichte Elemente mit  $Z \leq 11$  jedoch eingeschränkt.

#### 4.1.3 Rasterionenmikroskopie und Ionenstrahlbearbeitung

Analog zum SEM können auch beschleunigte Ionen zur Untersuchung von Proben verwendet werden (SIM).<sup>[218,219]</sup> SIM-Ergebnisse sind denen von SEM durchaus ähnlich, da auch hier die generierten Sekundärelektronen analysiert werden.<sup>[220]</sup> Genauere Analysen zur Interpretation der Messdaten im Vergleich zum SEM liefern SUZUKI ET AL.<sup>[221]</sup>

In der Ionensäule des oben genannten Mikroskopes kommen Ga<sup>+</sup>-Ionen als fokussierter Ionenstrahl (FIB) zum Einsatz. Die erreichbare Ortsauflösung ist im genutzten Gerät im Vergleich zum SEM-Teil geringer, grundsätzlich sind jedoch auch mit SIM Ortsauflösungen bis hinab zu 5 nm erreichbar.<sup>[222]</sup>

Der primäre Einsatzzweck des SIM liegt jedoch in der nanoskopischen Probenmanipulation. Bei hinreichend hohen FIB-Beschleunigungsspannungen und -Strahlströmen wird die Probenoberfläche durch die auftreffenden Ga<sup>+</sup>-Ionen abgetragen. Dies ermöglicht es insbesondere, Querschnitte in Proben für Analysen freizulegen. Die unter 52° angeordnete SEM-Säule erlaubt dabei die in-situ Kontrolle des Präparationsfortschrittes.

#### 4.1.4 Rastersondenmikroskopie

Eine zweite Gruppe hochsensitiver Methoden zur Strukturaufklärung stellen Rastersondenmethoden (SPM) dar, die auf Pionierarbeiten von BINNING ET AL. zu Rastertunnelmikroskopie (STM)<sup>[223]</sup> und Rasterkraftmikroskopie (SFM/ AFM)<sup>[224]</sup> zurück gehen. Allen SPM-Methoden ist gemein, dass eine Sonde/Testspitze mittels Piezoaktuatoren über eine Oberfläche geführt wird. Der typische Aufbau eines SFM ist in Abb. 4.2 skizziert.

Je nach genauer Variante werden der Sondenabstand zur Probenoberfläche zwischen 0 und einigen 10 nm gewählt und unterschiedliche Signale und Kräfte ausgewertet beziehungsweise detektiert. Für eine kompakte Darstellung der zwischen Sonde und Probenoberfläche ablaufenden Interaktionen sei beispielsweise auf MEYER ET AL.<sup>[225]</sup> verwiesen. Einen Überblick über die stetig wachsende Zahl von SPM-Methoden geben unter anderem BHUSHAN<sup>[226,227]</sup> und KALININ & GRUVERMAN.<sup>[228]</sup>

Zum Einsatz kam in der vorliegenden Arbeit ein Gerät der Firma VEECO (*DI-MENSION 3100/NANOSCOPE IV*<sup>[229]</sup>) unter Umgebungsbedingungen. Zur reinen Strukturaufklärung wurde die Topographie im dynamischen Modus mit intermittierendem Kontakt bestimmt. Dabei wird ein extern zum Schwingen nahe der Resonanzfrequenz angeregter Cantilever mit zur Probe zeigender Spitze über die Probenoberfläche

#### 4 Charakterisierungstechniken



**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskopes (SFM). Die Verbiegung des Cantilevers wird über die Auslenkung eines auf der Cantileverrückseite reflektierten Laserstrahles auf einer 4-Quadranten-Photodiode bestimmt. Andere Detektionsverfahren kommen nur noch selten, beispielsweise bei Tieftemperatur-geeigneten Geräten, zum Einsatz. Schrittmotoren werden für die Grob- und piezoaktive Kristalle für die Feinpositionierung in allen drei Dimensionen genutzt. x-y-Piezo und z-Piezo können dabei je nach Hersteller kombiniert (Röhrenscanner) oder auf Scankopf und Probenhalter aufgeteilt (Flexure-Scanner, *grau*) sein.

gerastert. Zur Steuerung der *z*-Achse wird die Dämpfung der Schwingungsamplitude genutzt, indem ihr Absinken bei der Annäherung unter einen vorgewählten Schwellwert verhindert wird. Als Cantilever wurden die Typen *RTESP*<sup>[230]</sup> oder *NCHR*<sup>[231]</sup> benutzt. Die Auswertung erfolgte über die quelloffene Software *Gwyddion*.<sup>[232]</sup>

#### 4.2 Elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Parameter wurden in der vorliegenden Arbeit durch Aufnahme und Auswertung von Strom–Spannungs-Kennlinien (I-U-Kennlinien) bestimmt.

#### 4.2.1 Makroskopische Messverfahren

Makroskopische *I*–*U*-Messungen wurden mit den Präzisionsmessgeräten AGILENT PRECISION SEMICONDUCTOR PARAMETER ANALYZER 4156C/4155C<sup>[233]</sup> durchgeführt, die sowohl die nötigen Spannungen bereitstellen als auch die entsprechenden Ströme messen. Die Nachweisgrenze liegt hierbei bei  $10^{-13}$  A.

Je nach Probenbeschaffenheit wurde daran zur Kontaktierung entweder ein halbautomatischer Waferprober (Süss MICROTEC *PA 200*<sup>[234]</sup>) oder eine Testbox mit Stecksockel (AGILENT *TEST FIXTURE 16442A*<sup>[233]</sup>) angeschlossen. Die Steuerung der Messgeräte und die Messdatenkonvertierung geschah computergesteuert mit *MAT-LAB*<sup>[235]</sup>-Skripten von HOLGER VON WENCKSTERN und MATTHIAS BRANDT. Inhaltsverzeichnis

#### 4 Charakterisierungstechniken

#### 4.2.2 Nanoskopische Messverfahren

Örtlich sehr hoch aufgelöst lassen sich elektrische Messungen mit speziellen SPM-Modi durchführen. Für *I–U-*Messungen gibt es verschiedene Bezeichnungen (C-AFM/CS-AFM/I-AFM), durchgeführt werden sie über einen um einen hochempfindlichen Strom-Verstärker (Nachweisgrenze ~ 5 pA) ergänzten SPM-Aufbau (siehe Abb. 4.3). Die Spannung wird hierbei zwischen Cantilever und Probenteller angelegt.

Als elektrisch leitende Cantilever kamen sowohl Au/Cr<sup>[236]</sup>-, Pt/Ir/Cr<sup>[237]</sup>- und Pt/Ti<sup>[238]</sup>-beschichtete als auch komplett aus Wolfram hergestellte<sup>[239]</sup> zur Anwendung. Um sicherzustellen, dass der Kontakt zwischen Proben(unter)seite und Probenteller hinreichend leitfähig ist, wurden die Proben mittels Leitsilber fixiert. Vor den eigentlichen Messungen wird das Verstärkermodul jeweils an Widerständen mit 0,1; 1 und 10 MΩ geprüft und gegebenenfalls nachjustiert.

Grundsätzlich wäre eine Beeinflussung der Messung durch vom Licht der Laserdiode ( $\lambda \sim 680$  nm) zusätzlich generierte Ladungsträger möglich. Bei den zu untersuchenden ZnO-Materialien ist jedoch aufgrund deren großer Bandlücke davon auszugehen, dass diese systematische Störung für die vorliegende Arbeit vernachlässigt werden kann.



**Abbildung 4.3:** Schematische Darstellung eines I-AFM fähigen SFM. Zusätzlich zum in Abb. 4.2 gezeigten Aufbau können Gleich- und Wechselspannungen zwischen Cantilever und Probenteller angelegt und resultierende Ströme gemessen werden. Der zur Detektion der Ströme bis hinab in den niedrigen pA-Bereich genutzte Verstärker wird als kleines Modul am Scankopf befestigt. Dadurch beträgt die Kabellänge von Spitze zu Verstärker weniger als 5 cm.

#### 4.3 Elektrolumineszenz

Zur Detektion von Elektrolumineszenz (EL) wurden geeignet kontaktierte Proben mit gepulsten Gleichspannungen von maximal ±25 V angeregt. Neben einer Kühlung über ein Peltier-Element wurde zur Vorbeugung von Erwärmungeffekten in den Proben die Einschaltdauer auf ¼0 der Messzeit begrenzt. Zur Detektion wurden ein JOBIN YVON *HR320* Monochromator mit 150-Striche/mm-Beugungsgitter in Verbindung mit einer rückseitenbeleuchteten, stickstoffgekühlten CCD-Kamera eingesetzt. Die EL-Messungen wurden von CHRISTIAN CZEKALLA, HEIKO FRENZEL und ANDREAS KRAUS realisiert. Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen

rzungen Literat

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

# 5

### Probenpräparation

Im Folgenden werden die Methoden zur Präparation von Nanodrähten für die Messung elektrischer Eigenschaften beschrieben. Als Ausgangspunkt werden mit Nanodraht-Ensembles versehene Substrate vorausgesetzt, deren Herstellung in Kap. 3 beschrieben ist.

Es sind grundsätzlich zwei Herangehensweisen bei den Messungen zu unterscheiden: Einerseits solche, bei denen versucht wird, die auf dem Substrat stehenden Nanodrähte direkt zu charakterisieren. Diese sind besonders dahingehend von Interesse, als mit ihnen die Eigenschaften ganzer Nanodraht-Ensemble, die für spätere Anwendungen interessant erscheinen, bestimmt werden. Die Präparation solcher Proben behandelt Abschnitt 5.1.

Für das tiefere physikalische Verständnis ihrer elektrischen Eigenschaften sind andererseits Messungen an einzelnen Nanodrähten unerlässlich, insbesondere, da einige Messverfahren wie 4-Punkt-Messungen und fortgeschrittene Rastersondentechniken nur so einsetzbar sind. Dafür nutzbare Präparationsmethoden werden in Abschnitt 5.2 beschrieben.

In den Abschnitten 5.3 und 5.5 werden Metallisierung und das thermische Ausheilen dargestellt – Präparationsschritte, die bei beiden Herangehensweisen zum Einsatz kommen können.

#### 5.1 Nanodraht-Ensembles

Messungen an Nanodraht-Ensembles sind mittels nanoskopischer und makroskopischer Techniken (siehe Abschnitte 4.2.2 und 4.2.1) durchführbar. Dabei ist der direkte Einsatz von I-AFM denkbar (siehe Abschnitt 6.3). Zur Stabilisierung der Nanodrähte und zur Verhinderung alternativer, metallischer Leitungspfade, die bei direkter Anwendung gängiger Metallisierungsverfahren entstehen würden, ist es geboten, die Räume zwischen den Nanodrähten zu verfüllen. Das potentielle Füllmaterial muss dabei neben seiner Eigenschaft als Isolator noch folgende Anforderungen erfüllen:

• Sein Transparenzbereich sollte mindestens den gleichen sichtbaren und angrenzenden UV-Wellenlängenbereich überspannen, in dem die eingesetzten ZnO-Nanodrähte selbst transparent sind und in dem deren Bandkante liegt.

• Es sollte möglichst preiswert, langzeitstabil und einfach zwischen die Nanodrähte einzubringen sein.

Der erste Punkt gilt dabei für alle potentiellen Anwendungsgebiete, bei denen die Transparenz von ZnO beziehungsweise von ZnO-Verbindungen wie  $Mg_xZn_{1-x}O$  und  $Cd_xZn_{1-x}O$  im Vordergrund steht – beispielsweise als TCO – und für solche, bei denen die optische Emission aus dem Zinkoxid nicht behindert werden darf. Die zweite Forderung ist für den Labormaßstab von nachrangiger Bedeutung, für potentielle Anwendungen jedoch unabdingbar.

Typische Kandidaten sind mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD) aufgebrachtes SiO<sub>x</sub> oder die auch in industriellen Prozessen oft aufgeschleuderten Materialien *CYCLOTENE*<sup>[240]</sup> und *DURIMIDE*.<sup>[241]</sup> Alle diese scheiden jedoch aus unterschiedlichen Gründen aus.

PECVD-SiO<sub>x</sub> ist einerseits im Bandkantenbereich des ZnO nicht mehr transparent.<sup>[242]</sup> Andererseits hat es den Nachteil, dass es sich mit üblichen Plasmaätzverfahren (abgesehen von reaktivem Ionenätzen) kaum abtragen lässt, sich die im Depositionsprozess mit eingehülten Nanodraht-Spitzen so also nicht wieder freilegen lassen.

*CYCLOTENE* und *DURIMIDE* wurden für ähnliche Aufgabenstellungen schon angewandt<sup>[243]</sup>, aber auch sie sind im Spektralbereich unter 400 nm nur noch begrenzt transparent. Im Fall von *CYCLOTENE* würde zusätzlich die Biokompatibilität des Gesamtsystems kompromittiert, was für Experimente im Labormaßstab unwichtig erscheint, in industriellen Anwendungen aber aufwendige Verkapselungsmaßnahmen nach sich ziehen würde.

Für das Verfüllen der Nanodraht-Zwischenräume wurde daraufhin Polystyren (polymerisiertes Styren  $(C_8H_8)_n$ , PS) gewählt, da dieses sehr einfach strukturierte Polymer (Abb. 5.1) alle der oben gestellten Anforderungen erfüllt. Es wurde auch schon vereinzelt in anderen Arbeiten mit ähnlichen Zielsetzungen verwendet.<sup>[182,183]</sup>

YAN & HARNISH<sup>[244]</sup> haben gezeigt, dass sich als Feststoff vorliegendes langkettiges Polystyren sehr gut eignet, um – in einer Konzentration von 20–60 mg/ml in Toluol (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) gelöst – auf Halbleiteroberflächen aufgeschleudert zu werden. Langkettig bedeutet in diesem Fall, dass die PS-Moleküle ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$ im Bereich von  $(1,4-2,1) \times 10^6$  u aufweisen. Statt durch eine thermische Ausheizphase wird die Vernetzung der Moleküle über Bestrahlung mit UV-Licht mit Wellenlängen  $\lambda < 280$  nm herbeigeführt. Für die Beschreibung der im Ausheilprozess stattfindenden Vorgänge sei der Leser auf obige Originalarbeit verwiesen.

In der vorliegenden Arbeit wurden Polystyrene von PSS POLYMER STANDARDS SERVICE mit Molekulargewichten von  $M_w = 1,43 \times 10^6$  u;  $1,76 \times 10^6$  u und  $2,0 \times 10^6$  u verwendet.<sup>[245]</sup> Zum Aufschleudern kommen Geräte von Süss (*SM 120*)<sup>[246]</sup> und



**Abbildung 5.1:** Chemische Strukturformeln von Polystyren  $(C_8H_8)_n$  (**a**), dem zugehörigen Monomer Styren  $C_8H_8$  (**b**) und dem Lösungsmittel Toluol  $C_7H_8$  (**c**).





Abbildung 5.2: Prozessierungsschritte zur Einbettung von Nanodraht-Ensembles in Polystyren: (a) Leeres Saphir-Substrat, (b) PLD-Wachstum der ZnO-Grundschicht, (c) Aufbringen von Seitenkontakten, (d) PLD-Wachstum der ZnO-Nanodrähte, (e) Verfüllen der Nanodraht-Zwischenräume mit PS-Schicht mitsamt anschließendem Ausheilen unter UV-Licht, (f) RF-Plasmaätzen zum Freilegen der Nanodraht-Spitzen und (g) Aufbringen der Oberkontakte.

LAURELL (*WS-400-6NPP/LITE*)<sup>[247]</sup> zum Einsatz. Für das Ausheilen wurde eine Deuteriumlampe der Firma LOT (*ND300*)<sup>[248]</sup> über eine Dauer von 60 min eingesetzt.

Sind die Spitzen der eingebetteten Nanodrähte komplett in der Polystyren-Schicht eingeschlossen, so wird danach wie bereits angedeutet noch ein Ätzschritt benötigt, um die Spitzen für den abschließenden Metallisierungsprozess (siehe Abschnitt 5.3) wieder frei zu legen. Durchgeführt wird er in einer RF-Plasma-Verascher HARRICK *PDC-3XG*.<sup>[249]</sup> Als Prozessgas wird hierbei Luft bei Arbeitsdrücken im Bereich von  $p_{\text{Luft}} = 0,2-0,5$  mbar genutzt.

Der komplette Ablauf der Herstellung einer Probe zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften von Nanodraht-Ensembles ist in Abb. 5.2 schematisch dargestellt – inklusive der in Kap. 3 beschriebenen PLD-Züchtungsschritte und zweier Metallisierungsschritte (siehe Abschnitt 5.3).

#### 5.2 Einzelne Nanodrähte

Die Präparation von Proben zur genauen Charakterisierung einzelner Nanodrähte untergliedert sich in zwei Hauptschritte. Begonnen wird sie mit einem Schritt zur Vereinzelung (Abschnitt 5.2.1), gefolgt von einem Schritt zur Festlegung der mikroskopischen elektrischen Kontakte. Hierfür werden wiederum zwei grundverschiedene Methoden beschrieben: Die der strahlgestützten Deposition (Abschnitt 5.2.2) und die der Elektronenstrahllithographie (Abschnitt 5.2.3).

Die Kontaktierung vereinzelter Nanodrähte mit Tropfen von Quecksilber oder von Gallium–Indium-Legierung wurde wegen der Inkompatibilität zu eingesetzten Messaufbauten ausgeschlossen.

#### 5.2.1 Nanodraht-Vereinzelung

Die Vereinzelung der Nanodrähte wird auf zwei einfachen Wegen durchgeführt – einerseits die Ablösung im Ultraschallbad und andererseits die direkte "Ernte" mit Papier. Technisch aufwändige Methoden wie etwa die von Mølhave beschriebenen Nanopinzetten<sup>[250]</sup> wurden wegen des zu erwartenden geringen Probendurchsatzes und monetären Aufwandes nicht verfolgt.

Als Substrat für die vereinzelten Nanodrähte wurde in Zusammenarbeit mit dem ZENTRUM FÜR MIKROTECHNOLOGIEN an der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT CHEMNITZ ein Wafer mit makroskopischen Kontaktstrukturen hergestellt. Die aus ihm gesägten,  $3 \times 4 \text{ mm}^2$  großen Chips und ihr Aufbau sind in Abb. 5.3 schematisch dargestellt. Das verwendete Silicium ist hoch *n*-dotiert ( $\rho < 5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ ). Die definierte SiO<sub>x</sub>-Schicht und der Kontakt an der Unterseite erlauben es, das Substrat selbst als Gate eines Feldeffekttransistor-Aufbaues (FET) für auf dem Substrat liegende Nanodrähte zu nutzen. Diese Anordnung wird auch als ,global back gate' bezeichnet. Die Kontaktstrukturen sind derart gestaltet, dass sowohl eine makroskopische Kontaktierung durchführbar ist als auch dass die mittels mikroskopischer Techniken zu überbrückende Kontaktstrecke zwischen Nanodrähten und vorgefertigten Kontaktstrukturen maximal einige zehn µm beträgt.

Literaturverzeichnis

#### 5 Probenpräparation



**Abbildung 5.3:** Schematische Darstellung des *n*-Typ Si/SiO<sub>x</sub>-Substrates zur elektrischen Charakterisierung von Nanodrähten. (**a**) Zeigt die Struktur der  $4 \times 3 \text{ mm}^2$  großen Wafer-Chips mit den vorgefertigten Nutzkontakten. Die Marker für EBL-Prozessierung und Orientierung auf der Probe sind nicht dargestellt. Die *roten Kreise* markieren die beiden Kreuzungsbereiche, in denen die Kontakte zusammengeführt sind. Der vertikale Aufbau des Wafers ist in (**b**) dargestellt.

**Vereinzelung im Ultraschallbad.** Hierbei wird die Probe mit den Nanodrähten nach der Züchtung in ein mit einem Lösungsmittel (Iso-Propanol) gefülltes Ultraschallbad gegeben. Dadurch werden Nanodrähte vom Wachstumssubstrat gelöst und verteilen sich im Lösungsmittel. Letzteres wird anschließend auf ein neues Substrat gegeben und verdunstet. Übrig bleiben die vorher im Lösungsmittel befindlichen Nanodrähte (Abb. 5.4a).

**Vereinzelung mit Reinraumpapier.** Bei diesem Verfahren wird unter einem Stereomikroskop mit einem kleinen Stück fusselfreien Papiers (Reinraumpapier PURUS INTERNATIONAL *PUREIMAGE*) über die Nanodraht-Probe gestrichen und im überstrichenen Bereich so die Nanodrähte "abgeerntet", da diese sich in der Zellulosefasermatrix verfangen. Mit dem beladenen Papierstück wird dann auf das Zielsubstrat getupft, wodurch sich Nanodrähte von Ersterem lösen und auf Letzterem liegen bleiben (Abb. 5.4b).

Ob die Vereinzelung erfolgreich war und in welcher räumlichen Dichte Nanodrähte auf dem neuen Substrat vorhanden sind, wird unter einem optischem Mikroskop



**Abbildung 5.4:** Methoden zur Vereinzelung von Nanodrähten (*blau*): (**a**) Ablösen der Nanodrähte vom Wachstumssubstrat im Ultraschallbad, Transfer einiger Tropfen des Lösungsmittels mitsamt abgelösten Nanodrähten auf ein neues Substrat und abschließende Trocknungsphase; (**b**) Ablösen der Nanodrähte vom Wachstumssubstrat mittels Reinraumpapier und direktes Platzieren der "geernteten" Nanodrähte auf einem neuen Substrat.

(ZEISS *AXIOLAB*) überprüft. Stärker vergrößernde Abbildungsverfahren wie SEM wären natürlich anwendbar, wurden wegen der genügend großen Durchmesser aller in dieser Arbeit untersuchten Nanodrähte ( $D_{\rm ND} \ge 100$  nm) aber nicht benötigt.

#### 5.2.2 Strahlinduzierte Deposition

Unter dem Begriff der strahlinduzierten Deposition sind die Verfahren der elektronenstrahlinduzierten Deposition (EBID) und der ionenstrahlinduzierten Deposition (IBID) zusammengefasst. Beide sind der Gruppe der metallorganischen Gasphasenabscheidung (MOCVD) zuzuordnen. Diese Verfahren kennzeichnet die Nutzung chemischer Precursor-Verbindungen, die im MOVPE-Prozess zu den gewünschten Verbindungen reagieren.

Der Aufbau einer solchen Anlage ist in Abb. 5.5 dargestellt. In der vorliegenden Arbeit wurden Gasinjektionssysteme am in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Doppelstrahlmikroskop genutzt. Mit ihnen werden metallorganische Precursoren als Gase über feine Kanülen zum Arbeitsbereich der eingesetzten fokussierten Partikelstrahlen geführt. Durch die im Bereich des Auftreffortes der Teilchen (e<sup>-</sup> bei EBID, Ga<sup>+</sup> bei IBID) generierten Sekundärelektronen werden die Precursoren aufgespalten und ihre metallischen Komponenten lagern sich auf der Probenoberfläche ab.<sup>[251–253]</sup> Die zur Verbindung von Nanodrähten und vorgefertigten Makrokontakten benötigten elektrischen Kontaktbahnen können so also direkt in der gewünschten Form auf die Probe geschrieben werden (Abb. 5.6). Tabelle 5.1 fasst die zur Verfügung stehenden Metalle und ihre Precursoren zusammen. Tabelle 5.2 gibt abschließend einen Überblick der während der strahlinduzierten Deposition eingestellten Prozessparameter.



**Abbildung 5.5:** Schematischer Aufbau eines um Gasinjektionssysteme ergänzten DBM zur Durchführung strahlinduzierter Depositionsvorgänge (vgl. auch Abb. 4.1).





ten Arbeitsbereich der Partikelstrahlen (*türkis*) die Precursoren, Deposition findet jedoch nur am Auftreffpunkt der genutzten Teilchen (e<sup>-</sup> bei EBID, Ga<sup>+</sup> bei IBID) statt.

**Tabelle 5.1:** Auflistung der zur strahlinduzierten Deposition elektrischer Kontaktbahnen verwendeten metallorganischen Precursoren.

Metall	metallorganischer Precursor	chemische Formel
Palladium (Pd)	Palladium(II)-Hexafluoroacetylacetonat	$Pd(C_5HF_6O_2)_2$
Platin (Pt)	Methylcyclopentadienyl(trimethyl)platin(IV)	$C_5H_4CH_3Pt(CH_3)_3$
Wolfram (W)	Wolframhexacarbonyl	$W(CO)_6$

**Tabelle 5.2:** Übersicht der Prozessparameter während der strahlgestützten Deposition fürEBID- und IBID-geschriebene Kontakte.

Parameter	Depositionstyp					
	EBID		IBID			
Material	Pd	Pt	W	Pd	Pt	W
Beschleunigungsspannung [kV]	15 - 30	15 - 30	15 - 30	30	30	30
Strahlstrom [nA]	2,2-8,9	2,2-8,9	2,2-8,9	0,01	0,3	0,03
Arbeitsdruck [mbar]			~ 1	$0^{-5}$		

#### 5.2.3 Elektronenstrahllithographie

Elektronenstrahllithographie (EBL) wird seit über fünf Jahrzehnten genutzt und erreicht inzwischen minimale Strukturgrößen im Bereich von 10 nm.<sup>[254]</sup> Der komplette Ablauf zur Herstellung elektronenstrahllithographisch kontaktierter Nanodrähte ist in Abb. 5.7 schematisch dargestellt.

Grundsätzlich wird analog zur optischen Lithographie ein spezieller Lack (resist) auf die Probe aufgebracht, welcher dann mittels Elektronenstrahl lokal belichtet wird. Je nach Art des Lackes wird dieser im anschließenden Entwicklungsprozess in belichteten Gebieten entfernt (Positivlacke) oder bleibt nur in diesen Gebieten erhalten (Negativlacke).



**Abbildung 5.7:** Schematische Darstellung des Ablaufes der Probenpräparation einzelner Nanodrähte mittels Elektronenstrahllithographie (EBL): (**a**) Transfer von Nanodrähten auf das Si/SiO<sub>x</sub>-Substrat, (**b**) Aufschleudern des Positivlackes (PMMA) und anschließendes thermisches Aushärten, (**c**) Elektronenstrahllithographie der mikroskopischen Kontaktbahnen zwischen Nanodrähten und makroskopischen Kontakten (Elektronenstrahl in *türkis*), (**d**) Entwicklung und anschließende RF-Plasmabehandlung, (**e**) Metallisierung und (**f**) Probe nach Entfernung des überschüssigen Lackes.

Zur Präparation der im Rahmen dieser Arbeit erstellten Proben kam Polymethylmethacrylat (PMMA,  $(C_5O_2H_8)_n$ ) der Firma ALLRESIST als Positivlack zum Einsatz.<sup>[255]</sup> Dieses auch als Acrylglas bekannte Polymer ist zusammen mit seinem Lösungsmittel Chlorobenzen ( $C_6H_5Cl$ ) in Abb. 5.8 dargestellt.



**Abbildung 5.8:** Chemische Formeln von Polymethylmethacrylat  $(C_5O_2H_8)_n$  (**a**) und dem zugehörigen Lösungsmittel Chlorobenzen  $C_6H_5Cl$  (**b**).

Die Lösung wird für 40 s bei 4000 min<sup>-1</sup> mit den in Abschnitt 5.1 beschriebenen Geräten aufgeschleudert. Dies ergibt Lackdicken  $D_{\text{Resist}}$  von 0,5 – 0,6 µm und genügt der in Abschnitt 5.3 aufgestellten Bedingung bezüglich der minimalen Dicke bei allen verwendeten Nanodrähten. Anschließend wird der Lack für 60 min bei 170 °C in einem Konvektionsofen (MLW *HST 1510*) ausgehärtet.

Die Elektronenstrahllithographie wurde an oben gezeigtem Doppelstrahlmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und einem Strahlstrom von 21 pA durchgeführt.

Zur Entwicklung kommen wiederum die auf den verwendeten Positivlack abgestimmten Entwickler und Stopper der Firma ALLRESIST zum Einsatz. Gefolgt wird sie von einem Plasmareinigungsschritt, für den das am Ende von Abschnitt 5.1 genannte Gerät unter den dort genannten Prozessbedingungen eingesetzt wird. Die Dauer der Plasmabehandlung liegt hier im Bereich von 30-180 s. Nach dem obligatorischen Metallisierungsschritt (siehe Abschnitt 5.3) muss schließlich noch der überschüssige Lack mitsamt dem darauf befindlichen Metall in einem Aceton-Bad (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) entfernt werden (Lift-Off Schritt).

Während die laterale Position der auf das Substrat transferierten Nanodrähte selbst bei Aufschleudergeschwindigkeiten von 6000 min<sup>-1</sup> als konstant angenommen werden kann – sofern ihr Durchmesser  $D_{\rm ND} \leq 1 \,\mu$ m ist – ist von Unterstützung des Lift-Off durch Verwendung eines Ultraschallbades abzusehen, um die Nanodrähte nicht mitsamt Kontakten vom Substrat abzulösen.

#### 5.3 Metallisierung

Die Beschichtung der Proben mit einer dünnen Metallschicht, wird mit den Verfahren des Kathodenzerstäubens (Sputtern) und der Bedampfung gelöst.

**Sputtern.** Für das Beschichten von Proben kommt eine spezielle Sputter-Kammer zum Einsatz (siehe Abb. 5.9). Die in sie eingeleiteten Gaspartikel (Ar-Atome/O<sub>2</sub>-Moleküle) werden durch Stoßionisation, welche durch die Kombination eines Permanent-Magnetfeldes mit der angelegten Gleichspannung (DC-Sputtern) bei niedrigem Druck hervorgerufen wird, ionisiert und auf das Target zu beschleunigt. Beim Auftreffen werden Metallatome aus der Target-Oberfläche herausgeschlagen. Diese setzen sich auf der direkt auf der Anode platzierten Probe ab und bilden einen Metallfilm. Die Dicke der so deponierten Kontakte wird über die Sputter-Dauer und die DC-Leistung gesteuert und gemäß der später in diesem Abschnitt aufgestellten Betrachtungen gewählt. Zur Deposition ohmscher Kontakte werden Bedingungen benutzt, die sich



Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der Sputter-Kammer.

	ŀ
Tabelle 5.3: Aufstellung der zur Sputter-	]
Deposition ohmscher Kontakte genutzten	
Parameter.	I

Parameter	Wert
Target	Gold (Ø 1.5″)
Gas-Typ	Argon
Gas-Fluss	100 ccm/s
Kammer-Druck	$2,4 \times 10^{-2}$ mbar
Target-Probe-Abstand	45 mm
Sputter-Leistung	60 W
Depositionsrate	~ 1 nm/s

in früheren Arbeiten an PLD-gewachsenen ZnO-Dünnschichten bewährt haben<sup>[A3]</sup> und die in Tab. 5.3 angegeben sind.

**Bedampfung.** Für die Bedampfung von Proben kommt ein kommerzielles Metallisierungssystem zur Präparation elektronenmikroskopisch zu untersuchender Proben (BAL-TEC *MED020* mit *QSG100*<sup>[256]</sup>) zum Einsatz. In der verwendeten Konfiguration – schematisch dargestellt in Abb. 5.10 – können fast beliebige Metalle verdampft werden. Dabei können Schichten aus zwei verschiedenen Metallen deponiert werden, ohne dazwischen das Vakuum zu unterbrechen. Die Dicke der deponierten Metallschichten wird mit einem Quarz-Schwingkristall in-situ bestimmt. Typische Parameter der Bedampfungsprozesse sind in Tab. 5.4 zusammengefasst.

Bei der Nutzung beider Metallisierungsmethoden ist durch die Wahl geeigneter Prozessparameter sicherzustellen, dass die abgeschiedene Metallschicht hinreichend dick ist, um zu gewährleisten, dass das Kontaktmaterial auf und neben den Nanodrähten miteinander verbunden ist (siehe Abb. 5.11a). Aus rein geometrischen Aspekten ist





	Parameter	Wert
	Metalle	Titan, Nickel (Wolfram-Schiffchen)
		Gold (Molybdän-Schiffchen)
Tabelle 5.4: Aufstellung der	Kammer-Druck	$< 5 \times 10^{-5}$ mbar
zur Bedampfung genutzten Pa-	Ströme	50-80 A
rameter.	Depositionsrate	0,3–10 nm/s

ersichtlich, dass für das Verhältnis von Dicke der Kontaktschicht  $D_{\rm K}$  zum maximalen Durchmesser des Nanodrahtes  $D_{\rm ND,max}$  für auf einer Seitenfläche liegende, hexagonale Nanodrähte

$$\frac{D_{\rm K}}{D_{\rm ND,max}} > \frac{\sqrt{3}}{4} \tag{5.1}$$

gelten muss, um diese Anforderung zu erfüllen. Ebenso wird dadurch auch das Verhältnis von PMMA-Schichtdicke  $D_{\text{Resist}}$  zu  $D_{\text{ND,max}}$  auf

$$\frac{D_{\text{Resist}}}{D_{\text{ND,max}}} > \frac{3\sqrt{3}}{4} + \delta$$
(5.2)

festgelegt. Dabei entspricht  $\delta$  einem von der Flankensteilheit der entwickelten PMMA-Strukturen abhängigem Zusatzabstand, durch welchen sichergestellt wird, dass zwischen der Metallschicht auf dem PMMA-Lack und jener in den entwickelten Gräben keine Verbindung besteht und letztere dadurch im Lift-Off nicht mit abgelöst wird.

Bei der Metallisierung mittels Bedampfung ist weiterhin zu beachten, dass sich die Proben während der Metallisierungsschritte möglichst direkt über den entsprechenden Verdampfungsschiffchen mit den Metallen befinden. Andernfalls sind Abschattungseffekte wie in Abb. 5.11b nicht zu vermeiden. Desweiteren kann es bei schräger Deposition zu Problemen im Lift-Off-Prozess kommen, da das Metall auf dem PMMA über eine Grabenflanke mit dem Metall im Graben verbunden sein kann. Dies zieht meist ein vollständiges Ablösen allen Metalles inklusive der Kontaktbahnen nach sich. Beim Sputtern ist der senkrechte Einfall durch das große Target automatisch erfüllt.



**Abbildung 5.11:** Schematische Darstellung der Metallisierung von Nanodrähten unter realen Bedingungen: (**a**) Die Deposition des Metallkontaktes unter senkrechtem Auftreffen der Metallpartikel (*gelbe Pfeile*). (**b**) Durch die Abschattung während schrägen Einfalles des deponierten Metalles hervorgerufene Unterbrechung in der Kontaktierung. Mit  $D_{\text{ND,max}}$  und  $D_{\text{K}}$  sind Nanodraht-Durchmesser respektive Kontaktdicke bezeichnet.

#### 5.4 Aufbau auf Sockeln

Einige elektrische Messverfahren erfordern Proben, die auf steckbaren Sockeln montiert sind. Dafür wurden die Proben (elektrisch leitfähig) auf mehrbeinige TO39-Sockel geklebt und die gewünschten Kontakte auf der Probe mit dünnen Golddrähten auf die Beine der Sockel geführt. Die Befestigung der Golddrähte auf der Probe geschah mit Leitsilber. Der Aufbau wurde von GISELA BIEHNE durchgeführt.

#### 5.5 Thermisches Ausheizen

Für die thermische Nachbehandlung von Proben kommt ein speziell konstruierter Ofen zum Einsatz (Abb. 5.12). Proben werden darin für 2 – 3 min bei Temperaturen bis 450 °C ausgeheizt. Während dieser Zeitspanne wird der Heizbereich mit N<sub>2</sub> gespült, um Oxidationseffekte an den Metallgrenzflächen zu verhindern.



**Abbildung 5.12:** Seitenansicht des zur thermischen Nachbehandlung von Proben genutzten Ofens in schematischer Darstellung. Er kann um eine senkrecht zur Blattebene stehende Achse nach vorn und hinten (links und rechts im Schema) gekippt werden, wodurch der Probenschlitten mit den darauf abgelegten Proben schnell in den oder aus dem Heizbereich rutschen kann.

# ZnO-Nanodraht-Ensembles

Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen

rzungen Literat

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

# Ensembles nominell undotierter ZnO-Nanodrähte

Die elektrische Charakterisierung von ganzen Ensembles selbstorganisiert PLDgewachsener ZnO-Nanodrähte ist insbesondere für spätere Anwendungen von hohem Interesse. Das vorliegende Kapitel zeigt mehrere Methoden auf, diese Charakterisierung vorzunehmen und trifft Aussagen zu ihrer Eignung.

Direkte Messungen mit makroskopischen Methoden wie dem in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Waferprober sind ausgeschlossen, da selbst die dort eingesetzten Kontaktnadeln Durchmesser weit über 1  $\mu$ m haben und somit bei engstehenden Nanodraht-Ensembles mit Nanodraht-Abständen teilweise unter 200 nm immer mehrere Nanodrähte gleichzeitig kontaktiert würden. Viel ernster wirkt sich aber die fehlende nanoskopische Positionskontrolle der Nadelspitze aus, wodurch Nanodrähte eher verbogen oder gar abgebrochen würden, als genau ihre oberen Enden zu treffen.

Erst recht ausgeschlossen ist die Kontaktierung mit der bei der Dünnschichtcharakterisierung üblichen Befestigung dünner Golddrähte mit Leitkleber/-silber (vgl. Abschnitt 5.4). Hierbei bestünde das zusätzliche Problem, dass die flüssigen Kleber in die Nanodraht-Zwischenräume einfließen würden und so ein direkter elektrischer Kontakt zwischen Golddraht und Wachstums-Substrat generiert würde.

Selbst beim nanoskopischen Verfahren der Rastersondenmikroskopie (vgl. Abschnitt 4.2.2) haben sich Probleme gezeigt, die seine Nutzung für häufige Messungen erschweren:

- 1. Die zur elektrischen Charakterisierung simultane Bestimmung der Nanodraht-Geometrien ist nur für Bereiche möglich, in denen die Nanodrähte einen vom Öffnungswinkel der verwendeten SPM-Spitzen abhängigen Mindestabstand zueinander haben. Abbildung 6.1 verdeutlicht das Problem. Der PLD-Prozess der dort gezeigten Probe wurde bereits nach 1000 Pulsen beendet, weshalb die Nanodrähte nur ca. 0,7  $\mu$ m lang sind. Bei den üblicherweise verwendeten Proben mit Nanodraht-Längen von 5–10  $\mu$ m sind die benötigten maximalen lateralen Nanodraht-Dichten entsprechend noch geringer.
- 2. Die zweite Einschränkung kommt dadurch zustande, dass für topographische SPM-Messungen an Nanodrähten nur geringe Kräfte auf die Nanodrähte wirken dürfen, also dynamische SPM-Modi zum Einsatz kommen sollten. Für



**Abbildung 6.1:** Topographie-Daten einer SPM-Messung im Modus mit intermittierendem Kontakt an PLD-gewachsenen ZnO-Nanodrähten nach 1000 Laserpulsen. Durch die höhere laterale Nanodraht-Dichte im rechten Teil der Probe kann die SPM-Spitze nur noch an der mit *blauem Pfeil* markierten Stelle das Substrat erreichen.

die Aufnahme von *I*–*U*-Kurven sind jedoch Messungen im Kontaktmodus erforderlich, deren Effekt auf Nanodraht-Ensembles in Abb. 6.2 illustriert wird.

Insbesondere bei den von PÉREZ-GARCÍA ET AL. zu ~ 10 nN bestimmten minimalen Kräften, die zur Bildung von Nanokontakten mit reproduzierbaren Eigenschaften benötigt werden<sup>[89]</sup>, muss also wie dort gezeigt auf einen mehrstufigen SPM-Prozess mit getrennter Bestimmung von Topographie und elektrischen Eigenschaften umgestellt werden. Die dafür notwendigen Kraft–Abstands-Messungen (F-d-Kurven) sind jedoch recht zeitaufwändig. Bei sehr dünnen und damit flexiblen ZnO-Nanodrähten ist zudem zu erwarten, dass sie sich unter diesen Kräften verbiegen und die I-V-Messungen so von verspannungsinduzierten Effekten beeinflusst werden.<sup>[81,83,84,257]</sup>

Die aufgezeigten Beschränkungen können partiell umgangen werden, wenn es gelingt, die Zwischenräume der Nanodrähte zuverlässig und ohne Beeinflussung der Nanodraht-Eigenschaften zu verfüllen (siehe Abschnitt 5.1), die Proben somit zu stabilisieren und damit die Anforderungen an die Charakterisierungsmethoden zu senken. Ergebnisse und Grenzen dieser Präparationsmethode sind in Abschnitt 6.1 dargestellt. Die Eignung und die Ergebnisse sowohl makroskopischer als auch rastersondenbasierter Methoden für die elektrische Charakterisierung derartig vorbereiteter Proben werden in den Abschnitten 6.2 respektive 6.3 behandelt.



**Abbildung 6.2:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer Nanodraht-Probe nach der SPM-Messung im Kontaktmodus mit horizontaler Scanrichtung. Bei den schwarzen Rändern beidseits des Scangebietes handelt es sich um im Scangebiet "abrasierte" Nanodrähte.

Die Notwendigkeit, die morphologische Struktur der Nanodrähte anderweitig – etwa durch SEM-Untersuchungen – bestimmen zu müssen, besteht allerdings weiterhin. Eine Methode, die sowohl elektrische als auch morphologische Eigenschaften von Nanodraht-Ensembles hinreichend genau ermittelt, um deren materialspezifische Parameter in einem Durchgang zu bestimmen, ist hier also nicht beschrieben.

#### 6.1 Stabilisierung von ZnO-Nanodraht-Ensembles

Gemäß der in Abschnitt 5.1 beschriebenen Methode wurden die Zwischenräume in Nanodraht-Ensembles mit PS verfüllt. Für die Präparation hat sich PS mit einem  $M_w$  =



**Abbildung 6.3:** SEM-Bilder eines mit Polystyren stabilisierten ZnO-Nanodraht-Ensembles bei  $M_w = 1,76 \times 10^6$  u. (**a**) zeigt die Probe vor der Prozessierung in Aufsicht bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV. (**b**)–(**d**) zeigen Aufnahmen nach der Prozessierung ( $U_B = 15$  kV, Winkel: 52°). Der Querschnitt in (**c**,**d**) wurde mittels FIB-Ätzen erstellt. Auf der PS-Oberfläche sind dabei um das Ätzgebiet herum die Reste einer 20-nm Goldschicht zu erkennen, die vor der SEM-Untersuchung auf die gesamte Probe aufgedampft wurde, um Aufladungseffekte zu verringern. Zusätzlich sind auch die wulstigen Strukturen am Fuß der ZnO-Nanodrähte aus (**a**) auf dem Saphir-Substrat (*schwarzer Streifen* unten in den Querschnitten) auszumachen.

 $1,76 \times 10^{6}$  u als am besten geeignet erwiesen. In Konzentration von 50-55 mg/ml in Toluol gelöst und für 30 s bei Schleudergeschwindigkeiten um 3000 min<sup>-1</sup> auf den Proben deponiert, erhält man geschlossene und über die  $10 \times 10$  mm<sup>2</sup> großen Proben homogene PS-Filme. Abbildung 6.3 zeigt beispielhaft eine so behandelte ZnO-Nanodraht-Probe.

Beim niedrigeren  $M_w = 1,43 \times 10^6$  u ist zu beobachten, dass sich insbesondere sehr dünne ZnO-Nanodrähte verbiegen und zu Büscheln zusammenkleben. Dieser in Abb. 6.4 gezeigte Effekt führt dazu, dass ,Krater' entstehen und so nach dem Metallisierungsschritt Kurzschlüsse zwischen aufgedampftem Kontakt und Wachstumssubstrat aufträten. Polystyren mit diesem  $M_w$  ist also nicht für die Stabilisierung von ZnO-Nanodraht-Ensembles geeignet.

PS-Lösungen mit hohem  $M_w = 2,0 \times 10^6$  u sind selbst in Konzentrationen bis hinab zu 20 mg/ml viskoser als obige mit  $M_w = 1,76 \times 10^6$  u und ergeben im Aufschleudervorgang PS-Schichten mit inhomogenen Dicken. Davon abgesehen eigneten sie sich genauso zum Verfüllen der Nanodraht-Zwischenräume und wären eine Möglichkeit, zumindest auf kleinen Flächen sehr dicke PS-Schichten zu generieren – etwa für Ensembles sehr langer Nanodrähte ( $L_{ND} \gtrsim 15 \mu m$ ).

Wie bereits in Abschnitt 5.1 beschrieben, ist bei Proben, auf denen die PS-Schicht die Nanodrähte komplett überdeckt – meist solche Proben, bei denen die laterale Nanodraht-Dichte sehr hoch ist – ein Plasmaätzschritt notwendig, um die oberen Enden der ZnO-Nanodrähte wieder freizulegen. Die Auswirkungen dieses Schrittes illustriert Abb. 6.5. Dabei ist festzustellen, dass zwar die PS-Schicht abgetragen wird, die Nanodrähte jedoch wie gewünscht nicht verändert werden.

SEM-Abbildungen, die unter Verwendung sehr geringer Beschleunigungsspannungen und Strahlströme aufgezeichnet wurden, zeigen, dass auch einzeln aus der aufgebrachten PS-Schicht herausragende Nanodraht-Spitzen von einem sehr dünnen PS-Film überzogen sind (siehe Abb. 6.6). Entsprechend muss bei *allen* mit PS



**Abbildung 6.4:** SEM-Bilder eines PS-stabilisierten ZnO-Nanodraht-Ensembles bei  $M_w = 1,43 \times 10^6$  u unter einem Winkel von 45°. (**a**) Zeigt wiederum den Ausgangszustand vor der PS-Deposition ( $U_B = 30$  kV). In (**b**) sind deutlich die stark gekrümmt fixierten Nanodrähte und die dadurch entstehenden "Krater" in der PS-Schicht erkennbar ( $U_B = 15$  kV).



**Abbildung 6.5:** SEM-Bilder einer PS-stabilisierten ZnO-Nanodraht-Probe vor und nach einem Plasmaätzschritt. Während die Nanodrähte nach der Einbettung in PS komplett in der entsprechenden Schicht liegen (**a**), sind nach der Plasmabehandlung die wieder freigelegten oberen Enden der Nanodrähte zu erkennen (**b**). Der verstärkte Ätzeffekt in die PS-Schicht in direkter Umgebung der Nanodrähte ist auf lokale Erhitzungseffekte zurückzuführen.



**Abbildung 6.6:** 1-kV-SEM-Bild eines PSstabilisierten ZnO-Nanodraht-Ensembles direkt nach der UV-Bestrahlung der Proben (Winkel: 45°). Deutlich sind die Menisken zwischen PS-Schicht und Nanodrähten zu erkennen. Die, durch Aufladungseffekte verursachte, gekrümmte Darstellung in der unteren Hälfte ist ein Beleg der isolierenden Eigenschaften der PS-Schichten.

stabilisierten Nanodraht-Ensembles ein Plasmaätzschritt folgen. Je nach dem, wieviel Material abzutragen ist, liegt die Verweildauer in der Plasmakammer somit zwischen 5 min und 60 min.

Die in Kap. 3 angesprochene Droplet-Bildung stellt für die Präparation PS-stabilisierter ZnO-Nanodraht-Ensembles kein schwerwiegendes Problem dar. Die Droplets behalten im Allgemeinen ihre Position, da der Schleudervorgang erst direkt nach dem Betropfen der Nanodraht-Ensembles startet, sie also durch die PS-Lösung schon fixiert sind. Ein Beispiel ist in Abb. 6.7 gezeigt. Bei der in Abschnitt 6.3 behandelten elektrischen Charakterisierung mittels SPM lässt sich mit dem simultan arbeitenden optischen Mikroskop ausschließen, dass Droplets im Messgebiet liegen. Für die elektrischen Messungen mit makroskopischen Methoden (Abschnitt 6.2) muss – etwa mit SEM – geprüft werden, ob an Droplets oder in deren direkter Umgebung Kurzschlüsse der auf die PS-Schicht aufgedampften Metallkontakte zur ZnO-Basisschicht erkennbar sind. Gegebenenfalls ist dann auf benachbarte Kontakte auszuweichen. Für Symbole und Abkürzungen

Literaturverzeichnis

#### 6 Ensembles nominell undotierter ZnO-Nanodrähte



**Abbildung 6.7:** SEM-Bild eines PLD-bedingten Droplets nach dem Aufbringen des Polystyren-Filmes (Winkel 45°,  $U_B = 15$  kV). Neben der unvollständigen Beschichtung des überdurchschnittlich großen Droplets selbst sind auch im direkt umgebenden Gebiet weniger stark durch PS bedeckte Stellen auszumachen (*gelbe Pfeile*). Nach dem Materialabtrag im obligatorischen Plasmaätzschritt könnten an diesen Stellen während der Bedampfung direkte Kontakte zum Substrat entstehen.

technologische Anwendungen, die mit einem vollflächigen Kontakt zu den oberen Nanodraht-Enden arbeiten, wäre allerdings eine Optimierung des PLD-Prozesses unumgänglich, da hier nicht auf alternative Kontakte ausgewichen werden könnte.

#### 6.2 Elektrische Charakterisierung PS-stabilisierter ZnO-Nanodraht-Ensembles mittels makroskopischer Methoden

Für die elektrische Charakterisierung ganzer Nanodraht-Ensembles mit makroskopischen Methoden wurden durch Lochmasken Metallkontakte auf die aufgeschleuderten PS-Schichten aufgedampft (ausgeführt von GISELA BIEHNE). Abbildung 6.8a zeigt noch einmal schematisch die fertige Struktur.

Für Messungen an den seitlichen Kontakten zur *n*-leitenden ZnO:Ga-Schicht konnten die Kontaktnadeln des Waferprobers (siehe Abschnitt 4.2.1) direkt benutzt



**Abbildung 6.8:** Bilder einer Probe PS-stabilisierter und für makroskopische elektrische Charakterisierung vorbereiteter ZnO-Nanodraht-Ensembles. (**a**) stellt den Probenaufbau nochmals schematisch dar (vgl. Abb. 5.2) während (**b**) eine exemplarische Probe im Lichtmikroskop zeigt.



**Abbildung 6.9:** Schematische Darstellung des Aufbaus der Vergleichsproben für die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der PS-Schichten (**a**) und I-U-Kennlinie einer solchen Struktur gemessen zwischen Oberkontakt und Seitenkontakt (**b**). Die *Pfeile* geben dabei die Variationsrichtung der Spannung U an.

werden. Eine zuverlässige Kontaktierung der Metallkontakte auf den PS-Schichten (Oberkontakte) konnte mit ihnen jedoch nicht erreicht werden. Die PS-Schichten sind dafür schlicht zu flexibel. Entsprechend wurden die fertig prozessierten Proben auf TO-Sockel montiert und ausgewählte Oberkontakte mittels Leitsilber und Golddraht auf die Kontaktbeine der Sockel geführt (siehe Abschnitt 5.4). Abbildung 6.8b zeigt eine solche Probe.

Gleichermaßen wurden parallel dazu Proben präpariert, bei denen nur der PLD-Züchtungsschritt für die ZnO-Nanodrähte selbst ausgespart wurde. Abbildung 6.9a zeigt schematisch eine solche Kontrollstruktur. Elektrische Messungen in diesen Kontrollproben ergaben Leckströme zwischen Ober- und Seitenkontakten von 1-4 pA bei angelegten Spannungen von 10 V (siehe Abb. 6.9b). Die Aufsplittung der Spannungs-Werte ohne Stromfluss U(I = 0) um U = 0 V deutet bereits auf Aufladungseffekte hin. Mit Admittanz-Spektroskopie wurde die entsprechende Kapazität auf ca. 6 pF bestimmt. Als Modell wurde dabei die Parallelschaltung eines Kondensators und eines Widerstandes angenommen. I-U-Messungen zwischen den Seitenkontakten bestätigen, dass die auf die ZnO:Ga- bzw. ZnO-Schichten gesputterten Goldkontakte ohmscher Natur sind.

Abbildung 6.10 zeigt schließlich eine typische I-U-Kennlinie eines PS-stabilisierten ZnO-Nanodraht-Ensembles aus nominell-undotierten Nanodrähten. Offensichtlich erlaubt es die Methode der PS-Stabilisierung, die elektrischen Eigenschaften ganzer Nanodraht-Ensembles mit makroskopischen Messmethoden zu bestimmen – mit allen Vorteilen für optische Eigenschaften und eventuelle Anwendungen, die in Abschnitt 5.1 erläutert wurden. Augenscheinlich ist weiterhin, dass über die gewählte Metallisierung ohmsche Kontakte sowohl zu den ZnO-Nanodraht-Spitzen als auch zur dotierten ZnO-Grundschicht realisierbar sind.

Es bleibt natürlich die Frage nach der Korrelation zwischen den elektrischen Messungen ganzer ZnO-Nanodraht-Ensembles und den Eigenschaften einzelner Nanodrähte. Hierzu können aus zwei Gründen leider keine befriedigenden Aussagen Symbole und Abkürzungen

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

#### 6 Ensembles nominell undotierter ZnO-Nanodrähte



**Abbildung 6.10:** Strom–Spannungs-Kennlinien eines PS-stabilisierten, nominell undotierten ZnO-Nanodraht-Ensembles auf einer ZnO:Ga-Basisschicht (*durchgezogene Linien*). Die *gestrichelten Linien* geben die *I–U-*Kennlinie wieder, die zwischen zwei flächengleichen Oberkontakten gemessen wird. Bei dieser Probe kamen aufgedampfte Ni/Au- und gesputterte Au-Kontakte als Ober- respektive Seitenkontakte zum Einsatz.

getroffen werden: Erstens variieren sowohl laterale Nanodraht-Dichte als auch durchschnittliche Nanodraht-Länge je nach den gewählten PLD-Züchtungsbedingungen über die Probe. Somit ist es nicht möglich, die Zahl der mit einem Oberkontakt genutzten ZnO-Nanodrähte zu bestimmen. Zweitens sind Verbiegungseffekte bei allen PS-stabilisierten Proben mit ZnO-Nanodraht-Durchmessern unter 200–250 nm zu beobachten. Diese sind weder so ausgeprägt wie in Abb. 6.4 und auch ,Kraterbildung' ist nicht zu beobachten. Nichtsdestotrotz bedeutet es, dass solche ZnO-Nanodrähte verspannt sind und ihre elektrischen Eigenschaften von jenen nicht stabilisierter ZnO-Nanodrähte abweichen, wie LIN ET AL.<sup>[81,257]</sup> und HE ET AL.<sup>[82]</sup> demonstriert haben, auch wenn nichtlineare I-U-Kennlinien wie bei letzteren hier nicht gemessen wurden.

#### 6.3 Rastersondenmikroskopie an PS-stabilisierten ZnO-Nanodraht-Ensembles

Der logische Schritt zur Überwindung der gerade beschriebenen Unzulänglichkeiten bei Messungen an PS-stabilisierten ZnO-Nanodraht-Ensembles liegt in der Verwendung der I-AFM-Methode (vgl. Abschnitt 4.2.2). Die dabei zum Einsatz kommenden Kontaktspitzen bieten mit Durchmessern von 50–100 nm die Möglichkeit, auch einzelne Nanodrähte innerhalb der Nanodraht-Ensembles zu lokalisieren und anzusteuern. Dies bestätigen SFM-Messungen wie in Abb. 6.11. Offensichtlich ist es nun möglich, auch mit hohen Kräften im Kontakt-Modus zu messen, ohne die Nanodrähte abzubrechen.

Die Daten der I-AFM-Messungen sind allerdings wenig aussagekräftig. Wenn Ströme gemessen werden konnten (meist I(U = 10 V) < 1 nA), so waren diese Werte oft nicht zwischen Hin- und Rück-Scan der SPM-Spitze vergleichbar, geschweige denn nach wenigen Stunden oder Tagen. Das Versagen dieser Messmethode wird vermutlich durch das Zusammenspiel folgender SPM-immanenter Faktoren verursacht:

• Das Problem der Spitzenabnutzung und -veränderung insbesondere während Kontakt-Modus-Messungen. Dadurch ändert sich ständig die Kontakt-Fläche und die auf die SPM-Cantilever aufgedampften und üblicherweise nur 20 nm



**Abbildung 6.11:** SFM-Topographie-Bild von Nanodraht-Spitzen innerhalb eines PSstabilisierten ZnO-Nanodraht-Ensembles. Die nicht annähernd hexagonale Form der ZnO-Nanodraht-Spitzen liegt in der während der Messung stattfindenden Faltung der Geometrien von sehr dünnen, hohen Nanodraht-Spitzen und sich von der Probe weg verbreiternder, pyramidaler SPM-Spitze begründet.

dünnen Metallschichten werden an den härteren ZnO-Nanodrähten abgerieben. Dieser Effekt erklärt auch Messungen, bei denen nach einiger Messzeit nur noch an den Rändern hoher, einzeln stehender Nanodrähte Stromsignale zu detektieren waren, da dort Strom über die noch nicht abgenutzte Metallschicht oberhalb der eigentlichen SPM-Spitze fließen konnte.

 Das Problem der Kontamination der SPM-Spitze bei Messungen auf Proben, die weicher als das Spitzenmaterial sind. Bei den hier genutzten Kräften könnte das elektrisch isolierende PS an den SPM-Spitzen sporadisch haften bleiben und an anderer Stelle wieder abgestreift werden. Das würde erklären, warum auch mit den komplett aus Wolfram bestehenden SPM-Spitzen keine reproduzierbaren Messungen durchführbar waren.

Unter Berücksichtigung folgender weiterer Gesichtspunkte:

- 1. Der Notwendigkeit, selbst im Fall einer erfolgreichen Anwendung von I-AFM die geometrische Charakterisierung der ZnO-Nanodrähte mit einer anderen Technik durchführen zu müssen,
- 2. der Beschränkung der Wahl möglicher Metalle für die Kontakte (siehe Abschnitt 4.2.2) und
- 3. den gleichen Einschränkungen bezüglich der Vergleichbarkeit elektrischer Messungen an frei stehenden und eingebetteten, leicht verspannten ZnO-Nanodrähten wie in Abschnitt 6.2 beschrieben;

wurde auf die Weiterverfolgung von SPM-Messungen an PS-stabilisierten ZnO-Nanodrähten schlussendlich verzichtet. Praktikablere Methoden werden in Kap. 8 behandelt. Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen

rzungen Literat

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

## Ensembles P-dotierter ZnO-Nanodrähte

Die elektrischen Eigenschaften PLD-gezüchteter P-dotierter ZnO-Nanodraht-Ensembles sind hier genauer beleuchtet. Sie wurden von B.Q. CAO ET AL. bereits strukturell und optisch charakterisiert<sup>[168]</sup> und zeigen dort Eigenschaften *p-leitender* Halbleiter: Während das bandkantennahe CL-Spektrum bei nominell undotierten ZnO-Nanodrähten vom  $I_6$ -Peak bei 3,360 eV (Exziton gebunden am neutralen Donator – D<sup>0</sup>,X) und seinen Phononen-Wiederholungen dominiert wird, zeigen jene von ZnO:P-Nanodrähten ein komplett anderes Bild. Hier sind Peaks bei 3,356 eV, 3,314 eV, 3,24 eV, 3,04 eV zu beobachten, die respektive einem Exziton gebunden an einen neutralen Akzeptor (A<sup>0</sup>,X), einem freies Elektron–Akzeptor-Übergang (e,A<sup>0</sup>) und zwei Donator–Akzeptor-Paaren (DAP) zugeordnet werden. Für beide DAP-Übergänge sind zudem Phononenwiederholungen zu erkennen. Mittels EDX wurde überdies bereits der Einbau von Phosphor in den Nanodrähten nachgewiesen.

Die Untersuchung der auf *n*-leitenden ZnO:Ga- und ZnO-PLD-Dünnschichten gewachsenen, P-dotierten ZnO-Nanodraht-Ensembles wurde mit der in Abschnitt 6.2 aufgezeigten Methode durchgeführt, um insbesondere den Übergang der potentiell *p*-leitenden ZnO-Nanodrähte und der *n*-leitenden ZnO:Ga-Dünnschicht elektrisch zu charakterisieren. Weiterhin war zu überprüfen, inwiefern Elektrolumineszenz bei diesen Strukturen beobachtet werden kann.

#### 7.1 Züchtungs- und Prozessierungsbedingungen von ZnO:P-Nanodraht-Ensembles

Die *n*-leitenden, circa 250 nm dicken ZnO- und ZnO:Ga-Grundschichten wurden auf  $10 \times 10 \times 0.5$  mm<sup>3</sup> *a*-orientierten Saphir-Substraten abgeschieden. Für die ZnO:Ga-Schichten kamen dabei ZnO-PLD-Targets mit 5 Gew. % Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Beimischung zum Einsatz. Die zugehörigen PLD-Parameter wurden auf Drücke von 0.01 - 0.02 mbar und auf Temperaturen von 620 - 730°C festgelegt. Als Seitenkontakte wurden 80 nm Gold vor der Züchtung der ZnO:P-Nanodrähte aufgesputtert. Das Wachstum der

#### 7 Ensembles P-dotierter ZnO-Nanodrähte



**Abbildung 7.1:** SEM-Bilder von ZnO:P-Nanodrähten auf ZnO:Ga-Basisschicht.(**a**) Probe nach dem PLD-Wachstum (Winkel: 45°) und (**b**) nach der Prozessierung (Winkel: 0°).



**Abbildung 7.2:** SEM-Bilder von PS-stabilisierten ZnO:P-Nanodrähten. (**a**) Ni/Au-Metallschicht auf den ZnO:P-Nanodrähten (Winkel: 0°) und (**b**) mit Leitsilber an Kontaktflächen befestigte Golddrähte (Winkel: 52°).

ZnO:P-Nanodrähte fand bei 100 mbar, ungefähr 840 °C und unter Nutzung von PLD-Targets mit 2 Gew. %  $P_2O_5$ -Anteil statt. Das Ergebnis all dieser von BINGQIANG CAO durchgeführten Schritte ist exemplarisch in Abb. 7.1a gezeigt.

Anschließend durchliefen sie weiter den in Abb. 5.2 summierten Präparationsprozess mit darauffolgendem Aufbau auf TO39-Sockel. Dabei wurde die PS-Schicht mit den in Abschnitt 6.1 angegebenen Bedingungen generiert. Abbildung 7.1b zeigt eine solche Probe nach der PS-Stabilisierung. Die aufgedampften Kontakte zu den ZnO:P-Nanodraht-Köpfen (Oberkontakte) bestehen aus zwei Metalllagen – 20 nm Ni, darauf 30 nm Au. Das Ergebnis der Bedampfung ist mitsamt den darauf aufgeklebten Golddrähten exemplarisch in Abb. 7.2 gezeigt.
7 Ensembles P-dotierter ZnO-Nanodrähte

# 7.2 Elektrische Eigenschaften von ZnO:P-Nanodraht-Ensembles auf ZnO(:Ga)-Dünnschichten

Für eine Vielzahl von Oberkontakten auf mehr als zwanzig verschiedenen Proben wurden I-U-Messungen durchgeführt. Für Proben aus verschiedenen Züchtungsläufen wurden reproduzierbar typische I-U-Kennlinien wie in Abb. 7.3 gemessen. Es spielte dabei qualitativ keine Rolle, ob die ZnO:P-Nanodrähte auf ZnO:Ga- oder nominell undotierten ZnO-Basisschichten gezüchtet wurden.

Offensichtlich zeigen die ZnO:P-Nanodrähte auf ZnO(:Ga)-Schichten gleichrichtende Eigenschaften, wie sie für einen p-n-Übergang typisch sind. Auch I-U-Messungen über zwei Oberkontakte bestätigen das, da die zugehörige Kennlinie der zweier in Sperrrichtung gegeneinander geschalteter Dioden entspricht (gepunktete Linien in Abb. 7.3a), das Verhalten unabhängig von der Richtung der angelegten Spannung also ausschließlich von den Leckströmen der beiden Einzelübergänge bestimmt wird. Daraus sowie aus der Tatsache, dass die Seitenkontakte ohmscher Natur sind, und aus den Ergebnissen von CAO ET AL.<sup>[168]</sup> ist zu schließen, dass der Einbau von Phosphor in den hier untersuchten ZnO:P-Nanodrähten tatsächlich für p-Leitung sorgt.

Aus der *I*–*U*-Charakteristik wurde über die Anpassung gemäß der Formel für reale p–n-Dioden unter Einbeziehung des Serienwiderstandes  $R_{S}^{[194]}$ ,

$$I = I_{\rm S} \left[ \exp\left(\frac{e(U - R_{\rm S}I)}{\eta k_{\rm B}T}\right) - 1 \right], \tag{7.1}$$

der Idealitätsfaktor  $\eta$  der p-n-Diode bestimmt (siehe Abb. 7.3b). Mit Werten über  $\eta = 7$  ist jedoch davon auszugehen, dass weder Diffusion ( $\eta \approx 1$ ), noch Rekombination



**Abbildung 7.3:** Typische *I*–*U*-Kennlinien von PS-stabilisierten ZnO:P-Nanodraht-Ensembles auf ZnO:Ga. (**a**) Mit *durchgezogener* und *gestrichelter Linie* sind Messungen über Oberkontakt (OK)–ZnO:P-Nanodraht–ZnO:Ga-Schicht–Seitenkontakt für zwei verschiedene Ensembles (OK1 & OK2) dargestellt. Die *gepunktete Linie* entspricht der Messung zwischen beiden OK, also entlang des Strompfades Oberkontakt–ZnO:P-Nanodraht–ZnO:Ga-Schicht– ZnO:P-Nanodraht–Oberkontakt. (**b**) Zeigt die Daten (*Dreiecke*) und den zugehörigen Fit (*rote Linie*), der zur Bestimmung des Idealitätsfaktors  $\eta$  vorgenommen wurde.

# 7 Ensembles P-dotierter ZnO-Nanodrähte

 $(\eta \approx 2)$ , noch eine Kombination aus beiden  $(1 < \eta < 2)$  den Ladungstransport ausreichend beschreiben. Da sicher ist, dass zumindest die ZnO:Ga-Grundschicht hoch (n-)dotiert ist und entsprechend die Raumladungszonendicke nur gering sein wird, spielt hier das Tunneln von Ladungsträgern durch die Raumladungszone vermutlich eine signifikante Rolle.

Das beschriebene Verhalten konnte für über 50 Kontakte auf mehr als der Hälfte der prozessierten Proben nachvollzogen werden, was erstmals starke Indizien für eine vollständig reproduzierbare *p*-Leitung in PLD-gewachsenen ZnO:P-Nanodrähten ergibt.<sup>[A4]</sup>

# 7.3 Elektrolumineszenz an *p*-ZnO:P-Nanodraht/*n*-ZnO(:Ga)-Film-Übergängen

Einer der Hauptgründe, p-n-Übergänge komplett in ZnO realisieren zu wollen, ist natürlich der Wunsch, so UV-Photonen durch direkte Elektron–Loch-Rekombination erzeugen zu können. Entsprechend wurde untersucht, ob Lumineszenz beim Anlegen von Spannungen zu beobachten ist (EL). Dazu wurden die Übergänge bei 1 kHz mit maximal 22,5 V angeregt. Emission im UV-Bereich konnte nicht festgestellt werden. Im sichtbaren Spektralbereich wurde eine sehr schwache Emission diffus blau-grünen Lichtes festgestellt (siehe Abb. 7.4), die mit dunkel-adaptiertem Auge wahrgenommen werden konnte. Wegen ihrer geringen Intensität sind aus dem zugehörigen Spektrum in Abb. 7.5 jedoch keine weiteren Informationen zur energetischen Lage der beteiligten Prozesse zu entnehmen.

Da im gleichen Zug auch Testproben wie in Abb. 6.9 vermessen wurden, bei denen bis  $\pm 20$  V weder EL im sichtbaren oder UV-Bereich noch Erwärmungseffekte detektiert wurden, ist sicher, dass die generierten Photonen aus den ZnO-Strukturen stammen. Vermutlich werden sie jedoch in Vorgängen an Störstellen mit Energieni-



**Abbildung 7.4:** Photos eines PS-stabilisierten ZnO:P-Nanodraht-Ensembles (**a**) und seiner Elektrolumineszenz bei einer Anregungsspannung von 22,5 V (**b**).







veaus tief innerhalb der Bandlücke oder durch Rekombination von Oberflächenexzitonen<sup>[111]</sup> und nicht – wie angestrebt – in direkten Band–Band-Übergängen erzeugt.

Die EL-Messungen wurden von Christian Czekalla, Heiko Frenzel (ZnO:P) und Andreas Kraus (Testproben) realisiert.

# 7.4 Langzeitstabilität PS-stabilisierter ZnO:P-Nanodraht-Ensembles

Zur Langzeitstabilität der Diodeneigenschaften von ZnO:P-Nanodrähten auf ZnO:Ga und reinen ZnO-Basisschichten lassen sich folgende Aussagen treffen. Die entsprechenden p-n-Übergänge zeigen unabhängig von der Basisschicht für ungefähr 9 Monate das in Abb. 7.3 demonstrierte Verhalten.

Nachgelagerte Wiederholungsmessungen zeigen jedoch Degradationseffekte an den Proben. Bei einem Teil ist zu beobachten, dass das gleichrichtendende Verhalten qualitativ erhalten bleibt, die gemessenen Ströme *I* bei gleichen Spannungen *U* aber gesunken sind (siehe Abb. 7.6a). Gleichzeitig verbessert sich aber bei diesem Typ die *I*–*U*-Kennlinie in Rückwärtsrichtung, dass heißt, die Leckströme steigen mit zunehmend negativer Spannung weniger stark an. Der andere Teil der Proben zeigt statt diodenartigen Verhaltens nun ohmsche *I*–*U*-Kennlinien (siehe Abb. 7.6b). Da die beiden gezeigten Proben simultan prozessiert wurden, kann ausgeschlossen werden, dass es sich hier um einen präparationsbedingten Effekt handelt. Bei einer weiteren Probe wurden beide Degradationsarten zur gleichen Zeit an benachbarten Kontakten beobachtet, wodurch auch züchtungsbedingte Effekte ausgeschlossen werden können, etwa Unterschiede zwischen Proben mit den beiden verschiedenen ZnO-Grundschichten. Zusätzlich wird dadurch Eindiffusion von Gallium oder Aluminium<sup>2</sup> aus den ZnO-Grundschichten in die ZnO:P-Nanodrähte als Grund für die Degradation unwahrscheinlich. Weder ist anzunehmen, dass eine solche Diffusion gegenüber

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Aluminium ist ohne den Einsatz spezieller Diffusionsbarrieren bei PLD-Prozessen auf Saphir-Substraten immer zumindest in geringen Mengen zu finden<sup>[22,258]</sup>, da es bei den hier angewendeten Züchtungstemperaturen aus den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substraten in die darauf gezüchteten ZnO-Schichten eindiffundieren kann.

# 7 Ensembles P-dotierter ZnO-Nanodrähte



**Abbildung 7.6:** Langzeitverhalten typischer *I*–*U*-Kennlinien von PS-stabilisierten ZnO:P-Nanodraht-Ensembles auf ZnO(:Ga)-Dünnfilmen. Die *durchgezogenen* respektive *gestrichelten Linien* entsprechen *I*-*U*-Messungen direkt nach der Prozessierung und 469 Tage später. Ein Teil der kontaktierten Ensembles (**a**) zeigt eine typische nur quantitativ leicht unterschiedliche Kennlinie während (**b**) den Wechsel zu ohmschem Verhalten im anderen Teil der Proben verdeutlicht. Die absoluten Messwerte sind ob der unterschiedlich großen Oberkontakte nicht zwischen (**a**) und (**b**) vergleichbar.

den während der hohen Temperaturen der PLD stattfindenden Diffusionsprozesse nicht zu vernachlässigen wäre, noch gibt es a priori Anlass zu der Annahme, dass diese Diffusion über eine Probe hinweg nicht annähernd homogen auftritt.

Da dieser Argumentation nach aber kaum Erklärungansätze für das beobachtete Degradationsverhalten übrig bleiben, sollte die Tatsache im Auge behalten werden, dass die Nanodrähte über die Probenoberfläche verteilt durchaus Längenunterschiede von einigen µm aufweisen können. Wegen der im Vergleich zur Züchtung niedrigen Temperaturen bleibt Eindiffusion von Aluminium oder Gallium und damit einhergehende Verschiebung des p-n-Überganges hin zur Spitze der ZnO:P-Nanodrähte weiter nahezu ausgeschlossen. Es ergeben sich aber noch zwei weitere Möglichkeiten.

Einerseits könnte Wasserstoff von oben durch den Polymer diffundieren. Eine genügend große Konzentration des Wasserstoffes an den unpolaren ZnO-Nanodraht-Seitenflächen könnte zur Ausbildung einer metallisch leitenden Schicht<sup>[259]</sup> und damit dem beobachteten ohmschen Verhalten führen. Bei der Probe mit beiden Degradationstypen wäre dann davon auszugehen, dass die H-Diffusion noch nicht bis zum Fuß der längeren Nanodrähte vorgedrungen ist. Veränderungen im verwendeten Polymer PS, die zur direkten Freisetzung von Wasserstoff führen würden, können nach diesem Ansatz kaum Ursache für einen metallischen Oberflächenleitungskanal an den ZnO:P-Nanodrähten sein, da dann wieder alle Ensembles das gleiche Verhalten zeigen müssten, weil die Einbettung aller Nanodrähte in das PS gleich ist.

Andererseits könnte sich auch die Zahl der Akzeptoren verringern. Dies wird plausibel, wenn man den vermutlich hinter der *p*-Leitung stehenden Mechanismus in P-dotiertem ZnO betrachtet. ALLENIC ET AL.<sup>[260]</sup> haben in detaillierten Untersuchungen gezeigt, dass Phosphor nicht auf O-Gitterplatz sitzt ( $P_O$ ) und so als Akzeptor auftritt, sondern dass sich ein Komplex aus Phosphor auf Zink-Gitterplatz ( $P_{Zn}$ ) und zwei Zink-Vakanzen ( $V_{Zn}$ ) in seiner unmittelbaren Nähe bildet. Dieser sorgt sowohl für die *p*-Leitung als auch für Störungen im Kristallgitter, die sich in der Verbreite-

#### 7 Ensembles P-dotierter ZnO-Nanodrähte

rung der XRD-Halbwertsbreiten der dort untersuchten ZnO:P-Dünnschichten im Vergleich zu undotierten ZnO-Dünnschicht-Kontrollproben niederschlagen. Dieser Effekt ist ebenfalls bei den hier untersuchten ZnO:P-Nanodraht-Proben im Vergleich zu nominell undotierten ZnO-Nanodrähten auszumachen.<sup>3</sup> Die Verringerung der Akzeptorenzahl und damit obige Degradationseffekte könnten also auf den Zerfall eines hinreichend großen Teiles der  $P_{Zn}$ -2 $V_{Zn}$ -Komplexe zurückgehen. Die damit einhergehende Verringerung der Gitterdefekt-Dichte würde zudem erklären, warum durch die degradierten Nanodraht-Ensembles absolut größere Ströme als vor der Degradation fließen (siehe Abb. 7.6b).

Diese Spekulationen sind nur durch weitere Wiederholungsmessungen und eventuell TEM-Messungen an eingebetteten ZnO:P-Nanodrähten zu überprüfen, die im Zuge der vorliegenden Arbeit aber nicht mehr geleistet werden konnten.

# 7.5 Fazit

Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen erstmals starke Indizien für reproduzierbar P-dotierte ZnO-Nanodrähte, deren *p*-Leitung über längere Zeiträume erhalten bleibt.<sup>[A4,A5,A6]</sup> Sie unterscheiden sich damit stark von homoepitaktisch PLDgewachsenen ZnO:P-Dünnfilmen, welche sich strukturell kaum von homoepitaktisch gewachsenen ZnO-Dünnfilmen unterscheiden und bei denen keine *p*-Leitung beobachtet werden konnte.<sup>[23]</sup>

Das Fehlen von Elektrolumineszenz im UV-Bereich und die marginale Ausbeute im sichtbaren Spektralbereich deuten darauf hin, dass wie bei *p*-leitenden ZnO:P-Dünnschichten anderer Gruppen<sup>[260]</sup> die Rekombination von Elektronen und Löchern fast ausschließlich nichtstrahlend verläuft – vermutlich über Prozesse an der die *p*-Leitung erst ermöglichenden Vielzahl von Gitterdefekten. Für optoelektronische Anwendungen scheinen die in dieser Arbeit charakterisierten PLD-gewachsenen ZnO:P-Nanodrähte damit nicht geeignet.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Wie später genauer ausgeführt (Abschnitt 9.1), eignet sich XRD bei den ZnO-Nanodrähten nicht, um zu verlässlichen Aussagen zur Kristallstruktur zu gelangen. Die Aussage zur strukturellen Qualität der Nanodrähte wird hier aus SEM-Bildern abgeleitet.<sup>[168]</sup>

Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen

rzungen Literat

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

# Einzelne ZnO-Nanodrähte

Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen

rzungen Literat

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

# 8

# Nominell undotierte ZnO-Nanodrähte

Methoden zur Präparation und elektrischen Charakterisierung einzelner Nanodrähte werden im aktuellen Kapitel beschrieben. Optische Verfahren zur geometrischen und manuelle Verfahren zur elektrischen Charakterisierung sind hier wie in Kap. 6 von vornherein ausgeschlossen. In der engeren Wahl befanden sich strahlinduzierte Deposition und Elektronenstrahllithographie jeweils gefolgt von makroskopischen elektrischen Messungen (vgl. Abschnitte 5.2.2, 5.2.3 respektive 4.2.1) sowie Rastersondenmethoden (siehe Abschnitt 4.2.2).

Der ebenfalls kurzzeitig erwogene Einsatz von Nanomanipulatoren mit gleichzeitigem Monitoring über Elektronenstrahl-Techniken – etwa SEM<sup>[81,257]</sup> oder Low-Energy-Electron-Point-Source-Mikroskopie (LEEPS)<sup>[90,261]</sup> – hätte einen im Vergleich zu vorgenannten Methoden verringerten Präparationsaufwand mit sich gebracht. Wegen der hierbei zur elektrischen Kontaktierung verwendeten Nanomanipulatoren ist jedoch mit Verbiegungen und damit Verspannungseffekten innerhalb der Nanodrähte zu rechnen, was wiederum zu veränderten elektrischen Eigenschaften führen kann, wie FAN & Lu mit SPM-Methoden demonstriert haben.<sup>[61]</sup> Zudem ist zumindest unter der intensiven Elektronenstrahlung im SEM nach kürzester Zeit mit Kohlenstoffablagerungen an den Nanodrähten und damit zusätzlichen Leitungspfaden zu rechnen, wie CHEN ET AL. und BUSSOLOTTI ET AL. eindrucksvoll für Kohlenstoff-Nanoröhren gezeigt haben.<sup>[262,263]</sup>

Nachdem I-AFM schon in Abschnitt 6.3 wegen nur unter großen Anstrengungen zu sichernder Reproduzierbarkeit<sup>[89]</sup> und hohem zeitlichen Aufwand für häufige Messungen an ZnO-Nanodraht-Ensembles disqualifiziert wurde, kam es auch für die Charakterisierung einzelner ZnO-Nanodrähte nicht mehr in Betracht. Der Grund hierfür ist das auch hier zu erwartende Problem der Spitzenveränderung und -abnutzung, während sich das Problem der sich unter dem Druck der SPM-Spitzen biegenden Nanodrähte durch deren Transfer auf ein neues Substrat und I-AFM an den dann liegenden ZnO-Nanodrähten umgehen ließe.

Beide der verbliebenen Varianten setzen ebenfalls einen Vereinzelungsschritt voraus, sodass als erstes die Eignung der beiden in Abschnitt 5.2.1 dafür beschriebenen Verfahren für PLD-gewachsene ZnO-Nanodrähte untersucht wird.

Grundsätzlich zeigt sich, dass nach Anwendung beider Verfahren einzelne, lateral getrennt liegende ZnO-Nanodrähte auf den Zielsubstraten zu finden sind. Bei genauerer Betrachtung – mit einem SPM – stellt man jedoch bei den im Ultraschallbad vereinzelten Nanodrähten fest, dass sie nicht frei auf der Substrat-Oberfläche liegen sondern partiell in eine Schicht eingebettet sind (siehe Abb. 8.1). Letztere besteht vermutlich aus sehr kleinen, ebenfalls von den entsprechenden Proben gelösten ZnO-Partikeln und/oder aus Verunreinigungen und Resten des verwendeten Lösungsmittels und würden möglicherweise alternative Leitungspfade während der elektrischen Charakterisierung darstellen.

Weiterhin erlaubt nur die Vereinzelung mit Reinraumpapier, gezielt Nanodrähte aus bestimmten Regionen der PLD-gewachsenen Proben zu selektieren, die wiederum zuvor identifiziert wurden – beispielsweise bei der morphologischen Bewertung der Wachstumsergebnisse mittels SEM. Dabei kann je nach feinmotorischem Geschick des Experimentators das beeinflusste Gebiet auf weniger als 0,25 mm<sup>2</sup> beschränkt werden, ein Vorteil insbesondere bei lateral inhomogenen Proben (siehe Abb. 8.2). Gleichzeitig werden große Teile der Proben für andere Experimente im Ausgangszustand erhalten. Bei Ultraschall-Vereinzelung wäre eine solche Selektion nur durch vorheriges Teilen der PLD-gewachsenen Probe überhaupt denkbar. Durch die fehlende Spaltbarkeit und den muschelig, splittrig, spröden Bruch der *a*-orientierten Saphir-Substrate mittels Skalpell ist der exakte Verlauf der Bruchkanten jedoch kaum zu kontrollieren. Durch



Abbildu me eines tels Ultra Abbildu gewachse ZnO-Na sind drei Nanodra

**Abbildung 8.1:** SPM-Topographie-Aufnahme eines Substrates nach dem Auftropfen mittels Ultraschall vereinzelter ZnO-Nanodrähte.

**Abbildung 8.2:** SEM-Aufnahme einer PLDgewachsenen Probe nach der "Ernte" von ZnO-Nanodrähten (Winkel: 45°). Deutlich sind drei Bereiche unterschiedlicher lateraler Nanodraht-Dichte auszumachen, die durch spezielle Präparation der verwendeten ZnO-Grundschicht erzeugt wurden. Auch die lokale Beschränkung der "Ernte" auf den Bereich mittlerer Nanodraht-Dichte ist zu erkennen. Bild aufgenommen von MARTIN LANGE.

Sägen würde man sich Verunreinigungen auf den nicht für die Vereinzelung genutzten Probenteilen einhandeln.

Aufgrund dieser Vorteile wurde nach anfänglichen Tests nur noch die Methode der Vereinzelung mit Reinraumpapier genutzt. Alle im Folgenden dargestellten Ergebnisse basieren auf derart vereinzelten ZnO-Nanodrähten.

# 8.1 Strahlinduzierte Deposition zur Kontaktierung von ZnO-Nanodrähten

Abgesehen von der Nanodraht-Vereinzelung verspricht der Einsatz strahlinduzierter Depositionsverfahren eine zur Elektronenstrahllithographie vergleichbare Ortsauflösung unter Wegfall jeglicher lithographietypischer Prozessierungsschritte. Ionenstrahlinduzierte und elektronstrahlinduzierte Deposition (IBID respektive EBID) liefern dabei, von einem am Ende dieses Abschnittes beschriebenen Punkt abgesehen, vergleichbare Ergebnisse.

Abbildung 8.3 zeigt typische W-Kontakte zu einem ZnO-Nanodraht, die mit EBID generiert wurden. Gut ist zu erkennen, dass die Kontakte zielgenau an den Enden der beiden Nanodrähte platziert werden können. Bei genauerer Betrachtung werden zwei Besonderheiten der strahlgestützten Depositionsmethoden erkennbar:

 Um die eigentlichen Kontakte ist die Ausbildung eines Saumes festzustellen, der in Abb. 8.4a sehr klar zu erkennen ist. Wie in Abschnitt 5.2.2 dargelegt, werden die bei den strahlinduzierten Depositionsverfahren genutzten metallorganischen Verbindungen primär durch Sekundärelektronen aufgespaltet und so die Ablagerung der Metallpartikel hervorgerufen. Durch schrägen Austritt von Sekundärelektronen aus dem Probenvolumen unter dem Fokus der verwendeten Partikelstrahlen kommt es auch direkt neben dem gewünschten Depositionsgebiet zu einer geringen Ablagerung von Kontaktmaterial. Dieser Effekt lässt sich verringern – aber nicht ganz vermeiden – indem mit kleineren Beschleunigungsspannungen gearbeitet wird.

Zudem berichten GOPAL ET AL.<sup>[264]</sup> TOF-SIMS-Messungen, die zeigen, dass die deponierte Metallspezies sogar noch weit außerhalb des Saumes zu fin-



**Abbildung 8.3:** SEM-Bild eines ZnO-Nanodrahtes mit typischen, mittels EBID generierten, mikroskopischen W-Kontaktbrücken zu vordefinierten, makroskopischen Kontakten außerhalb des Bildes (Winkel: 0°).



**Abbildung 8.4:** Typische SEM-Bilder der Auswirkungen methodenspezifischer Besonderheiten bei strahlgestützter Deposition (Winkel: 52°). In (**a**) ist die Ausbildung eines Saumes um die eigentlichen Depositionsgebiete der geraden W-Kontaktbahnen und eines rechteckigen Zusatzkontaktfeldes zu erkennen. (**b**) zeigt die Überreste eines zerstörten kontaktierten ZnO-Nanodrahtes (*grüne Pfeile*) verursacht durch Entladung aus dem zur Nutzung als Gate präparierten zweiten ZnO-Nanodraht (*roter Pfeil*).

den ist und erklären dies mit zusätzlicher thermischer Diffusion, die durch die Erwärmungseffekte im Fokusbereich des Partikelstrahles auftreten. Als Konsequenz ergibt sich, dass ein parallel zum untersuchten ZnO-Nanodraht laufender Leitungspfad zur Verfügung stehen kann, der bei Kontaktabständen unter 10 µm einen Widerstand kleiner 10 M $\Omega$  und unter 5 µm kleiner als 1 M $\Omega$  hat. In der Auswertung der *I*–*U*-Messdaten zur Extraktion der elektrischen Nanodraht-Eigenschaften ist das zu berücksichtigen.

2. Da auf einer isolierenden SiO<sub>x</sub>-Schicht abgeschieden wird, sammeln sich Sekundärelektronen in den deponierten Kontakten, sofern diese nicht bereits in Verbindung zu ableitenden Makrokontakten stehen. Allgemein bedeutet das, dass die Kontaktbrücken immer vom Makrokontakt zum Nanodraht geführt werden sollten, um diese Aufladungseffekte zu vermeiden. Für den speziellen Fall, dass zusätzliche, makroskopisch kontaktierbare Flächen geschaffen werden sollen (Zusatzkontakte) stellen diese Ladungsansammlungen allerdings ein Problem dar. Hierbei kann es zu elektrostatischen Entladungen über die Spitzen der kontaktierten ZnO-Nanodrähte kommen. Abbildung 8.4b zeigt einen durch statische Entladung zerstörten ZnO-Nanodraht, für den der Nanodraht mit Zusatzkontakt als lokales Gate dienen sollte.

Eine typische *I*–*U*-Kennlinie EBID-/IBID-kontaktierter ZnO-Nanodrähte ist in Abb. 8.5 dargestellt. Bis auf ganz wenige, zufällig verteilte Ausnahmen war es nicht möglich, ohmsche Kennlinien aufzunehmen. Zur Aufklärung dieses Sachverhaltes wurden makroskopische Kontakte direkt durch Testkontakte verbunden und diese Strukturen elektrisch charakterisiert. Abbildung 8.6 zeigt *I*–*U*-Kennlinien derart präparierter Testkontakte für alle Strahltyp/Metall-Kombinationen. Deutlich ist zu erkennen, dass mit EBID keine und mit IBID nur Platin- und Wolfram-Testkontakte an-



**Abbildung 8.6:** Typische *I*–*U*-Kennlinien strahlinduziert deponierter Kontaktbahnen. Die obere Reihe zeigt EBID-Kontakte aus Palladium (**a**), Platin (**b**) und Wolfram (**c**). Die *untere Reihe* zeigt die entsprechenden IBID-Kontakte (**d**)-(**f**). Die Testkontakte waren 10 µm lang, 1-2 µm breit und 150-850 nm dick.

nähernd ohmsches Verhalten zeigen. Außerdem liegen die Werte der spezifischen elektrischen Widerstände für die strahlinduziert abgeschiedenen Testkontakte  $\rho_{xBID}$  Größenordnungen von den für die entsprechenden Metalle tabellierten Volumenmaterial-Werten  $\rho_{VM}$  entfernt (siehe Tab. 8.1). Nur IBID-deponierte Pt-Kontakte bilden hier eine Ausnahme. Entsprechend gering sind auch die zugehörigen erzielten Stromdichten  $j_{xBID}$  in den Testkontakten. Da alle EBID- sowie Pd-IBID-Kontakte absolute Widerstände in den erwarteten Regionen der ZnO-Nanodrähte aufweisen, sind

**Tabelle 8.1:** Vergleich der spezifischen elektrischen Widerstände strahlinduziert deponierter Metallkontakte  $\rho_{xBID}$  mit tabellierten Werten entsprechenden Volumenmaterials  $\rho_{VM}$ . Die angegebenen Stromdichten  $j_{xBID}$ wurden bei U = 2 V erreicht.

Metall	Deposi-	$ ho_{x{ m BID}}$	$ ho_{ m VM}$	$j_{x \text{BID}}$
	tionstyp	$[\Omega cm]$	$[\Omega cm]$	$[A/cm^2]$
Pd	EBID	$1,1  imes 10^{-0}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{+1}$
	IBID	$1,5 \times 10^{+2}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-1}$
Pt	EBID	$5,6 \times 10^{-0}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{0}$
	IBID	$1,6 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{+4}$
W	EBID	$3,2 \times 10^{-3}$	$5,6 \times 10^{-6}$	$6,2 \times 10^{+3}$
	IBID	$3,5 \times 10^{-1}$	$5,6 \times 10^{-6}$	$5,6 \times 10^{+1}$

sie als Kontaktierungsmaterial zur elektrischen Charakterisierung der Nanodrähte nicht geeignet.

Die Ursache der großen spezifischen elektrischen Widerstände  $\rho_{xBID}$  wurde ermittelt, indem die chemische Komposition der Leiterbahnen mittels EDX analysiert wurde. Abbildung 8.7 zeigt Realstruktur und Elementverteilung in und um einen IBID-Kontakt aus Platin. Deutlich erkennbar sind Silicium und Sauerstoff des Si-Substrats beziehungsweise der daraufliegenden SiO<sub>x</sub>-Schicht. Neben dem erwünschten Platin finden sich in den Kontaktbahnen aber auch große Mengen Kohlenstoff sowie Gallium. Auch für alle anderen Strahl/Metall-Kombinationen wurden ähnliche Verhältnisse gefunden (siehe Tab. 8.2). Abgesehen von IBID-abgeschiedenen W-Kontakten ist also besser von metallhaltigen Kohlenstoff-Verbindungen und nicht von Metall-Kontakten zu sprechen.

Weiterhin ist festzustellen, dass Ga in den IBID-Kontakten vorhanden ist, es also während des Depositionsvorganges im Fokusbereich des Ga<sup>+</sup>-Strahles implantiert wurde. Da derartige Implantation auch in den schlussendlich zu kontaktierenden Nanodrähten zu erwarten ist und Ga in ZnO als Donator auftritt<sup>[22,155]</sup>, scheiden solche Kontakte bei potentiell *p*-leitenden ZnO-Nanodrähten aus. Es könnten keine sicheren Aussagen mehr dazu getroffen werden, ob gleichrichtende *I–U*-Kennlinien das Resultat einer Schottky-Diode am Kontakt–Nanodraht-Übergang oder eines durch Ga-Implantation hervorgerufenen *p–n*-Überganges innerhalb des ZnO-Nanodrahtes ist. Experimentell ist anzumerken, dass die Prozessierungsdauer bei IBID verglichen mit EBID wesentlich länger ist, da geringere Strahlströme genutzt werden müssen, um nicht in den Bereich des FIB-Ätzens zu kommen.



Abbildung 8.7: EDX-Aufnahmen zweier IBID-Pt-Kontaktbahnen (*waagerechte Balken*):
(a) zeigt die SEM-Aufnahme der Realstruktur. Die Elementverteilung ist für Silicium (b), Sauerstoff (c), Platin (d), Kohlenstoff (e) und Gallium (f) gezeigt. Mittels FIB-Ätzens wurde der *untere* Testkontakt aufgeschnitten, um den Querschnitt genau bestimmen zu können. Dabei wurde bis auf das darunterliegende Si-Substrat geätzt, weshalb dort keine anderen Elemente auszumachen sind.

**Tabelle 8.2:** Chemische Komposition strahlinduziert deponierter Kontaktbahnen bestimmt durch EDX. Gemessen wurde direkt auf den Kontakten, die Messwerte für Silicium und Sauerstoff ergeben sich durch das Eindringen des genutzten  $e^-$ -Strahles bis hinunter in SiO<sub>x</sub>-Schicht und Si-Substrat. Fluor ist Bestandteil des bei Pd-Deposition genutzten Precursors (siehe Tab. 5.1). Beim EBID-W-Kontakt ist davon auszugehen, dass Fluor noch im DBM als Verunreinigung vorhanden war. Bei den IBID-Kontakten ist unter Metall\*/C-Verhältnis jenes unter Einbeziehung des Gallium angegeben.

Metall	Deposi- Bestandteile [at.%]					Metall/C-	Metall*/C-		
	tionstyp	Metall	С	F	Ο	Si	Ga	Verhältnis	Verhältnis
Pd	EBID	9,3	68,7	1,1	9,3	11,6		0,14	0,14
	IBID	2,6	36,3	0,6	17,1	42,8	0,3	0,07	0,08
Pt	EBID	21,0	54,5		19,2	5,3		0,39	0,39
	IBID	24,1	51,6		7,2	6,7	10, 4	0,47	0,67
W	EBID	15,5	27,8	2,0	24,4	30,4		0,56	0,56
	IBID	35,5	20,6		17,0	17,0	9,9	1,72	2,20

Zuletzt wurde im Experiment festgestellt, dass das Metall/C-Verhältnis in den Kontaktstrukturen auch mit der Alterung der Quellen der metallorganischen Precursoren zu sinken scheint und dass bei den EBID-Kontakten bereits bei Spannungen unter U = 20 V Zerstörungseffekte zu beobachten sind (siehe Abb. 8.8).

Aufgrund all der beschriebenen Faktoren konnten weder EBID noch IBID als hinreichend zuverlässig und reproduzierbar angesehen werde, um mit ihnen die elektrische Kontaktierung vereinzelter (ZnO-)Nanodrähte durchzuführen. Zwar ist Verbesserungspotential zu erkennen, etwa zur Anhebung des Metall/C-Verhältnisses durch Verwendung anderer Precursoren oder durch die Deposition bei hohen Temperaturen, allerdings ist unklar, ob dabei die Leitfähigkeitsunterschiede zum Volumenmaterial von teilweise fast sieben Größenordnungen ausgeglichen werden können.

Das IBID-immanente Problem der Ga-Implantation disqualifiziert die Methode bei der Kontaktierung potentiell *p*-leitender ZnO-Nanodrähte. Sie sollte aber im Auge behalten werden, wenn es um nanoskalige lokale Implantation geht – etwas um sicher *p*-leitende ZnO-Nanodrähte durch diese Implantation<sup>[266]</sup> partiell *n*-leitend zu machen und so gezielt p-n-Übergänge in ZnO-Nanodrähten zu generieren.



**Abbildung 8.8:** Typisches SEM-Bild der Zerstörungseffekte an EBID-Kontakten bei hohen Spannungen (Winkel:  $52^{\circ}$ ). Im vorliegenden Fall wurden U = 20 V an einen EBID-Pd-Kontakt angelegt. Der Bruch hat seinen Ausgangspunkt an der Kante des makroskopischen Kontaktes, also dort, wo aus elektrostatischen Überlegungen die größten Felder zu erwarten sind. <sup>[265]</sup> Der FIB-geätzte Bereich rechts in der Kontaktbahn diente wieder zur Querschnittsbestimmung der Kontaktstruktur im Nachhinein.

# 8.2 Elektronenstrahllithographie zur Kontaktierung von ZnO-Nanodrähten

Die Elektronenstrahllithographie wurde unter Einsatz speziell auf die verwendeten Substrate abgestimmter Skript-Programme<sup>[267]</sup> auf den in Abschnitt 5.2.3 beschriebenen Geräten und mit den dort angegebenen Materialien durchgeführt. Abbildung 8.9 zeigt eine Probe mit vereinzelten Nanodrähten während der Elektronenstrahllithographie und nach der Metallisierung. An der zweiten Kontaktbahn von rechts wird dabei deutlich, dass nach der Prozessierung der Probe das Ergebnis geprüft werden sollte. Dabei ist optische Mikroskopie für derartige Fehlstellen vollkommen hinreichend. Die genaue Kontrolle und geometrische Vermessung der kontaktierten Nanodraht-Abschnitte im SEM sollte erst nach erfolgter elektrischer Charakterisierung durchgeführt werden, um die elektrischen Messdaten frei von Effekten elektronenstrahlinduzierter Veränderungen<sup>[262,263]</sup> zu halten.

Zur reproduzierbaren Anfertigung von ohmschen Kontakten an nominell undotierten ZnO-Nanodrähten wurden die beiden Metallisierungsverfahren aus Abschnitt 5.3 getestet. Dabei war festzustellen, dass sich das vorhandene Sputter-Verfahren nicht eignet, da es zur Blasenbildung an der PMMA-Oberfläche kommt und somit keine gleichmäßige Metallschicht abzuscheiden ist. Aufgrund der guten Erfahrungen mit DC-gesputterten, ohmschen Au-Kontakten auf ZnO-Dünnschichten wurde auch versucht, nur eine wenige 10 nm dicke Grundschicht aufzutragen, und die restliche benötigte Kontakthöhe (vgl. Gl. (5.1)) danach mit Bedampfung zu generieren. Experimentell scheitert das aber an der schlechten Haftung zwischen gesputtertem und darauf gedampftem Gold. Letzteres wird im Lift-Off-Prozess meist vollständig mit abgelöst.



**Abbildung 8.9:** SEM-Bilder eines ZnO-Nanodrahtes während und nach der Elektronenstrahllithographie (Winkel:  $0^{\circ}$ ). (**a**) zeigt die Probe unter PMMA mit der Maske (*gelb*) der mittels Elektronenstrahl zu belichtenden Gebiete. In (**b**) ist die fertige Kontaktstruktur nach der Metallisierung abgebildet.

Im thermischen Bedampfungsverfahren konnten die gewünschten Metallkontakte problemlos deponiert werden. Hier wurden Ti/Au-Kontakte gewählt, wie sie sich auf ZnO-Dünnfilmen bereits seit längerem bewährt haben.<sup>[268–270]</sup> Es zeigte sich aber, dass diese nicht ohmsch waren. Durch einen 60-s ex-situ RF-Plasma-Ätzschritt zwischen Entwicklung und Metallisierung konnten ohmsche Kontakte realisiert werden.

Parallel zu den Kontakten der vereinzelten ZnO-Nanodrähte wurden immer Kontrollleiterbahnen generiert, um Abweichungen und Fehler in der Prozessierungskette aufzudecken. Bei allen später in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Ergebnissen wurden in den gleichzeitig elektrisch untersuchten Kontrollkontakten I-U-Kennlinien wie in Abb. 8.10 gemessen. Die Widerstände dieser Kontaktbahnen mitsamt allen Kabeln von und zum Messgerät betrug  $30-40 \Omega$ . Mit effektiven spezifischen elektrischen Widerständen von  $\rho_{\text{KB}} \sim 3.3 \times 10^{-5} \Omega$ cm respektive effektiven Leitfähigkeiten von  $\sigma_{\text{KB}} \sim 3.0 \times 10^6 \text{ S/m}$  ordnen sie sich zwischen reinen Titan-( $\sigma_{\text{Ti}} = 2.56 \times 10^6 \text{ S/m}$ ) und reinen Gold-Kontakten ( $\sigma_{\text{Au}} = 44 \times 10^6 \text{ S/m}$ ) ein, verhalten sich also wie Volumenmaterial. Weiterhin zeigen die Kontrollkontaktbahnen bis zum maximal vom Messgerät zugelassenen Strom von 100 mA keine Ausfallerscheinungen.

Die Definition der Kontakte mit Elektronenstrahllithographie zusammen mit dem Aufdampfen der Metalle erlaubt es also, PLD-gewachsene ZnO-Nanodrähte reproduzierbar elektrisch zu kontaktieren. Entsprechend basieren alle in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse elektrischer Charakterisierungen vereinzelter Nanodrähte auf derart präparierten Proben. Nicht unerwähnt bleiben sollen hier noch zwei experimentelle Details, die Beachtung verdienen:

 Es ist zu beobachten, dass trotz sorgfältiger Durchführung der Präparationsschritte auch Proben entstehen, bei denen die *I-U*-Kennlinien eher diodenartiges Verhalten zeigen. Auch in solchen Fällen gleichen sich die elektrischen Messungen an allen Nanodrähten auf einem Substrat qualitativ. Da aber zu einem anderen Zeitpunkt präparierte Proben mit ZnO-Nanodrähten aus dem selben PLD-Prozess ohmsches Verhalten zeigen, ist davon auszugehen, dass hier nicht kontrollierbare Umwelteinflüsse – wie z.B. die Luftfeuchtigkeit beim Transport zwischen den Laboren – ihre Wirkung auf die exponierten Nanodraht-Oberflächen zeigen. Umgehen ließe sich dieses Problem wohl nur bei durchgängiger Probenpräparation unter konstanten äußeren Bedingungen, beispielsweise im Reinraum. Thermische Nachbehandlung dieser Proben (siehe Abschnitt 5.5) brachte keine hinreichende Verbesserung wie Abb. 8.11 verdeutlicht.



**Abbildung 8.10:** *I*–*U*-Kennlinie einer mittels EBL und Bedampfung generierten Kontrollkontaktbahn.



**Abbildung 8.11:** *I*–*U*-Kennlinien von EBL-kontaktierten ZnO-Nanodrähten vor (*gestrichelte Linien*) und nach (*durchgezogene Linien*) thermischer Nachbehandlung. (**a**) Zeigt einen der im Text beschriebenen diodenartigen Fälle nach 4 min bei 700 K. Trotz einer quantitativen Veränderung um vier Größenordnungen ist die Messkurve weiterhin asymmetrisch. (**b**) Zeigt die Auswirkung einer thermischen Nachbehandlung auf einen ohmschen Kontakt bei gleichen Bedingungen. Hier ist eine qualitative Verschlechterung weg vom angestrebten ohmschen Verhalten zu beobachten.



**Abbildung 8.12:** SEM-Aufnahmen eines kontaktierten ZnO-Nanodrahtes (**a**) vor und (**b**) nach einer elektrostatischen Entladung.

• Während der Handhabung der Proben ist darauf zu achten, dass durch hinreichende Erdung gegen elektrostatische Entladungen vorgesorgt ist, da bereits unmerkliche Entladungen zur Zerstörung der ZnO-Nanodrähte führen (siehe Abb. 8.12).

# 8.3 Elektrische Eigenschaften PLD-gewachsener nominell undotierter ZnO-Nanodrähte

Zur Bestimmung der elektrischen Materialparameter von PLD-gewachsenen nominell undotierten ZnO-Nanodrähten wurden Bottom-Gate-FET-Strukturen wie in Abb. 8.9 präpariert und mittels *I*–*U*-Messungen charakterisiert.

Ausgangsmaterial waren ZnO-Nanodrähte, die mit 6000 Laserpulsen bei einem Druck von 100 mbar und einer Substrattemperatur von ~ 820 °C gezüchtet wurden. Als Substrat kam *a*-orientierter Saphir, bedeckt mit einer Nukleationsschicht aus gesputterten Gold zum Einsatz. Einen Blick auf eine solche Probe direkt nach der PLD-Abscheidung gewährt Abb. 8.13. Als Kontaktbahnen wurden Ti/Au-Schichten mit 20 nm/250 – 350 nm Dicke und 700 – 1000 nm Breite generiert.

Grundlegende Eigenschaften ergeben sich bereits aus den  $I_{SD}-U_{SD}$ -Kennlinien unter Variation der Gate-Spannung  $U_G$  in Abb. 8.14. Erstens ist erkennbar, dass sich der Stromfluss in den ZnO-Nanodrähten gut über das Bottom-Gate steuern lässt und zweitens zeigt die daraus abgeleitete Transfercharakteristik in Abb. 8.14b eindeutig, dass nominell undotierte, PLD-gewachsene ZnO-Nanodrähte genau wie entsprechende ZnO-Dünnschichten intrinsisch *n*-leitend sind.

Der durch *I*–*U*-Messung ermittelte Gesamtwiderstand  $R_{\Sigma}$  ergibt sich hierbei als Summe verschiedener Beiträge:

$$R_{\Sigma} = 2R_{\rm KB} + 2R_{\rm K} + R_{\rm ND} = \frac{U_{\rm SD}}{I_{\rm SD}}$$
, (8.1)



**Abbildung 8.13:** SEM-Aufnahme der verwendeten nominell undotierten, PLD-gewachsenen ZnO-Nanodrähte nach dem PLD-Prozess (Winkel 45°).



**Abbildung 8.14:** Typisches  $I_{SD}-U_{SD}$ -Kennlinienfeld (**a**) und daraus extrahierte  $I_{SD}-U_{G}$ -Transferkennlinie bei  $U_{SD} = 1 \text{ V}$  (**b**) eines PLD-gewachsenen nominell undotierten ZnO-Nanodrahtes.

77



**Abbildung 8.15:** Ersatzschaltbild der I-U-Messungen an ZnO-Nanodrähten. Die Beiträge  $R_i$  sind im Text näher beschrieben.

wobei  $2R_{\text{KB}}$  den Widerstand in Kontaktbahnen und Messgeräten subsummiert,  $R_{\text{K}}$  den Kontaktwiderstand am Übergang von Leiterbahn zu Nanodraht und  $R_{\text{ND}}$  schließlich den Widerstand im Nanodraht selbst darstellt. Abbildung 8.15 zeigt das zugehörige Ersatzschaltbild. Dementsprechend müssen die Anteile  $R_{\text{KB}}$  und  $R_{\text{K}}$  bestimmt werden, um schließlich aus  $R_{\text{ND}}$  über

$$R_{\rm ND} = \frac{\rho_{\rm ND} L_{\rm ND}}{A_{\rm ND}} \tag{8.2}$$

dessen spezifischen elektrischen Widerstand  $\rho_{\text{ND}}$  extrahieren zu können.  $L_{\text{ND}}$  und  $A_{\text{ND}}$  sind dabei Länge des Nanodrahtes zwischen den Kontakten und sein Querschnitt.

*R***<sub>KB</sub>**. Mit den in Abschnitt 8.2 ermittelten Werten für  $2R_{\text{KB}} \sim 30-40 \,\Omega$  ist zu erkennen, dass dieser Anteil an  $R_{\Sigma}$  mindestens fünf bis sechs Größenordnungen unter  $R_{\Sigma}$  liegt.  $R_{\text{KB}}$  kann damit sicher vernachlässigt werden, und Gl. (8.1) vereinfacht sich zu:

$$R_{\Sigma} \cong 2R_{\rm K} + R_{\rm ND} \ . \tag{8.3}$$

*R*<sub>K</sub>. Zur Bestimmung der Kontaktwiderstände *R*<sub>K</sub> wurden bei einigen ZnO-Nanodrähten mehrere Kontaktbahnen angebracht und *I–U-*Messungen zwischen allen diesen Kontakten durchgeführt. Dieses Vorgehen wird auch als Transmission Line Method (TLM) bezeichnet und ist ausführlich von SCHRODER<sup>[98]</sup> beschrieben. Die *R*<sub>Σ</sub>-Werte zu verschieden langen Abschnitten werden über deren Länge *L*<sub>ND</sub> aufgetragen und eine lineare Gleichung an diese Werte angepasst. Der Schnittpunkt mit der *R*-Achse, also für *L*<sub>ND</sub> = 0 nm, entspricht dann dem Wert 2*R*<sub>K</sub>. Für kurze Nanodrähte (*L*<sub>ND</sub> ≤ 5 µm) konnten ob des fehlenden Platzes für mindestens drei Kontakte grundsätzlich keine TLM-Messungen vorgenommen werden.

Experimentell ist zu beachten, dass die nanoskopischen Kontakte eine hinreichend große aktive Fläche besitzen, so dass der Stromfluss durch diese Fläche nicht zum bestimmenden Faktor im kompletten *I-U-*Messkreis wird. Im Allgemeinen wurden alle an einem Nanodraht angebrachten Kontakte mit gleicher Breite  $L_K$  generiert. Erfüllt diese die gerade aufgestellte Bedingung, dann ist im gleichen Zuge zu erwarten, dass in den Fällen, in denen zwischen außenliegenden Kontakten gemessen wird, der Strompfad bei Passage innenliegender Kontakte mindestens partiell durch das Kontaktmaterial statt durch den Nanodraht selbst führen wird, wie in Abb. 8.16 illustriert ist. Um beurteilen zu können, ob  $L_K$  ausreichend groß ist und inwieweit die  $R_{\Sigma}$ Werte



**Abbildung 8.16:** Illustration der Strompfade (*blau*) in mehrfach kontaktierten Nanodrähten bei unterschiedlichen Transferlängen  $L_{\rm T}$ . (**a**) zeigt den Fall, wenn  $L_{\rm T} \ll L_{\rm K}$  und die Ladungsträger auf dem Weg von Kontakt K<sub>1</sub> zu K<sub>3</sub> beim Passieren des Kontaktes K<sub>2</sub> vollständig in Letzteren überwechseln. In (**b**) gilt hingegen  $L_{\rm T} > L_{\rm K}$ , wodurch die meisten Ladungsträger den Weg von K<sub>1</sub> zu K<sub>3</sub> komplett im Nanodraht zurücklegen.

bei Messungen an außenliegenden Kontakten genutzt werden können beziehungsweise korrigiert werden müssen, werden zwei physikalische Größen betrachtet: Der spezifische elektrische Kontaktwiderstand  $\rho_{\rm K}$  und die Transferlänge  $L_{\rm T}$ .  $\rho_{\rm K}$  ist dabei als  $R_{\rm K}/A_{\rm K}$ , also dem Quotienten aus Kontaktwiderstand  $R_{\rm K}$  und aktiver Kontaktfläche  $A_{\rm K}$  definiert und wird üblicherweise in  $\Omega$ cm<sup>2</sup> angegeben. Da  $A_{\rm K}$  nicht zwingend allein aus den äußeren geometrischen Dimensionen bestimmt werden kann, werden  $\rho_{\rm K}$ und  $L_{\rm T}$  MOHNEY ET AL.<sup>[271]</sup> folgend für beliebige Nanodraht-Querschnitte aus

$$R_{\rm K} = \frac{\rho_{\rm ND}}{A_{\rm ND}} L_{\rm T} \coth \frac{L_{\rm K}}{L_{\rm T}}$$
(8.4)

und

$$L_{\rm T} = \sqrt{\frac{A_{\rm ND}}{B_{\rm ND}} \frac{\rho_{\rm K}}{\rho_{\rm ND}}}$$
(8.5)

berechnet.  $B_{ND}$  ist der zum aktiven Kontaktgebiet gehörende Anteil am Umfang des Nanodrahtes; die genaue Herleitung ist in Anhang A gegeben. Für Nanodrähte mit hexagonalem Querschnitt, bei denen die drei vom Substrat abgewandten Seitenflächen elektrisch kontaktiert sind, gelten

$$A_{\rm ND}^{\odot} = \frac{3\sqrt{3}}{8} D_{\rm ND}^{\odot}^2 \quad \text{und} \quad B_{\rm ND}^{\odot} = \frac{3}{2} D_{\rm ND}^{\odot} ,$$
 (8.6)

womit Gl. (8.5) die Form

$$L_{\rm T} = \sqrt{\frac{\sqrt{3}D_{\rm ND}^{\circ}}{4}\frac{\rho_{\rm K}}{\rho_{\rm ND}}}$$
(8.7)

annimmt. Der experimentell bestimmte Gesamtwiderstand entspricht also

$$R_{\Sigma} = \frac{\rho_{\rm ND}}{A_{\rm ND}^{\odot}} \left( 2L_{\rm T} \coth \frac{L_{\rm K}}{L_{\rm T}} + L_{\rm ND} \right) \,. \tag{8.8}$$

Abbildung 8.17 zeigt einen  $R_{\Sigma}$ - $L_{ND}$ -Graphen mit dem zugehörigen ZnO-Nanodraht. Die Unterschiede der Regressionsgeraden mit und ohne Einbeziehung der



**Abbildung 8.17:**  $R_{\Sigma}-L_{ND}$ -Diagramm zur Bestimmung des Kontaktwiderstandes  $R_{K}$  und der Transferlänge  $L_{T}$ . Bei Nutzung der  $R_{\Sigma}-L_{ND}$ -Daten der beiden kurzen Nanodraht-Abschnitte (*schwarze Symbole*) erhält man die *schwarze* Regressionsgerade. *Rot* ist die Regressionsgerade unter Einbeziehung der  $R_{\Sigma}$ -Werte zwischen den äußeren Kontakten ( $L_{ND} = 5750$  nm, *rote Symbole*) dargestellt. Die *roten offenen Symbole* wurden manuell an die schwarze Regressionsgerade angepasst und ergeben ein effektives  $L_{ND} = 5567$  nm. Das SEM-Bild *unten rechts* zeigt den zugehörigen ZnO-Nanodraht. Das Vorhandensein mehrerer  $R_{\Sigma}$ -Werte zeigt die Messwertstreuung bei multiplen Messungen an den jeweiligen Nanodraht-Abschnitten.

zwischen den äußeren Kontakten bestimmten  $R_{\Sigma}$ -Werte zeigen, dass zur Bestimmung von  $L_{T}$  nur  $R_{\Sigma}$ -Daten der Abschnitte ohne weitere Kontakte innerhalb  $L_{ND}$  herangezogen werden sollten. Im Beispiel erhält man entsprechend  $R_{K} = (4,8\pm0,5) M\Omega$ (schwarze Regressionsgerade in Abb. 8.17). Die Messung über die komplette kontaktierte Nanodraht-Strecke ergibt hingegen ein zu kleines  $R_{\Sigma}$  – da  $R_{ND}$  durch den mittleren Kontakt verfälscht ist – und somit einen überhöhten Wert von  $R_{K} = (5,3\pm0,5) M\Omega$ (rote Regressionsgerade in Abb. 8.17).

Über den Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der *x*-Achse, gemäß Gl. (8.8) also durch

$$-L_{\rm ND} = \left(2L_{\rm T} \coth \frac{L_{\rm K}}{L_{\rm T}}\right) , \qquad (8.9)$$

wird die Transferlänge bestimmt, wobei  $L_{\rm K}$  und  $-L_{\rm ND}$  aus SEM-Messungen beziehungsweise linearer Regression bekannt sind. Aus der numerischen Lösung dieser transzendenten Gleichung erhält man für das gewählte Beispiel  $L_{\rm T} \sim 540$  nm, allgemein Werte zwischen 500 und 600 nm. Das bedeutet einerseits, dass die Kontakte der Länge  $L_{\rm K} = 750$  nm ausreichend dimensioniert sind, um nicht als strombegrenzende Elemente zu wirken, andererseits zeigt es, dass bei Messung zwischen den Außenkontakten der Strom bereits nach ~ 300 nm zu mehr als 50 % und auf der Hälfte des Kontaktes zu knapp 65 % parallel zum ZnO-Nanodraht durch den mittleren Kontakt fließen kann. Passend dazu ergeben die manuell angepassten Werte in Abb. 8.17 eine effektive kürzere Nanodraht-Länge von  $L_{\rm ND} = 5567$  nm.

Da der Anstieg der Regressionsgeraden gemäß Gl. (8.8)  $\rho_{\rm ND}/A_{\rm ND}^{\circ}$  entspricht und  $D_{\rm ND}^{\circ}$  bekannt ist, kann  $\rho_{\rm ND}$  im gezeigten ZnO-Nanodraht auf ungefähr 30  $\Omega$ cm und mit Gl. (8.7) schließlich der spezifische elektrische Kontaktwiderstand  $\rho_{\rm K}$  auf circa

 $5,5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$  bestimmt werden. Für Nanodrähte mit anderen Durchmessern, an die nur zwei Kontakte angebracht werden können, kann mit diesen Daten aus Gl. (8.5) auf die Transferlänge  $L_T$  zurückgerechnet werden.

Die vorangegangenen Betrachtungen wurden unter der Annahme angestellt, dass die Nanodrähte einen konstanten Durchmesser  $D_{\text{ND}}$  aufweisen. In der Realität verjüngen sich PLD-gewachsene ZnO-Nanodrähte aber von ihrem Fuß zur Spitze und die Werte im vorherigen Absatz wurden mit dem mittleren Durchmesser des kontaktierten Nanodraht-Abschnittes berechnet. Damit  $A_{\text{ND}}^{\circ}(\xi)$  und  $B_{\text{ND}}^{\circ}(\xi)$  von der Position  $\xi$  entlang des Nanodrahtes abhängig sind (Koordinatensystem gemäß Abb. A.1), muss das Gleichungssystem (A.1) und (A.2) in Anhang A entsprechend modifiziert werden. Das entstehende Gleichungssystem (A.10) und (A.11) ist nun aber nur noch computergestützt zu lösen und seine Lösungen lassen sich nicht mehr praktikabel zur Berechnung von  $L_{\text{T}}$  handhaben.

Als Konsequenz daraus sind obige Werte für  $R_K$ ,  $\rho_K$  und  $\rho_{ND}$  nur als Näherung anzusehen, insbesondere auch, da für Kontakte gleicher Breite  $L_K$  je nach Position am Nanodraht unterschiedliche  $R_K$ Werte zu erwarten sind, der Kontaktwiderstand in Gl. (8.3) also nicht einfach durch den Term  $2R_K$  ausgedrückt werden kann. Wie gezeigt, reicht die Genauigkeit bei den vorliegenden ZnO-Nanodrähten aber aus, um die Transferlänge  $L_T$  mit der Kontaktlänge  $L_K$  zu vergleichen.

Zur Bestimmung von  $\rho_{\rm ND}$  direkt aus den Gl. (8.3) und (8.2) wird nur die Gesamtheit der Kontaktwiderstände  $2R_{\rm K}$  benötigt. Diese betrug an den nominell undotierten ZnO-Nanodrähten zwischen 1,2 und 9,6 M $\Omega$ . Die Messwert-Streuung ist also wesentlich ausgeprägter, als obige Korrekturen durch effektive verkürzte Nanodraht-Längen  $L_{\rm ND}$ . Da auch insgesamt nicht genügend Daten für eine belastbare Statistik an ZnO-Nanodrähten mit mindestens drei Kontakten gesammelt werden konnten, werden im Folgenden für alle von  $R_{\rm K}$  beeinflussten physikalischen Größen immer Werte unter Annahme von 1 M $\Omega$  und 10 M $\Omega$  für  $2R_{\rm K}$  angegeben, um die Unsicherheiten der Messungen klar darzustellen.

# 8.3.1 Spezifischer elektrischer Widerstand nominell undotierter ZnO-Nanodrähte

Die soeben erwähnte Eigenschaft der nominell undotierten ZnO-Nanodrähte, sich zu einem Ende zu verjüngen, sorgt auch dafür, dass Gl. (8.2) zur Berechnung des spezifischen elektrischen Widerstandes  $\rho_{\rm ND}$  der Nanonadeln nur noch in erster Näherung gilt. Stattdessen ist der gemessene Nanodraht-Widerstand  $R_{\rm ND}$  als Summe über verschiedene in Reihe geschaltete Einzelwiderstände  $R_{\rm NDA}^i$  begreifbar, wie im Ersatzschaltbild in Abb. 8.18a gezeigt:

$$R_{\rm ND} = R_{\rm NDA}^1 + \dots + R_{\rm NDA}^N = \sum_{i=1}^N R_{\rm NDA}^i \quad \text{mit} \quad R_{\rm NDA}^i = \frac{\rho_{\rm NDA}^i L_{\rm NDA}^i}{A_{\rm NDA}^i} .$$
(8.10)



**Abbildung 8.18:** Ersatzschaltbild (**a**) und Darstellung des verwendeten Koordinatensystems (**b**) für die Berechnung des spezifischen elektrischen Widerstandes  $\rho_{\text{ND}}$  von sich verjüngenden Nanodrähten. (**a**) zeigt dabei den Übergang von einem Widerstand  $R_{\text{ND}}$  zu N Abschnitten mit den Widerständen  $R_{\text{NDA}}^i$ . In der Skizze in (**b**) sind die experimentell ermittelten Größen Durchmesser ( $D_{\text{ND},i}$ ) und Länge ( $L_{\text{ND}}$ ) mit grauen Pfeilen eingezeichnet und mit grauen Symbolen markiert. Mit  $\alpha$  ist der Öffnungswinkel des Nanodrahtes bezeichnet.

Da sich die Querschnittsfläche der hier behandelten Nanodrähte jedoch annährend linear über deren Länge ändert<sup>4</sup>, muss zu einer integralen Darstellung für  $R_{ND}$  übergegangen werden:

$$R_{\rm ND} = \int_{x_1}^{x_2} dR \quad \text{mit} \quad dR = \frac{\rho_{\rm ND}(x)}{A_{\rm ND}(x)} dx \;.$$
 (8.11)

Der spezifische Widerstand wird dabei als über den ganzen Nanodraht konstant angenommen  $\rho_{ND}(x) = \text{const.}$  Mit der in Abb. 8.18b angegebenen Wahl des Koordinatensystems berechnet sich die hexagonale Querschnittsfläche durch

$$A_{\rm ND}^{\odot}(x) = \frac{3\sqrt{3}}{2}y(x)^2 = \frac{3\sqrt{3}}{2} \left[ \left( \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \right) x + y(0) \right]^2$$
  

$$\downarrow \quad x_1 = 0, \ x_2 = L_{\rm ND} \quad \text{sowie} \quad y(x_i) = y_i = \frac{D_{\rm ND}^{\odot}}{2} \quad \text{für } i = 1, 2$$
  

$$= \frac{3\sqrt{3}}{8} D_{\rm ND,1}^{\odot}^2 \left[ \left( \frac{D_{\rm ND,2}^{\odot}}{D_{\rm ND,1}^{\odot}} - 1 \right) \frac{x}{L_{\rm ND}} + 1 \right]^2. \quad (8.12)$$

Für den Widerstand des Nanodrahtes erhält man damit:

$$R_{\rm ND}^{\odot} = \frac{2}{3\sqrt{3}} \frac{\rho_{\rm ND}}{D_{\rm ND,1}^{\odot}} \int_{0}^{L_{\rm ND}} \left[ \left( \frac{D_{\rm ND,2}^{\odot}}{D_{\rm ND,1}^{\odot}} - 1 \right) \frac{x}{L_{\rm ND}} + 1 \right]^{-2} dx$$
$$= \frac{8}{3\sqrt{3}} \frac{\rho_{\rm ND} L_{\rm ND}}{D_{\rm ND,1}^{\odot}} \frac{D_{\rm ND,1}^{\odot}}{D_{\rm ND,2}^{\odot}}$$
(8.13)

$$= \frac{8}{3\sqrt{3}} \frac{\rho_{\rm ND} \, L_{\rm ND}}{D_{\rm ND,1}^{\circ} D_{\rm ND,2}^{\circ}} \,. \tag{8.14}$$

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Die offensichtlich vorhandenen Sprünge in der Größenordnung eines bis einiger weniger Atomdurchmesser von einer (0001)-Ebene zur folgenden werden wegen der im Vergleich zum Gesamtdurchmesser der behandelten Nanodrähte geringen Größe hier vernachlässigt. Solche Sprünge mögen für Nanodrähte mit Durchmessern unter 10 – 20 nm relevant werden, allerdings erscheint dann die Verwendung der hier genutzten makroskopischen Theorie insgesamt zweifelhaft.

Die ersten beiden Terme in Gl. (8.13) entsprechen dabei genau der Formel für sich nicht verjüngende, hexagonale Nanodrähte des Durchmessers  $D_{ND,1}^{\circ}$ .

Die Ergebnisse für Messungen an verschiedenen Nanodrähten sind in Abb. 8.19 dargestellt. Je nach angenommenem Kontaktwiderstand bewegen sich die spezifischen elektrischen Widerstände zwischen  $\rho_{\text{ND}} = 5 - 125 \,\Omega \text{cm} (2R_{\text{K}} = 10 \,\text{M}\Omega)$  und  $\rho_{\text{ND}} = 25 - 135 \,\Omega \text{cm} (2R_{\text{K}} = 1 \,\text{M}\Omega)$ . Klare Abhängigkeiten sind weder von der Nanodraht-Länge  $L_{\text{ND}}$  noch vom mittleren Nanodraht-Durchmesser  $\overline{D_{\text{ND}}^{\circ}}$  gegeben, deren Verteilung zueinander in den Nanodrähten wiederum in Abb. 8.20 dargestellt ist. Daraus lässt sich schließen, dass PLD-gewachsene ZnO-Nanodrähte im gezeigten Längen- und Dickenbereich elektrisch homogen sind.

Wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, spielen Oberflächeneffekte in ZnO-Nanostrukturen ein große Rolle. In der vorliegenden Arbeit wurden die ZnO-Nanodraht-FET ausschließlich in Luft unter Normaldruck untersucht. Da eine vermutlich auch bei PLD-gewachsenen ZnO-Nanodrähten vorhandene Oberflächen-Verarmungsschicht effektiv die in die Berechnung von  $\rho_{ND}$  eingehende Nanodraht-Querschnittsfläche



**Abbildung 8.19:** Spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho_{ND}$  nominell undotierter ZnO-Nanodrähte. (a) Verteilung der  $\rho_{ND}$ -Werte über verschiedene ZnO-Nanodraht-Längen  $L_{ND}$ und (b) Verteilung der  $\rho_{ND}$ -Werte über verschiedene durchschnittliche ZnO-Nanodraht-Durchmesser  $\overline{D_{ND}^{\circ}}$ . Es sind jeweils die unter Annahme von  $R_{\rm K} = 1 \text{ M}\Omega$  ( $\checkmark$ ) und 10 M $\Omega$  ( $\checkmark$ ) berechneten Werte dargestellt. Zum Vergleich sind die  $\rho_{\rm ND}$ -Werte ohne Berücksichtigung von  $R_{\rm K}$  gegeben ( $\square$ ).



**Abbildung 8.20:** Längen- und Durchmesserverteilung der untersuchten, nominell undotierten ZnO-Nanodrähte. Zur jeweiligen Länge  $L_{\text{ND}}$  sind die minimalen  $(D_{\text{ND,min}}^{\odot}|\bullet)$ , mittleren  $(\overline{D_{\text{ND}}}|+)$  und maximalen  $(D_{\text{ND,max}}^{\odot}|\bullet)$  Durchmesser verzeichnet. Die Farbskalierung gibt den ungefähren Öffnungswinkel  $\alpha$  wieder, der aus den gemessenen geometrischen Dimensionen errechnet wurde.



**Abbildung 8.21:** Vergleich des spezifischen elektrischen Widerstandes  $\rho_{\rm ND}$  nominell undotierter ZnO-Nanodrähte unter Annahme verschieden dicker Oberflächen-Verarmungszonen. Die Form der Symbole kodiert wie in Abb. 8.19 den zur Berechnung genutzten Kontaktwiderstand  $2R_{\rm K}$ . Mit *roten* respektive *grünen Symbolen* sind die  $\rho_{\rm ND}$ -Werte unter Annahme von  $D_{\rm OVZ} = 20$  nm und 40 nm markiert, während die unmodifizierten Daten mit *schwarzen Symbolen* eingetragen sind. Als grobe Orientierungshilfe sind die entsprechenden Mediane farblich passend als *durchgezogene* ( $2R_{\rm K} = 1 \text{ M}\Omega$ ) und *gestrichelte Linien* ( $2R_{\rm K} = 10 \text{ M}\Omega$ ) eingezeichnet.

 $A_{\rm ND}^{\circ}$  verringern würde, war die Größe dieses Einflusses zu klären. Dazu wurde  $\rho_{\rm ND}$  unter Annahme verschiedener Dicken ( $D_{\rm OVZ}$ ) der Oberflächen-Verarmungszone berechnet. Ausgehend von den Ergebnissen von WEBER ET AL.<sup>[90]</sup> und HAN ET AL.<sup>[103]</sup> wurden dafür Werte von 20 respektive 40 nm angesetzt. Abbildung 8.21 zeigt die Ergebnisse im Vergleich zu den zuvor ohne Berücksichtigung einer Oberflächen-Verarmungszone errechneten Werten. Selbst für  $D_{\rm OVZ}$  = 40 nm fallen diese Korrekturen verglichen mit der durch Messwertstreuung hervorgerufenen Spreizung der  $\rho_{\rm ND}$ -Werte gering aus. Im Folgenden wird deshalb auf sie verzichtet, insbesondere da keine genauen  $D_{\rm OVZ}$ -Daten für PLD-gewachsene ZnO-Nanodrähte verfügbar sind. Zu deren präziser Bestimmung wäre die elektrische Vermessung von ZnO-Nanodrähten mit Durchmessern bis hinunter zu  $D_{\rm ND} < 2D_{\rm OVZ}$  notwendig – möglichst unter variabler Umgebungsatmosphäre. Solche Nanodrähte konnten im in Abschnitt 3.1 beschriebenen PLD-Setup bisher jedoch noch nicht synthetisiert werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die oben gezeigten Ergebnisse eventuell noch verschiedenen Korrekturen unterliegen können. Da Letztere durchweg zu einer Absenkung der  $\rho_{\rm ND}$ Werte führen, stellen die angegebenen Daten also die obere Schranke dar. Die Unsicherheit lässt sich nur überschlagen, könnte bei Beachtung aller Fehlerquellen und Abschätzungen aber durchaus bis zu einer Größenordnung zusätzlich zur eigentlichen Messwertstreuung reichen. Weiterhin ist anzumerken, dass ob des großen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses und dem damit verbundenen größeren Einfluss von Oberflächeneffekten eine elektrische Charakterisierung für mögliche Anwendungsszenarien immer unter den dort abzusehenden Umgebungsbedingungen angeraten erscheint.

# 8.3.2 Ladungsträgermobilität und Ladungsträgerdichte in nominell undotierten ZnO-Nanodrähten

Zur Bestimmung der Feldeffekt-Mobilität der Ladungsträger in den untersuchten PLDgewachsenen ZnO-Nanodrähten wurden Messungen der Transferkennlinien ( $I_{SD}$ - $U_{G}$ -Plot bei konstantem  $U_{SD}$ ) herangezogen. Abbildung 8.22 zeigt exemplarisch das Resultat einer solchen Untersuchung. Im gekennzeichneten linearen Bereich beträgt der Anstieg der Messkurve  $g_m$  und aus Gl. (2.17) ergibt sich die Ladungsträgermobilität zu

$$\mu_{\rm ND} = \frac{g_{\rm m} L_{\rm ND}^2}{C_{\rm Ox} U_{\rm SD}} \,. \tag{8.15}$$

Als Modell zur Berechnung der Kapazität des auf der Oxidschicht liegenden Nanodrahtes wird das eines zylindrischen Leiters über einer leitenden Ebene verwendet. Die Kapazität  $C_{\text{Ox}}$  berechnet sich danach über

$$C_{\rm Ox} = \frac{2\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\rm Ox}L_{\rm ND}}{\ln\left(1 + \frac{2D_{\rm Ox}}{D_{\rm ND}} + \sqrt{\left(1 + \frac{2D_{\rm Ox}}{D_{\rm ND}}\right)^2 - 1}\right)} = \frac{2\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\rm Ox}L_{\rm ND}}{\operatorname{arcosh}\left(1 + \frac{2D_{\rm Ox}}{D_{\rm ND}}\right)},$$
(8.16)

wobei  $D_{Ox}$  und  $\varepsilon_{Ox}$  Dicke respektive relative Permittivität (3,9 für SiO<sub>x</sub>) des Gate-Oxides darstellen. Die Herleitung dafür ist in Anhang B skizziert. Für hexagonale Leiter ist dieses Modell nicht mehr analytisch lösbar, da diesen bezogen auf ihre Längsachse die Rotationssymmetrie für beliebige Winkel fehlt. Da die ZnO-Nanodrähte immer mit einer Seitenfläche auf den Si/SiO<sub>x</sub>-Substraten liegen, wird zur Berechnung von  $C_{Ox}$  der dem hexagonalen Nanodraht-Querschnitt entsprechende Inkreisdurchmesser  $D_{ND,IK}^{\circ}$  verwendet. Weiterhin ist auch hier der Fakt einzubeziehen, dass sich die untersuchten ZnO-Nanodrähte entlang ihrer Achse verjüngen, die Kapazität  $C_{Ox}$ also als Summe parallelgeschalteter Abschnitte unterschiedlicher Einzelkapazitäten aufzufassen ist. Analog zum Vorgehen bei der Berechnung von  $\rho_{ND}$  wird der Inkreisdurchmesser in Abhängigkeit von der Position entlang des Nanodrahtes durch

$$D_{\rm ND,IK}^{\odot}(x) = \frac{\sqrt{3}}{2} D_{\rm ND,1} \left[ \left( \frac{D_{\rm ND,2}}{D_{\rm ND,1}} - 1 \right) \frac{x}{L_{\rm ND}} + 1 \right]^2$$
(8.17)



**Abbildung 8.22:** Typische Transferkennlinien ( $I_{SD}-U_G$ -Plots) eines nominell undotierten ZnO-Nanodrahtes bei verschiedenen  $U_{SD}$ . Der zur Bestimmung der Transkonduktanz genutzte lineare Bereich ist *grau unterlegt*, die entsprechenden Regressionsgeraden sind mit *roten*, *gestrichelten Linien* eingezeichnet. Die vollständige Ladungsträgerverarmung des Nanodrahtes bei  $U_G < -45$  V bestätigt, dass es sich bei dem Nanodraht-FET um einen Verarmungstyp-FET handelt. Symbole und Abkürzungen

Literaturverzeichnis

#### 8 Nominell undotierte ZnO-Nanodrähte

beschrieben und bei der Kapazität zu einer integralen Darstellung übergegangen:

$$C_{\rm Ox} = 2\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\rm Ox}L_{\rm ND}\int_0^{L_{\rm ND}} \left[ \operatorname{arcosh}\left(1 + \frac{2D_{\rm Ox}}{D_{\rm ND,IK}^\circ(x)}\right) \right]^{-1} \mathrm{d}x \;. \tag{8.18}$$

Mit  $C_{\text{Ox}}$ -Werten aus numerischer Integration von Gl. (8.18) wurde die Ladungsträgermobilität  $\mu_{\text{ND}}$  bei Raumtemperatur in PLD-gewachsenen, nominell undotierten ZnO-Nanodrähten auf Werte im Bereich 0,1 – 1,8 cm<sup>2</sup>/(V s) berechnet. Hierbei ist zu beachten, dass es sich um eine untere Schranke handelt. Das rührt daher, dass im Gegensatz zum verwendeten Modell die Nanodrähte nicht komplett in SiO<sub>x</sub> eingebettet sind. Entsprechend ist die effektive Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_{\text{Ox,eff}}$  kleiner als  $\varepsilon_{\text{Ox}}$ , damit auch die Oxidkapazität  $C_{\text{Ox}}$  kleiner und dadurch die Ladungsträgermobilität  $\mu_{\text{ND}}$  größer.

Abschließend wurde aus den Gl. (2.2) und (2.3) und unter der Annahme, dass Beteiligung der Löcher am Ladungstransport vernachlässigt werden kann, über

$$n_{\rm ND} = \frac{1}{e\rho_{\rm ND}\mu_{\rm ND}} \tag{8.19}$$

die Ladungsträgerdichte  $n_{\rm ND}$  in PLD-gewachsenen ZnO-Nanodrähten berechnet.  $n_{\rm ND}$  bewegt sich bei Raumtemperatur zwischen  $5 \times 10^{16} - 1.3 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> unter der Annahme von  $2R_{\rm K} = 1$  M $\Omega$  und  $5.3 \times 10^{16} - 1.3 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> für  $2R_{\rm K} = 10$  M $\Omega$ . Der Einfluss von  $2R_{\rm K}$  spielt hier also eine eher untergeordnete Rolle.

In Anbetracht der Tatsachen, dass die Messwertstreuung sowohl für  $\rho_{\rm ND}$  als auch  $\mu_{\rm ND}$  mehr als eine Größenordnung beträgt und dass durch zeitliche Beschränkungen nicht für alle Nanodraht-FET Transferkennlinien aufgenommen werden konnten (siehe Abschnitt 8.3.4), sind die angegebenen  $n_{\rm ND}$ -Werte nur als grobe Abschätzung anzusehen.

# 8.3.3 Stromdichten in nominell undotierten ZnO-Nanodrähten

Als letzte Kenngröße PLD-gewachsener nominell undotierter ZnO-Nanodrähte soll hier noch auf die bei den *I–U-*Messungen erzielten Stromdichten  $j_{ND}$  kurz eingegangen werden. Da die Anzahl der die ZnO-Nanodraht-FET mit ihren Kontakten in einem bestimmten Zeitraum passierenden Ladungsträger eine Erhaltungsgröße ist, stellt  $j_{ND}$  eine von den verschiedenen oben aufgeführten und mit teilweise großen Fehlern versehenen Teilwiderständen unabhängige Größe dar. In den vorliegenden ZnO-Nanodrähten wurden  $j_{ND}$  im Bereich 30–240 A/cm<sup>2</sup> erreicht, bezogen auf den kleinsten vom Strom durchflossenen Querschnitt der Nanodrähte und eine angelegte Spannung von 1 V. Auch hier ist wieder anzumerken, dass es sich um eine untere Grenze handelt, da bei Vorhandensein einer Oberflächen-Verarmungszone die elektrisch leitenden ZnO-Nanodraht-Querschnitte effektiv kleiner und damit  $j_{ND}$ größer wären.

# 8.3.4 Langzeitstabilität von ZnO-Nanodraht-FET

Die hergestellten ZnO-Nanodraht-FET wiesen allgemein eine kurze Lebensdauer von unter einem Monat auf. Nach diesem Zeitraum wurden qualitative Veränderungen in den I-U-Kennlinien sichtbar, wie sie im Anfangsstadium in Abb. 8.23 dargestellt sind. Am Schluss des Alterungsprozesses zeigen ZnO-Nanodraht-FET das Verhalten zweier gegeneinander geschalteter Dioden oder sind überhaupt nicht mehr leitfähig. LIN & JIAN<sup>[272]</sup> führen das auf das Vorhandensein einer TiO<sub>x</sub>-Schicht an der Grenzfläche zwischen ZnO-Nanodraht und Metallkontakt zurück. Es ist also anzunehmen, dass in den in der vorliegenden Arbeit betrachteten ZnO-Nanodraht-FET das Titan der Kontaktbahnen mit Sauerstoff aus den ZnO-Nanodrähten und/oder Umgebungsluft zu einer TiO<sub>x</sub>-Schicht am Übergang von Nanodraht zu Metallkontakt reagiert und die vormals ohmschen Metall-Halbleiter-Kontakte in MOS-Übergänge verwandelt. Eine mögliche Lösung dieses Problems könnte in eingehenderen Versuchen zu reinen, partiell gesputterten Au-Kontakten liegen, die die am Anfang von Abschnitt 8.2 genannten Probleme damit beheben. Ein weiterer Ansatz ist die Nutzung von hochleitfähigen Oxiden, wie sie in der Photovoltaik und Displaytechnologie eingesetzt werden – beispielsweise ITO<sup>[273]</sup> oder GZO<sup>[274,275]</sup>/AZO.<sup>[19,276]</sup>



**Abbildung 8.23:** *I*–*U*-Messungen zur Alterung von ZnO-Nanodraht-FET. *Gestrichelte Linien* zeigen die *I*–*U*-Kennlinie nach der FET-Herstellung, *durchgezogene Linien* jene sieben Tage später.

# 8.4 Fazit

Im vorliegenden Kapitel wurden verschiedene Methoden zur elektrischen Kontaktierung von ZnO-Nanodrähten auf ihre Anwendbarkeit überprüft. Dabei zeigt sich, dass die EBID/IBID-Verfahren, die auf dem Papier eine schnellere Probenpräparation versprechen, mit Problemen behaftet sind. Nicht-ohmsche Kontakte ließen sich eventuell noch durch thermische Nachbehandlung verbessern und Ionen-Implantation mag für manche Proben kein Problem darstellen. In Anbetracht der Saumbildung sind EBID/IBID-Verfahren aber in der aktuell genutzten Form für die elektrische Charakterisierung von Nanostrukturen nicht geeignet. Bei ZnO-Nanodrähten kommt hinzu, dass deren spezifische elektrische Widerstände unter oder im Bereich derer der EBID/IBID-deponierten Kontaktbahnen liegen, I-U-Messungen also eher von den Kontaktbahnen als von den Nanodrähten selbst bestimmt wären.

Bei anderen Methoden, die Nanomanipulatoren nutzen, um mit feinsten Metallspitzen den Kontakt zu den Nanodrähten herzustellen, bestehen ebenso systematische

Probleme. Hier seien verspannungsinduzierte Effekte durch hohe mit den Nanomanipulatoren ausgeübte Kräfte, leitfähige Kohlenstoffanlagerungen durch lange Exposition gegenüber den gleichzeitig genutzten Bildgebungsverfahren wie SEM und schließlich die fehlende Möglichkeit für atmosphärenabhängige Messungen genannt.

Mit den bestimmten Transferlängen von  $L_T > 500$  nm wird zudem klar, dass I-AFM definitiv nicht für die elektrische Charakterisierung von ZnO-Nanodrähten zu gebrauchen ist. Selbst wenn alle der am Ende von Kap. 6 genannten Probleme beseitigt beziehungsweise umgangen werden könnten, würden so durchgeführte Nano-*I*–*U*-Messungen und damit auch die aus ihnen gewonnenen Materialdaten *immer* primär durch den Kontakt zwischen SPM-Spitze und Nanodraht bestimmt sein. Zudem ist mit der Transferlänge auch ein Maß für stabilisierte Nanodraht-Ensembles (vgl. Kap. 6 und 7) verfügbar, das den Anteil der Nanodraht-Länge beschreibt, der durch den Oberkontakt kontaktiert werden muss. Da diese Kontakte die Nanodrähte allseitig umschließen, muss also mindestens eine Länge von  $L_T/2$  elektrisch kontaktiert werden.

Methodisch bleibt am Ende so nur die bewährte Technik der Elektronenstrahllithographie als universell nutzbare Methode, auch wenn die Präparation der Proben damit vergleichsweise zeitintensiv ist.

Bei der Berechnung der elektrischen Kenngrößen der ZnO-Nanodrähte aus den gemessenen I-U- und Transferkennlinien wurden möglichst viele Aspekte der Nanodraht-Geometrie wie hexagonale Querschnittsfläche und Verjüngung entlang der Achse einbezogen, um die durch die Messwertstreuung gegebenen Fehlergrenzen möglichst gering zu halten. Bei der Ableitung der für die Berechnung der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu_{ND}$  benötigten Oxidkapazität  $C_{Ox}$  musste jedoch auf ein nur in erster Näherung passendes, dafür aber zumindest mathematisch lösbares Modell ausgewichen werden. Für die untersuchten PLD-gewachsenen, nominell undotierten ZnO-Nanodrähte wurden nach EBL-Präparation der Kontakte die in Tab. 8.3 zusammengefassten Materialparameter ermittelt. Verglichen mit den publizierten Daten in Tab. 2.1 ist festzustellen, dass sich spezifischer elektrischer Widerstand und Ladungsträgerdichte in PLD-gewachsenen, nominell undotierten ZnO-Nanodrähten durchaus mit

**Tabelle 8.3:** Aufstellung der für PLD-gewachsene, nominell undotierte ZnO-Nanodrähte ermittelten strukturellen und elektrischen Materialparameter bei Raumtemperatur. Die angegebenen Längen und mittleren Dicken beziehen sich dabei auf die elektrisch untersuchten Abschnitte der Nanodrähte.

physikalische Größe	Wert/Bereich
Öffnungswinkel α	< 0,8°
Länge <i>L</i> <sub>ND</sub>	600 – 7500 nm
Durchmesser $\overline{D_{\rm ND}}$	120 – 260 nm
spezifischer elektrischer Widerstand $ ho_{ m ND}$	5–135 Ωcm
elektrische Leitfähigkeit $\sigma_{ m ND}$	0,74 - 20  S/m
Ladungsträgermobilität $\mu_{ m ND}$	$0,1-1,8 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$
Ladungsträgerdichte n <sub>ND</sub>	$5 \times 10^{16} - 1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
maximale Stromdichte $j_{\rm ND}(U_{\rm SD} = 1 \text{ V})$	$30 - 240 \text{ A/cm}^2$

Material	Materialparameter (RT)			
	ρ	μ	п	
	$[\Omega cm]$	$[\text{cm}^2/(\text{Vs})]$	$[cm^{-3}]$	
ZnO-Nanodrähte	5-135	0,1-1,8	$5 \times 10^{16} - 1,3 \times 10^{18}$	
ZnO-Dünnfilme auf Saphir <sup>[15,19,24]</sup>	0,1-10	20-155	$10^{16} - 10^{18}$	
SCVT-ZnO-Einkristalle <sup>[15,21]</sup>	0,3	212	$10^{17}$	

**Tabelle 8.4:** Vergleich der elektrischen Materialparameter von PLD-gewachsenen ZnO-Nanodrähten mit denen PLD-gewachsener Dünnfilme und denen von SCVT-Einkristallen.

dem Gros der mittels anderer Verfahren synthetisierten ZnO-Nanodrähte vergleichen lassen. Hingegen liegt die Ladungsträgerbeweglichkeit etwa eine Größenordnung unter den berichteten Werten.

Der Vergleich mit elektrischen Materialparametern von Dünnschichten und Volumenmaterial wird in Tab. 8.4 durchgeführt. Als Vergleichsgegenstand werden typische PLD-gewachsene ZnO-Dünnschichten auf Saphir und ZnO sowie Einkristalle der Firma EAGLE PITCHER/ZN TECHNOLOGY herangezogen. Hierbei zeigt sich, dass sich die Ladungsträgerkonzentrationen überall um 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> bewegen, die Ladungsträgerbeweglichkeit in den ZnO-Nanodrähten aber zwei Größenordnungen unter und damit natürlich der spezifische elektrische Widerstand zwei Größenordnungen über den Werten der Dünnfilme und Einkristalle liegen. Hierbei muss jedoch noch einmal darauf hingewiesen werden, dass für die Dünnfilme und Einkristalle Hallbeziehungsweise Drift-Mobilitäten angegeben sind und die für die ZnO-Nanodrähte bestimmten Feldeffekt-Beweglichkeiten  $\mu_{ND}$  die real vorhandenen Drift-Mobilitäten immer unterschätzen.

Abschließend noch zwei Anmerkungen zu anderen elektrischen Charakterisierungsmethoden aus dem experimentellen Standardrepertoire zur Untersuchung von Volumen- beziehungsweise Dünnschicht-Halbleiterproben<sup>[22,277]</sup> und ihrer Abwesenheit in der vorliegenden Arbeit: Kapazitätsspektroskopische Methoden wie Admittanzspektroskopie oder Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) sind aufgrund der Serienwiderstände im M $\Omega$ -Bereich und der kleinen Kapazitäten an Schottky-artigen Metall/ZnO-Nanodraht-Übergängen kaum anwendbar. Für Halleffekt-Messungen sind Kontakte für das Abgreifen der Hall-Spannung notwendig, deren gedachte Verbindung nicht kolinear zum Strompfad verläuft. Derartige seitliche, nicht die komplette ZnO-Nanodraht-Breite überspannenden, Kontakte konnten im vorhandenen EBL-Prozess jedoch nicht erzeugt werden. Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen

rzungen Literat

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Der Einfluss der Dotierung mit Aluminium auf die elektrischen Eigenschaften PLDgewachsener ZnO-Nanodrähte wurde mit den in Kap. 8 vorgestellten beziehungsweise ausgewählten Methoden untersucht. Vor den eigentlichen Ergebnissen (Abschnitt 9.2) wird im folgenden Abschnitt noch auf Züchtung und besonders auf die strukturellen Eigenschaften eingegangen.

# 9.1 Züchtung und strukturelle Eigenschaften Al-dotierter ZnO-Nanodrähte

Zur Dotierung der ZnO-Nanodrähte mit Aluminium wurden PLD-Targets mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Beimischungen genutzt. Tabelle 9.1 zeigt die entsprechenden Mengenangaben mitsamt den Züchtungsbedingungen, unter denen die Nanodrähte damit jeweils gezüchtet werden konnten. Unverändert blieben die Parameter Substrat (*a*-orientierter Saphir), Pulsenergie (600 mJ) und Pulsrate (10 Hz). Abbildung 9.1 zeigt exemplarisch Aldotierte ZnO-Nanodrähte direkt nach dem Wachstum. Sowohl mit 0,01 Gew. % als auch 0,1 Gew. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den Targets konnten gerade und freistehende ZnO-Nanodrähte realisiert werden. Anzumerken ist hier, dass die Züchtung im PLD-Prozess also im Gegensatz zu anderen Verfahren<sup>[124]</sup> den Vorteil birgt, Dotierung und morphologische Form unabhängig voneinander zu variieren, wie insbesondere auch der Vergleich mit früheren Ergebnissen zur Al-Dotierung in ZnO-Nanostrukturen von RAHM ET AL.<sup>[278]</sup> zeigt.

Da in der Literatur verschiedenste Werte für den spezifischen Widerstand  $\rho_{\rm ND}$  bei mit unterschiedlichen Methoden gezüchteten ZnO-Nanodrähten berichtet wurden,<sup>[93]</sup> muss der Einbau des Aluminiums in die ZnO-Nanodrähte gezeigt werden.

Tabelle 9.1: PLD-Züchtungspa-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	Druck	Pulse	Heizleistung
rameter für Al-dotierte ZnO-Na-	im Target	[mbar]		[W]
nodrähte Zum Vergleich sind die	0,1 Gew. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	36000	350
nominell undotierten ZnO-Nano-	0,01 Gew. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	36000	350
drähte aus Kap. 8 aufgeführt.	-	100	6000	340



**Abbildung 9.1:** SEM-Aufnahmen der verwendeten Al-dotierten, PLD-gewachsenen ZnO-Nanodrähte nach dem PLD-Prozess (Winkel 45°). Die verwendeten PLD-Targets enthielten 0,01 Gew. % (**a**) respektive 0,1 Gew. % (**b**) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aufnahmen bereitgestellt von MARTIN LANGE.

Nur so ist auszuschließen, dass mögliche Unterschiede in den elektrischen Eigenschaften nicht rein auf der Variation der Züchtungsparameter basieren.

Ein erstes Indiz für den Einbau sind die im Vergleich zu nominell undotierten Nanodrähten veränderten PLD-Züchtungsbedingungen (siehe Tab. 9.1) jedoch schon, da diese nötig sind, damit überhaupt Nanodrähte wachsen, wenn ZnO:Al-Targets verwendet werden.

Die typischerweise zu Strukturaufklärung in Festkörpern genutzte Standardmethode der Röntgenbeugung (XRD) versagt hier, da bei direkt aus der PLD kommenden Proben stets die gleichzeitig mit den ZnO-Nanodrähten wachsende Benetzungsschicht am Fuß der Nanodrähte mit vermessen würde. Bei den ionenstrahlanalytischen Methoden der Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS) und der Partikelinduzierten Röntgenemission (PIXE) verhält es sich ebenso. Werden die Nanodrähte jedoch auf ein Substrat vereinzelt, um Signale der Benetzungsschicht auszuschließen, so ist deren geringes Probenvolumen bei gleichzeitig großen Strahldurchmessern ( $\gtrsim 500$  nm) der begrenzende Faktor. Nur mit stark erhöhtem technischen und zeitlichen Aufwand ließen sich die zu erwartenden geringen Intensitäten der ZnO:Al-Signale messen und auswerten.

Methode der Wahl, um die Komposition der Nanodrähte zu untersuchen, ist hier die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX). Da die Anregungskeule des Elektronenstrahls die zu untersuchenden Nanodrähte problemlos durchdringt und entsprechend auch die Benetzungsschicht zum Spektrum beitragen würde, sind auch hier die ZnO-Nanodrähte zu vereinzeln. Als Substrat kamen hochreine Graphit-Scheiben zum Einsatz, deren EDX-Spektren nur einen charakteristischen  $K_{\alpha}$ -Peak bei 277 eV zeigen.

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) würde sich eventuell auch eignen, hat mit  $\sim 0,1-1$  at. % aber keine höhere Nachweisempfindlichkeit als EDX. Zur Unterscheidung von Benetzungsschicht und Nanodrähten wäre zudem entweder



**Abbildung 9.2:** EDX-Spektrum eines Al-dotierten ZnO-Nanodrahtes (0,01 Gew. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Target). Die *schwarze Linie* zeigt die entsprechende Simulation unter Einbeziehung der bezeichneten Elemente während die *blaue Linie* den Bremsstrahlungs-Untergrund markiert. Das Kohlenstoff-Signal wird durch die verwendeten Substrate verursacht. Die Wolfram- und Platin-Peaks sind hingegen auf direkt vor der EDX-Messung im DBM durchgeführte EBID-/ IBID-Prozesse zurückzuführen. Die eingeblendeten Vergrößerungen zeigen die Bereiche des Al-Peaks im Vergleich für den Al-dotierten (*links*) und einen nominell undotierten (*rechts*) ZnO-Nanodraht.

Synchrotronstrahlung für die entsprechende Ortsauflösung oder alternativ wieder eine aufwändige Probenpräparation notwendig.

Abbildung 9.2 zeigt das EDX-Spektrum Al-dotierter ZnO-Nanodrähte. Im Vergleich zum ebenfalls dort gezeigten EDX-Spektrum eines nominell undotierten ZnO-Nanodrahtes existiert offensichtlich ein zusätzlicher Al- $K_{\alpha}$ -Peak. Quantifiziert wurde der Al-Gehalt auf die in Tab. 9.2 angegebenen Anteile. Die parallel an den PLD-Targets durchgeführten EDX-Messungen zeigten erwartungsgemäß nur einen Al-Peak für das Target mit 0,1 Gew. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, da die 0,01 Gew. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des anderen Targets weit unter dem Detektionslimit des EDX von ca. 0,1 % liegen. Aluminium wird also überproportional in die Nanodrähte eingebaut. Dieses Verhalten ist bereits von ZnO-Dünnschichten bekannt, allerdings beträgt dort der Transferfaktor ungefähr 1,6.<sup>[205]</sup> In den untersuchten ZnO:Al-Nanodrähten, hergestellt aus dem 0,1 Gew. %-Target, liegt er hingegen bei 3 – 6, in den ZnO:Al-Nanodrähten, hergestellt aus dem 0,01 Gew. %-Target, mindestens bei 5 – 10. Genauer lässt sich dieser Wert aufgrund der relativ großen Fehler des EDX nahe der Detektionsgrenze nicht angeben. Ebenso können die in Tab. 9.2 gegebenen Al-Gehalte durchaus Fehler im 0,1 %-Bereich aufweisen.

Zum Schluss der strukturellen Betrachtungen ist noch die Tatsache zu vermerken, dass die mit dem 0,1 Gew. %-Target gezüchteten Nanodrähte teilweise einen runden statt des sonst üblichen hexagonalen Querschnitts zeigen. Das deutet darauf hin,

Tabelle         9.2:         Aluminium-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt im PLD-Target		Al-Gehalt	
Gehalt der verwendeten PLD-	nominell	laut EDX	im Nanodraht	
gewachsenen ZnQ-Nanodrähte	0,01 Gew. %	-	0,4 Gew. %	0,6 at. %
bestimmt aus EDX-Messungen.	0,1 Gew. %	0,2 Gew. %	0,6 Gew. %	0,9 at. %

dass sich durch den hohen Al-Gehalt die bevorzugte Wachstumsrichtung und damit auch die Morphologie der ZnO-Nanodrähte ändern kann – ein Effekt, der für hoch Ga-dotierte<sup>[155]</sup> und hoch Sb-dotierte<sup>[178]</sup> ZnO-Nanodrähte schon genauer untersucht wurde. TEM-Messungen zur genauen Aufklärung stehen allerdings noch aus.

# 9.2 Elektrische Eigenschaften PLD-gewachsener Al-dotierter ZnO-Nanodrähte

Zur elektrischen Charakterisierung der Al-dotierten ZnO-Nanodrähte wurden diese wieder mittels EBL-Prozessierung kontaktiert (Abschnitt 8.2). Die Messungen wurden analog zu Abschnitt 8.3 ausgewertet. Die Betrachtungen beschränken sich dabei fast ausschließlich auf die aus dem 0,01 Gew. %-Target gezüchteten Proben, da bei den aus dem 0,1 Gew. %-Target hergestellten ZnO-Nanodrähten aufgrund von Kontaktierungsproblemen insgesamt nur zwei Stück vermessen werden konnten. An den entsprechenden Stellen wird dann noch einmal explizit auf den höheren Al-Gehalt hingewiesen.

# 9.2.1 Ladungsträgerdichte in Al-dotierten ZnO-Nanodrähten

Die Ladungsträgerdichten der ZnO:Al-Nanodrähte wurden aus den mittels EDX bestimmten Anteilen auf  $n_{\rm ND} \sim 5 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> berechnet. Dabei wurde angenommen, dass alle Al-Atome als Donatoren auf Zn-Gitterplatz sitzen (Al<sub>Zn</sub>) und dass die Gitterkonstanten die in Abschnitt 2.1 gegebenen Werte haben. Der Vergleich mit den in Abschnitt 8.3.2 bestimmten Werten nominell undotierter ZnO-Nanodrähte zeigt, dass der hierbei durch Vernachlässigung der residual vorhandenen Ladungsträger begangene Fehler maximal einige Prozent ausmacht. Transferkennlinienmessungen an den FET-Strukturen konnten während der zur Verfügung stehenden Zeit (vgl. Abschnitt 9.2.5) nicht durchgeführt werden, so dass eine genauere Bestimmung von  $n_{\rm ND}$  über die Transkonduktanz  $g_{\rm m}$  nicht realisierbar war. Aufgrund des hohen  $n_{\rm ND}$  und der bei nominell undotierten ZnO-Nanodrähten zur vollständigen Verarmung benötigten Gate-Spannung von  $U_{\rm G} = -45$  V ist jedoch zu erwarten, dass die ZnO:Al-Nanodrähte nur sehr schwer durch Anlegen einer Gate-Spannung unterhalb der Durchbruchsspannung der SiO<sub>x</sub>-Schicht von  $U_{\rm G} \sim 100$  V komplett zu verarmen wären und darob eine sichere Bestimmung von  $g_{\rm m}$  materialbedingt scheitern würde.

# 9.2.2 Spezifischer elektrischer Widerstand Al-dotierter ZnO-Nanodrähte

Vor der Berechnung der spezifischen Widerstände  $\rho_{\rm ND}$  wurde wieder an einigen ZnO:Al-Nanodrähten per TLM Transferlänge  $L_{\rm T}$  und Kontaktwiderstand  $2R_{\rm K}$  bestimmt. Die Transferlängen liegen zwischen 800 und 1000 nm. Die genutzten Kontaktlängen  $L_{\rm K}$  reichen also meist gerade noch aus, um den Stromfluss nicht zu begrenzen, bei den ZnO:Al-Nanodrähten mit den größten Nanodraht-Querschnittsflächen kann
im Einzelfall der Strom jedoch durch den Kontakt begrenzt sein. Dementsprechend sind die später berechneten spezifischen elektrischen Widerstände  $\rho_{\rm ND}$  wieder als obere Schranken anzusehen.

Die Kontaktwiderstände  $2R_{\rm K}$  wurden auf Werte im Bereich  $40-60 \,\rm k\Omega$  bestimmt und liegen damit etwa zwei Größenordnungen unter denen der nominell undotierten ZnO-Nanodrähte. Zurückzuführen ist dieses Verhalten auf die hohen Ladungsträgerdichten, die ihrerseits wiederum die Raumladungszone am Metall/Halbleiter-Kontakt und damit den Kontaktwiderstand verringern. Der Anteil dieser  $2R_{\rm K}$ -Werte an den gemessenen Gesamtwiderständen  $R_{\Sigma}$  liegt bei bis zu 80 %. Abbildung 9.3 zeigt die Verteilung der sowohl für  $2R_{\rm K} = 40 \,\rm k\Omega$  als auch  $60 \,\rm k\Omega$  bestimmten  $\rho_{\rm ND}$ -Werte in Abhängigkeit von Nanodraht-Länge  $L_{\rm ND}$  und mittlerem Nanodraht-Durchmesser  $\overline{D_{\rm ND}^{\circ}}$ . Die  $D_{\rm ND}-L_{\rm ND}$ -Verteilung innerhalb der untersuchten ZnO:Al-Nanodrähte ist in Abb. 9.4 verzeichnet. Es wird deutlich, dass wie bei den nominell undotierten ZnO-Nanodrähten weder von  $L_{\rm ND}$  noch von  $\overline{D_{\rm ND}^{\circ}}$  klare Abhängigkeiten bestehen und dass genau wie dort  $\rho_{\rm ND}$  im untersuchten Längen- und Dickenbereich als homogen angesehen werden kann.



**Abbildung 9.3:** Spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho_{\text{ND}}$  Al-dotierter ZnO-Nanodrähte (0,01 Gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Target). (**a**) Verteilung der  $\rho_{\text{ND}}$ -Werte über verschiedene ZnO-Nanodraht-Längen  $L_{\text{ND}}$  und (**b**) Verteilung der  $\rho_{\text{ND}}$ -Werte über verschiedene durchschnittliche ZnO-Nanodraht-Durchmesser  $\overline{D_{\text{ND}}^{\circ}}$ . Es sind jeweils die unter Annahme von  $R_{\text{K}} = 40 \text{ k}\Omega$  (**a**) und 60 k $\Omega$  (**v**) berechneten Werte dargestellt. Zum Vergleich sind die  $\rho_{\text{ND}}$ -Werte ohne Berücksichtigung von  $R_{\text{K}}$  gegeben ( $\circ$ ).



**Abbildung 9.4:** Längen- und Durchmesserverteilung der untersuchten, Al-dotierten ZnO-Nanodrähte (0,01 Gew. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Target). Zur jeweiligen Länge  $L_{\rm ND}$  sind die minimalen  $(D_{\rm ND,min}^{\odot}|\bullet)$ , mittleren  $(\overline{D_{\rm ND}^{\odot}}|+)$ und maximalen  $(D_{\rm ND,max}^{\odot}|\bullet)$  Durchmesser verzeichnet. Die Farbskalierung gibt den errechneten Öffnungswinkel  $\alpha$  wieder.



**Abbildung 9.5:** Vergleich des spezifischen elektrischen Widerstandes  $\rho_{\text{ND}}$  Al-dotierter ZnO-Nanodrähte (0,01 Gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Target) unter Annahme verschieden dicker Oberflächen-Verarmungszonen. Die Form der Symbole kodiert wie in Abb. 9.3 den zur Berechnung genutzten Kontaktwiderstand  $2R_{\text{K}}$ . Mit *roten* respektive *grünen Symbolen* sind die  $\rho_{\text{ND}}$ -Werte unter Annahme von  $D_{\text{OVZ}} = 5$  nm und 10 nm markiert, während die unmodifizierten Daten mit *schwarzen Symbolen* eingetragen sind. Als grobe Orientierungshilfe sind wieder die entsprechenden Mediane farblich passend als *durchgezogene* ( $2R_{\text{K}} = 40 \text{ k}\Omega$ ) und *gestrichelte Linien* ( $2R_{\text{K}} = 60 \text{ k}\Omega$ ) eingezeichnet.

Analog zu den nominell undotierten Nanodrähten (vgl. Abschnitt 8.3.1) wird auch für die ZnO:Al-Nanodrähte der mögliche Einfluss einer Oberflächen-Verarmungszone betrachtet. Abbildung 9.5 zeigt die Veränderung bei Annahme von Dicken von  $D_{OVZ} = 5$  und 10 nm. Diese wurden als obere Grenze unter der Annahme gewählt, dass sich die Anzahl der akzeptorartigen Oberflächenzustände im Vergleich zu den nominell undotierten ZnO-Nanodrähten nicht geändert hat. Da die Dicke der Oberflächen-Verarmungszone über  $1/\sqrt{n}$  von der Ladungsträgerdichte abhängt, ist jedoch von real noch geringeren  $D_{OVZ}$  auszugehen. Es wird deutlich, dass der Einfluss einer Oberflächen-Verarmungszone im Vergleich zur Messwertstreuung und besonders zum Einfluss der Kontaktwiderstände vernachlässigt werden kann.

Den Vergleich der spezifischen elektrischen Widerstände von Al-dotierten und nominell undotierten ZnO-Nanodrähten zeigt Abb. 9.6. Es wird deutlich, dass  $\rho_{ND}$ durch den Einbau von Aluminium um mehr als zwei Größenordnungen vermindert werden kann. Zudem enthält Abb. 9.6 die wenigen Daten der ZnO:Al-Nanodrähte, die aus dem PLD-Target mit 0,1 Gew. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gezüchtet wurden. Bei runden Nanodrähten wird deren Querschnitt analog zur Herleitung der hexagonalen Querschnittsfläche  $A_{ND}^{\circ}(x)$  in Gl. (8.12) über

$$A_{\rm ND}^{\odot}(x) = \frac{\pi}{4} D_{\rm ND,1}^{\odot}^{2} \left[ \left( \frac{D_{\rm ND,2}^{\odot}}{D_{\rm ND,1}^{\odot}} - 1 \right) \frac{x}{L_{\rm ND}} + 1 \right]^{2}$$
(9.1)

berechnet, womit sich der Widerstand analog zu Gl. (8.13)/(8.14) zu

$$R_{\rm ND}^{\rm o} = \frac{4}{\pi} \frac{\rho_{\rm ND} L_{\rm ND}}{D_{\rm ND,1}^{\rm o}} \frac{D_{\rm ND,1}^{\rm o}}{D_{\rm ND,2}^{\rm o}} = \frac{4}{\pi} \frac{\rho_{\rm ND} L_{\rm ND}}{D_{\rm ND,1}^{\rm o} D_{\rm ND,2}^{\rm o}}$$
(9.2)

96



**Abbildung 9.6:** Spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho_{ND}$  Al-dotierter ZnO-Nanodrähte im Vergleich zu nominell undotierten ZnO-Nanodrähten. Es sind die  $\rho_{ND}$ -Werte für die jeweils minimalen ( $\checkmark$ ) und maximalen ( $\checkmark$ ) angenommenen  $2R_K$ -Werte sowie ohne Korrektur für  $2R_K(\Box)$  dargestellt. Die Dotierung der ZnO-Nanodrähte ist farblich mit *rot* (0,01 Gew. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Target), *grün* (0,1 Gew. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Target) respektive *blau* (nominell undotiert) kodiert.

ergibt. Dabei entsprechen die ersten beiden Terme im ersten Teil von Gl. (9.2) wieder dem Widerstand eines Nanodrahtes konstanten, runden Querschnitts des Durchmessers  $D_{ND,1}^{\circ}$ .

Dass die  $\rho_{\rm ND}$ -Werte der hochdotierten ZnO:Al-Nanodrähte nicht niedriger als die der weniger dotierten liegen, kann mehrere, mit den vorliegenden experimentellen Daten nicht unterscheidbare, Ursachen haben: Einerseits würde die Kontaktlänge  $L_{\rm K}$ selbst bei noch niedrigeren spezifischen elektrischen Widerständen wahrscheinlich den Stromfluss begrenzen. Andererseits könnten die zusätzlichen Al-Atome verstärkt auf Zwischengitterplätzen oder in Clustern eingebaut sein und somit sowohl verstärkt als Streuzentren wirken als auch nur noch partiell zur Dotierung beitragen.<sup>[110]</sup> Wegen der geringen Datenbasis wird an dieser Stelle jedoch nicht weiter spekuliert. Aufklärung, insbesondere im Zusammenhang mit strukturellen Veränderungen bei sehr hohen Al-Anteilen, können nur weitere Versuche unter Verwendung von größeren Kontaktlängen  $L_{\rm K}$  und/oder PLD-Targets mit noch mehr Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bringen.

#### 9.2.3 Ladungsträgermobilität in Al-dotierten ZnO-Nanodrähten

Mit den Werten für  $\rho_{\text{ND}}$  und  $n_{\text{ND}}$  kann die Beweglichkeit der Ladungsträger  $\mu_{\text{ND}}$  schließlich wieder aus Gl. (2.2) und (2.3) über

$$\mu_{\rm ND} = \frac{1}{e\rho_{\rm ND}n_{\rm ND}} \tag{9.3}$$

auf Werte im Bereich  $0,05-2,1 \text{ cm}^2/(\text{V s})$  abgeschätzt werden. Im Gegensatz zu den in Kap. 8 bestimmten Feldeffekt-Mobilitäten handelt es sich hier zwar um Drift-Mobilitäten, dennoch stellen sie eine untere Schranke dar, da insbesondere die Annahme, dass jedes Al-Atom als Al<sub>Zn</sub> eingebaut wird und mit einem Elektron zur Ladungsträgerdichte beiträgt, nur eine solche ist und durch keine Untersuchung belegt wird.

#### 9.2.4 Stromdichten in Al-dotierten ZnO-Nanodrähten

Die nur von der hinreichenden Länge der Kontakte  $L_{\rm K}$  abhängige Kenngröße der maximal erreichbaren Stromdichte  $j_{\rm ND}$  wurde in den ZnO:Al-Nanodrähten bei  $U_{\rm SD}$  = 1 V auf Werte im Bereich von  $(1,4-6,1) \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> bestimmt. Sie unterscheidet sich also wie der spezifische elektrische Widerstand um mehr als zwei Größenordnungen von den Werten nominell undotierter Nanodrähte.

#### 9.2.5 Langzeitstabilität von kontaktierten ZnO:Al-Nanodraht-Strukturen

Das Langzeitverhalten der kontaktierten ZnO:Al-Nanodraht-Strukturen entspricht dem der ZnO-Nanodraht-FET. Das deckt sich mit dem in Abschnitt 9.2.5 gegebenen Erklärungsmodell, da auch hier eine graduelle Oxidation des Titans der Kontaktbahnen möglich ist.

Die Verbesserung der Langzeithaltbarkeit ließe sich hingegen nur durch verbesserte Kontakte erzielen, da der ebenfalls in Abschnitt 9.2.5 vorgeschlagene Einsatz von TCOs hier keine Lösung darstellt. Die Materialparameter von dotiertem Nanodraht und TCO-Kontaktbahnmaterial wären zu ähnlich, um die einzelnen Beiträge zum Gesamtwiderstand  $R_{\Sigma}$  direkt zu bestimmen. Produktion und Vermessung von Vergleichskontakten auf allen Proben würde die Durchlaufzeit der Proben jedoch stark erhöhen. Zudem müssten zusätzlich lokale Gates angebracht werden, um aus Transfercharakteristiken noch Rückschlüsse auf das Nanodraht-Material ziehen zu können, da das globale Back-Gate auch auf das halbleitende TCO-Material der Kontaktbahnen wirken würde.

#### 9.3 Fazit

Die Ergebnisse der vorliegenden strukturellen und elektrischen Untersuchungen an PLD-gezüchteten ZnO:Al-Nanodrähten sind in Tab. 9.3 zusammengefasst. Erstmals konnte belastbar gezeigt werden,<sup>[A7]</sup> dass sich durch die Dotierung mit Aluminium die elektrischen Eigenschaften von ZnO-Nanodrähten reproduzierbar um mehrere Größenordnungen verändern lassen. Davon kaum beeinflusst zeigt sich lediglich die Ladungsträgermobilität. Die strukturellen Eigenschaften bleiben nahezu unverändert, wodurch besonders in möglichen Anwendungsfällen vermieden wird, je nach Dotierung unterschiedliche Prozessierungstechnologien nutzen zu müssen.

Der entscheidende Vorteil dieser Art der Dotierung gegenüber früheren Arbeiten mit Gallium<sup>[155]</sup> oder Indium<sup>[160]</sup>, in denen mit vergleichbaren Dotierkonzentrationen ähnlich große Effekte in der Veränderung der elektrischen Materialparameter erzeugt wurden, stellt aus Anwendungssicht jedoch der Kostenvorteil dar. Die Gallium- und Indium-Preise übersteigen den von Aluminium um ein Vielfaches.<sup>[279–281]</sup> Zudem haben sie sich in den letzten zehn Jahren durch das rasante Wachstum bei Flachbildschirmen (ITO-Gläser) und Dünnschichtsolarzellen (CIGS-Typ) nochmals gesteigert,

**Tabelle 9.3:** Aufstellung der für PLD-gewachsene, Al-dotierte ZnO-Nanodrähte ermittelten strukturellen und elektrischen Materialparameter. Zum Vergleich sind wieder die Daten nominell undotierter ZnO-Nanodrähte mit angegeben. Die Werte der höchstdotierten ZnO:Al-Nanodrähte (0,1 Gew. % Al im PLD-Target) stehen in Klammern, da sie nur auf Messungen an zwei Nanodrähten basieren, die Daten also kaum statistisch abgesichert sind. Da für Al-dotierte ZnO-Nanodrähte Drift-Mobilitäten und für nominell undotierte Exemplare Feldeffekt-Mobilitäten angegeben sind, ist eine hunderprozentige Vergleichbarkeit dort nicht gegeben.

physikalische Größe	nomineller Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt im Target			
	0,01 Gew. %	0,1 Gew. %	0 Gew. %	
Querschnittsform	hexagonal	rund	hexagonal	
Öffnungswinkel $\alpha$ [°]	< 0,4	(< 1)	< 0,8	
Länge L <sub>ND</sub> [nm]	800 - 4800	(1000 - 1800)	600 - 7500	
Durchmesser $\overline{D_{\text{ND}}}$ [nm]	160 - 240	(110 - 130)	120 - 260	
Al-Gehalt im Nanodraht	0,6	0,4	-	
[Gew%]				
Al-Gehalt im Nanodraht	0,9	0,6	-	
[at%]				
spezifischer elektrischer	0,01-0,4	(0, 2 - 0, 5)	5-135	
Widerstand $\rho_{\rm ND}$ [ $\Omega$ cm]				
elektrische Leitfähigkeit	$250 - 10^4$	(200 - 500)	0.74 - 20	
$\sigma_{\rm ND} [\rm S/m]$				
Ladungsträgermobilität	0,05-2,1	(0,01-0,03)	0,1-1,8	
$\mu_{\rm ND}  [{\rm cm}^2/({\rm Vs})]$				
Ladungsträgerdichte <i>n</i> <sub>ND</sub>	$\sim 5 \times 10^{20}$	$(\sim 8 \times 10^{20})$	$5 \times 10^{16} - 1,3 \times 10^{18}$	
$[cm^{-3}]$				
maximale Stromdichte	$(1,4-6,1) \times 10^4$	$((1,2-4,6) \times 10^4)$	30 - 240	
$j_{\rm ND}(U_{\rm SD}$ = 1 V) [A/cm <sup>2</sup> ]				

auch wenn Behauptungen über statistische Reichweiten insbesondere bei Indium von unter 20 Jahren stark übertrieben erscheinen.<sup>[282]</sup>

Zum Schluss werden die für die PLD-gewachsenen ZnO:Al-Nanodrähte bestimmten elektrischen Materialparameter in Tab. 9.4 zu publizierten Werten für ZnO:Al-Dünnschichten ins Verhältnis gesetzt. Gewählt wurden hierfür Veröffentlichungen mit den niedrigsten bekannten  $\rho$ - und höchsten bekannten  $\mu$ -Werten innerhalb und außerhalb der PLD. Letztere wurden dabei meist in Abhängigkeit vom Al-Anteil bestimmt und erreichen ihre Extrema bei Gehalten von 1-2%.

Es wird deutlich, dass weder bei den spezifischen elektrischen Widerständen noch bei den Ladungsträgermobilitäten die Werte der auf TCO-Anwendungen hin optimierten ZnO:Al-Dünnschichten erreicht werden. Es muss an dieser Stelle jedoch auch noch einmal deutlich darauf hingewiesen werden, dass es sich bei der Ladungsträgerkonzentration in den ZnO:Al-Nanodrähten um eine Abschätzung handelt. Unter der Annahme eines Fehlers von einer Größenordnung würden sich Ladungsträgermobilitäten ergeben, die an jene der ZnO(:Al)-Dünnfilme durchaus heranreichen. Für Anwendungen als nanoskopisches TCO sind ZnO:Al-Nanodrähte damit durchaus

**Tabelle 9.4:** Vergleich der elektrischen Materialparameter von PLD-gewachsenen ZnO:Al-Nanodrähten mit denen von ZnO(:Al)-Dünnfilmen. Hier stehen die für die Al-dotierten ZnO-Nanodrähte berechneten Drift-Mobilitäten Hall-Mobilitäten in den Dünnfilmen gegenüber, sind also wieder nicht hundertprozentig zu vergleichen.

Material	Materialparameter (RT)		
	ρ	μ	n
	[Ωcm]	$[\mathrm{cm}^2/(\mathrm{Vs})]$	$[cm^{-3}]$
ZnO:Al-Nanodrähte	0,01-0,4	0,05-2,1	$\sim 5 \times 10^{20}$
ZnO:Al-Dünnfilm (PLD auf Saphir) <sup>[283]</sup>	$2,2 \times 10^{-4}$	32	$8,8 \times 10^{20}$
ZnO:Al-Dünnfilm (PLD auf Glas) <sup>[283]</sup>	$4 \times 10^{-4}$	19	$8,2 \times 10^{20}$
ZnO:Al-Dünnfilm (PLD auf Glas) <sup>[276]</sup>	$8,5 \times 10^{-5}$	48	$1,5 \times 10^{21}$
ZnO:Al-Dünnfilm (Magnetron Sputtern) <sup>[284]</sup>	$2,3 \times 10^{-4}$	47	$6 \times 10^{20}$
ZnO-Dünnfilm (PLD) <sup>[15,19,24]</sup>	0, 1 - 10	20-155	$10^{16} - 10^{18}$

geeignet, zumal die hier beschriebenen Ergebnisse ohne Optimierungsschritte erzielt wurden, für solche also noch Spielraum bleibt.

# δ

## Schlussbetrachtungen

Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen

rzungen Literat

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

# Zusammenfassung

There is no sadder sight in the world than to see a beautiful theory killedby a brutal fact.THOMAS HENRY HUXLEY

#### **Experimentelles Vorgehen**

Aus experimenteller Sicht wurde in der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass zur Erlangung verlässlicher elektrischer Materialparameter einzelner ZnO-Nanodrähte nur die Kontaktierung mittels Elektronenstrahllithographie (EBL) geeignet ist. Im Vergleich zu den restlichen Verfahren bietet sie zudem als einziges die Möglichkeit, die zur Kontaktierung der ZnO-Nanodrähte genutzten Metalle frei zu wählen.

Strahlgestützte Depositionsmethoden (EBID/IBID) sind aufgrund dreier Probleme auszuschließen: Erstens sorgt die Saumbildung um die eigentlichen Kontakte herum für kaum zu kontrollierende alternative Leitungspfade. Zweitens liegt der spezifische Widerstand der so deponierten Kohlenstoff/Metall-Kontakte über dem der untersuchten ZnO-Nanodrähte oder in gleichen Größenordnungen. Drittens kommt es bei IBID zur Implantation von Ionen, wodurch die eigentlich zu untersuchenden elektrischen Eigenschaften beeinflusst werden.

Strom–Spannungs-Rastersondenmikroskopie (I-AFM) wird durch zwei fundamentale Probleme disqualifiziert: Erstens zeigen die durchgeführten Untersuchungen zur Transferlänge, dass der nur wenige nm<sup>2</sup> große Kontakt zwischen ZnO-Nanodraht-Oberfläche und aufgesetzter Spitze immer die so gemessenen *I–U*-Kennlinien dominieren wird. Zweitens sind durch Abnutzungseffekte an den eingesetzten Spitzen beim Abrastern der Proben kaum reproduzierbare Messungen durchzuführen.

Für die elektrische Charakterisierung ganzer Nanodraht-Ensembles konnte mit der Einbettung in Polystyren (PS) eine einfache und auch in potentiellen Anwendungsszenarien einsetzbare Präparationsmöglichkeit demonstriert werden.

#### Elektrische Eigenschaften PLD-gewachsener ZnO-Nanodrähte

In der vorliegenden Arbeit wurden PLD-gewachsene ZnO-Nanodrähte erstmals elektrisch charakterisiert. Bei der Berechnung der elektrischen Materialparameter

#### 10 Zusammenfassung

aus den gemessenen *I*–*U*- und FET-Messungen wurden die speziellen geometrischen Eigenschaften der ZnO-Nanodrähte gezielt mit einbezogen. Dabei wurden für nominell undotierte Exemplare bei Raumtemperatur *n*-Leitung, spezifische elektrische Widerstände im Bereich von  $\rho_{\rm ND} = 5-135 \,\Omega$ cm, Feldeffekt-Mobilitäten von  $\mu_{\rm ND} = 0,1-1,8 \,{\rm cm}^2/({\rm V}\,{\rm s})$  und Ladungsträgerdichten im Bereich von  $n_{\rm ND} = 5 \times 10^{16} - 1,3 \times 10^{18} \,{\rm cm}^{-3}$  festgestellt. Die  $\rho_{\rm ND}$ -Werte stellen dabei eine obere Schranke dar, da davon auszugehen ist, dass wegen der hier nicht quantifizierten Oberflächeneffekte der für den Ladungstransport verfügbare Nanodrahtquerschnitt kleiner als der geometrische Querschnitt der ZnO-Nanodrähte ist. Bei den bestimmten Ladungsträgermobilitäten  $\mu_{\rm ND}$  handelt es sich hingegen um eine untere Schranke, da hier einerseits Feldeffekt-Mobilitäten bestimmt wurden, die unter den Drift-Mobilitäten liegen, und andererseits im für die Berechnung genutzten Modell die Geometrie der verwendeten FET nicht hundtertprozentig wiedergegeben ist.

Der Vergleich zu Literaturwerten zeigt zweierlei: Einerseits sind die elektrischen Eigenschaften von PLD-gewachsenen ZnO-Nanodrähten mit jenen der in anderen Verfahren synthetisierten ZnO-Nanodrähte vergleichbar. Andererseits wird auch deutlich, dass weder bei spezifischen Widerständen noch bei Ladungsträgerbeweglichkeiten die Werte von ZnO-Dünnfilmen und -Einkristallen erreicht werden. Vermutungen, dass die elektrischen Eigenschaften der ZnO-Nanodrähte ob deren hoher Kristallperfektion denen von ZnO-Einkristallen entsprechen, können demnach nicht bestätigt werden. In Abwesenheit von Streueffekten an Korngrenzen scheinen also andere Streumechanismen den Ladungsträgertransport stark zu beschränken.

**Dotierung mit Aluminium.** Erstmals wurden in der vorliegenden Arbeit ZnO:Al-Nanodrähte elektrisch vermessen. Dabei wurde gezeigt, dass Al-Dotierung ein probates Mittel zur effizienten und kostengünstigen Variation der elektrischen Materialparameter *n*-leitender ZnO-Nanodrähte darstellt. Im Vergleich zu nominell undotierten ZnO-Nanodrähten konnte der spezifische elektrische Widerstand durch den Einbau von ~ 0,6 at. % Aluminium um 2,5 Größenordnungen verringert werden.

**Dotierung mit Phosphor.** Für Ensembles von PS-stabilisierten ZnO:P-Nanodrähten konnte im Laufe dieser Arbeit erstmals reproduzierbar langzeitstabile *p*-Leitung gezeigt werden. Damit einhergehende Elektrolumineszenz-Untersuchungen zeigten jedoch, dass sich diese Nanodrähte nicht für optoelektronische Anwendungen eignen, da im UV-Bereich keine und im sichtbaren Spektralbereich nur wenige Photonen emittiert werden. Begründet liegt dieses Verhalten vermutlich in den hohen Defektdichten in den ZnO:P-Nanodrähten, die einerseits für die *p*-Leitung essentiell sind, andererseits aber auch zu primär nicht-strahlenden Rekombinationsvorgängen führen.



*Ernst zu nehmende Forschung erkennt man daran, daß plötzlich zwei Probleme existieren, wo es vorher nur eines gegeben hat.* 

Thorstein Bunde Veblen

Aus den im Laufe der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnissen und Schlussfolgerungen (siehe Kap. 10) ergeben sich zwangsläufig weitere Fragestellungen, die einer Bearbeitung harren:

- 1. Aus temperaturabhängigen Messungen könnte die energetische Lage von Dotanden- und Störstellen-Niveaus in ZnO-Nanodrähten bestimmt werden und mit den damit zugänglichen Werten für  $\mu_{ND}(T)$  könnte eine Identifizierung der Streuprozesse durchgeführt werden, die den Ladungsträgertransport in den ZnO-Nanodrähten dominieren. Bei der Implementierung des EBL-Prozesses wurde in dieser Hinsicht bereits auf die Kompatibilität der erzeugten Proben zu den elektrischen Tieftemperatur-Messaufbauten der Abteilung Halbleiterphysik der Universität Leipzig geachtet.
- 2. Die Kapazität der ZnO-Nanodraht-FET könnte mit Finite-Elemente-Methoden genauer bestimmt werden, um den modellbezogenen systematischen Fehler in der Berechnung der FET-Oxidkapazitäten zu eliminieren und so genauere Werte für die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu_{\text{ND}}$  zu erhalten.
- 3. Mit den hier etablierten, reproduzierbar arbeitenden Charakterisierungsmethoden wäre der Einfluss folgender Parameter zu untersuchen:
  - Verwendung einkristalliner Targets statt der üblichen durch Pressen und Sintern hergestellten,
  - Feiner abgestufte Variation der Dotierkonzentration zur Bestimmung der effizientesten Dotierungsgrade und
  - Dotierung mit anderen Dotanden.

Außerdem wären natürlich elektrische Messungen an ZnO-Nanodrähten mit eingebauten und über lokale Gates steuerbaren Barrieren interessant, wenn sich diese von Syntheseseite her realisieren lassen.

#### 11 Ausblick

Zum Abschluss ein Blick aus Anwendungssicht: Hier liegt vor allem in den selbstorganisiert gewachsenen ZnO:Al-Nanodrähten großes Potential. So könnte ihre Verwendung die gerade von HOCHBAUM ET AL.<sup>[285]</sup> demonstrierte Steigerung der Ladungsträgerextraktionseffizienz aus Solarzellen durch undotierte ZnO-Nanodrähte als Kontaktmaterial noch einmal verbessern. Auch Feldemissionsdisplays könnte ihr Einsatz ob ihrer geringeren spezifischen Widerstände zu höherer Energieeffizienz verhelfen.

## E Anhänge, Verzeichnisse und Anlagen

Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen

rzungen Literat

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

# A

### Transferlänge L<sub>T</sub>

Dieser Anhang beschreibt kurz die Herleitung der Transferlänge  $L_{\rm T}$  für Nanodrähte mit beliebig geformtem Querschnitt. Dazu wird der Weg von MOHNEY ET AL.<sup>[271]</sup> verallgemeinert. Das verwendete Koordinatensystem ist in Abb. A.1 skizziert.

Der Spannungsabfall im Nanodraht entlang der Kontaktstrecke ist durch

$$\frac{\mathrm{d}U(\xi)}{\mathrm{d}\xi} = -\frac{\rho_{\mathrm{ND}}}{A_{\mathrm{ND}}}I(\xi) \tag{A.1}$$

bestimmt.  $\rho_{\text{ND}}$  und  $A_{\text{ND}}$  stehen dabei für spezifischen elektrischen Widerstand und Querschnittsfläche des Nanodrahtes. Gleichzeitig gilt für den Strom

$$\frac{dI(\xi)}{d\xi} = \frac{B_{\rm ND}}{\rho_{\rm K}} (U_{\rm K} - U(\xi)) , \qquad (A.2)$$

wobei  $U_{\rm K}$  die Spannungsdifferenz zwischen Metall und Halbleiter am Ende des Kontaktes ( $\xi = L_{\rm K}$ ) und  $B_{\rm ND}$  der zum aktiven Kontaktgebiet gehörende Anteil am Umfang des Nanodrahtes sind. Kombiniert ergeben diese Gleichungen

$$\frac{\mathrm{d}^2 I(\xi)}{\mathrm{d}\xi^2} = \frac{B_{\mathrm{ND}}}{A_{\mathrm{ND}}} \frac{\rho_{\mathrm{ND}}}{\rho_{\mathrm{K}}} I(\xi) . \tag{A.3}$$

Unter den Randbedingungen  $I(\xi = 0) = 0$  und  $I(\xi = L_K) = I_K$  wird die Differentialgleichung durch

$$I(\xi) = I_{\rm K} \frac{\sinh(\xi/L_{\rm T})}{\sinh(L_{\rm K}/L_{\rm T})}$$
(A.4)



**Abbildung A.1:** Skizze des in der Herleitung der Transferlänge  $L_{\rm T}$  verwendeten Koordinatensystems.



Symbole und Abkürzungen

Literaturverzeichnis

#### Anhang A Transferlänge L<sub>T</sub>

gelöst, wobei die Transferlänge durch

$$L_{\rm T} = \sqrt{\frac{A_{\rm ND}}{B_{\rm ND}} \frac{\rho_{\rm K}}{\rho_{\rm ND}}} \tag{A.5}$$

gegeben ist. Gl. (A.4) in Gl. (A.2) eingesetzt ergibt

$$U(\xi) = U_{\rm K} - \frac{I_{\rm K}}{L_{\rm T}} \frac{\rho_{\rm K}}{B_{\rm ND}} \frac{\cosh(\xi/L_{\rm T})}{\sinh(L_{\rm K}/L_{\rm T})} .$$
(A.6)

Mit der weiteren Randbedingung, dass  $U(\xi = L_K) = 0$  und der Tatsache, dass der Kontaktwiderstand  $R_K = U_K/I_K$  ist, erhält man schließlich

$$R_{\rm K} = \frac{\rho_{\rm K}}{B_{\rm ND}L_{\rm T}} \coth \frac{L_{\rm K}}{L_{\rm T}} , \qquad (A.7)$$

beziehungsweise unter Verwendung von Gl. (A.5)

$$R_{\rm K} = \frac{\rho_{\rm ND} L_{\rm T}}{A_{\rm ND}} \coth \frac{L_{\rm K}}{L_{\rm T}} \,. \tag{A.8}$$

Für sehr lange Kontakte ( $L_K > 3L_T$ ) vereinfachen sich Gl. (A.7) und Gl. (A.8) noch zu

$$R_{\rm K} = \frac{\rho_{\rm K}}{B_{\rm ND}L_{\rm T}} \quad \text{und} \quad R_{\rm K} = \frac{\rho_{\rm ND}L_{\rm T}}{A_{\rm ND}} . \tag{A.9}$$

Im Fall der in dieser Arbeit untersuchten ZnO-Nanodrähte sind  $B_{\rm ND}$  und  $A_{\rm ND}$  von  $\xi$  abhängig, da sich die Nanodrähte kontinuierlich verjüngen. Damit verkompliziert sich das Gleichungssystem Gl. (A.1)/Gl. (A.2) zu

$$\frac{\mathrm{d}U(\xi)}{\mathrm{d}\xi} = -\frac{\rho_{\mathrm{ND}}}{A_{\mathrm{ND}}(\xi)}I(\xi) \tag{A.10}$$

$$\frac{\mathrm{d}I(\xi)}{\mathrm{d}\xi} = \frac{B_{\mathrm{ND}}(\xi)}{\rho_{\mathrm{K}}} (U_{\mathrm{K}} - U(\xi)) . \tag{A.11}$$

Kombiniert erhält man nun

$$\frac{\mathrm{d}^2 I(\xi)}{\mathrm{d}\xi^2} = -\frac{1}{\rho_{\mathrm{K}}} \left( B_{\mathrm{ND}}(\xi) \frac{\mathrm{d}U(\xi)}{\mathrm{d}\xi} + U(\xi) \frac{\mathrm{d}B_{\mathrm{ND}}(\xi)}{\mathrm{d}\xi} \right) \,. \tag{A.12}$$

Da  $B_{\rm ND}(\xi) = F_{B_{\rm ND}}(\xi + G_{B_{\rm ND}})$  und  $A_{\rm ND}(\xi) = F_{A_{\rm ND}}(\xi + G_{A_{\rm ND}})^2$  mit verallgemeinerten Proportionalitätsfaktoren  $F_{B_{\rm ND}}$ ,  $G_{B_{\rm ND}}$ ,  $F_{A_{\rm ND}}$ ,  $G_{A_{\rm ND}}$  gelten (vgl. Gl. (8.17) und Gl. (8.12)), ergibt sich schließlich

$$\frac{d^2 I(\xi)}{d\xi^2} = \frac{1}{\rho_{\rm K}} \left( \frac{F_{B_{\rm ND}} \rho_{\rm ND}}{F_{A_{\rm ND}}} \frac{I(\xi)}{\xi + G_{A_{\rm ND}}} - F_{B_{\rm ND}} U(\xi) \right)$$
(A.13)

als zu lösende Gleichung, wobei die Randbedingungen die gleichen wie oben sind. Sie ist aber nicht praktikabel analytisch lösbar⁵.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Einen Eindruck einer möglichen – hier aus Platzgründen nicht druckbaren – Lösung liefert beispielsweise *MATHEMATICA*<sup>[286]</sup> mit der Anweisung "DSolve[{i'[x] == A\*(x + 1)\*(V - u[x]), u'[x] == (-i[x])/((C\*(x + 1))^2), i[0] == 0, u[L] == 0}, {i, u}, x]", wobei die Zuordnung x  $\rightarrow \xi$ , i  $\rightarrow I$ , u  $\rightarrow U$ , L  $\rightarrow L_K$  gilt und die restlichen Koeffizienten noch angepasst werden müssen.

# B

## Kapazität eines zylindrischen Leiters vor einer Ebene

Die hier gezeigten Überlegungen zur Berechnung der Kapazität eines Zylinders gegenüber einer Ebene fassen die Herleitung aus KÜPFMÜLLER ET AL.<sup>[265]</sup> kurz zusammen.

Begonnen wird mit einer Linienladung Q der Länge *l*. Aus Symmetriegründen wird im Folgenden nur die Ebene senkrecht zur Linienachse betrachtet. Das elektrische Feld der Linienladung ist im Abstand *r*:

$$\mathcal{E} = \frac{Q}{2\pi\varepsilon lr} \,. \tag{B.1}$$

Das elektrische Potential im Abstand  $|\mathbf{r}| = r$  ist damit

$$\phi(\mathbf{r}) = \int_{r}^{\infty} \mathcal{E}'(\mathbf{r}') \,\mathrm{d}\mathbf{r}' = \int_{r}^{\infty} \frac{Q}{2\pi\varepsilon l \,r'} \,\mathrm{d}r' = -\frac{Q}{2\pi\varepsilon l} \ln\left(\frac{r}{b}\right) \,, \tag{B.2}$$

wobei der Bezugspunkt auf einem beliebigen Kreiszylinder des Radius *b* liegt. Als Äquipotentialflächen ( $|\mathbf{r}|$  = const) ergeben sich offensichtlich konzentrische Zylinder-flächen.

Nun wird das Potential zweier paralleler Linienladungen der Länge l betrachtet. Diese seien durch den Abstand a voneinander getrennt, im Vergleich zu ihrem Abstand sehr lang und von entgegengesetzt gleicher Ladung  $\pm Q$ . Das Potential an einem unendlich weit entfernten Bezugspunkt mit den Abständen  $c_1$  und  $c_2$  zu den Linienladungen ist dann die Superposition der beiden Einzelpotentiale

$$\phi = \frac{Q}{2\pi\varepsilon l} \ln\left(\frac{c_1}{c_2}\right) \,. \tag{B.3}$$

Analog der Vergleichbarkeit von elektrischem Feld und Potential einer Punktladung mit jenen außerhalb einer gleich beladenen Kugel können Feld und Potential außerhalb eines Zylinders durch jene einer Linienladung auf seiner Hauptsymmetrieachse beschrieben werden. Für zwei parallele Zylinder des Radius *r* und des Achsabstandes *c* sind die repräsentierenden Linienladungen allerdings etwas zueinander verschoben Symbole und Abkürzungen

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Anhang B Kapazität eines zylindrischen Leiters vor einer Ebene

und haben den Abstand a, der über

$$\frac{a}{2} = \sqrt{\left(\frac{c}{2}\right)^2 - r^2} \tag{B.4}$$

gegeben ist. Das Potential auf der Verbindungslinie zwischen den Linienachsen (und damit Zylinderachsen) ist im Abstand  $\zeta$  vom Mittelpunkt der Verbindungslinie

$$\phi = \frac{Q}{2\pi\varepsilon l} \ln\left(\frac{\frac{a}{2} - \zeta}{\frac{a}{2} + \zeta}\right) \,. \tag{B.5}$$

Damit ergibt sich die Spannung U zwischen den beiden Zylinder(elektrode)n aus

$$U = \phi(\zeta_1) - \phi(\zeta_2) \tag{B.6}$$

mit  $\zeta_i$  den einander zugewandten Positionen der Zylindermäntel auf der Verbindungslinie der Zylinderachsen, also  $\zeta_i = \pm (c/2 - r)$ , zu

$$U = \frac{Q}{\pi \varepsilon l} \ln \left( \frac{\frac{a}{2} + \frac{c}{2} - r}{\frac{a}{2} - \frac{c}{2} + r} \right) . \tag{B.7}$$

Für die Kapazität folgt daraus mit Gl. (B.4) schließlich

$$C = \frac{Q}{U} = \frac{\pi \varepsilon l}{\ln\left(\frac{c}{2r} + \sqrt{\left(\frac{c}{2r}\right)^2 - 1}\right)} .$$
(B.8)

Betrachtet man nun eine auf der Mittelebene (Äquipotentialfläche mit  $\phi = 0$ ) zwischen den Zylindern platzierte geerdete Elektrode, so ändern sich weder Potential noch Feldverteilung. Die Kapazität zwischen Platte und einem der Zylinder beträgt dann

$$C = \frac{2\pi\varepsilon l}{\ln\left(\frac{d}{r} + \sqrt{\left(\frac{d}{r}\right)^2 - 1}\right)} = \frac{2\pi\varepsilon l}{\operatorname{arcosh}\left(\frac{d}{r}\right)} , \qquad (B.9)$$

wobei d = c/2 den Abstand der Zylinderachse zur Ebene bezeichnet. Umgesetzt auf die experimentell zugänglichen Größen Nanodraht-Durchmesser und Oxiddicke  $(2r = D_{\text{ND}}, d = D_{\text{ND}} + D_{\text{Ox}})$  und die entsprechenden Materialparameter ( $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{Ox}}$ ) ergibt sich schlussendlich:

$$C_{\text{Ox}} = \frac{2\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\text{Ox}}L_{\text{ND}}}{\ln\left(1 + \frac{2D_{\text{Ox}}}{D_{\text{ND}}} + \sqrt{\left(1 + \frac{2D_{\text{Ox}}}{D_{\text{ND}}}\right)^2 - 1}\right)} = \frac{2\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\text{Ox}}L_{\text{ND}}}{\operatorname{arcosh}\left(1 + \frac{2D_{\text{Ox}}}{D_{\text{ND}}}\right)} .$$
(B.10)

- G. E. MOORE: Cramming more components onto integrated circuits, Electronics 38, 114 (1965)
- [2] C. THELANDER, M. T. BJÖRK, M. W. LARSSON, A. E. HANSEN, L. R. WAL-LENBERG, L. SAMUELSON: *Electron transport in InAs nanowires and heterostructure nanowire devices*, Solid State Communications 131, 573 (2004), doi:10.1016/j.ssc.2004.05.033
- [3] H. A. NILSSON, C. THELANDER, L. E. FRÖBERG, J. B. WAGNER, L. SAMUELSON: Nanowire-based multiple quantum dot memory, Applied Physics Letters 89, 163101 (2006), doi:10.1063/1.2362594
- [4] C. THELANDER, P. AGARWAL, S. BRONGERSMA, J. EYMERY, L. FEINER, A. FOR-CHEL, M. SCHEFFLER, W. RIESS, B. OHLSSON, U. GÖSELE, L. SAMUELSON: *Nanowire-based one-dimensional electronics*, Materials Today 9, 28 (2006), doi:10.1016/S1369-7021(06)71651-0
- [5] K. F. SCHMIDT: Nanofrontiers: Visions for the future of nanotechnology, Project on Emerging Nanotechnologies 6, Woodrow Wilson International Center for Scholars, Washington, D.C. (2007), http://www.nanotechproject.org/ publications/archive/nanofrontiers\_visions\_for\_future/
- [6] K. F. SCHMIDT: Green nanotechnology: It's easier than you think, Project on Emerging Nanotechnologies 8, Woodrow Wilson International Center for Scholars, Washington, D.C. (2007), http://www.nanotechproject.org/publications/ archive/green\_nanotechnology\_its\_easier\_than/
- [7] C. KLINGSHIRN, R. HAUSCHILD, H. PRILLER, M. DECKER, J. ZELLER, H. KALT: ZnO rediscovered – once again?, Superlattices and Microstructures 38, 209 (2005), doi:10.1016/j.spmi.2005.07.003
- [8] C. KLINGSHIRN, M. GRUNDMANN, A. HOFFMANN, B. K. MEYER, A. WAAG: Zinkoxid – ein alter, neuer Halbleiter, Physik Journal 5, 33 (2006), http://www. pro-physik.de/Phy/leadArticle.do?laid=7485

- [9] C. KLINGSHIRN: *ZnO: From basics towards applications*, physica status solidi (b) 244, 3027 (2007), doi:10.1002/pssb.200743072
- [10] UMICORE: *Zinc oxide applications*, [Online, Zugriff am 12. Februar 2010], http: //www.zincchemicals.umicore.com/zcProducts/zincOxide/Applications
- [11] WIKIPEDIA: *Zinc oxide* (2010), [Online; Zugriff am 12. Februar 2010], http: //en.wikipedia.org/w/index.php?title=Zinc\_oxide&oldid=342669210
- [12] WIKIPEDIA: Zinkoxid (2009), [Online; Zugriff am 12. Februar 2010], http://de. wikipedia.org/w/index.php?title=Zinkoxid&oldid=68606195
- [13] C. KLINGSHIRN: *ZnO: Material, physics and applications*, ChemPhysChem **8**, 782 (2007), doi:10.1002/cphc.200700002
- [14] Landolt-Börnstein Group III Condensed Matter, Bd. 17B, 22, 41B (Springer, Heidelberg 1999), http://www.springermaterials.com
- [15] H. VON WENCKSTERN: Doping, contacting, defect levels and transport properties of ZnO, Dissertation, Universität Leipzig (2008)
- [16] Ú. ÖZGÜR, Y. I. ALIVOV, C. LIU, A. TEKE, M. A. RESHCHIKOV, S. DOĞAN, V. AVRUTIN, S. J. CHO, H. MORKOÇ: A comprehensive review of ZnO materials and devices, Journal of Applied Physics 98, 041301 (2005), doi:10.1063/1.1992666
- [17] C. JAGADISH, S. PEARTON (Hrsg.): Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures (Elsevier, Oxford 2006), doi:10.1016/B978-008044722-3/50000-2
- [18] K. ELLMER, A. KLEIN, B. RECH (Hrsg.): Transparent Conductive Zinc Oxide (Springer, Berlin 2008), doi:10.1007/978-3-540-73612-7
- [19] M. LORENZ, E. M. KAIDASHEV, H. VON WENCKSTERN, V. RIEDE, C. BUN-DESMANN, D. SPEMANN, G. BENNDORF, H. HOCHMUTH, A. RAHM, H. C. SEMMELHACK, M. GRUNDMANN: Optical and electrical properties of epitaxial  $(Mg,Cd)_xZn_{1-x}O, ZnO, and ZnO:(Ga,Al)$  thin films on c-plane sapphire grown by pulsed laser deposition, Solid-State Electronics 47, 2205 (2003), doi:10.1016/S0038-1101(03)00198-9
- [20] T. MAKINO, Y. SEGAWA, M. KAWASAKI, A. OHTOMO, R. SHIROKI, K. TAMU-RA, T. YASUDA, H. KOINUMA: Band gap engineering based on  $Mg_xZn_{1-x}O$ and  $Cd_xZn_{1-x}O$  ternary alloy films, Applied Physics Letters **78**, 1237 (2001), doi:10.1063/1.1350632
- [21] D. C. LOOK: Doping and defects in ZnO, in: JAGADISH & PEARTON<sup>[17]</sup>, S. 21, doi:10.1016/B978-008044722-3/50002-6
- [22] H. VON WENCKSTERN, S. WEINHOLD, G. BIEHNE, R. PICKENHAIN, H. SCHMIDT, H. HOCHMUTH, M. GRUNDMANN: Donor levels in ZnO, in: Advances in Solid State Physics, Bd. 45, hrsg. von B. KRAMER (Springer, Berlin 2006), S. 263, doi:10.1007/b136139

- [23] M. BRANDT, H. VON WENCKSTERN, H. SCHMIDT, A. RAHM, G. BIEHNE, G. BENNDORF, H. HOCHMUTH, M. LORENZ, C. MEINECKE, T. BUTZ, M. GRUND-MANN: High electron mobility of phosphorous-doped homoepitaxial ZnO thin films grown by pulsed-laser deposition, Journal of Applied Physics 104, 013708 (2008), doi:10.1063/1.2953066
- [24] E. M. KAIDASHEV, M. LORENZ, H. VON WENCKSTERN, A. RAHM, H. C. SEMMEL-HACK, K. H. HAN, G. BENNDORF, C. BUNDESMANN, H. HOCHMUTH, M. GRUND-MANN: High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition, Applied Physics Letters 82, 3901 (2003), doi:10.1063/1.1578694
- [25] A. TSUKAZAKI, A. OHTOMO, T. ONUMA, M. OHTANI, T. MAKINO, M. SU-MIYA, K. OHTANI, S. F. CHICHIBU, S. FUKE, Y. SEGAWA, H. OHNO, H. KOI-NUMA, M. KAWASAKI: Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO, Nature Materials 4, 42 (2005), doi:10.1038/nmat1284
- [26] Y. I. ALIVOV, E. V. KALININA, A. E. CHERENKOV, D. C. LOOK, B. M. ATAEV, A. K. OMAEV, M. V. CHUKICHEV, D. M. BAGNALL: Fabrication and characterization of n-ZnO/p-AlGaN heterojunction light-emitting diodes on 6H-SiC substrates, Applied Physics Letters 83, 4719 (2003), doi:10.1063/1.1632537
- [27] D. BANERJEE, S. JO, Z. REN: Enhanced field emission of ZnO nanowires, Advanced Materials 16, 2028 (2004), doi:10.1002/adma.200400629
- [28] C. Y. LEE, T. Y. TSENG, S. Y. LI, P. LIN: Electrical characterizations of a controllable field emission triode based on low temperature synthesized ZnO nanowires, Nanotechnology 17, 83 (2006), doi:10.1088/0957-4484/17/1/014
- [29] K. ZHENG, H. SHEN, J. LI, D. SUN, G. CHEN, K. HOU, C. LI, W. LEI: The fabrication and properties of field emission display based on ZnO tetrapod-like nanostructure, Vacuum 83, 261 (2008), doi:10.1016/j.vacuum.2008.07.010
- [30] S. D. SHARMA, S. C. KASHYAP: Growth of ZnO whiskers, platelets, and dendrites, Journal of Applied Physics 42, 5302 (1971), doi:10.1063/1.1659939
- [31] H. IWANAGA, N. SHIBATA, O. NITTONO, M. KASUGA: Crystal growth in c direction and crystallographic polarity in ZnO crystals, Journal of Crystal Growth 45, 228 (1978), doi:10.1016/0022-0248(78)90440-2
- [32] M. EGASHIRA, N. KANEHARA, Y. SHIMIZU, H. IWANAGA: Gas-sensing characteristics of Li<sup>+</sup>-doped and undoped ZnO whiskers, Sensors and Actuators 18, 349 (1988), doi:10.1016/0250-6874(89)87041-6
- [33] C. L. HAYNES, R. P. VAN DUYNE: Nanosphere lithography: A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics, Journal of Physical Chemistry B 105, 5599 (2001), doi:10.1021/jp010657m

- [34] Z. L. WANG, X. Y. KONG, Y. DING, P. GAO, W. L. HUGHES, R. YANG, Y. ZHANG: Semiconducting and piezoelectric oxide nanostructures induced by polar surfaces, Advanced Functional Materials 14, 943 (2004), doi:10.1002/adfm.200400180
- [35] Z. L. WANG: Nanostructures of zinc oxide, Materials Today 7, 26 (2004), doi:10.1016/S1369-7021(04)00286-X
- [36] Y. HEO, D. NORTON, L. TIEN, Y. KWON, B. KANG, F. REN, S. PEARTON, J. LAROCHE: ZnO nanowire growth and devices, Materials Science and Engineering R 47, 1 (2004), doi:10.1016/j.mser.2004.09.001
- [37] Z. L. WANG: Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, Journal of Physics: Condensed Matter 16, R829 (2004), doi:10.1088/0953-8984/16/25/R01
- [38] L. SCHMIDT-MENDE, J. L. MACMANUS-DRISCOLL: ZnO nanostructures, defects, and devices, Materials Today 10, 40 (2007), doi:10.1016/S1369-7021(07)70078-0
- [39] Z. FAN, J. G. LU: *Zinc oxide nanostructures: Synthesis and properties*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology **5**, 1561 (2005), doi:10.1166/jnn.2005.182
- [40] A. DJURIŠIĆ, Y. H. LEUNG: Optical properties of ZnO nanostructures, Small 2, 944 (2006), doi:10.1002/smll.200600134
- [41] Y. XIA, P. YANG, Y. SUN, Y. WU, B. MAYERS, B. GATES, Y. YIN, F. KIM, H. YAN: One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications, Advanced Materials 15, 353 (2003), doi:10.1002/adma.200390087
- [42] G. C. YI, C. WANG, W. I. PARK: ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications, Semiconductor Science and Technolology 20, S22 (2005), doi:10.1088/0268-1242/20/4/003
- [43] M. LORENZ, E. M. KAIDASHEV, A. RAHM, T. NOBIS, J. LENZNER, G. WAGNER, D. SPEMANN, H. HOCHMUTH, M. GRUNDMANN:  $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $0 \le x < 0.2$ ) nanowire arrays on sapphire grown by high-pressure pulsed-laser deposition, Applied Physics Letters **86**, 143113 (2005), doi:10.1063/1.1898433
- [44] F. Z. WANG, H. P. HE, Z. Z. YE, L. P. ZHU: Photoluminescence properties of quasialigned ZnCdO nanorods, Journal of Applied Physics 98, 084301 (2005), doi:10.1063/1.2089164
- [45] T. YATSUI, J. LIM, M. OHTSU, S. J. AN, G. C. YI: Evaluation of the discrete energy levels of individual ZnO nanorod single-quantum-well structures using nearfield ultraviolet photoluminescence spectroscopy, Applied Physics Letters 85, 727 (2004), doi:10.1063/1.1776338
- [46] A. C. MOFOR, A. EL-SHAER, M. SULEIMAN, A. BAKIN, A. WAAG: A two-step obtainment of quantum confinement in ZnO nanorods, Nanotechnology 17, 4859 (2006), doi:10.1088/0957-4484/17/19/013

- [47] W. PARK, G. C. YI, M. KIM, S. PENNYCOOK: Quantum confinement observed in ZnO/ZnMgO nanorod heterostructures, Advanced Materials 15, 526 (2003), doi:10.1002/adma.200390122
- [48] R. SCHMIDT-GRUND, A. HINKEL, H. HILMER, J. ZÚÑIGA-PÉREZ, C. STURM, B. RHEINLÄNDER, M. GRUNDMANN: ZnO nano-pillar resonators with coaxial Bragg-reflectors, Materials Research Society Symposium Proceedings 1178, AA1013 (2009), doi:10.1557/PROC-1178-AA10-13
- [49] B. Q. CAO, J. JESÚS ZÚÑIGA PÉREZ, N. BOUKOS, C. CZEKALLA, H. HILMER, J. LENZNER, A. TRAVLOS, M. LORENZ, M. GRUNDMANN: Homogeneous core/shell ZnO/ZnMgO quantum well heterostructures on vertical ZnO nanowires, Nanotechnology 20, 305701 (2009), doi:10.1088/0957-4484/20/30/305701
- [50] M. GRUNDMANN, A. RAHM, T. NOBIS, M. LORENZ, C. CZEKALLA, E. M. KAIDAS-HEV, J. LENZNER, N. BOUKOS, A. TRAVLOS: Growth and characterization of ZnO nano- and microstuctures, in: Handbook of Self-Assembled Semiconductor Nanostructures for Novel Devices in Photonics and Electronics, hrsg. von M. HENINI (Elsevier, Amsterdam 2008), S. 293, doi:10.1016/B978-0-08-046325-4.00009-8
- [51] J. H. HE, J. H. HSU, C. W. WANG, H. N. LIN, L. J. CHEN, Z. L. WANG: Pattern and feature designed growth of ZnO nanowire arrays for vertical devices, Journal of Physical Chemistry B 110, 50 (2006), doi:10.1021/jp055180j
- [52] S. H. LEE, T. MINEGISHI, J. S. PARK, S. H. PARK, J. S. HA, H. J. LEE, H. J. LEE, S. AHN, J. KIM, H. JEON, T. YAO: Ordered arrays of ZnO nanorods grown on periodically polarity-inverted surfaces, Nano Letters 8, 2419 (2008), doi:10.1021/nl801344s
- [53] Z. L. WANG: *ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology*, Materials Science and Engineering R **64**, 33 (2009), doi:10.1016/j.mser.2009.02.001
- [54] H. KIND, H. YAN, B. MESSER, M. LAW, P. YANG: Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches, Advanced Materials 14, 158 (2002), doi:10.1002/1521-4095(20020116)14:2<158::AID-ADMA158>3.0.CO;2-W
- [55] W. I. PARK, G. C. YI, J. W. KIM, S. M. PARK: Schottky nanocontacts on ZnO nanorod arrays, Applied Physics Letters 82, 4358 (2003), doi:10.1063/1.1584089
- [56] Q. WAN, Q. H. LI, Y. J. CHEN, T. H. WANG, X. L. HE, J. P. LI, C. L. LIN: Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors, Applied Physics Letters 84, 3654 (2004), doi:10.1063/1.1738932
- [57] Q. H. LI, Q. WAN, Y. X. LIANG, T. H. WANG: Electronic transport through individual ZnO nanowires, Applied Physics Letters 84, 4556 (2004), doi:10.1063/1.1759071
- [58] Q. H. LI, Y. X. LIANG, Q. WAN, T. H. WANG: Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors, Applied Physics Letters 85, 6389 (2004), doi:10.1063/1.1840116

- [59] Z. FAN, D. WANG, P. C. CHANG, W. Y. TSENG, J. G. LU: ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property, Applied Physics Letters 85, 5923 (2004), doi:10.1063/1.1836870
- [60] Z. FAN, J. G. LU: Gate-refreshable nanowire chemical sensors, Applied Physics Letters 86, 123510 (2005), doi:10.1063/1.1883715
- [61] Z. FAN, J. G. LU: Electrical properties of ZnO nanowire field effect transistors characterized with scanning probes, Applied Physics Letters 86, 032111 (2005), doi:10.1063/1.1851621
- [62] W. I. PARK, J. S. KIM, G. C. YI, M. H. BAE, H. J. LEE: Fabrication and electrical characteristics of high-performance ZnO nanorod field-effect transistors, Applied Physics Letters 85, 5052 (2004), doi:10.1063/1.1821648
- [63] H. T. NG, J. HAN, T. YAMADA, P. NGUYEN, Y. P. CHEN, M. MEYYAPPAN: Single crystal nanowire vertical surround-gate field-effect transistor, Nano Letters 4, 1247 (2004), doi:10.1021/nl049461z
- [64] P. C. CHANG, Z. FAN, D. WANG, W. Y. TSENG, W. A. CHIOU, J. HONG, J. G. LU: Zno nanowires synthesized by vapor trapping CVD method, Chemistry of Materials 16, 5133 (2004), doi:10.1021/cm049182c
- [65] P. C. CHANG, Z. FAN, C. J. CHIEN, D. STICHTENOTH, C. RONNING, J. G. LU: *High-performance ZnO nanowire field effect transistors*, Applied Physics Letters 89, 133113 (2006), doi:10.1063/1.2357013
- [66] Y. W. HEO, L. C. TIEN, Y. KWON, D. P. NORTON, S. J. PEARTON, B. S. KANG, F. REN: Depletion-mode ZnO nanowire field-effect transistor, Applied Physics Letters 85, 2274 (2004), doi:10.1063/1.1794351
- [67] Y. W. HEO, L. C. TIEN, D. P. NORTON, S. J. PEARTON, B. S. KANG, F. REN, J. R. LAROCHE: *Pt/ZnO nanowire Schottky diodes*, Applied Physics Letters 85, 3107 (2004), doi:10.1063/1.1802372
- [68] Y. W. HEO, L. C. TIEN, D. P. NORTON, B. S. KANG, F. REN, B. P. GILA, S. J. PEARTON: *Electrical transport properties of single ZnO nanorods*, Applied Physics Letters 85, 2002 (2004), doi:10.1063/1.1792373
- [69] B. S. KANG, F. REN, Y. W. HEO, L. C. TIEN, D. P. NORTON, S. J. PEARTON: pH measurements with single ZnO nanorods integrated with a microchannel, Applied Physics Letters 86, 112105 (2005), doi:10.1063/1.1883330
- [70] B. KANG, Y. HEO, L. TIEN, D. NORTON, F. REN, B. GILA, S. PEARTON: Hydrogen and ozone gas sensing using multiple ZnO nanorods, Applied Physics A 80, 1029 (2005), doi:10.1007/s00339-004-3098-8
- [71] Y. HEO, B. KANG, L. TIEN, D. NORTON, F. REN, J. LAROCHE, S. PEARTON: UV photoresponse of single ZnO nanowires, Applied Physics A 80, 497 (2005), doi:10.1007/s00339-004-3045-8

- J. LAROCHE, Y. HEO, B. KANG, L. TIEN, Y. KWON, D. NORTON, B. GILA, F. REN,
  S. PEARTON: *Fabrication approaches to ZnO nanowire devices*, Journal of Electronic Materials 34, 404 (2005), doi:10.1007/s11664-005-0119-0
- [73] J. GOLDBERGER, D. J. SIRBULY, M. LAW, P. YANG: ZnO nanowire transistors, Journal of Physical Chemistry B 109, 9 (2005), doi:10.1021/jp0452599
- [74] Y. J. MA, Z. ZHANG, F. ZHOU, L. LU, A. JIN, C. GU: Hopping conduction in single ZnO nanowires, Nanotechnology 16, 746 (2005), doi:10.1088/0957-4484/16/6/020
- [75] N. PAN, X. WANG, K. ZHANG, H. HU, B. XU, F. LI, J. G. HOU: An approach to control the tip shapes and properties of ZnO nanorods, Nanotechnology 16, 1069 (2005), doi:10.1088/0957-4484/16/8/012
- [76] Y. S. YUN, J. Y. PARK, H. OH, J. J. KIM, S. S. KIM: Electrical transport properties of size-tuned ZnO nanorods, Journal of Materials Research S. 132 (2006), doi:10.1557/JMR.2006.0003
- [77] J. Y. PARK, H. OH, J. J. KIM, S. S. KIM: The temperature-dependent electrical transport mechanism of single ZnO nanorods, Nanotechnology 17, 1255 (2006), doi:10.1088/0957-4484/17/5/016
- [78] Z. Y. ZHANG, C. H. JIN, X. L. LIANG, Q. CHEN, L. M. PENG: Current-voltage characteristics and parameter retrieval of semiconducting nanowires, Applied Physics Letters 88, 073102 (2006), doi:10.1063/1.2177362
- [79] Z. Y. ZHANG, C. H. JIN, X. L. LIANG, Q. CHEN, L. M. PENG: Erratum: "Currentvoltage characteristics and parameter retrieval of semiconducting nanowires" [Appl. Phys. Lett. 88, 073102 (2006)], Applied Physics Letters 89, 039901 (2006), doi:10.1063/1.2227518
- [80] C. Y. YIM, D. Y. JEON, K. H. KIM, G. T. KIM, Y. S. WOO, S. ROTH, J. S. LEE, S. KIM: Electrical properties of the ZnO nanowire transistor and its analysis with equivalent circuit model, Journal of the Korean Physical Society 48, 1565 (2006)
- [81] X. LIN, X. B. HE, T. Z. YANG, W. GUO, D. X. SHI, H. J. GAO, D. D. D. MA, S. T. LEE, F. LIU, X. C. XIE: Intrinsic current-voltage properties of nanowires with four-probe scanning tunneling microscopy: A conductance transition of ZnO nanowire, Applied Physics Letters 89, 043103 (2006), doi:10.1063/1.2234293
- [82] J. HE, C. HSIN, J. LIU, L. CHEN, Z. WANG: Piezoelectric gated diode of a single ZnO nanowire, Advanced Materials 19, 781 (2007), doi:10.1002/adma.200601908
- [83] X. WANG, J. ZHOU, J. SONG, J. LIU, N. XU, Z. L. WANG: Piezoelectric field effect transistor and nanoforce sensor based on a single ZnO nanowire, Nano Letters 6, 2768 (2006), doi:10.1021/nl061802g
- [84] Z. L. WANG, J. SONG: Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays, Science 312, 242 (2006), doi:10.1126/science.1124005

- [85] P. C. CHANG, C. J. CHIEN, D. STICHTENOTH, C. RONNING, J. G. LU: Finite size effect in ZnO nanowires, Applied Physics Letters 90, 113101 (2007), doi:10.1063/1.2712507
- [86] Z. M. LIAO, K. J. LIU, J. M. ZHANG, J. XU, D. P. YU: Effect of surface states on electron transport in individual ZnO nanowires, Physics Letters A 367, 207 (2007), doi:10.1016/j.physleta.2007.03.006
- [87] A. UMAR, B. K. KIM, J. J. KIM, Y. B. HAHN: Optical and electrical properties of ZnO nanowires grown on aluminium foil by non-catalytic thermal evaporation, Nanotechnology 18, 175606 (2007), doi:10.1088/0957-4484/18/17/175606
- [88] Y. F. LIN, W. B. JIAN, C. P. WANG, Y. W. SUEN, Z. Y. WU, F. R. CHEN, J. J. KAI, J. J. LIN: Contact to ZnO and intrinsic resistances of individual ZnO nanowires with a circular cross section, Applied Physics Letters 90, 223117 (2007), doi:10.1063/1.2745648
- [89] B. PÉREZ-GARCÍA, J. ZÚÑIGA-PÉREZ, V. MUÑOZ-SANJOSÉ, J. COLCHERO, E. PALACIOS-LIDÓN: Formation and rupture of schottky nanocontacts on ZnO nanocolumns, Nano Letters 7, 1505 (2007), doi:10.1021/nl070238m
- [90] D. H. WEBER, A. BEYER, B. VOLKEL, A. GOLZHAUSER, E. SCHLENKER, A. BAKIN, A. WAAG: Determination of the specific resistance of individual freestanding ZnO nanowires with the low energy electron point source microscope, Applied Physics Letters 91, 253126 (2007), doi:10.1063/1.2827563
- [91] D. A. SCRYMGEOUR, J. W. P. HSU: Correlated piezoelectric and electrical properties in individual ZnO nanorods, Nano Letters 8, 2204 (2008), doi:10.1021/nl080704n
- [92] K. KIM, H. KANG, H. KIM, J. S. LEE, S. KIM, W. KANG, G. T. KIM: Contact barriers in a single ZnO nanowire device, Applied Physics A 94, 253 (2009), doi:10.1007/s00339-008-4787-5
- [93] E. SCHLENKER, A. BAKIN, T. WEIMANN, P. HINZE, D. H. WEBER, A. GOLZHAU-SER, H. H. WEHMANN, A. WAAG: On the difficulties in characterizing ZnO nanowires, Nanotechnology 19, 365707 (2008), doi:10.1088/0957-4484/19/36/365707
- [94] Y. HU, Y. LIU, H. XU, X. LIANG, L. M. PENG, N. LAM, K. WONG, Q. LI: Quantitative study on the effect of surface treatments on the electric characteristics of ZnO nanowires, Journal of Physical Chemistry C 112, 14225 (2008), doi:10.1021/jp805936n
- [95] S. P. CHIU, Y. H. LIN, J. J. LIN: Electrical conduction mechanisms in natively doped ZnO nanowires, Nanotechnology 20, 015203 (2009), doi:10.1088/0957-4484/20/1/015203
- [96] J. H. HE, P. H. CHANG, C. Y. CHEN, K. T. TSAI: Electrical and optoelectronic characterization of a ZnO nanowire contacted by focused-ion-beam-deposited Pt, Nanotechnology 20, 135701 (2009), doi:10.1088/0957-4484/20/13/135701

- [97] S. N. DAS, J. H. CHOI, J. P. KAR, K. J. MOON, T. I. LEE, J. M. MYOUNG: Junction properties of Au/ZnO single nanowire schottky diode, Applied Physics Letters 96, 092111 (2010), doi:10.1063/1.3339883
- [98] D. K. SCHRODER: Semiconductor Material and Device Characterization, 3. Aufl. (Wiley, Hoboken 2006), doi:10.1002/0471749095
- [99] A. HUTSON: *Electronic properties of ZnO*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 8, 467 (1959), doi:10.1016/0022-3697(59)90392-0
- [100] P. WAGNER, R. HELBIG: Halleffekt und Anisotropie der Beweglichkeit der Elektronen in ZnO, Journal of Physics and Chemistry of Solids 35, 327 (1974), doi:10.1016/S0022-3697(74)80026-0
- [101] R. J. KOKES: The influence of chemisorption of oxygen on the electron spin resonance of zinc oxide, Journal of Physical Chemistry 66, 99 (1962), doi:10.1021/j100807a020
- [102] C. WÖLL: The chemistry and physics of zinc oxide surfaces, Progress in Surface Science 82, 55 (2007), doi:10.1016/j.progsurf.2006.12.002
- [103] C. S. HAN, J. JUN, H. CHON: The effect of oxygen adsorption on the depth of space charge region on ZnO (1010), Bulletin of the Korean Chemical Society 13, 30 (1992)
- [104] C. S. HAN, J. JUN, H. KIM: The depth of depletion layer and the height of energy barrier on ZnO under hydrogen, Applied Surface Science 175-176, 567 (2001), doi:10.1016/S0169-4332(01)00118-0
- [105] C. C. LI, Z. F. DU, L. M. LI, H. C. YU, Q. WAN, T. H. WANG: Surface-depletion controlled gas sensing of ZnO nanorods grown at room temperature, Applied Physics Letters 91, 032101 (2007), doi:10.1063/1.2752541
- [106] T. J. HSUEH, C. L. HSU, S. J. CHANG, I. C. CHEN: Laterally grown ZnO nanowire ethanol gas sensors, Sensors and Actuators B: Chemical 126, 473 (2007), doi:10.1016/j.snb.2007.03.034
- [107] J. JUN, B. CHOU, J. LIN, A. PHIPPS, X. SHENGWEN, K. NGO, D. JOHNSON, A. KA-SYAP, T. NISHIDA, H. WANG, B. KANG, F. REN, L. TIEN, P. SADIK, D. NOR-TON, L. VOSS, S. PEARTON: A hydrogen leakage detection system using selfpowered wireless hydrogen sensor nodes, Solid-State Electronics 51, 1018 (2007), doi:10.1016/j.sse.2007.05.019
- [108] Q. QI, T. ZHANG, Q. YU, R. WANG, Y. ZENG, L. LIU, H. YANG: Properties of humidity sensing ZnO nanorods-based sensor fabricated by screen-printing, Sensors and Actuators B: Chemical 133, 638 (2008), doi:10.1016/j.snb.2008.03.035
- [109] L. WISCHMEIER, T. VOSS, I. RUCKMANN, J. GUTOWSKI, A. C. MOFOR, A. BAKIN, A. WAAG: Dynamics of surface-excitonic emission in ZnO nanowires, Physical Review B 74, 195333 (2006), doi:10.1103/PhysRevB.74.195333

- [110] K. ELLMER: Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit, Journal of Physics D: Applied Physics 34, 3097 (2001), doi:10.1088/0022-3727/34/21/301
- [111] J. P. RICHTERS, T. VOSS, L. WISCHMEIER, I. RÜCKMANN, J. GUTOWSKI: Influence of polymer coating on the low-temperature photoluminescence properties of ZnO nanowires, Applied Physics Letters 92, 011103 (2008), doi:10.1063/1.2829598
- [112] J. P. RICHTERS, T. VOSS, D. S. KIM, R. SCHOLZ, M. ZACHARIAS: Enhanced surfaceexcitonic emission in ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanowires, Nanotechnology 19, 305202 (2008), doi:10.1088/0957-4484/19/30/305202
- [113] L. V. LYASHENKO: Change in surface potential of zinc oxide upon photosorption of oxygen, Theoretical and Experimental Chemistry 7, 658 (1974), doi:10.1007/BF00524982
- [114] L. YINGYING, C. CHUANWEI, D. XIANG, G. JUNSHAN, Z. HAIQIAN: Facile fabrication of UV photodetectors based on ZnO nanorod networks across trenched electrodes, Journal of Semiconductors 30, 063004 (2009), doi:10.1088/1674-4926/30/6/063004
- [115] C. J. LEE, T. J. LEE, S. C. LYU, Y. ZHANG, H. RUH, H. J. LEE: Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature, Applied Physics Letters 81, 3648 (2002), doi:10.1063/1.1518810
- [116] L. DONG, J. JIAO, D. W. TUGGLE, J. M. PETTY, S. A. ELLIFF, M. COULTER: ZnO nanowires formed on tungsten substrates and their electron field emission properties, Applied Physics Letters 82, 1096 (2003), doi:10.1063/1.1554477
- [117] C. X. XU, X. W. SUN: Field emission from zinc oxide nanopins, Applied Physics Letters 83, 3806 (2003), doi:10.1063/1.1625774
- [118] S. H. Jo, J. Y. LAO, Z. F. REN, R. A. FARRER, T. BALDACCHINI, J. T. FOURKAS: Field-emission studies on thin films of zinc oxide nanowires, Applied Physics Letters 83, 4821 (2003), doi:10.1063/1.1631735
- [119] J. B. CUI, C. P. DAGHLIAN, U. J. GIBSON, R. PÜSCHE, P. GEITHNER, L. LEY: Low-temperature growth and field emission of ZnO nanowire arrays, Journal of Applied Physics 97, 044315 (2005), doi:10.1063/1.1854206
- [120] J. ZHOU, P. FEI, Y. GAO, Y. GU, J. LIU, G. BAO, Z. L. WANG: Mechanical-electrical triggers and sensors using piezoelectric micowires/nanowires, Nano Letters 8, 2725 (2008), doi:10.1021/nl8010484
- [121] J. ZHOU, Y. GU, P. FEI, W. MAI, Y. GAO, R. YANG, G. BAO, Z. L. WANG: Flexible piezotronic strain sensor, Nano Letters 8, 3035 (2008), doi:10.1021/nl802367t
- [122] K. SATO, H. KATAYAMA-YOSHIDA: Material design for transparent ferromagnets with ZnO-based magnetic semiconductors, Japanese Journal of Applied Physics 39, L555 (2000), doi:10.1143/JJAP.39.L555

- [123] T. DIETL, H. OHNO, F. MATSUKURA: Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors, Physical Review B 63, 195205 (2001), doi:10.1103/PhysRevB.63.195205
- [124] Z. L. WANG: Novel nanostructures and nanodevices of ZnO, in: JAGADISH & PEARTON<sup>[17]</sup>, S. 313, doi:10.1016/B978-008044722-3/50010-5
- [125] W. LEE, M. C. JEONG, J. M. MYOUNG: Catalyst-free growth of ZnO nanowires by metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) and thermal evaporation, Acta Materialia 52, 3949 (2004), doi:10.1016/j.actamat.2004.05.010
- [126] W. LEE, M. C. JEONG, J. M. MYOUNG: Optical characteristics of arsenic-doped ZnO nanowires, Applied Physics Letters 85, 6167 (2004), doi:10.1063/1.1840124
- [127] W. LEE, M. C. JEONG, S. W. JOO, J. M. MYOUNG: Arsenic doping of ZnO nanowires by post-annealing treatment, Nanotechnology 16, 764 (2005), doi:10.1088/0957-4484/16/6/024
- [128] C. L. HSU, S. J. CHANG, H. C. HUNG, Y. R. LIN, C. J. HUANG, Y. K. TSENG, I. C. CHEN: Well-aligned, vertically Al-doped ZnO nanowires synthesized on ZnO:Ga/glass templates, Journal of The Electrochemical Society 152, G378 (2005), doi:10.1149/1.1885345
- [129] R. C. WANG, C. P. LIU, J. L. HUANG, S. J. CHEN: Single-crystalline AlZnO nanowires/nanotubes synthesized at low temperature, Applied Physics Letters 88, 023111 (2006), doi:10.1063/1.2161393
- [130] S. BAI, H. TSAI, T. TSENG: Structural and optical properties of Al-doped ZnO nanowires synthesized by hydrothermal method, Thin Solid Films 516, 155 (2007), doi:10.1016/j.tsf.2007.06.096
- [131] D. Y. KIM, J. Y. SON: Horizontal ZnO nanowires for gas sensor application: Aldoping effect on sensitivity, Electrochemical and Solid-State Letters 12, J109 (2009), doi:10.1149/1.3236797
- [132] M. SUN, Q. F. ZHANG, J. L. WU: Electrical and electroluminescence properties of As-doped p-type ZnO nanorod arrays, Journal of Physics D: Applied Physics 40, 3798 (2007), doi:10.1088/0022-3727/40/12/036
- [133] N. HONGSITH, C. VIRIYAWORASAKUL, P. MANGKORNTONG, N. MANGKORNTONG, S. CHOOPUN: Ethanol sensor based on ZnO and Au-doped ZnO nanowires, Ceramics International 34, 823 (2008), doi:10.1016/j.ceramint.2007.09.099
- [134] C. XU, K. RHO, J. CHUN, D. E. KIM: Low-temperature (~ 250 °C) route to lateral growth of ZnO nanowires, Applied Physics Letters 87, 253104 (2005), doi:10.1063/1.2142090
- [135] C. XU, J. CHUN, D. E. KIM, J. J. KIM, B. CHON, T. JOO: *Electrical properties and near band edge emission of Bi-doped ZnO nanowires*, Applied Physics Letters **90**, 083113 (2007), doi:10.1063/1.2431715

- [136] Q. WAN, Q. H. LI, Y. J. CHEN, T. H. WANG, X. L. HE, X. G. GAO, J. P. LI: Positive temperature coefficient resistance and humidity sensing properties of Cd-doped ZnO nanowires, Applied Physics Letters 84, 3085 (2004), doi:10.1063/1.1707225
- [137] Q. H. LI, Q. WAN, Y. G. WANG, T. H. WANG: Abnormal temperature dependence of conductance of single Cd-doped ZnO nanowires, Applied Physics Letters 86, 263101 (2005), doi:10.1063/1.1954878
- [138] S. M. ZHOU, X. H. ZHANG, X. M. MENG, S. K. WU, S. T. LEE: Fabrication of large-scale ultra-fine Cd-doped ZnO nanowires, Materials Research Bulletin 41, 340 (2006), doi:10.1016/j.materresbull.2005.08.011
- [139] B. CHENG, Y. XIAO, G. WU, L. ZHANG: Controlled growth and properties of one-dimensional ZnO nanostructures with Ce as activator/dopant, Advanced Functional Materials 14, 913 (2004), doi:10.1002/adfm.200305097
- [140] J. B. CUI, Y. C. SOO, T. P. CHEN, U. J. GIBSON: Low-temperature growth and characterization of Cl-doped ZnO nanowire arrays, Journal of Physical Chemistry C 112, 4475 (2008), doi:10.1021/jp710855z
- [141] A. RAHM, E. M. KAIDASHEV, H. SCHMIDT, M. DIACONU, A. PÖPPL, R. BÖTT-CHER, C. MEINECKE, T. BUTZ, M. LORENZ, M. GRUNDMANN: Growth and characterization of Mn- and Co-doped ZnO nanowires, Microchimica Acta 156, 21 (2006), doi:10.1007/s00604-006-0602-1
- [142] J. WANG, Q. LI, C. RONNING, D. STICHTENOTH, S. MÜLLER, D. TANG: Nanomaterial electronic structure investigation by valence electron energy loss spectroscopy – an example of doped ZnO nanowires, Micron 39, 703 (2008), doi:10.1016/j.micron.2007.10.015
- [143] J. B. CUI, U. J. GIBSON: Electrodeposition and room temperature ferromagnetic anisotropy of Co and Ni-doped ZnO nanowire arrays, Applied Physics Letters 87, 133108 (2005), doi:10.1063/1.2058222
- [144] D. CHU, Y. P. ZENG, D. JIANG: Synthesis and growth mechanism of Cr-doped ZnO single-crystalline nanowires, Solid State Communications 143, 308 (2007), doi:10.1016/j.ssc.2007.05.036
- [145] C. X. XU, X. W. SUN, X. H. ZHANG, L. KE, S. J. CHUA: Photoluminescent properties of copper-doped zinc oxide nanowires, Nanotechnology 15, 856 (2004), doi:10.1088/0957-4484/15/7/026
- [146] S. M. ZHOU, X. H. ZHANG, X. M. MENG, K. ZOU, X. FAN, S. K. WU, S. T. LEE: The fabrication and optical properties of highly crystalline ultra-long Cu-doped ZnO nanowires, Nanotechnology 15, 1152 (2004), doi:10.1088/0957-4484/15/9/007
- [147] G. WU, Y. ZHUANG, Z. LIN, X. YUAN, T. XIE, L. ZHANG: Synthesis and photoluminescence of Dy-doped ZnO nanowires, Physica E 31, 5 (2006), doi:10.1016/j.physe.2005.08.015

- [148] A. ISHIZUMI, Y. KANEMITSU: Structural and luminescence properties of Eu-doped ZnO nanorods fabricated by a microemulsion method, Applied Physics Letters 86, 253106 (2005), doi:10.1063/1.1952576
- [149] A. ISHIZUMI, Y. TAGUCHI, A. YAMAMOTO, Y. KANEMITSU: Luminescence properties of ZnO and Eu<sup>3+</sup>-doped ZnO nanorods, Thin Solid Films 486, 50 (2005), doi:10.1016/j.tsf.2004.11.229
- [150] T. T. HANG, T. X. ANH, P. T. HUY: Controlled synthesis and luminescence of Eu doped ZnO nanowires and nanorods via hydrothermal method, Journal of Physics: Conference Series 187, 012022 (2009), doi:10.1088/1742-6596/187/1/012022
- [151] L. Q. LIU, B. XIANG, X. Z. ZHANG, Y. ZHANG, D. P. YU: Synthesis and room temperature ferromagnetism of FeCo-codoped ZnO nanowires, Applied Physics Letters 88, 063104 (2006), doi:10.1063/1.2168510
- [152] C. X. XU, X. W. SUN, B. J. CHEN: Field emission from gallium-doped zinc oxide nanofiber array, Applied Physics Letters 84, 1540 (2004), doi:10.1063/1.1651328
- [153] C. XU, M. KIM, J. CHUN, D. KIM: Growth of Ga-doped ZnO nanowires by two-step vapor phase method, Applied Physics Letters 86, 133107 (2005), doi:10.1063/1.1888035
- [154] S. Y. BAE, C. W. NA, J. H. KANG, J. PARK: Comparative structure and optical properties of Ga-, In-, and Sn-doped ZnO nanowires synthesized via thermal evaporation, Journal of Physical Chemistry B 109, 2526 (2005), doi:10.1021/jp0458708
- [155] G. D. YUAN, W. J. ZHANG, J. S. JIE, X. FAN, J. X. TANG, I. SHAFIQ, Z. Z. YE, C. S. LEE, S. T. LEE: *Tunable n-type conductivity and transport properties of Ga-doped ZnO nanowire arrays*, Advanced Materials 20, 168 (2008), doi:10.1002/adma.200701377
- [156] M. ZHOU, H. ZHU, Y. JIAO, Y. RAO, S. HARK, Y. LIU, L. PENG, Q. LI: Optical and electrical properties of Ga-doped ZnO nanowire arrays on conducting substrates, Journal of Physical Chemistry C 113, 8945 (2009), doi:10.1021/jp901025a
- [157] J. JIE, G. WANG, X. HAN, J. G. HOU: Synthesis and characterization of ZnO:In nanowires with superlattice structure, Journal of Physical Chemistry B 108, 17027 (2004), doi:10.1021/jp0484783
- [158] Y. W. CHEN, Y. C. LIU, S. X. LU, C. S. XU, C. L. SHAO, C. WANG, J. Y. ZHANG, Y. M. LU, D. Z. SHEN, X. W. FAN: Optical properties of ZnO and ZnO:In nanorods assembled by sol-gel method, Journal of Chemical Physics 123, 134701 (2005), doi:10.1063/1.2009731
- [159] L. XU, Y. SU, Y. CHEN, H. XIAO, L. A. ZHU, Q. ZHOU, S. LI: Synthesis and characterization of indium-doped ZnO nanowires with periodical single-twin structures, Journal of Physical Chemistry B 110, 6637 (2006), doi:10.1021/jp057476v
- [160] H. ZHOU, J. FALLERT, J. SARTOR, R. J. B. DIETZ, C. KLINGSHIRN, H. KALT, D. WEISSENBERGER, D. GERTHSEN, H. ZENG, W. CAI: Ordered n-type ZnO

nanorod arrays, Applied Physics Letters 92, 132112 (2008), doi:10.1063/1.2907197

- [161] J. J. LIU, M. H. YU, W. L. ZHOU: Well-aligned Mn-doped ZnO nanowires synthesized by a chemical vapor deposition method, Applied Physics Letters 87, 172505 (2005), doi:10.1063/1.2084321
- [162] U. PHILIPOSE, S. V. NAIR, S. TRUDEL, C. F. DE SOUZA, S. AOUBA, R. H. HILL, H. E. RUDA: *High-temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnO nanowires*, Applied Physics Letters 88, 263101 (2006), doi:10.1063/1.2217707
- [163] J. SALFI, U. PHILIPOSE, S. AOUBA, S. V. NAIR, H. E. RUDA: Electron transport in degenerate Mn-doped ZnO nanowires, Applied Physics Letters 90, 032104 (2007), doi:10.1063/1.2431788
- [164] C. C. LIN, H. P. CHEN, S. Y. CHEN: Synthesis and optoelectronic properties of arrayed p-type ZnO nanorods grown on ZnO film/Si wafer in aqueous solutions, Chemical Physics Letters 404, 30 (2005), doi:10.1016/j.cplett.2005.01.047
- [165] G. D. YUAN, W. J. ZHANG, J. S. JIE, X. FAN, J. A. ZAPIEN, Y. H. LEUNG, L. B. LUO, P. F. WANG, C. S. LEE, S. T. LEE: *p-type ZnO nanowire arrays*, Nano Letters 8, 2591 (2008), doi:10.1021/nl073022t
- [166] J. H. HE, C. S. LAO, L. J. CHEN, D. DAVIDOVIC, Z. L. WANG: Large-scale Nidoped ZnO nanowire arrays and electrical and optical properties, Journal of the American Chemical Society 127, 16376 (2005), doi:10.1021/ja0559193
- B. XIANG, P. WANG, X. ZHANG, S. A. DAYEH, D. P. R. APLIN, C. SOCI, D. YU,
  D. WANG: Rational synthesis of p-type zinc oxide nanowire arrays using simple chemical vapor deposition, Nano Letters 7, 323 (2007), doi:10.1021/nl062410c
- [168] B. Q. CAO, M. LORENZ, A. RAHM, H. VON WENCKSTERN, C. CZEKALLA, J. LENZ-NER, G. BENNDORF, M. GRUNDMANN: Phosphorus acceptor doped ZnO nanowires prepared by pulsed-laser deposition, Nanotechnology 18, 455707 (2007), doi:10.1088/0957-4484/18/45/455707
- [169] C. X. SHAN, Z. LIU, S. K. HARK: Temperature dependent photoluminescence study on phosphorus doped ZnO nanowires, Applied Physics Letters 92, 073103 (2008), doi:10.1063/1.2884312
- [170] S. M. ZHOU, X. H. ZHANG, X. M. MENG, S. K. WU, S. T. LEE: Synthesis and optical properties of Pb-doped ZnO nanowires, physica status solidi (a) 202, 405 (2005), doi:10.1002/pssa.200406917
- [171] B. Y. GENG, G. Z. WANG, Z. JIANG, T. XIE, S. H. SUN, G. W. MENG, L. D. ZHANG: Synthesis and optical properties of S-doped ZnO nanowires, Applied Physics Letters 82, 4791 (2003), doi:10.1063/1.1588735
- [172] S. Y. BAE, H. W. SEO, J. PARK: Vertically aligned sulfur-doped ZnO nanowires synthesized via chemical vapor deposition, Journal of Physical Chemistry B 108, 5206 (2004), doi:10.1021/jp036720k

- [173] G. SHEN, J. H. CHO, J. K. YOO, G. C. YI, C. J. LEE: Synthesis and optical properties of S-doped ZnO nanostructures: Nanonails and nanowires, Journal of Physical Chemistry B 109, 5491 (2005), doi:10.1021/jp045237m
- [174] G. SHEN, J. H. CHO, S. I. JUNG, C. J. LEE: Synthesis and characterization of S-doped ZnO nanowires produced by a simple solution-conversion process, Chemical Physics Letters 401, 529 (2005), doi:10.1016/j.cplett.2004.11.109
- [175] J. V. FOREMAN, J. LI, H. PENG, S. CHOI, H. O. EVERITT, J. LIU: *Time-resolved investigation of bright visible wavelength luminescence from sulfur-doped ZnO nanowires and micropowders*, Nano Letters **6**,1126 (2006), doi:10.1021/nl060204z
- [176] J. BRISCOE, D. E. GALLARDO, S. DUNN: *In situ antimony doping of solution-grown* ZnO nanorods, Chemical Communications S. 1273 (2009), doi:10.1039/b820797f
- [177] S. M. ZHOU, X. H. ZHANG, X. M. MENG, X. FAN, S. K. WU, S. T. LEE: Preparation and photoluminescence of Sc-doped ZnO nanowires, Physica E 25, 587 (2005), doi:10.1016/j.physe.2004.09.016
- [178] S. Y. LI, P. LIN, C. Y. LEE, T. Y. TSENG, C. J. HUANG: Effect of Sn dopant on the properties of ZnO nanowires, Journal of Physics D: Applied Physics 37, 2274 (2004), doi:10.1088/0022-3727/37/16/009
- [179] L. LIAO, Z. ZHANG, Y. YANG, B. YAN, H. T. CAO, L. L. CHEN, G. P. LI, T. WU, Z. X. SHEN, B. K. TAY, T. YU, X. W. SUN: *Tunable transport properties of n-type ZnO nanowires by Ti plasma immersion ion implantation*, Journal of Applied Physics **104**, 076104 (2008), doi:10.1063/1.2981189
- [180] E. SCHLENKER, A. BAKIN, H. SCHMID, W. MADER, S. SIEVERS, M. ALBRECHT, C. RONNING, S. MÜLLER, M. AL-SULEIMAN, B. POSTELS, H. H. WEHMANN, U. SIEGNER, A. WAAG: Properties of V-implanted ZnO nanorods, Nanotechnology 18, 125609 (2007), doi:10.1088/0957-4484/18/12/125609
- [181] E. SCHLENKER, A. BAKIN, B. POSTELS, A. MOFOR, M. KREYE, C. RONNING, S. SIEVERS, M. ALBRECHT, U. SIEGNER, R. KLING, A. WAAG: *Magnetic characterization of ZnO doped with vanadium*, Superlattices and Microstructures 42, 236 (2007), doi:10.1016/j.spmi.2007.04.043
- [182] R. KÖNENKAMP, R. C. WORD, C. SCHLEGEL: Vertical nanowire light-emitting diode, Applied Physics Letters 85, 6004 (2004), doi:10.1063/1.1836873
- [183] R. KÖNENKAMP, R. C. WORD, M. GODINEZ: Ultraviolet electroluminescence from ZnO/polymer heterojunction light-emitting diodes, Nano Letters 5, 2005 (2005), doi:10.1021/nl051501r
- [184] A. NADARAJAH, R. C. WORD, J. MEISS, R. KÖNENKAMP: Flexible inorganic nanowire light-emitting diode, Nano Letters 8, 534 (2008), doi:10.1021/nl0727841
- [185] X. W. SUN, J. Z. HUANG, J. X. WANG, Z. XU: A ZnO nanorod inorganic/organic heterostructure light-emitting diode emitting at 342 nm, Nano Letters 8, 1219 (2008), doi:10.1021/nl080340z

- [186] M. A. ZIMMLER, D. STICHTENOTH, C. RONNING, W. YI, V. NARAYANAMURTI, T. VOSS, F. CAPASSO: Scalable fabrication of nanowire photonic and electronic circuits using spin-on glass, Nano Letters 8, 1695 (2008), doi:10.1021/nl080627w
- [187] M. A. ZIMMLER, T. VOSS, C. RONNING, F. CAPASSO: Exciton-related electroluminescence from ZnO nanowire light-emitting diodes, Applied Physics Letters 94, 241120 (2009), doi:10.1063/1.3157274
- [188] W. PARK, G. C. YI: Electroluminescence in n-ZnO nanorod arrays vertically grown on p-GaN, Advanced Materials 16, 87 (2004), doi:10.1002/adma.200305729
- [189] M. C. JEONG, B. Y. OH, M. H. HAM, J. M. MYOUNG: Electroluminescence from ZnO nanowires in n-ZnO film/ZnO nanowire array/p-GaN film heterojunction light-emitting diodes, Applied Physics Letters 88, 202105 (2006), doi:10.1063/1.2204655
- [190] E. LAI, W. KIM, P. YANG: Vertical nanowire array-based light emitting diodes, Nano Research 1, 123 (2008), doi:10.1007/s12274-008-8017-4
- [191] R. GUO, J. NISHIMURA, M. MATSUMOTO, M. HIGASHIHATA, D. NAKAMU-RA, T. OKADA: Electroluminescence from ZnO nanowire-based p-GaN/ n-ZnO heterojunction light-emitting diodes, Applied Physics B 94, 33 (2009), doi:10.1007/s00340-008-3257-2
- [192] S. SZE: Physics of Semiconductor Devices, 2. Aufl. (Wiley, New York 1981)
- [193] S. SZE, K. K. NG: Physics of Semiconductor Devices, 3. Aufl. (Wiley, Hoboken 2007), doi:10.1002/0470068329
- [194] M. GRUNDMANN: The Physics of Semiconductors (Springer, Berlin 2006), doi:10.1007/3-540-34661-9
- [195] D. B. CHRISEY, G. K. HUBLER (Hrsg.): Pulsed Laser Deposition of Thin Films (Wiley, New York 1994)
- [196] R. EASON (Hrsg.): Pulsed Laser Deposition of Thin Films (Wiley, Hoboken 2006), doi:10.1002/0470052120
- [197] K. L. SAENGER: Angular distribution of ablated material, in: CHRISEY & HUB-LER<sup>[195]</sup>, S. 199
- [198] J. A. GREER: Commercial scale-up of pulsed laser deposition, in: CHRISEY & HUBLER<sup>[195]</sup>, S. 293
- [199] J. GREER: Large-area commercial pulsed laser deposition, in: EASON<sup>[196]</sup>, S. 191, doi:10.1002/9780470052129.ch9
- [200] А. RAHM: Growth and characterization of ZnO-based nanostructures, Dissertation, Universität Leipzig (2007), http://d-nb.info/989506479
- [201] ALFA AESAR GMBH & CO KG: *Material safety data sheets (MSDS)*, http://www.alfa-chemcat.com

128

- [202] SIGMA-ALDRICH CHEMIE GMBH: *Material safety data sheets (MSDS)*, http://www.sigmaaldrich.com
- [203] CRYSTEC: Sapphire data-sheet, http://www.crystec.de
- [204] A. RAHM, T. NOBIS, E. M. KAIDASHEV, M. LORENZ, G. WAGNER, J. LENZNER, M. GRUNDMANN: High-pressure pulsed laser deposition and structural characterization of zinc oxide nanowires, AIP Conference Proceedings 772, 875 (2005), doi:10.1063/1.1994385
- [205] M. LORENZ: Pulsed laser deposition of ZnO-based thin films, in: ELLMER et al. <sup>[18]</sup>,
  S. 303, doi:10.1007/978-3-540-73612-7
- [206] M. KNOLL, E. RUSKA: Das Elektronenmikroskop, Zeitschrift für Physik 78, 318 (1932)
- [207] M. VON ARDENNE: Das Elektronen-Rastermikroskop. Theoretische Grundlagen, Zeitschrift für Physik **109**, 553 (1938), doi:10.1007/BF01341584
- [208] M. VON ARDENNE: Das Elektronen-Rastermikroskop. Praktische Ausführung, Zeitschrift für technische Physik **19**, 407 (1938)
- [209] H. BETHGE, J. HEYDENREICH (Hrsg.): *Electron Microscopy in Solid State Physics* (Deutscher Verlag der Wissenschaften & Elsevier, Berlin & Amsterdam 1987)
- [210] J. GOLDSTEIN, D. E. NEWBURY, D. C. JOY, C. E. LYMAN, P. ECHLIN, E. LIFSHIN, L. SAWYER, J. R. MICHAEL (Hrsg.): Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis (Springer, New York 2003)
- [211] S. AMELINCKX, D. VAN DYCK, J. VAN LANDUYT, G. VAN TENDELOO (Hrsg.): Handbook of Microscopy – Methods I (VCH, Weinheim 1997), doi:10.1002/9783527620647
- [212] S. AMELINCKX, D. VAN DYCK, J. VAN LANDUYT, G. VAN TENDELOO (Hrsg.): Handbook of Microscopy – Methods II (VCH, Weinheim 1997), doi:10.1002/9783527620524
- [213] S. AMELINCKX, D. VAN DYCK, J. VAN LANDUYT, G. VAN TENDELOO (Hrsg.): Handbook of Microscopy – Applications (VCH, Weinheim 1997), doi:10.1002/9783527620753
- [214] FEI COMPANY: Novalab 200 Doppelstrahlmikroskop mit Feldemissions-Elektronenquelle, http://www.fei.com
- [215] CAMSCAN ELECTRON OPTICS: CS 44 Rasterelektronenmikroskop mit LaB<sub>6</sub>-Kathode, http://www.camscan.com
- [216] AMETEK EDAX: Genesis Detektor und Steuerung, http://www.edax.com
- [217] W. RECHNER, R. SCHNEIDER: Analytical electron microscopy: Combined imaging, diffraction and spectroscopic methods, in: BETHGE & HEYDENREICH<sup>[209]</sup>, S. 236

- [218] L. A. GIANNUZZI, F. A. STEVIE (Hrsg.): Introduction to Focused Ion Beams (Springer, New York 2005), doi:10.1007/b101190
- [219] N. YAO (Hrsg.): Focused Ion Beam Systems (Cambridge University Press, Cambridge 2007), http://www.cambridge.org/9780521831994
- [220] T. ISHITANI, H. TSUBOI: Objective comparison of scanning ion and scanning electron microscope images, Scanning **19**, 489 (1997), doi:10.1002/sca.4950190707
- [221] T. SUZUKI, N. ENDO, M. SHIBATA, S. KAMASAKI, T. ICHINOKAWA: Contrast differences between scanning ion and scanning electron microscope images, Journal of Vacuum Science & Technology A 22, 49 (2004), doi:10.1116/1.1626646
- [222] J. ORLOFF, L. W. SWANSON, M. UTLAUT: Fundamental limits to imaging resolution for focused ion beams, Journal of Vacuum Science & Technology B 14, 3759 (1996), doi:10.1116/1.588663
- [223] G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER, E. WEIBEL: Surface studies by scanning tunneling microscopy, Physical Review Letters 49, 57 (1982), doi:10.1103/PhysRevLett.49.57
- [224] G. BINNIG, C. F. QUATE, C. GERBER: Atomic force microscope, Physical Review Letters 56, 930 (1986), doi:10.1103/PhysRevLett.56.930
- [225] E. MEYER, H. J. HUG, R. BENNEWITZ (Hrsg.): Scanning Probe Microscopy (Springer, Berlin 2004)
- [226] B. BHUSHAN (Hrsg.): Springer Handbook of Nanotechnology (Springer, Berlin 2007), doi:10.1007/978-3-540-29857-1
- [227] B. BHUSHAN (Hrsg.): Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology (Springer, Berlin 2010), doi:10.1007/978-3-642-03535-7
- [228] S. V. KALININ, A. GRUVERMAN (Hrsg.): Scanning Probe Microscopy (Springer, New York 2007), doi:10.1007/978-0-387-28668-6
- [229] VEECO: Dimension 3100 Scanning Probe Microscope mit Nanoscope IV Controller betrieben in VT-103-3K Acoustic/Vibration Isolation System, http://www.veeco. com
- [230] VEECO: *RTESP Cantilever (Material: Si, Federkonstante: ~ 40 N/m, Resonanzfrequenz: ~ 300 kHz, Spitzenradius: ~ 8 nm)*, https://www.veecoprobes.com
- [231] NANOWORLD: NCHR Cantilever (Material: Si, Federkonstante: ~ 42 N/m, Resonanzfrequenz: ~ 320 kHz, Spitzenradius: ~ 8 nm), http://www.nanoworld.com
- [232] P. KLAPETEK, D. NEČAS, C. ANDERSON: *Gwyddion free SPM data analysis software*, Version 2.18, http://gwyddion.net
- [233] AGILENT: Precision Semiconductor Parameter Analyzer 4156C & 4156C, Test Fixture 16442A, http://www.agilent.com
- [234] CASCADE MICROTECH (VORMALS SÜSS MICROTEC): PA200 Semiautomatic Probe System, http://www.cmicro.com
- [235] THE MATHWORKS: *MatLab*, Version 7.6, http://www.mathworks.com
- [236] OLYMPUS: OMCL-RC800PB-E Cantilever (Material: SiN, Federkonstante: ~ 0,06 - 0,40 N/m, Resonanzfrequenz: ~ 17 - 66 kHz, Spitzenradius: ~ 30 nm, Beschichtung: Au/Cr), http://probe.olympus-global.com
- [237] NANOWORLD: ContPt Cantilever (Material: Si, Federkonstante: ~ 0,2 N/m, Resonanzfrequenz: ~ 13 kHz, Spitzenradius: ~ 25 nm, Beschichtung: Pt/Ir/Cr), http://www.nanoworld.com
- [238] MIKROMASCH: CSC21/Ti-Pt Cantilever (Material: Si, Federkonstante: ~ 0,12 N/m, Resonanzfrequenz: ~ 12 kHz, Spitzenradius: ~ 40 nm, Beschichtung: Pt/Ti), http: //www.mikromasch.com
- [239] MULTIPROBE: AFM-045V Cantilever (Material: W, Federkonstante: ~ 26 N/m, Resonanzfrequenz: ~ 6 kHz, Spitzenradius: ~ 50 nm), http://www.multiprobe. com
- [240] Dow: Cyclotene material safety data sheet, http://www.dow.com/cyclotene
- [241] FUJIFILM ELECTRONIC MATERIALS: *Durimide material safety data sheet*, http://www.fujifilm-ffem.com
- [242] D. S. WUU, T. N. CHEN, C. C. WU, C. C. CHIANG, Y. P. CHEN, R. H. HORNG, F. S. JUANG: Transparent barrier coatings for flexible organic light-emitting diode applications, Chemical Vapor Deposition 12, 220 (2006), doi:10.1002/cvde.200506436
- [243] H. GOTO, K. NOSAKI, K. TOMIOKA, S. HARA, K. HIRUMA, J. MOTOHISA, T. FUKUI: Growth of core-shell InP nanowires for photovoltaic application by selective-area metal organic vapor phase epitaxy, Applied Physics Express 2, 035004 (2009), doi:10.1143/APEX.2.035004
- [244] M. YAN, B. HARNISH: A simple method for the attachment of polymer films on solid substrates, Advanced Materials 15, 244 (2003), doi:10.1002/adma.200390057
- [245] PSS POLYMER STANDARDS SERVICE: *Typennummern PSS-ps1.4m*, *PSS-ps1.8m*, *und PSS-ps2.0m*, http://www.polymer.de
- [246] Süss MICROTEC: SM 120 Spincoater, http://www.suss.com
- [247] LAURELL TECHNOLOGIES CORPORATION: WS-400-6NPP/LITE Spincoater, http: //www.laurell.com
- [248] LOT-ORIEL EUROPE: ND300 Deuteriumlichtquelle, http://www.lot-oriel.com
- [249] HARRICK PLASMA: PDC-3XG Plasma Cleaner, http://www.harrickplasma.com
- [250] K. Mølhave: Tools for in-situ manipulation and characterization of nanostructures, Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, Kongens Lyngby (2004), http://www.kristian.molhave.dk/thesis/phd/MolhavePhDThesisVer6.pdf

- [251] S. J. RANDOLPH, J. D. FOWLKES, P. D. RACK: Focused, nanoscale electron-beaminduced deposition and etching, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 31, 55 (2006), doi:10.1080/10408430600930438
- [252] K. FURUYA: Nanofabrication by advanced electron microscopy using intense and focused beam, Science and Technology of Advanced Materials 9, 014110 (2008), doi:10.1088/1468-6996/9/1/014110
- [253] M. SONG, K. FURUYA: Fabrication and characterization of nanostructures on insulator substrates by electron-beam-induced deposition, Science and Technology of Advanced Materials 9, 023002 (2008), doi:10.1088/1468-6996/9/2/023002
- [254] C. VIEU, F. CARCENAC, A. PÉPIN, Y. CHEN, M. MEJIAS, A. LEBIB, L. MANIN-FERLAZZO, L. COURAUD, H. LAUNOIS: Electron beam lithography: resolution limits and applications, Applied Surface Science 164, 111 (2000), doi:10.1016/S0169-4332(00)00352-4
- [255] ALLRESIST: Typennummern AR-P671.05 (Lack), AR600-56 (Entwickler), AR600-60 (Stopper), http://www.allresist.de
- [256] BAL-TEC: *MED020/MCS010/QSG100 High Vacuum Coating System*, http://www.bal-tec.com
- [257] X. LIN, X. HE, J. LU, L. GAO, Q. HUAN, Z. DENG, Z. CHENG, D. SHI, H. GAO: Manipulation and four-probe analysis of nanowires in UHV by application of four tunneling microscope tips: a new method for the investigation of electrical transport through nanowires, Surface and Interface Analysis 38, 1096 (2006), doi:10.1002/sia.2333
- [258] T. NOBIS, E. M. KAIDASHEV, A. RAHM, M. LORENZ, J. LENZNER, M. GRUND-MANN: Spatially inhomogeneous impurity distribution in ZnO micropillars, Nano Letters 4, 797 (2004), doi:10.1021/nl049889y
- [259] Y. WANG, B. MEYER, X. YIN, M. KUNAT, D. LANGENBERG, F. TRAEGER, A. BIRKNER, C. WÖLL: Hydrogen induced metallicity on the ZnO(1010) surface, Physical Review Letters 95, 266104 (2005), doi:10.1103/PhysRevLett.95.266104
- [260] A. ALLENIC, W. GUO, Y. B. CHEN, Y. CHE, Z. D. HU, B. LIU, X. Q. PAN: Microstructure and electrical properties of p-type phosphorus-doped ZnO films, Journal of Physics D: Applied Physics 41, 025103 (2008), doi:10.1088/0022-3727/41/2/025103
- [261] D. H. WEBER: Elektrische Charakterisierung freistehender Nanodrähte mit dem Low Energy Electron Point Source Mikroskop, Dissertation, Universität Bielefeld (2008), urn:nbn:de:hbz:361-13337
- [262] Q. CHEN, S. WANG, L. M. PENG: Establishing ohmic contacts for in situ currentvoltage characteristic measurements on a carbon nanotube inside the scanning electron microscope, Nanotechnology 17, 1087 (2006), doi:10.1088/0957-4484/17/4/041

- [263] F. BUSSOLOTTI, L. D'ORTENZI, V. GROSSI, L. LOZZI, S. SANTUCCI, M. PASSA-CANTANDO: In situ manipulation and electrical characterization of multiwalled carbon nanotubes by using nanomanipulators under scanning electron microscopy, Physical Review B 76, 125415 (2007), doi:10.1103/PhysRevB.76.125415
- [264] V. GOPAL, E. A. STACH, V. R. RADMILOVIC, I. A. MOWAT: Metal delocalization and surface decoration in direct-write nanolithography by electron beam induced deposition, Applied Physics Letters 85, 49 (2004), doi:10.1063/1.1765736
- [265] K. KÜPFMÜLLER, W. MATHIS, A. REIBIGER: Theoretische Elektrotechnik, 18. Aufl. (Springer, Berlin 2008), doi:10.1007/978-3-540-78590-3
- [266] D. WEISSENBERGER, M. DÜRRSCHNABEL, D. GERTHSEN, F. PÉREZ-WILLARD, A. REISER, G. M. PRINZ, M. FENEBERG, K. THONKE, R. SAUER: Conductivity of single ZnO nanorods after Ga implantation in a focused-ion-beam system, Applied Physics Letters 91, 132110 (2007), doi:10.1063/1.2791006
- [267] J. MOONEN: *AutoScript xT*, Technical note, FEI Company (2005), http://www.fei.com
- [268] H. K. KIM, S. H. HAN, T. Y. SEONG, W. K. CHOI: Low-resistance Ti/Au ohmic contacts to Al-doped ZnO layers, Applied Physics Letters 77, 1647 (2000), doi:10.1063/1.1308527
- [269] H. K. KIM, S. H. HAN, T. Y. SEONG, W. K. CHOI: Electrical and structural properties of Ti/Au ohmic contacts to n-ZnO, Journal of The Electrochemical Society 148, G114 (2001), doi:10.1149/1.1346617
- [270] H. K. KIM, S. W. KIM, B. YANG, S. H. KIM, K. H. LEE, S. H. JI, Y. S. YOON: Electrical and interfacial properties of nonalloyed Ti/Au ohmic and Pt schottky contacts on Zn-terminated ZnO, Japanese Journal of Applied Physics 45, 1560 (2006), doi:10.1143/JJAP.45.1560
- [271] S. MOHNEY, Y. WANG, M. CABASSI, K. LEW, S. DEY, J. REDWING, T. MAYER: Measuring the specific contact resistance of contacts to semiconductor nanowires, Solid-State Electronics 49, 227 (2005), doi:10.1016/j.sse.2004.08.006
- [272] Y. F. LIN, W. B. JIAN: The impact of nanocontact on nanowire based nanoelectronics, Nano Letters 8, 3146 (2008), doi:10.1021/nl801347x
- [273] K. UTSUMI, O. MATSUNAGA, T. TAKAHATA: Low resistivity ITO film prepared using the ultra high density ITO target, Thin Solid Films 334, 30 (1998), doi:10.1016/S0040-6090(98)01111-0
- [274] G. A. HIRATA, J. MCKITTRICK, J. SIQUEIROS, O. A. LOPEZ, T. CHEEKS, O. CONT-RERAS, J. Y. YI: *High transmittance–low resistivity ZnO:Ga films by laser ablation*, Journal of Vacuum Science & Technology A 14, 791 (1996), doi:10.1116/1.580391
- [275] H. HIRASAWA, M. YOSHIDA, S. NAKAMURA, Y. SUZUKI, S. OKADA, K. I. KONDO: ZnO:Ga conducting-films grown by DC arc-discharge ionplating, Solar Energy Materials and Solar Cells 67, 231 (2001), doi:10.1016/S0927-0248(00)00286-5

- [276] H. AGURA, A. SUZUKI, T. MATSUSHITA, T. AOKI, M. OKUDA: Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition, Thin Solid Films 445, 263 (2003), doi:10.1016/S0040-6090(03)01158-1
- [277] H. VON WENCKSTERN, H. SCHMIDT, C. HANISCH, M. BRANDT, C. CZEKALLA, G. BENNDORF, G. BIEHNE, A. RAHM, H. HOCHMUTH, M. LORENZ, M. GRUND-MANN: Homoepitaxy of ZnO by pulsed-laser deposition, physica status solidi (RRL) 1, 129 (2007), doi:10.1002/pssr.200701052
- [278] A. RAHM, G. YANG, M. LORENZ, T. NOBIS, J. LENZNER, G. WAGNER, M. GRUND-MANN: Two-dimensional ZnO:Al nanosheets and nanowalls obtained by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-assisted carbothermal evaporation, Thin Solid Films 486, 191 (2005), doi:10.1016/j.tsf.2004.11.236
- [279] D. BUCKINGHAM, P. A. PLUNKERT, E. L. BRAY: Aluminum Statistics, U.S. Geological Survey (2009), http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/aluminum.pdf
- [280] C. DIFRANCESCO, D. KRAMER, B. JASKULA.: Gallium Statistics, U.S. Geological Survey (2009), http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/gallium.pdf
- [281] C. DIFRANCESCO, M. W. GEORGE, J. F. CARLIN, A. C. TOLCIN: Indium Statistics, U.S. Geological Survey (2009), http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/indium. pdf
- [282] C. MIKOLAJCZAK: Availability of Indium and Gallium, Indium Corporation (2009), http://www.indium.com/\_dynamo/download.php?docid=552
- [283] H. KIM, J. S. HORWITZ, S. B. QADRI, D. B. CHRISEY: Epitaxial growth of Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, Thin Solid Films 420-421, 107 (2002), doi:10.1016/S0040-6090(02)00658-2
- [284] S. CORNELIUS, M. VINNICHENKO, N. SHEVCHENKO, A. ROGOZIN, A. KOLITSCH, W. MÖLLER: Achieving high free electron mobility in ZnO:Al thin films grown by reactive pulsed magnetron sputtering, Applied Physics Letters 94, 042103 (2009), doi:10.1063/1.3074373
- [285] A. I. HOCHBAUM, P. YANG: Semiconductor nanowires for energy conversion, Chemical Reviews 110, 527 (2010), doi:10.1021/cr900075v
- [286] WOLFRAM RESEARCH: Mathematica, Version 6, http://www.wolfram.com
- [287] ORIGINLAB CORPORATION: OriginPro, Version 8G SR6, http://www.originlab. com
- [288] XEMACS TEAM: XEmacs, Version 21.4, http://www.xemacs.org
- [289] TEX USERS GROUP (TUG): TEX Live 2009, http://www.tug.org/texlive
- [290] K. KOWALCZYK: *SumatraPDF*, Version 1.01, http://blog.kowalczyk.info/ software/sumatrapdf
- [291] JABREF TEAM: JabRef, Version 2.5, http://jabref.sourceforge.net

- [292] CRYSTAL IMPACT: Diamond, Version 3.2, http://www.crystalimpact.com
- [293] COREL CORPORATION: *CorelDRAW Graphics Suite*, Version 13, http://www.corel.com
- [294] R. SLIMBACH: *MinionPro*, http://www.adobe.com/type
- [295] R. SLIMBACH, C. TWOMBLY, F. BRADY, C. SLYE: *MyriadPro*, http://www.adobe.com/type
- [296] D. E. KNUTH: Computer Modern Typefaces, Computers & Typesetting, Bd. E (Addison-Wesley, Reading 1986)

Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen

rzungen Literat

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

# Publikationen mit eigener Beteiligung

- [A1] S. HEITSCH, G. ZIMMERMANN, J. LENZNER, H. HOCHMUTH, G. BENNDORF, M. LORENZ, M. GRUNDMANN: Photoluminescence of Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O/ZnO quantum wells grown by pulsed laser deposition, AIP Conference Proceedings 893, 409 (2007), doi:10.1063/1.2729939
- [A2] A. RAHM, M. LORENZ, T. NOBIS, G. ZIMMERMANN, M. GRUNDMANN, B. FUHR-MANN, F. SYROWATKA: Pulsed laser deposition and characterization of ZnO nanowires with regular lateral arrangement, Applied Physics A 88, 31 (2007), doi:10.1007/s00339-007-3979-8
- [A3] H. VON WENCKSTERN, M. BRANDT, G. ZIMMERMANN, J. LENZNER, H. HOCH-MUTH, M. LORENZ, M. GRUNDMANN: Temperature dependent Hall measurements on PLD thin films, in: Zinc Oxide and Related Materials, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Bd. 957, hrsg. von J. CHRISTEN, C. JAGADISH, D. LOOK, T. YAO, F. BERTRAM (MRS Warrendale 2007)
- [A4] M. LORENZ, B. Q. CAO, G. ZIMMERMANN, G. BIEHNE, C. CZEKALLA, H. FREN-ZEL, M. BRANDT, H. VON WENCKSTERN, M. GRUNDMANN: Stable p-type ZnO:P nanowire / n-type ZnO:Ga film junctions, reproducibly grown by two-step pulsed laser deposition, Journal of Vacuum Science & Technology B 27, 1693 (2009), doi:10.1116/1.3086719
- [A5] M. WILLANDER, O. NOUR, Q. X. ZHAO, L. L. YANG, M. LORENZ, B. Q. CAO, J. ZÚÑIGA PÉREZ, C. CZEKALLA, G. ZIMMERMANN, M. GRUNDMANN, A. BAKIN, A. BEHRENDS, M. A. M. AL-SULEIMAN, A. EL-SHAER, A. C. MOFOR, B. POSTELS, A. WAAG, N. BOUKOS, A. TRAVLOS, H. S. KWACK, J. GUINARD, D. LE SI DANG: Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers, Nanotechnology 20, 332001 (2009), doi:10.1088/0957-4484/20/33/332001
- [A6] M. LORENZ, A. RAHM, B. Q. CAO, J. ZÚÑIGA PÉREZ, E. M. KAYDASHEV, N. ZHA-KAROV, G. WAGNER, T. NOBIS, C. CZEKALLA, G. ZIMMERMANN, M. GRUND-

Publikationen mit eigener Beteiligung

MANN: Self-organised growth of ZnO-based nano- and microstructures, physica status solidi (b) **247**, 1265 (2010), doi:10.1002/pssb.200945514

- [A7] G. ZIMMERMANN, M. LANGE, B. Q. CAO, M. LORENZ, M. GRUNDMANN: Resistivity control of ZnO nanowires by Al-doping, physica status solidi (RRL) 4, 82 (2010), doi:10.1002/pssr.201004015
- [A8] B. Q. CAO, M. LORENZ, G. ZIMMERMANN, C. CZEKALLA, M. BRANDT, H. VON WENCKSTERN, M. GRUNDMANN: *p-type phosphorus doped ZnO wires for optoelectrical applications*, in: *Nanowires*, hrsg. von P. PRETE (In-Tech, Wien 2010), in Druck
- [A9] S. HEITSCH, C. BUNDESMANN, G. WAGNER, G. ZIMMERMANN, A. RAHM, H. HOCHMUTH, G. BENNDORF, H. SCHMIDT, M. SCHUBERT, M. LORENZ, M. GRUNDMANN: Low-temperature photoluminescence and infrared dielectric functions of pulsed laser deposited ZnO thin films on silicon, Thin Solid Films 496, 234 (2006), doi:10.1016/j.tsf.2005.08.305
- [A10] S. HEITSCH, G. ZIMMERMANN, C. SCHULZ, H. HOCHMUTH, D. SPEMANN, G. BENNDORF, H. SCHMIDT, T. NOBIS, M. LORENZ, M. GRUNDMANN: Luminescence and surface properties of Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O thin films grown by pulsed laser deposition, Journal of Applied Physics 101, 083521 (2007), doi:10.1063/1.2719010
- [A11] S. HEITSCH, G. BENNDORF, G. ZIMMERMANN, C. SCHULZ, D. SPEMANN, H. HOCHMUTH, H. SCHMIDT, T. NOBIS, M. LORENZ, M. GRUNDMANN: Optical and structural properties of MgZnO/ZnO hetero- and double heterostructures grown by pulsed laser deposition, Applied Physics A 88, 99 (2007), doi:10.1007/s00339-007-3953-5
- [A12] S. HEITSCH, G. ZIMMERMANN, A. MÜLLER, J. LENZNER, H. HOCHMUTH, G. BENNDORF, M. LORENZ, M. GRUNDMANN: Interface and luminescence properties of pulsed laser deposited MgZnO/ZnO quantum wells with strong confinement, in: Zinc Oxide and Related Materials, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Bd. 957, hrsg. von J. CHRISTEN, C. JAGADISH, D. LOOK, T. YAO, F. BERTRAM (MRS Warrendale 2007)
- [A13] R. JOHNE, M. LORENZ, H. HOCHMUTH, J. LENZNER, H. VON WENCKSTERN, G. ZIMMERMANN, H. SCHMIDT, R. SCHMIDT-GRUND, M. GRUNDMANN: Cathodoluminescence of large-area PLD grown ZnO thin films measured in transmission and reflection, Applied Physics A 88, 89 (2007), doi:10.1007/s00339-007-3939-3
- [A14] M. LORENZ, H. HOCHMUTH, J. LENZNER, T. NOBIS, G. ZIMMERMANN, M. DIACONU, H. SCHMIDT, H. VON WENCKSTERN, M. GRUNDMANN: Roomtemperature cathodoluminescence of n-type ZnO thin films grown by pulsed laser deposition in N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, and O<sub>2</sub> background gas, Thin Solid Films 486, 205 (2005), doi:10.1016/j.tsf.2004.11.215

Publikationen mit eigener Beteiligung

- [A15] F. MENZEL, D. SPEMANN, J. LENZNER, W. BÖHLMANN, G. ZIMMERMANN, T. BUTZ: Creation of GaAs microstructures using the nuclear nanoprobe LIPSION, Semiconductor Science and Technolology 23, 125028 (2008), doi:10.1088/0268-1242/23/12/125028
- [A16] F. MENZEL, D. SPEMANN, J. LENZNER, W. BÖHLMANN, G. ZIMMERMANN, T. BUTZ: Fabrication of microstructures in III-V semiconductors by proton beam writing, Nuclear Intruments & Methods in Physics Research Section B 267, 2321 (2009), doi:10.1016/j.nimb.2009.03.023
- [A17] A. RAHM, T. NOBIS, M. LORENZ, G. ZIMMERMANN, N. BOUKOS, A. TRAVLOS, M. GRUNDMANN: Growth evolution and characterization of PLD Zn(Mg)O nanowire arrays, in: Advances in Solid State Physics, Bd. 46, hrsg. von R. HAUG (Springer Berlin 2007), S. 113, doi:10.1007/978-3-540-38235-5
- [A18] R. SCHMIDT-GRUND, A. CARSTENS, B. RHEINLÄNDER, D. SPEMANN, H. HOCH-MUT, G. ZIMMERMANN, M. LORENZ, M. GRUNDMANN, C. HERZINGER, M. SCHUBERT: *Refractive indices and band-gap properties of rocksalt*  $Mg_xZn_{1-x}O$  (0.68  $\leq x \leq 1$ ), Journal of Applied Physics **99**, 123701 (2006), doi:10.1063/1.2205350

Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen

rzungen Literat

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

## **Koordinierte Publikationen**

- [C1] M. GRUNDMANN (Hrsg.): The Physics Institutes Report 2004 (Universität Leipzig 2005), http://www.uni-leipzig.de/~exph2/report\_2004.pdf
- [C2] M. GRUNDMANN (Hrsg.): The Physics Institutes Report 2005 (Universität Leipzig 2006), http://www.uni-leipzig.de/~exph2/report\_2005.pdf
- [C3] M. GRUNDMANN (Hrsg.): The Physics Institutes Report 2006 (Universität Leipzig 2007), http://www.uni-leipzig.de/~exph2/report\_2006.pdf
- [C4] M. GRUNDMANN (Hrsg.): The Physics Institutes Report 2007 (Universität Leipzig 2008), http://www.uni-leipzig.de/~exph2/report\_2007.pdf
- [C5] M. GRUNDMANN (Hrsg.): The Physics Institutes Report 2008 (Universität Leipzig 2009), http://www.uni-leipzig.de/~exph2/report\_2008.pdf

Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen

rzungen Literat

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

2.1	Kristallstruktur von wurtzitischem ZnO	6
3.1 3.2	Schematische Aufsicht auf die Niedervakuum-PLD-Kammer	23
	PLD-Kammer.	24
4.1	Schematische Darstellung eines kombinierten SEM/SIM-Gerätes	28
4.2	Schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskopes (SFM)	30
4.3	Schematische Darstellung eines I-AFM fähigen SFM	31
5.1	Chemische Strukturformeln von Polystyren $(C_8H_8)_n$ , dem	
	zugehörigen Monomer Styren C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> und dem Lösungsmittel	
	Toluol $C_7H_8$	34
5.2	Prozessierungsschritte zur Einbettung von Nanodraht-Ensembles in	
	Polystyren	35
5.3	Schematische Darstellung des <i>n</i> -Typ Si/SiO <sub>x</sub> -Substrates zur	
	elektrischen Charakterisierung von Nanodrähten	37
5.4	Methoden zur Vereinzelung von Nanodrähten	37
5.5	Schematischer Aufbau eines um Gasinjektionssysteme ergänzten	
	DBM zur Durchführung strahlinduzierter Depositionsvorgänge	38
5.6	Schematische Darstellung des Ablaufes der Probenpräparation	
	einzelner Nanodrähte mittels strahlinduzierter Deposition	39
5.7	Schematische Darstellung des Ablaufes der Probenpräparation	
	einzelner Nanodrähte mittels Elektronenstrahllithographie (EBL).	40
5.8	Chemische Formeln von Polymethylmethacrylat $(C_5O_2H_8)_n$ und	
	dem zugehörigen Lösungsmittel Chlorobenzen C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	41
5.9	Schematische Darstellung der Sputter-Kammer	42
5.10	Schematische Darstellung der genutzten Bedampfungsanlage	42
5.11	Schematische Darstellung der Metallisierung von Nanodrähten unter	
	realen Bedingungen	43
5.12	Seitenansicht des zur thermischen Nachbehandlung von Proben	
	genutzten Ofens in schematischer Darstellung	44

6.1	Topographie-Daten einer SPM-Messung im Modus mit intermittierendem Kontakt an PLD-gewachsenen ZnO-Nanodrähten	48
6.2	Lichtmikroskopische Aufnahme einer Nanodraht-Probe nach der SPM-Messung im Kontaktmodus	48
6.3	SEM-Bilder eines mit PS stabilisierten ZnO-Nanodraht-Ensembles bei $M_w = 1,76 \times 10^6$ u	49
6.4	SEM-Bilder eines PS-stabilisierten ZnO-Nanodraht-Ensembles bei $M_{\rm w} = 1,43 \times 10^6 {\rm u}$	50
6.5	SEM-Bilder einer PS-stabilisierten ZnO-Nanodraht-Probe vor und nach einem Plasmaätzschritt	51
6.6	1-kV-SEM-Bild eines mit Polystyren stabilisierten ZnO-Nanodraht-Ensembles	51
6.7	SEM-Bild eines PLD-bedingten Droplets nach dem Aufbringen des Polystyren-Filmes	52
6.8	Bilder einer Probe PS-stabilisierter und für makroskopische elektrische Charakterisierung vorbereiteter	
6.9	ZnO-Nanodraht-Ensembles	52
6.10	<i>I–U-</i> Kennlinie einer solchen Struktur	53
6.11	undotierten ZnO-Nanodraht-Ensembles SFM-Topographie-Bilder von Nanodraht-Spitzen innerhalb eines	54
	PS-stabilisierten ZnO-Nanodraht-Ensembles	55
7.1 7.2	SEM-Bilder von ZnO:P-Nanodrähten auf ZnO:Ga-Basisschicht SEM-Bilder von PS-stabilisierten ZnO:P-Nanodrähten	58 58
7.3	Typische <i>I–U</i> -Kennlinien von PS-stabilisierten ZnO:P-Nanodraht-Ensembles auf ZnO:Ga	59
7.4	Photos eines PS-stabilisierten ZnO:P-Nanodraht-Ensembles und seiner Elektrolumineszenz	60
7.5	Elektrolumineszenz-Spektrum des in Abb. 7.4 gezeigten ZnO:P-Nanodraht-Ensembles	61
7.6	Langzeitverhalten typischer <i>I–U</i> -Kennlinien von PS-stabilisierten ZnO:P-Nanodraht-Ensembles auf ZnO(:Ga)-Dünnfilmen	62
8.1	SPM-Topographie-Aufnahme eines Substrates nach dem Auftropfen mittels Ultraschall vereinzelter ZnO-Nanodrähte	68
8.2	SEM-Aufnahme einer PLD-gewachsenen Probe nach der "Ernte" von ZnO-Nanodrähten	68
8.3	SEM-Bild eines ZnO-Nanodrahtes mit typischen, mittels EBID generierten, mikroskopischen Kontaktbrücken zu vordefinierten,	
	makroskopischen Kontakten	69

8.4	Typische SEM-Bilder der Auswirkungen methodenspezifischer Besonderheiten bei strahlgestützter Deposition	70
8.5	Typische <i>I–U</i> -Kennlinie eines ZnO-Nanodrahtes, der mit strahlinduziert deponierten Kontakten versehen wurde	71
8.6	Typische I-U-Kennlinien strahlinduziert deponierterKontaktbahnen	71
8.7	EDX-Aufnahmen eines IBID-Pt-Kontaktes	72
8.8	Typisches SEM-Bild der Zerstörungseffekte an EBID-Kontakten bei hohen Spannungen	73
8.9	SEM-Bilder eines ZnO-Nanodrahtes während und nach der Elektronenstrahllithographie	74
8.10	<i>I–U-</i> Kennlinie einer mittels EBL und Bedampfung generierten Kontrollkontaktbahn	75
8.11	<i>I–U-</i> Kennlinien von EBL-kontaktierten ZnO-Nanodrähten vor und nach thermischer Nachbehandlung	76
8.12	SEM-Aufnahmen eines kontaktierten ZnO-Nanodrahtes vor und nach einer elektrostatischen Entladung	76
8.13	SEM-Aufnahme der verwendeten nominell undotierten, PLD-gewachsenen ZnO-Nanodrähte nach dem PLD-Prozess	77
8.14	Typisches $I_{SD}-U_{SD}$ -Kennlinienfeld und daraus extrahierte $I_{SD}-U_{G}$ -Transferkennlinie bei $U_{SD} = 1$ V eines PLD-gewachsenen	,,
	nominell undotierten ZnO-Nanodrahtes	77
8.15 8.16	Ersatzschaltbild der <i>I–U-</i> Messungen an ZnO-Nanodrähten Illustration der Strompfade in mehrfach kontaktierten Nanodrähten	78
	bei unterschiedlichen Transferlängen $L_{\rm T}$	79
8.17	$R_{\Sigma}-L_{\text{ND}}$ -Diagramm zur Bestimmung des Kontaktwiderstandes $R_{\text{K}}$ und der Transferlänge $L_{\text{T}}$	80
8.18	Ersatzschaltbild und Darstellung des verwendeten Koordinatensystems für die Berechnung des spezifischen	
8.19	elektrischen Widerstandes $\rho_{ND}$ von sich verjüngenden Nanodrähten Spezifischer elektrischer Widerstand $\rho_{ND}$ nominell undotierter	82
	ZnO-Nanodrähte	83
8.20	Längen- und Durchmesserverteilung der untersuchten, nominell undotierten ZnO-Nanodrähte	83
8.21	Vergleich des spezifischen elektrischen Widerstandes $\rho_{\rm ND}$ nominell undotierter ZnO-Nanodrähte unter Annahme verschieden dicker	
8.22	Oberflächen-Verarmungszonen	84
	undotierten ZnO-Nanodrahtes bei verschiedenen $U_{SD}$	85
8.23	<i>I–U-</i> Messungen zur Alterung von ZnO-Nanodraht-FET	87
9.1	SEM-Aufnahmen der verwendeten Al-dotierten, PLD-gewachsenen ZnO-Nanodrähte nach dem PLD-Prozess	92
9.2	EDX-Spektrum eines Al-dotierten ZnO-Nanodrahtes	93

9.3	Spezifischer elektrischer Widerstand $ ho_{ m ND}$ Al-dotierter	
	ZnO-Nanodrähte (0,01 Gew.% $Al_2O_3$ im Target)	95
9.4	Längen- und Durchmesserverteilung der untersuchten, Al-dotierten	
	ZnO-Nanodrähte (0,01 Gew.% $Al_2O_3$ im Target)	95
9.5	Vergleich des spezifischen elektrischen Widerstandes $ ho_{ m ND}$ Al-dotierter	
	ZnO-Nanodrähte (0,01 Gew.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> im Target) unter Annahme	
	verschieden dicker Oberflächen-Verarmungszonen	96
9.6	Spezifischer elektrischer Widerstand $ ho_{ m ND}$ Al-dotierter	
	ZnO-Nanodrähte im Vergleich zu nominell undotierten	
	ZnO-Nanodrähten	97
A.1	Skizze des in der Herleitung der Transferlänge $L_{\mathrm{T}}$ verwendeten	
	Koordinatensystems	109

# Tabellenverzeichnis

2.1	Literaturüberblick über elektrische Untersuchungen an ZnO-Nanodrähten	10
2.2	Literaturüberblick zur Dotierung von ZnO-Nanodrähten	13
3.1	Aufstellung der für die Präparation der genutzten PLD-Targets verwendeten Materialien	22
3.2	Aufstellung der veränderlichen Züchtungsparameter des Niedervakuum-PLD-Prozesses mitsamt den üblichen	
3.3	Variationsbereichen	23
	ZnO-Dünnfilme	25
5.1	Auflistung der zur strahlinduzierten Deposition elektrischer Kontaktbahnen verwendeten metallorganischen Precursoren	39
5.2	Übersicht der Prozessparameter während der strahlgestützten Deposition für EBID- und IBID-geschriebene Kontakte	39
5.3	Aufstellung der zur Sputter-Deposition ohmscher Kontakte genutzten Parameter	42
5.4	Aufstellung der zur Bedampfung genutzten Parameter	43
8.1	Vergleich des spezifischen elektrischen Widerstandes strahlinduziert deponierter Metallkontakte $\rho_{xBID}$ mit deren tabellierten Werten für	
8.2	Volumenmaterial $\rho_{VM}$	71
02	bestimmt durch EDX	73
0.3	ZnO-Nanodrähte ermittelten strukturellen und elektrischen	0.0
8.4	Materialparameter bei Raumtemperatur	88
	denen von SCVT-Einkristallen	89

147

#### Tabellenverzeichnis

9.1	PLD-Züchtungsparameter für Al-dotierte ZnO-Nanodrähte	91
9.2	Aluminium-Gehalt der verwendeten PLD-gewachsenen	
	ZnO-Nanodrähte bestimmt aus EDX-Messungen	93
9.3	Aufstellung der für PLD-gewachsene, Al-dotierte ZnO-Nanodrähte	
	ermittelten strukturellen und elektrischen Materialparameter	99
9.4	Vergleich der elektrischen Materialparameter von PLD-gewachsenen	
	ZnO-Nanodrähten mit denen PLD-gewachsener Dünnfilme und	
	denen von SCVT-Einkristallen	100

## Danksagung

Prof. Dr. Marius Grundmann danke ich für die Möglichkeit, in der Gruppe Halbleiterphysik zu promovieren und die experimentellen Probleme mit großer Freiheit angehen zu können.

Ohne die Hilfe vieler Kollegen hätte diese Arbeit nicht gelingen können:

Den Züchtern der ZnO-Nanodrähte Dr. Andreas Rahm, Dr. Bingqiang Cao und besonders Martin Lange sei zuerst gedankt. Ebenso danke ich den anderen Mitstreitern der PLD-Gruppe – Dr. Michael Lorenz, Holger Hochmuth, Gabriele Ramm, Hannes Münch, Dr. Jesús Zúñiga-Pérez, Helena Hilmer und Matthias Brandt – dafür, dass sie die komplexe Maschinerie am Laufen und meine Züchter bei Laune gehalten haben.

Für Denkanstöße und Demonstrationen zur Probenpräparation und zu den Möglichkeiten der Elektronenstrahllithographie bei meinem Aufenthalt in Lund danke ich besonders Dr. Claes Thelander und seinen Kollegen am Nanometer Structure Consortium.

Die Einführung in die Bedienung der Elektronenstrahl- und Ionenstrahlmikroskopie/-bearbeitung am Doppelstrahlmikroskop hat Jörg Lenzner ausgezeichnet besorgt. Und ohne seine Hilfe und seinen Einsatz wären die kleinen und größeren Probleme mit dem Gerät wohl nicht zu überwinden gewesen. Dr. Oliver Wilhelmi (FEI) hat kompetente Hilfe bei technischen EBL-Fragen geleistet. Dr. José Luis Barzola-Quiquia und Dr. Detlef Spoddig danke ich für das kreative Abmildern widriger äußerer Umstände.

Hendrik Paetzelt, Jens Bauer und Dr. Volker Gottschalch gaben hilfreiche Hinweise und viel Freiheit bei der Nutzung des Präparations- und OL-Labors der Arbeitsgruppe Halbleiterchemie.

Florian Rückerl verdanke ich den problemlosen Zugang zum Plasmaätzen (und die Einführung in Kubb).

Für die Unterstützung bei den Metallisierungsprozessen und ihr Vertrauen, mich an "ihren" Geräten nach Belieben schalten und walten zu lassen, danke ich Gisela Biehne ganz herzlich.

Ohne die MatLab-Programme von Dr. Holger von Wenckstern und Matthias Brandt wäre die Nutzung des I-U-Messplatzes und die Parameterbestimmung von Dioden kaum so einfach gewesen.

#### Danksagung

Einen Dank auch an Christian Czekalla, Heiko Frenzel und Andreas Kraus für ihr Durchhaltevermögen während der langen dunklen Zeiten bei den EL-Messungen.

Und schließlich der Mannschaft der mechanischen Werkstatt ein Lob für kreative Lösungen und ihre hochpräzise Ausführung.

Neben den fachlich-experimentellen Beiträgen zur vorliegenden Arbeit bedanke ich mich bei Alexander Lajn, Dr. Alexander Weber, Dr. Andreas Rahm, Chris Sturm, Dr. Christian Czekalla, Dr. Daniel Fritsch, Gabriele Benndorf, Gisela Biehne, Dr. Heidemarie Schmidt, Heiko Frenzel, Helena Hilmer, Dr. Holger von Wenckstern, Jan Zippel, Dr. Jesús Zúñiga-Pérez, Jörg Lenzner, Martin Lange, Matthias Brandt, Matthias Schmidt, Dr. Michael Lorenz, Dr. Rüdiger Schmidt-Grund, Stefan Jaensch, Dr. Susanne Heitsch und Christine Baumgart (FZD) für hilfreiche Diskussionen zu und kleine Hilfen bei verschiedensten Problemstellungen. Auch meinen SPM- und 
ETEX-Schäfchen sei für ihre Neugierde und die dadurch gegebenen Denkanstöße Dank gesagt.

Anja Heck, Birgit Wendisch und Roswitha Riedel haben viel Energie und Geschick zur Bewältigung verwaltungstechnischer, organisatorischer und logistischer Aufgaben beigetragen – danke.

Meinen Schreibtischnachbarn und Zimmerkollegen Stefan Jaensch, Dr. Heidemarie Schmidt, Dr. Mariana Ungureanu, Jan Zippel und Andreas Kraus sowie den Vorzimmerdamen Ronny Bakowskie, Friedrich Schein, Marko Stölzel und Kerstin Brachwitz danke ich für das angenehme und entspannte Miteinander. Helena Hilmer sei für frischen Wind, den zugehörigen Schatten und das Herz am rechten Fleck gedankt.

Für kritische Anmerkungen während der Schlusskorrekturen zur vorliegenden Dissertation danke ich Dr. Holger von Wenckstern, Matthias Brandt, Dr. Michael Lorenz, Martin Lange, Helena Hilmer und Dr. Heidemarie Schmidt sowie den Korrekturlesern Martin Hillert, Judith Zimmermann, Yvonne Gabel und Miriam Sühnel.

Zum Schluss aber keines Falls an letzter Stelle danke ich meiner Familie und meinen Freunden für Unterstützung und Zeit abseits der Physik.

## Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich,

- dass die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde, und dass die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken in der Arbeit als solche kenntlich gemacht wurden;
- dass alle Personen in der Dissertation genannt wurden, von denen ich bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts Unterstützungsleistungen erhalten habe;
- dass keine weiteren Personen bei der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit beteiligt waren;
- dass dritte Personen weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhielten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen;
- dass die vorgelegte Arbeit weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder in ähnlicher Form einer anderen Pr
  üfungsbeh
  örde zum Zwecke einer Promotion oder eines anderen Pr
  üfungsverfahrens vorgelegt und in ihrer Gesamtheit noch nicht ver
  öffentlicht wurde;
- dass keine früheren erfolglosen Promotionsversuche stattgefunden haben.

Abbildungsverzeichnis

#### Kolophon

Für Aufnahme und Auswertung der experimentellen Daten in dieser Arbeit wurden neben gerätespezifischer Software folgende Programme genutzt: GWYDDION<sup>[232]</sup> MATHEMATICA<sup>[286]</sup> MATLAB<sup>[235]</sup> Origin<sup>[287]</sup>

Die Erstellung des Textes und der Abbildungen wurde mit folgender Software durchgeführt:

ХЕмасѕ<sup>[288]</sup> TEX LIVE<sup>[289]</sup> SumatraPDF<sup>[290]</sup> JABREF<sup>[291]</sup> Diamond<sup>[292]</sup> CorelDraw<sup>[293]</sup>

Gesetzt wurde die Dissertation in den Schriften: MinionPro<sup>[294]</sup> MyriadPro<sup>[295]</sup> Computer Modern Typewriter<sup>[296]</sup>