

Aufgerollte Nanoröhren auf III-V Halbleiterbasis

Herstellung, strukturelle Charakterisierung und
mögliche Anwendungen

Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Christoph Deneke

aus Berlin

Hauptberichter:	Priv. Doz. Dr. O. G. Schmidt
Mitberichter:	Prof. Dr. J. Wrachtrup
Tag der Einreichung:	11. Mai 2005
Tag der mündlichen Prüfung:	06. Juli 2005

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Stuttgart, 2005

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen und Methoden	5
2.1 Dreidimensionale Mikro- und Nanoobjekte durch Selbstorganisation	5
2.1.1 Methoden zur Herstellung von Mikro- und Nanoobjekten	5
2.1.2 Geometrische Dimensionen	7
2.2 III-V Halbleiter	10
2.2.1 Strukturelle und mechanische Eigenschaften von III-V Halbleitern und ihren Legierungen	11
2.2.2 Heterostrukturen	13
2.2.3 Selektives Ätzen von III-V Halbleitern	15
2.3 Molekularstrahlepitaxie	18
2.3.1 Grundlagen der Molekularstrahlepitaxie	18
2.3.2 Aufbau einer Molekularstrahlepitaxie-Maschine	23
2.4 Epitaktisches Wachstum, Präparation und Ätzen der Schichten	26
2.4.1 Wachstumsprozeß zur Herstellung von epitaktischen, intrinsisch verspannten Halbleiterschichten	26
2.4.2 Probenpräparation und <i>ex situ</i> Ätzschritt	28
2.5 Analytische Methoden	29
2.5.1 Rasterelektronenmikroskopie	29
2.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie	29
2.5.3 Rasterkraftmikroskopie	30
2.5.4 μ -Ramanspektroskopie	31

3. Arten, Entstehung und Anordnung von 3D Mikro- und Nanostrukturen	33
3.1 Dreidimensionale Mikro- und Nanostrukturen aus zweidimensionalen Schichten	33
3.2 Mikro- und Nanoröhren	37
3.2.1 Die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Materialkombination	37
3.2.2 Vollständig freistehende Strukturen	40
3.2.3 Die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$ -Materialkombination	41
3.3 Der Aufrollprozeß einer verspannten Bilschicht	45
3.3.1 Probenpräparation	45
3.3.2 <i>In situ</i> Beobachtung des Aufrollens — Echtzeit-Video-Mikroskopie	47
3.3.3 Aufrollgeschwindigkeit als Funktion der Probenparameter	49
3.4 Bilschichten auf strukturierten Substraten	51
3.4.1 Probenpräparation	51
3.4.2 Laterale Anordnung von Nanoröhren	52
3.4.3 Gestapelte Bilschichten	56
4. Strukturelle Eigenschaften aufgerollter Nanoröhren	59
4.1 Skalierbarkeit aufgerollter Nanoröhren	59
4.1.1 Symmetrische Bilschichten	60
4.1.2 Asymmetrische Bilschichten	72
4.1.3 Schlußfolgerungen zur Durchmesserskalierbarkeit	77
4.2 Radiale Übergitter	78
4.2.1 Probenpräparation und experimentelle Aufbauten	78
4.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie	79
4.2.3 Ramanspektroskopie	81
5. Funktionale mikro- und nanomechanische Strukturen	89
5.1 Nanoreaktoren	89
5.1.1 Lokales Erhitzen der aufgerollten Nanoröhren	90
5.1.2 Charakterisierung der synthetisierten lateralen Hybridstruktur	93

5.2	Aufgerollte Nanostrukturen als Bauelemente für die Nanotechnologie	95
5.2.1	Mikromanipulation	95
5.2.2	Einzel-Nanoröhren-Füllung und Nanopipelines	96
5.2.3	Vorgeschlagene Bauelemente für die Mikroelektronik	101
6.	Zusammenfassung und Ausblick	105
7.	Summary	111
	Literaturverzeichnis	115
	Anhang	131
A.	Liste der Veröffentlichungen und Vorträge	133
B.	Verschiedenes	137
B.1	Danksagungen	137
B.2	Lebenslauf	139

Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

Abb.	Abbildung
AFM	Rasterkraftmikroskopie, bzw. das Rasterkraftmikroskop; engl.: Atomic force microscope
arb. u.	beliebige Einheiten, engl.: Arbitrary units
BSE	Rückstreuelektronen, engl.: Backscattered electrons
BEP	Druck des Molekularstrahls, engl.: Beam equivalent pressure
CL	Kathodolumineszenz, engl.: Cathodic lumenscence
DAOP	Unordnungsaktivierte, optische Phononen, engl.: Disorder activated optical phonon
DOS	Zustandsdichte, engl.: Density of states
FEM	Finite Elemente Rechnungen, engl.: Finite element modelling
FWHM	Halbwertsbreite, engl.: Full width half maximum
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie, engl.: High resolution transmission electron microscopy
IC	Integrierte-Schaltkreise, engl.: Integrated circuits
LIGA	Lithography, Galvanoforming, and Plastic Moulding, deut.: Lithographie, Galvanoformen und Druckgiessen
LO	longitudinal optischen
MBE	Molekularstrahlepitaxie, engl.: Molecular beam epitaxy
MEMS	Mikrosystemtechnik, engl.: Microelectromechanical systems
ML	Monolagen

MNO	Mikro- und Nanoobjekte
MOCVD	Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung, engl.: Metalloganic chemical vapor deposition
MOSFET	Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor, engl.: Metal oxide semiconductor field effect transistor
NEMS	Nanosystemtechnik, engl.: Nanoelectromechanical systems
REM	Rasterelektronenmikroskopie, bzw. Rasterelektronenmikroskop
RHEED	Beugung hochenergetischer Elektronen unter streifendem Einfall, engl.: Reflective high energy electron diffraction
RMS	mittlere Rauigkeit, engl.: Root mean square roughness
RT	Raumtemperatur
RUNT	Aufgerollten Nanoröhren, engl.: Rolled-up Nanotube
SE	Sekundärelektronen
SAED	Elektronenbeugung an einem ausgewählten Bereich, engl.: Selected area electron diffraction
STM	Rastertunnelmikroskop, engl.: Scanning tunneling microscope
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie, bzw. Transmissionselektronenmikroskop
TO	transversal optischen
UHV	Ultrahochvakuum
UV	Ultraviolett
Wafer	Kristallscheibe
WL	Benetzungsschicht, engl.: Wetting layer

Formelzeichen

a_1, a_2 Gitterkonstanten

a_{mix} Interpolierte Gitterkonstante einer ternären Legierung

A Flächendichte der Nanoröhren

-
- B Eingerollte Fläche
- χ Verhältnis der E-Module in einer Bischeicht
- D Durchmesser einer RUNT
- d_1, d_2 Dicke der ersten Schicht, bzw. zweiten Schicht in einer Bischeicht
- d_c kritische Bischeichtdicke
- E Energie
- E_1, E_2 Elastische Module
- E_g Energie der Bandlücke im Halbleiter
- E_{mix} Elastische Modul einer ternären Legierung
- η Variable zur Beschreibung des angenommenen Verzerrungszustandes
- ε Verzerrung
- $\varepsilon_t, \varepsilon_y, \varepsilon_z$ Hauptachsen des Verzerrungstensors
- λ Wellenlänge
- h_0 kritische Dicke der Opferschicht
- h Dicke der Opferschicht
- K Proportionalitätskonstante der Ätzgeschwindigkeit
- n Anzahl der gestapelten Bischeichten
- ν Poisson Verhältnis
- r_{RMS} Relative Rauigkeit einer Bischeicht
- s Aufrolldistanz
- s_{max} Maximale Aufrolldistanz
- $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ Hauptachsen des Verspannungstensors
- t Zeit, bzw. Zeit des Ätzvorganges
- t_c kritische Schichtdicke
- v Ablösgeschwindigkeit
- x, y Konzentration des 2. Elementes der III. Hauptgruppe als Relativzahl (meist Indium)

1. Einleitung

Nanotechnologie wird als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts aufgefaßt. Angeregt durch die Erfolge in der Mikroelektronik, die die Herstellung von nanometer-großen Bauelementen in hoch-integrierten Computerprozessoren ermöglichte, besteht der Wunsch, elektromechanische Systeme in diese Größenordnung zu verkleinern, um sie in der Biotechnologie oder in einer sogenannten Nanosystemtechnik (NEMS)¹ einzusetzen [1, 2].

Mikro- und Nanoobjekte (MNO) werden klassisch mit dem sogenannte „top-down“-Ansatz hergestellt. Hierbei werden mittels Lithographie und anschließendem Ätzen, mikro-, bzw. nanometer-große Strukturen in einem Material definiert. Dieser Ansatz ist in der silizium-basierten Halbleiterindustrie bis an seine Grenzen verfeinert und ausgearbeitet worden, so daß heutzutage problemlos planare Strukturgrößen für Integrierte-Schaltkreise (IC) der Computerindustrie von unter 100 nm erzeugt werden können (Gatelänge eines MOSFET) [3].

Mit dem oben beschriebene Ansatz können nur zweidimensionale Mikro- und Nanostrukturen definiert werden. Dreidimensionalen Strukturen werden anschließend erzeugt, in dem die vorgegeben zweidimensionale Strukturen mittels anisotroper Verfahren in die dritte Dimension (meist in die Tiefe) übertragen werden. Die Mikrosystemtechnik (MEMS)² verfolgt diesen Ansatz, um dreidimensionale, mikrometer-große, elektromechanische Bauelemente herzustellen. Hierfür sind viele Prozeßschritte notwendig, um Strukturen mit hohem Aspektverhältnis zu realisieren. Ein Beispiel für ein solches Verfahren ist der LIGA-Prozeß [4], der industriell für MEMS eingesetzt wird.

Neben diesem „top-down“-Ansatz wird in der Chemie und in der Halbleiterepitaxie der „bottom-up“-Ansatz verfolgt [5]. Hierbei werden Selbstorganisationsprozesse, bei denen ein physikalisches System in sein thermodynamisches Gleichgewicht strebt, ausgenutzt, um dreidimensionale MNOs herzustellen. Neben nanokristallinen Pulvern [6] sind Kohlenstoffnanoröhrchen (Carbon Nanotubes) [7] die bekanntesten Vertreter solcher MNOs. In der Halbleitertechnologie wurden in den letzten Jahren selbstorganisierende Quantenpunkte, die durch epitaktisches Wachstum von Halbleitermaterialien auf ein geeignetes Substrat hergestellt werden können, untersucht und

¹ englisch: Nanoelectromechanical systems

² englisch: Microelectromechanical systems

zur Realisation optoelektronischer Bauelemente, wie Halbleiterlaser, verwendet [8].

Mit dem „bottom-up“-Ansatz lassen sich dreidimensionale MNOs ohne großen Prozeßaufwand in sehr guter Materialqualität und hoher Quantität herstellen. Nachteil dieses Prozesses ist, daß die Formation der Nanoobjekte in statistischer Weise geschieht. Dies bedeutet, daß der Ort der Bildung des MNO nicht vorgegeben ist. Dementsprechend sind weitere, meist schlecht automatisierbare Prozeßschritte notwendig, um einzelne, selbstorganisierende MNO nach ihre Entstehung in ein elektronisches Bauelement zu integrieren. Dennoch wurden in diesem Gebiet in den letzten Jahren große Erfolge erzielt, wie zum Beispiel durch die Realisierung eines Einzelelektronentransistors auf Kohlenstoffnanoröhrchen-Basis [7, 9].

Um Strukturen für eine zukünftige Nanotechnologie herstellen zu können, erscheint eine Vereinigung der beiden Ansätze notwendig [1, 5], d.h. das Selbstorganisation von dreidimensionalen MNO muß durch einen zweidimensionalen Strukturierungsprozeß geordnet werden. So erscheint durch das Anordnen von Halbleiterquantenpunkten [10–12] eine Realisierung und Integration neuartiger Bauelemente [13] auf einem einzelnen Chip möglich.

Prinz *et al.* [14, 15] und Schmidt und Eberl [16, 17] haben eine Möglichkeit demonstriert, den „top-down“-Ansatz mit dem „bottom-up“-Ansatz zu vereinigen, und dreidimensionale MNO aus zweidimensionalen Schichtsystemen durch gezieltes Ablösen der Schichten herzustellen. Dabei wird die Startkante des Ablösungsprozesses mittels eines „top-down“-Prozeß definiert, die Bildung des dreidimensionalen Nanoobjektes erfolgt aber in einem „bottom-up“-Prozeß beim Ablösen der Schicht, z.B. in einem naßchemischen Ätzprozeß.

Aufgabe dieser Arbeit war es, auf Basis der ersten Ergebnissen von Prinz *et al.* und Schmidt und Eberl, die sich selbstbildenden Nanoobjekte, insbesondere die Klasse der „Aufgerollten Nanoröhrchen (RUNT)“,³ herzustellen, zu charakterisieren und zu positionieren. Dabei beschränkt sich die Arbeit im Wesentlichen auf MNOs, die aus $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Schichten entstehen. Des Weiteren sollte eine mögliche Verwendung solcher Nanoobjekte in der Nanotechnologie untersucht werden.

Nach dem Kapitel 2 („Grundlagen und Methoden“) werden in Kapitel 3 dreidimensionale MNOs aus zweidimensionalen Schichten hergestellt. Dabei wird erstmals demonstriert, daß neben der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Materialkombination auch die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$ -Materialkombination zur Herstellung von RUNTs geeignet ist. Der Aufrollprozeß der RUNTs wird mittels Video-Mikroskopie untersucht. Hierbei wird beobachtet, daß die RUNT-Bildung einem Selbstlimitierungsprozeß unterliegt, in dem die Aufrolldistanz unabhängig von der Ätzzeit wird. Im letzten Teil des Kapitels wird die Anordnung von RUNTs durch Wachstum auf strukturierten Substraten demonstriert. Somit erfolgt eine Vereinigung des Selbstorganisationsprozesses

³ englisch: „Rolled-up Nanotube“

ses mit lithographischen Methoden der Halbleitertechnologie. Diese Technik wird genutzt, um die RUNTs auf der Oberfläche lateral anzuordnen. Außerdem wird die MNO-Bildung aus Mehrfachstapeln untersucht.

Kapitel 4 beschäftigt sich mit den strukturellen Eigenschaften der RUNTs. Im erstem Abschnitt wird das Skalierungsverhalten der RUNTs von den Parametern der Ausgangsschicht untersucht. Dabei kann gezeigt werden, daß der RUNT-Durchmesser von 5 μm bis zu 15 nm genau durch ein geschicktes Wachstum der Bilschicht eingestellt werden kann. Die gebildeten RUNT-Dimensionen werden mit Ergebnissen kontinuumsmechanischer Rechnungen in einer detaillierten Studie verglichen. Dabei wird festgestellt, daß die RUNT-Dimensionen den kontinuumsmechanischen Vorhersagen über einen weiten Bereich von Durchmessern und Schichtdicken bis in die Nanometer-Größe folgen. Ein Durchmesserdiagramm über mögliche Durchmesser zu Schichtkombinationen wird erarbeitet, so daß eine Vorhersage des RUNT-Durchmessers als Funktion der Schichtparameter möglich wird. Im zweiten Teil des Kapitels werden Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und μ -Ramanspektroskopie genutzt, um die Wandstruktur einzelner RUNTs zu untersuchen. Dabei wird beobachtet, das die Wand der RUNTs eine Form von radialen Übergittern aus kristallinen und nicht-kristallinen Bereichen bilden kann.

Im 5. Kapitel wird die mögliche Anwendung der RUNTs in der Nanotechnologie untersucht. Der erste Teil zeigt, daß RUNTs durch lokales Erhitzen mittels eines fokussierten Laserstrahles als Nanoraktoren auf einer Substratoberfläche dienen können, um chemische Synthesen im Nanometer-Maßstab an beliebigen Stellen durchzuführen. Weiter kann die Wandstruktur der RUNTs durch lokales Erhitzen modifiziert werden, um so eine laterale Hybridstruktur herzustellen. Der zweite Teil des Kapitels beschäftigt sich mit dem Flüssigkeitstransport in RUNTs. Mit Hilfe eines Mikromanipulators kann die gezielte Füllung einzelner RUNTs mit einem Farbstoff demonstriert werden. Des Weiteren wird mit Hilfe von Video-Mikroskopie der Transport einer Flüssigkeit in einer RUNT beobachtet. Im letzten Teil wird das patentierte Konzept vorgestellt, mittels RUNTs Spulen mit geringem Platzbedarf und hoher Induktivität für die Mikroelektronik zu realisieren.

2. Grundlagen und Methoden

2.1 Dreidimensionale Mikro- und Nanoobjekte durch Selbstorganisation

In diesem Abschnitt wird die Methode zur Erzeugung dreidimensionaler MNOs beschrieben. Neben dem Bildungsprozeß werden ihre erwartete Größe in Abhängigkeit der Probenparameter diskutiert.

Für diese Arbeit sind zwei möglichen Wege, dreidimensionale Strukturen aus zweidimensionalen Schichten herzustellen, von Interesse. Prinz *et al.* beschreibt in Ref. [14] eine Methode, MNOs durch einrollen einer verspannten, epitaktischen Halbleiterschichtfolge herzustellen. Diese Methode wurde von Schmidt und Eberl in Ref. [16] verallgemeinert.

Für beide Ansätze wird eine Schichtfolge auf ein Substrat aufgebracht, die in einem zweitem Prozeßschritt abgelöst wird. Durch das Ablösen der Schichtfolge vom Substrat kann sich ein dreidimensionales Nanoobjekt bilden. Da die Startkante für den Ablösungsprozeß mittels „top-down“-Techniken definiert wird und die Objektbildung durch Selbstorganisation ein „bottom-up“-Prozeß ist, stellt dieser Weg eine Verschmelzung dieser beiden Ansätze der Nanotechnologie dar. Der oben beschriebene Ansatz ist vollkommen allgemein. Im Rahmen der Arbeit wird das Ablösen der Schichtfolge durch selektives Entfernen einer Opferschicht erreicht; die Schichtfolgen werden aus epitaktischen Halbleitermaterialien hergestellt.

2.1.1 Methoden zur Herstellung von Mikro- und Nanoobjekten

In Abb. 2.1(a) wird die allgemeine Methode I illustriert. Hierfür wird eine beliebige Schicht oder eine Schichtfolge über einer Opferschicht auf ein Substrat aufgebracht. In einem zweitem Prozeßschritt wird die Opferschicht selektiv entfernt. Hierbei löst sich die obere Schicht vom Substrat, kann sich umfalten und auf diese Weise ein MNO bilden. Da an die Schicht keine besonderen Ansprüche gestellt werden, ist der Ansatz vollkommen allgemein und kann mit beliebigen Materialkombinationen durchgeführt werden, solange eine geeignete Möglichkeit des selektiven Entfernens der Opferschicht besteht und das Material ausreichend elastisch ist.

(a) Method I

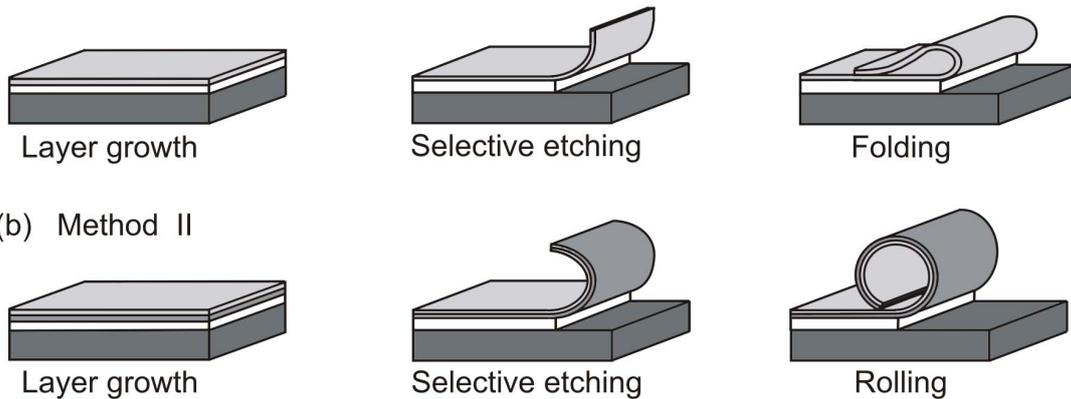


Abb. 2.1: Methoden zur Herstellung dreidimensionaler Mikro- und Nanostrukturen. (a) Allgemeine Methode durch Ablösen einer beliebigen Schicht von ihrem Substrat. Nach dem Ablösen kann die Schicht umschlagen, bzw. sich auffalten und dabei ein dreidimensionales Mikro- oder Nanoobjekt bilden. (b) Spezielle Methode unter Verwendung einer intrinsisch verspannten Bilschicht. Die Momente und Kräfte in der Bilschicht führen dazu, daß sich die Bilschicht nach Ablösen vom Substrat einrollt. Es entsteht ein röhrenförmiges Mikro- oder Nanoobjekt.

Abbildung 2.1(b) zeigt eine speziellere Methode II nach Ref. [16]. Wie im ersten Fall wird eine Schichtfolge auf eine Opferschicht aufgebracht. Die Schichtfolge ist so gewählt, daß sie eine intrinsische Verspannung aufweist. Diese intrinsisch verspannte Schichtfolge, in dieser Arbeit meist eine Bilschicht, wird vom Substrat durch das selektive Entfernen der Opferschicht, z. B. durch Ätzen, abgelöst. Ist der Verspannungszustand so gewählt, daß der untere Teil der Schichtfolge kompressiv gegen den oberen Teil verspannt ist, induziert die Verspannung ein Drehmoment in die Schichtfolge, das zum Aufrollen der Schichten führt. Hierbei entsteht eine röhrenförmige Struktur, die je nach Dicke und Verspannung der Schichtfolge eine Größe im Mikro- oder Nanometerbereich haben kann. Ist der innere Durchmesser der gebildeten Röhre im submikrometer Bereich, sprechen wir von einer „Aufgerollten Nanoröhre (RUNT)“. Für die Methode II muß die Möglichkeit bestehen, in der Schichtfolge eine Verspannung zu erzeugen. Dies kann durch eine Vielzahl von Methoden erreicht werden, so daß es eine große Anzahl möglicher Systeme zur Realisierung solcher Strukturen gibt [16].

Die Position des gebildeten MNO wird für beide Methoden offensichtlich von der Startposition des Ablöseprozesses, sowie der zeitlichen Dauer dieses Prozesses bestimmt. Die Startkante kann im einfachsten Fall durch Ankratzen der Schichtfolge bestimmt oder durch Halbleiterprozeßtechnologie (Lithographie) definiert werden (siehe Abschnitte 2.4.2 und 3.4).

Voraussetzung für beide Methoden ist, daß die gewählten Materialkombinationen

das selektive Entfernen der Opferschicht unterhalb der aufgetragenen Schicht erlauben. In dieser Arbeit werden selektive Ätzprozesse genutzt, so daß eine entsprechende Ätzlösung bekannt sein muß. Materialelektivitäten sollten nach Prinz *et al.* [14] mindestens 1:1000 betragen; Erfahrungen innerhalb dieser Arbeit lassen eine Selektivität von 1:5000 notwendig erscheinen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Schichten mit III-V Halbleitern (im Speziellen III-As oder III-P Halbleiter) realisiert. Diese Materialien erfüllen die nötigen Voraussetzungen: es können nahezu beliebige Schichtfolgen hergestellt werden (siehe Abschnitt 2.3), Schichten können hoch selektiv gegeneinander entfernt werden (siehe Abschnitt 2.2.3) und eine intrinsische Verspannungen in den Schichten (Abschnitt 2.2) kann erzeugt werden.

2.1.2 Geometrische Dimensionen

Kontinuumsmechanische Betrachtung

Glassmaker und Hui [18] haben für Strukturen, hergestellt nach Methode I, die zu erwartende Form und Dimension abgeschätzt. Da keine analytische Lösung für diese Geometrie gegeben ist, wurde ein numerisches Verfahren genutzt, um die Form der gebildeten MNOs zu beschreiben. Hierbei wird eine universelle Skalierbarkeit der geometrischen Form (Selbstähnlichkeit) vorhergesagt, die im Wesentlichen von den elastischen Moduli und der Stärke der Selbstadhäsion abhängt. Es ist anzumerken, daß die Selbstadhäsion über die Bruchzähigkeit der beteiligten Materialien abgeschätzt wird, die sich um Größenordnungen von der wirklichen Adhäsionsenergie unterscheidet [18]. Damit zeigen die berechneten geometrischen Dimensionen einen signifikanten Unterschied zu den experimentellen Dimensionen, die in Ref. [17] beschrieben werden.

Für Strukturen, die nach Methode II hergestellt werden (siehe Abb. 2.2), kann der Durchmesser aus kontinuumsmechanischen Überlegungen abgeleitet werden. Hierbei ist zu beachten, daß das Problem nur mit großem Aufwand für einen beliebigen Verspannungs- und Verzerrungszustand analytisch zu lösen ist [19]. Deshalb werden entweder der Verspannungstensor (ebener Verspannungszustand) oder der Verzerrungstensor (ebener Verzerrungszustand) planarisiert, d. h. auf zwei Hauptachsen und eine Scherkomponente reduziert. Für den ebenen Verspannungszustand sind analytische Lösungen seit 1925 bekannt [20–23], für den ebenen Verzerrungszustand sind ebenfalls Lösungen zu finden [19, 24, 25]. Nikishkov [26] hat darauf hingewiesen, daß sich die Lösungen für die beiden Randbedingungen nur um einen Faktor unterscheiden.

Die allgemeine Lösung ist gegeben durch:

$$D = \frac{d_1^4 + 4\chi d_1^3 d_2 + 6\chi d_1^2 d_2^2 + 4\chi d_1 d_2^3 + d_2^4 \chi^2}{3\chi d_1 d_2 (d_1 + d_2) \varepsilon \eta} \quad (2.1)$$

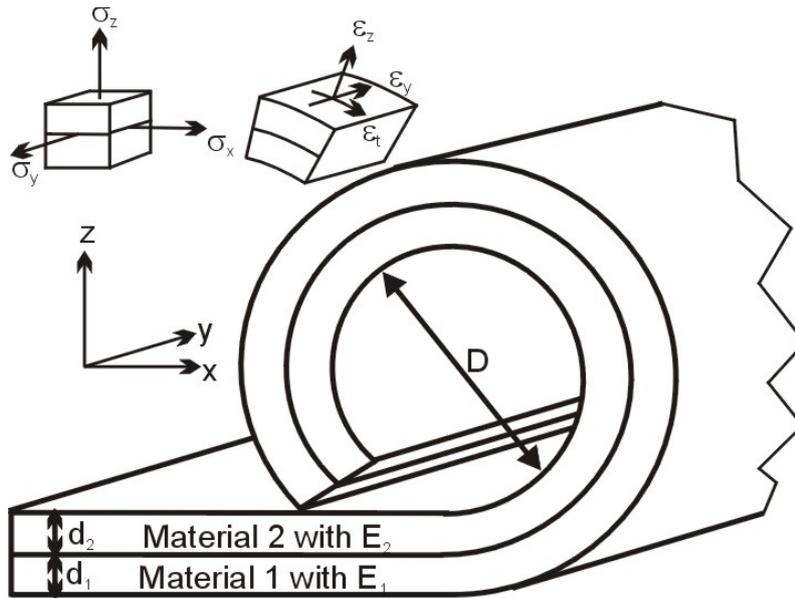


Abb. 2.2: Probengeometrie und Parameter für eine Mikro- oder Nanoröhre, hergestellt aus einer Bilschicht nach Methode II. ϵ_t , ϵ_y , ϵ_z markieren die Hauptachsen des Verzerrungstensors der RUNT, σ_x , σ_y , σ_z die Hauptachsen des Spannungstensors der Bilschicht.

wobei D der Durchmesser der RUNT, d_1 und d_2 die Dicken der beiden Schichten, die den Bilayer bilden, χ das Verhältnis der beiden elastischen Moduli E_1 und E_2 der beiden Schichten ($\chi = E_1/E_2$) und ε die Verspannung der Bilschichten ist. η ist von den gewählten Randbedingungen der RUNT abhängig, und $\eta = 1$ für den ebenen Verspannungszustand, bzw. $\eta = (1 + \nu)$ für den ebenen Verzerrungszustand. Hierbei ist ν das Poisson-Verhältnis. Abbildung 2.2 illustriert die entsprechenden Probenparameter nochmals. Gleichung 2.1 wurde in verschiedenen Arbeiten zu RUNTs unter der Annahme gleicher elastischer Moduli wie folgt (für den ebenen Verspannungszustand) vereinfacht [27, 28]:

$$D = \frac{(d_1 + d_2)^3}{3\varepsilon d_1 d_2} \quad (2.2)$$

Finite Elemente Rechnungen (FEM) liefern für die Geometrie der RUNTs Lösungen, die zwischen den analytischen Lösungen für den ebenen Verzerrungszustand und dem ebenen Verspannungszustand liegen [29].

Randbedingungen für aufgerollte Nanoröhren

Eine Diskussion der Randbedingungen für den ebenen Verzerrungszustand und den ebenen Verspannungszustand wird durchgeführt, um eine Abschätzung der zu wählenden Randbedingungen der RUNTs zu erhalten. Auf Grundlage der Diskussion

ergibt sich die Erwartung, daß RUNTs, die hinreichend lang sind, dem ebenen Verzerrungszustand folgen.

Für den ebenen Verspannungszustand gelten als Randbedingungen, daß nur Werte im Verspannungstensor erlaubt sind, die in der Ebene der Bilschicht sind. Dies bedeutet, daß σ_x und σ_y , bzw. analog zu den Verzerrungen in Abb. 2.2 σ_t und σ_y , in der gebildeten RUNT Werte verschieden von Null aufweisen. In den Ref. [21–23] erfolgt, davon ausgehend, zunächst eine Reduktion der Probendimensionen von einer dreidimensionalen Struktur zu einem zweidimensionalen Querschnitt durch das Schichtsystem und Substrat. Verspannungen in Richtung der RUNT-Achse werden vernachlässigt, bzw. durch Aufbringen einer Kraft in die Richtung der RUNT-Achse kompensiert [21]. Damit ist nur eine Komponente des Verspannungstensors, σ_x , zur Berechnung des Durchmessers relevant. Aus σ_x können die Kräfte und Drehmomente in der Bilschicht abgeleitet werden, die mit einer durch die Krümmung der Bilschicht resultierenden Gegenkraft ausbalanciert werden [20, 21]. Der Durchmesser folgt aus dem Kräftegleichgewicht.

Analog zum ebenen Verspannungszustand folgt für die Randbedingungen des ebenen Verzerrungszustand, daß das in Ref. [19, 25] behandelte MNO ausschließlich Werte im Verzerrungstensor in der Ebene der gebogenen Bilschicht aufweist, d.h. ε_t und ε_y (siehe Abb. 2.2) weisen ein Wert verschieden von Null auf. Eine Verzerrung senkrecht zur Ebene ε_z wird ausgeschlossen [19, 25]. Für diese Bedingungen werden in Ref. [19, 25] Funktionen für ε_t und ε_y des sich gebildeten MNO abgeleitet und daraus der Radius, bzw. der Durchmesser D berechnet. Dies kann entweder durch Betrachten des Kräftegleichgewichtes [19] oder der Energieminimierung [25] geschehen.

Analytisch führen die beiden oben diskutierten Ansätze dazu, daß der Durchmesser D der RUNTs für den ebenen Verzerrungszustand kleiner ist als für den ebenen Verspannungszustand [26]:

$$D_{\text{Ebene Verzerrung}} = \frac{1}{1 + \nu} D_{\text{Ebene Verspannung}} \quad (2.3)$$

Der Faktor $1/(1 + \nu)$ resultiert aus dem Wechsel der Randbedingungen [19].

Aus der Kontinuumsmechanik ist bekannt, daß Oberflächen dem ebenen Verspannungszustand unterliegen, während in einem Volumen, bzw. im Innere eines Körpers der ebenen Verzerrungszustand vorliegt [30]. Weiter bedeutet der Übergang in den ebenen Verspannungszustand eine größeren Verspannungsabgebaut im betrachteten Objekt im Vergleich zum ebenen Verzerrungszustand. Suo *et al.* [19] entwickeln ihre analytische Lösung aus der bekannten Lösung einer Kugel, die sich aus einer verspannten Schicht bildet (Stoney Formel). Hierbei wird neben einem zusätzlichen Term, der die Änderung des Durchmessers durch die geometrische Einschränkung von einer Kugel zu einem zylindrischen Objekt berücksichtigt, explizit darauf hingewiesen, daß ein Wechsel der Randbedingungen vom ebenen Verspannungszustand

in den ebenen Verzerrungszustand erfolgt. Unter Berücksichtigung der allgemeinen Vorhersagen der Kontinuumsmechanik, erwartet man für kurze Ringe,¹ die sich aus dünnen Bischen gebildet haben, daß sie sehr gut den Bedingungen des ebenen Verspannungszustandes folgen (gute Relaxation der Verspannung). Erfolgt eine Verlängerung der Dimension in eine oder mehrere Richtungen (Zunahme der Länge oder Dicke der RUNT), sollte ein Wechsel in den ebenen Verzerrungszustand stattfinden. Dies bedeutet, daß eine lange RUNT (RUNT-Achse sehr viel größer als der Umfang der RUNT-Öffnung) dem ebenen Verzerrungszustand folgt. Hierbei sollten RUNT aus dünnen Bischen länger dem ebenen Verspannungszustand unterliegen als MNOs aus dicken Schichten.

Diese Überlegungen werden durch FEM-Simulationen gestützt [29]. Hierbei hat ein kurzer Ring einen Durchmesser, der mit der analytischen Lösung des ebenen Verspannungszustandes übereinstimmt. Mit zunehmender Länge beginnt der Durchmesser kleiner zu werden, da die Struktur ihre Verspannung nicht mehr gut abbauen kann; wird aus dem Ring eine Röhre (Länge der RUNT-Achse deutlich größer als Umfang der RUNT-Öffnung), so folgt das berechnete MNO den Bedingungen des ebenen Verzerrungszustandes.

Unklar in dieser Diskussion ist, inwieweit die experimentelle Umgebung, insbesondere Ätzgeschwindigkeiten, Rauigkeiten der Grenzflächen, Wachstumseffekte und Oberflächeneffekte der Bische, den Durchmesser im Detail beeinflussen, da die kontinuumsmechanische Beschreibung diese Effekte nicht weiter berücksichtigt. Die kontinuumsmechanische Betrachtung stellt somit den idealisierten thermodynamischen Endzustand des verspannten Schichtsystems dar, in dem die Kinetik der Bildung nicht berücksichtigt wird.

2.2 III-V Halbleiter

Unter III-V Halbleitern ist eine Stoffklasse zusammengefaßt, die von Verbindungsfestkörpern der Elemente der 3. Hauptgruppe und der 5. Hauptgruppe gebildet werden. Diese sind isoelektrisch zum Silizium, dem wichtigsten Element für die Realisierung von Halbleiterbauelementen und der Mikrosystemtechnik [31,32]. In diesem Abschnitt sollen die festkörper-physikalischen Eigenschaften, sowie die chemischen Eigenschaften dieser Stoffklasse behandelt werden.

¹ Achse des MNO ist kürzer als sein Durchmesser, bzw. der Umfang der MNO-Öffnung

Tabelle 2.1: Materialparameter einiger III-V Halbleiter nach Ref. [34, 36, 37]

Verbindung	elastisches Modul in <010>-Richtung (Pa)	Gitterkonstante (Å)	Bandlücke (eV)
AlAs	-	5,66	2,15
GaAs	85,3	5,65	1,424
InAs	51,4	6,06	0,355
GaP	102,8	5,45	2,272
InP	60,7	5,87	1,35

2.2.1 Strukturelle und mechanische Eigenschaften von III-V Halbleitern und ihren Legierungen

III-V Halbleiter werden nach dem Element der V. Hauptgruppe in Verbindungsklassen eingeteilt, wobei die Nitride, Arsenide und Phosphide von technischer Bedeutung sind [33, 34]. In dieser Arbeit wurden vor allem arsen-basierte Bishichten, aber auch einige phosphor-basierte Bishichten hergestellt, so daß im Folgenden nur diese beiden Stoffklassen behandelt werden. Beide Materialsysteme, sowie ihre Legierungen, sind auf Grund der technischen Bedeutung gut charakterisiert [31–40].

Sowohl die III-Arsenide als auch die III-Phosphide (mit III: Aluminium, Gallium, oder Indium) liegen als Festkörper unter Normalbedingungen in einer Zinkblende-Struktur vor [31, 33]. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Gitterkonstanten, die elastischen Moduli in die <010>-Richtung und die Bandlücke einer Reihe von binären Verbindungen dieser beiden Stoffklassen.

Relevant ist vor allem der Unterschied in den elastischen Moduli von InAs und GaAs, deren Verhältnis $E_{\text{GaAs}} : E_{\text{InAs}} \sim 1,8$ erreicht. Somit sind Vereinfachungen in Gleichung 2.1 durch Annahme von gleichen elastischen Modulen, wie in Ref. [27, 28] vorgenommen, für III-V Halbleiter nicht zulässig. Die in Tabelle 2.1 angegebenen Materialparameter werden in den Abschnitten 4.1.1 und 4.1.2 genutzt, um Durchmesser nach Gleichung 2.1 zu berechnen.

Abbildung 2.3 zeigt im Überblick die Bandlücke als Funktion der Gitterkonstanten für die III-Arsenide und III-Phosphide, sowie Legierungen dieser Verbindungen. Des Weiteren ist die Position von Silizium und Germanium, den wichtigsten Halbleiterelementen der IV. Hauptgruppe, vermerkt.

Für diese Arbeit sind vor allem AlAs, GaAs, InAs von besondere Bedeutung. Wie in Abb. 2.3 zu erkennen ist, haben AlAs und GaAs nahezu die gleichen Gitterkonstanten. Ihre unterschiedliche Bandlücke ist der erste Hinweis, daß die beiden binären Arsenide sich in ihrem chemischen Verhalten unterscheiden. Dies wird für das selek-

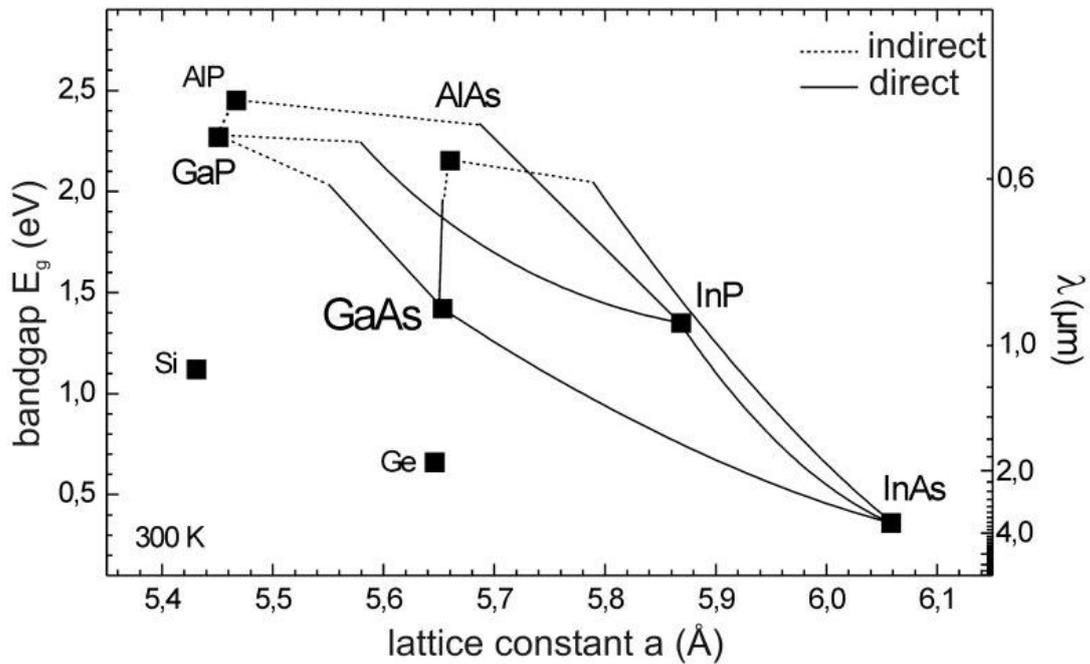


Abb. 2.3: Bandlücken und Gitterkonstanten verschiedener III-V Halbleiter und ihren ternären Legierungen. Entnommen aus Ref. [13].

tive Entfernen von AlAs gegen GaAs ausgenutzt. Des Weiteren ist zu erkennen, daß InAs und GaAs unterschiedliche Gitterkonstanten aufweisen. Weiter unterscheiden sie sich auch in ihrer Bandlücke. Interessanter Weise sind sich aber InAs und GaAs im chemischen Verhalten sehr ähnlich, da sowohl Indium als auch Gallium weiche Lewis-Säuren sind [41]. Alle in Abb. 2.3 gezeigten III-As-Halbleiterverbindungen bilden ternäre Legierungen und sind unbegrenzt miteinander mischbar (für Phasendiagramme siehe Ref. [39]), der Verlauf der Bandlücke dieser Legierungen ist in Abb. 2.3 als Funktion der Gitterkonstante eingezeichnet. Die Gitterkonstanten dieser Legierungen können linear interpoliert werden [31,34]:

$$a_{\text{Mix}} = a_2 + (a_2 - a_1) * x \quad (2.4)$$

mit a_{Mix} als Gitterkonstante der ternären Legierung und a_1 und a_2 als die Gitterkonstanten der beiden binären III-V Verbindungen. x ist die Konzentration des 1. Elementes der III. Hauptgruppe als Relativzahl.

Aus Abb. 2.3 ist ersichtlich, daß die III-P Verbindungen ebenfalls ternäre Legierungen bilden. Um die gleiche Gitterkonstante wie GaAs zu erhalten, müssen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ -P-Schichten mit einer Indiumkonzentration von ca. 48% hergestellt werden.

Der Unterschied in den Gitterkonstanten, der linear durch die Wahl der Konzentration der Elemente der III. Hauptgruppe eingestellt werden kann, wird beim Wachstum von Heterostrukturen ausgenutzt, um eine inhärente Verspannung in Bischen dieser Materialien zu erzeugen (siehe Abschnitt 2.2.2 und 2.3).

Um nach Gleichung 2.1 den theoretischen Durchmesser der RUNTs bestimmen zu können, müssen die elastischen Moduli der Legierungen in Abhängigkeit der Konzentrationen der Elemente der III. Hauptgruppe eingesetzt werden. Die elastischen Moduli von ternären Legierungen sind nicht bekannt [40] und müssen deshalb aus den binären III-As Verbindungen interpoliert werden:

$$\frac{1}{E_{\text{Mix}}} = \frac{x}{E_1} + \frac{(1-x)}{E_2} \quad (2.5)$$

wobei E_1 und E_2 die elastischen Moduli der binären III-V Verbindungen sind, E_{Mix} ist das interpolierte, elastische Modul der ternären Legierung und x ist die Konzentration des 1. Elementes der III. Hauptgruppe.

2.2.2 Heterostrukturen

Unter einer Heterostruktur wird eine Materialfolge verstanden, bei der die einzelnen Lagen die gleiche Kristallstruktur aufweisen, aber die chemische Zusammensetzung sich über die einzelnen Lagen ändert [33–35, 42, 43]. In dieser Arbeit wurden die Heterostrukturen mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) hergestellt (näheres siehe Abschnitt 2.3). Heterostrukturen weisen meist scharfe Grenzflächen² zwischen den einzelnen Schichten auf, die eine gute Trennung der einzelnen Lagen garantiert. Die Bedeutung der Heterostrukturen liegt vor allem in ihren elektronischen Eigenschaften, da auf diese Weise quantenmechanische Modellsysteme geschaffen werden können [8, 44]. Heterostrukturen finden Anwendung in Bauelementen der Elektronik und Optoelektronik wie Heterobipolartransistoren, Hochbeweglichkeits-Elektronentransistoren oder Halbleiterlasern [32, 33, 35, 43].

Für diese Arbeit sind die elektronischen Eigenschaften der Heterostrukturen weniger interessant, sondern die Möglichkeiten, Schichtsysteme mit einer intrinsischen Verspannung zu realisieren. Weiter werden die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der einzelnen Materialien der Heterostruktur ausgenutzt, um die verspannten Schichten vom Substrat ablösen zu können.

Abbildung 2.4 zeigt die schematische Zeichnung einer Heterostruktur, die typischerweise zur RUNT-Herstellung Verwendung findet. Auf das Substrat wird eine Opferschicht (meist AlAs) aufgewachsen, gefolgt von zwei weiteren Schichten, meist aus einer $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Legierung und reinem GaAs bestehend. Wie in Abb. 2.3 zu erkennen ist, hat die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Legierung eine größere Gitterkonstante als das GaAs-Substrat und die folgende GaAs-Schicht. Im Falle einer Heterostruktur wird eine solche Differenz in den Gitterkonstanten als Gitterfehlpassung bezeichnet,

² Die Qualität der Grenzfläche ist von Materialien und experimentellen Bedingungen der Epitaxie abhängig. Siehe auch Abschnitt 2.3.1.

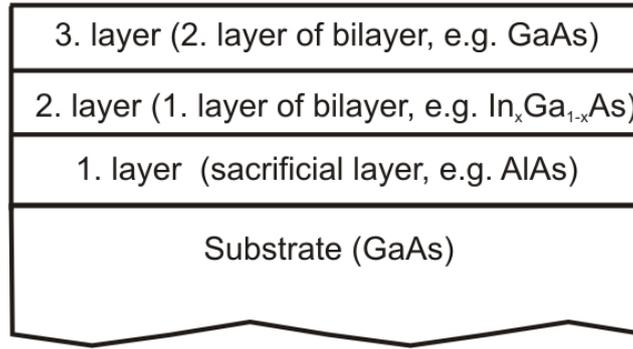


Abb. 2.4: Schematische Zeichnung einer Heterostruktur, wie sie in dieser Arbeit zur Herstellung von aufgerollten Nanoröhren verwendet wurde.

die für eine Schicht definiert ist als [34, 45]:

$$f_m = \frac{a_2 - a_1}{a_1} \quad (2.6)$$

mit a_1 als Gitterkonstante des Substrates, bzw. a_2 als Gitterkonstante der epitaktischen Schicht. Für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ auf GaAs kann sie berechnet werden zu:

$$f_m(x) = 0,7 * x \quad (2.7)$$

mit x als Indiumkonzentration.

Da die einzelnen Legierungen in den Schichten der Heterostruktur auf die Gitterkonstante des Substrates gezwungen werden [42, 45], bedeutet dies, daß alle Schichten eine Verzerrung ε aufweisen, deren Legierungen gitterfehlangepasst zum Substrat sind. Es gilt:

$$\varepsilon = f_m = \frac{a_2 - a_1}{a_1} \quad (2.8)$$

Je nach Differenz der Gitterkonstanten sind die Schichten einer Heterostruktur entweder kompressiv verspannt oder dehnungsverspannt. Sollen aus abgelösten Schichten RUNTs entstehen, muß die zweite Schicht in Abb. 2.4 kompressiv gegenüber der dritten Schicht verspannt sein,³ so daß nach dem Ablösen die zweite Schicht eine Zugspannung auf die dritte Schicht ausübt.

Ist die Gitterfehlanpassung zu groß, kommt es zur Bildung von Versetzungen in der Heterostruktur, die die Verspannung abbauen. Da die Verspannungsenergie proportional zur Dicke der verspannten Schicht ist, ergibt sich eine kritische Schichtdicke t_c , bis zu der die defektfreie-kristalline Struktur des Substrates erhalten bleibt [35].

Die gute Durchstimbarkeit der Verspannung der Schichten durch Wahl der Legierungselemente, sowie die Präzision, die bei der Einstellung der Dicke der einzelnen

³ Eine Dehnungsverspannung der dritten Schicht zur zweiten ist dem äquivalent.

Tabelle 2.2: Einige gebräuchliche Ätzmittel und Materialkombinationen.

Stopschicht	Opferschicht	Ätzmittel	Ref.
$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$	AlAs	HF	[53]
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	GaAs	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$	[52, 54, 55]
Si	Ge	H_2O_2	[56]
$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$	InP	HCl	[52, 57]

Lagen mit modernen epitaktischen Methoden erreicht werden kann, empfiehlt Heterostrukturen als Schichtfolgen, um MNOs nach Methoden aus Abschnitt 2.1.1 herzustellen.

2.2.3 Selektives Ätzen von III-V Halbleitern

Chemische Verfahren zur Strukturierung, zum Polieren oder Modifizieren sind seit langem gebräuchlich in der Halbleitertechnik [46]. Dabei wurde das Ätzverhalten von III-V Halbleitern, insbesondere von GaAs im Detail charakterisiert [47–51]. Grundsätzlich lassen sich alle Reaktionen, die in naßchemischen Halbleiterätzverfahren benutzt werden, in die beiden Kategorien der Säure-Base⁴ und Redox-Reaktionen⁵ einteilen [46]. Beim selektiven Ätzen von III-V Halbleitern [52] werden die chemischen Unterschiede der Materialien einer Heterostruktur ausgenutzt, um einen Teil der Struktur aufzulösen und die anderen Teile unverändert zu lassen. Hierfür werden sowohl Redox- als auch Säure-Base-Reaktionen genutzt. Ein Überblick über die gebräuchlichen Materialkombinationen, sowie ihre selektiven Ätzmittel, ist in Tabelle 2.2 gegeben.

Die Selektivität der Ätzmittel kann verschiedene Ursachen haben. In Redox-Systemen kann die Selektivität auf der unterschiedlichen Stellung in der chemischen Potentialspannungsreihe (siehe Ref. [41, 58]) beruhen, während bei Säure-Base-Reaktion diese auf den verschiedenen Aciditäten nach Brönsted oder Lewis zurück gehen kann [41]. Oftmals liegt der Unterschied aber im anderen Stoffverhalten, bzw. in dem Verhalten der Reaktionsprodukte begründet. Als Beispiel sei das selektive Auflösen von Ge gegen Si mittels H_2O_2 erwähnt. Hierbei werden beide Elemente in einer Redox-Reaktion vom H_2O_2 oxidiert, aber in neutralen, bzw. leicht basischen Medien bildet Si ein wasserunlösliches Oxid, während Germanium in Form von Ge^{4+} -Ion in Lösung geht [41].

Als Maß für die Selektivität wird das Verhältnis der Ätzraten der Materialien ei-

⁴ Reaktionen bei denen H^+ -Ionen zwischen den Reaktionspartnern getauscht werden, aber die nominelle Ladung der beteiligten Ionen unverändert bleibt.

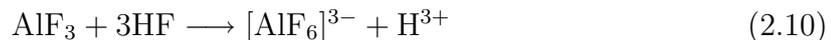
⁵ Reaktionen, bei denen ein Reaktionspartner Elektronen an den anderen abgibt.

ner Materialkombination angegeben. Um eine Materialkombination zur Herstellung dreidimensionaler Objekte nach dem Verfahren aus Abschnitt 2.1.1 optimal nutzen zu können, sollte dieses Verhältnis mindestens 1:5000 betragen.

Selektives Ätzen von AlAs gegen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$

Das selektive Entfernen einer AlAs-Schicht, um $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Schichten von ihrem GaAs-Substrat abzulösen, wird seit vielen Jahren genutzt [53, 59, 60]. Die Selektivität von HF für GaAs gegen AlAs ist mit $1:10^7$ angegeben [59], womit es sich als ideales System zur Herstellung von dreidimensionalen Strukturen durch Ablösen von verspannten Schichten erweist. In der Literatur ist die genaue chemische Reaktion nicht zu finden, so daß diese auf Grundlage allgemeiner chemischer Regeln [41] abgeleitet werden soll. Die Reaktion von HF mit AlAs oder GaAs fällt in die Klasse der Säure-Basen-Reaktion, sie ist deshalb von angelegten externen elektrischen Potentialen unabhängig.

Für die Reaktion des AlAs gilt:



Dies bedeutet, daß AlAs leicht zu dem in Säuren und Basen unlöslichen AlF_3 reagiert, das sich in Anwesenheit von HF zum wasserlöslichen Komplex $[\text{AlF}_6]^{3-}$ umwandelt.

Für GaAs ist die Reaktion mit HF zum entsprechendem GaF_3 bekannt:



Die oben genannte Reaktion liegt aber auf Seiten der Edukte. Daß GaF_3 stabile Fluorid-Komplexe bilden kann [41], ist deshalb nur von geringer Bedeutung.⁶ Das Arsen reagiert im saurem Medium erst zum gasförmigen Arsin (AsH_3) und anschließend weiter unter Bildung von Hydroxiden oder stabilen As-Fluorid-Komplexen. Eine Bildung von H_2 , wie in Ref. [59, 61, 62] vermutet, findet allenfalls bei der Reaktion des Arsins mit Wasser statt.

Die immensen Unterschiede in der Reaktionsfreudigkeit von AlAs und GaAs können unter der Anwendung der Lewis-Säure-Basen-Prinzipien erklärt werden [41]. Danach bildet eine harte Lewis-Säure bevorzugt mit einer harten Lewis-Base stabile Verbindungen. F^- ist die härteste bekannte Lewis-Base, während Al^{3+} und AlF_3 , harte Lewis-Säuren sind. Da Gallium eine weiche Lewis-Säure und Arsen eine weiche

⁶ Sollte aber bei der Diskussion der Bilschichtdicke in Abschnitt 4.1 beachtet werden.

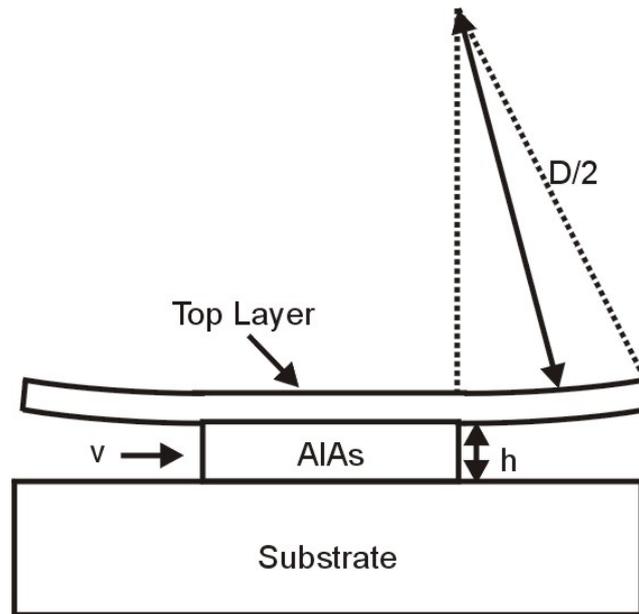


Abb. 2.5: Ätzgeometrie für Spalt mit schwach gekrümmter, abzulösender Schicht.

Lewis-Base ist, ist die Verbindung GaAs gegen HF stabil, AlAs dagegen hat eine ausgeprägte Tendenz mit HF zu reagieren und Komplexe zu bilden.

Neben der Selektivität des Ätzprozesses wurden die Temperaturabhängigkeit und verschiedene Probengeometrien in der Literatur untersucht [59, 61–64]. Für die exotherme Reaktion von AlAs mit HF wird nach dem Prinzip von Le Chatelier [58] unter Berücksichtigung, daß derartige Reaktionen einer Aktivierung nach Arrhenius folgen [58], erwartet, daß sich die Reaktionsrate zunächst mit steigender Temperatur erhöht, ein Maximum erreicht und wieder abfällt. Für das Ablösen einer Schicht von einem GaAs-Substrat wurde in Ref. [61] eine maximale Ätzrate für ca. 40° C bestimmt. Diese Temperaturabhängigkeit ist in der Praxis von geringer Bedeutung, da sich Ätzlösungen auf Grund des großen Verhältnisses von Lösung zu geätztem Material nicht erwärmen und hinreichend hohe Ätzraten bei Raumtemperatur erzielt werden.

Abbildung 2.5 zeigt die Geometrie der Probe während des Ablöses einer Schicht mit geringer Krümmung. Diese Geometrie wurde in der Literatur ausführlich behandelt [61–64], und folgende Gleichung für die mittlere Ätzgeschwindigkeit \bar{v} , d.h. für die mittlere Geschwindigkeit mit der die AlAs-Schicht sich auflöst, abgeleitet [62]:

$$\bar{v} = K \exp[-(h_0/h)^2]; \quad K = \frac{K_1}{\sqrt{Dh}} \quad (2.12)$$

mit h als Dicke der Opferschicht, K , bzw. K_1 als Proportionalitätskonstante, D als Durchmesser, bzw. mit $2/D$ als Krümmung der Schicht. h_0 beschreibt eine kritische Dicke der Opferschicht, ab der der Ätzvorgang zusammenbricht. K ist neben den

geometrischen Parametern auch von der Konzentration der Reaktionspartner, sowie den Reaktionsbedingungen abhängig, die in die Proportionalitätskonstante K_1 einfließen. K_1 wird als freier Parameter in den Ref. [59,61,62] betrachtet. Gleichung 2.12 wurde experimentell für verschiedene Dicken h der Opferschicht in Ref. [62] bestätigt. Eine Abhängigkeit von \bar{v} für Schichten mit $D = 20 - 60$ nm wurde in Ref. [63] beobachtet.

Auf Grund der hohen Selektivität und der ausführlichen Charakterisierung ist die AlAs-In_xGa_{1-x}As/GaAs-Materialkombination ein Modellsystem, um MNOs nach den Methoden aus Abschnitt 2.1.1 zu realisieren.

2.3 Molekularstrahlepitaxie

Epitaxie ist eine besondere Form des Kristallwachstums [42,43,65–68]. Epitaxie unterscheidet sich von den Kristallzuchtverfahren wie Czochralski-Ziehen (Silizium) oder Bridgman-Verfahren (GaAs) [32], die zur Herstellung großer, reiner Halbleiterkristalle verwendet werden, dadurch, daß auf ein einkristallines Substrat weitere Schichten aufgewachsen werden, die die kristalline Ordnung des Substrates übernehmen [42,43]. Wird das gleiche Element oder die gleiche Verbindung aufgebracht, wird dies Homoepitaxie genannt. Werden chemisch unterschiedliche Verbindungen auf das Substrat aufgewachsen, so wird dies Heteroepitaxie genannt [42,68].

Es gibt eine Vielzahl epitaktischer Verfahren, die sich im Wesentlichen dadurch unterscheiden, aus welchem Medium die Atome auf das Substrat abgeschieden werden [42]. Die MBE ist eine besondere Form der Epitaxie, die ihren Namen auf Grund der Abscheidung der aufzuwachsenden Substanzen auf das Substrat aus einem Molekularstrahl erhalten hat [42,43,65,66].

2.3.1 Grundlagen der Molekularstrahlepitaxie

In der MBE werden Atome oder Moleküle der zu synthetisierenden Verbindung aus Quellen (z.B. Effusionszellen) heraus mittels eines Molekularstrahles auf ein Substrat transportiert. Diese antransportierten Atome oder Moleküle reagieren chemisch mit dem Substrat und lassen auf diese Weise eine neue Schicht entstehen. Das epitaktische Wachstum kann in folgende Schritte zerlegt werden:⁷

1. Antransport der Ausgangsatome
2. Physisorption auf Substratoberfläche

⁷ Wiedergabe erfolgt frei nach Ref. [8,42,65,66,68]

3. Diffusion der Adatome auf Substratoberfläche
4. Chemisorption der Adatome

Da der Stofftransport mittels eines Molekularstrahles stattfindet, ist ein Ultrahochvakuum (UHV) in der MBE-Anlage notwendig, damit die mittlere freie Weglänge der Atome oder Moleküle länger ist als der Weg von der Quelle zur Substratoberfläche. Damit gelangen die Atome oder Moleküle von der Quelle ohne Wechselwirkung mit den anderen Substanzen in der Kammer zur Probenoberfläche. Die Flußdichte des Molekularstrahles⁸ bestimmt die Wachstumsrate unter normalen Bedingungen der MBE.

Während der Physisorption binden die antransportierten Ausgangssubstanzen physikalisch an die Oberfläche. Die adsorbierten Atome oder Moleküle können sich mittels Diffusion weiterbewegen. Ob ein Atom oder Molekül aus dem Molekularstrahl auf der Substratoberfläche adsorbieren kann, hängt von den Gegebenheiten der Oberfläche ab. Die Wahrscheinlichkeit zur Adsorption wird als Verhältnis von anhaftender Substanz zu antransportierter Substanz als Haftungskoeffizient angegeben. Der Haftungskoeffizient für Gallium ist 1 bei einer arsen-terminierten Substratoberfläche unter 620° C [65]; für Arsen ist er 1 für eine gallium-terminierte Oberfläche und 0 für eine arsen-terminierte Oberfläche. Für Indium ist der Haftungskoeffizient 1 für Substrattemperaturen unter 500° C (bei Arsen-Terminierung). Indium desorbiert bei höheren Substrattemperaturen [69], so daß die Indiumadsorption die Wachstumsrate beschränken kann.

Nach der Physisorption diffundieren die Adatome oder Admoleküle über die Oberfläche, um einen geeigneten Platz zum Einbau im Kristall zu finden. Der Einfluß dieser Diffusionsprozesse ist unmittelbar in der erhaltenen Kristalloberflächenmorphologie zu erkennen. Ist die Substrattemperatur zu niedrig, ist das Kristallwachstum gestört, da die Adatome oder Admoleküle nicht ihren optimalen Einbauplatz erreichen. Bei tiefen Substrattemperaturen gewachsenes GaAs hat deshalb eine andere Oberflächenmorphologie als GaAs-Schichten, die um die Temperatur der Oxid-desorption gewachsen wurden [70].

Im Schritt der Chemisorption erfolgt der Einbau des Adatoms oder Admoleküle in den Substratkristall, bzw. in die aufgewachsene Schicht. Getrieben von der Minimierung der Oberflächenenergie erfolgt der Einbau nicht an beliebigen Stellen auf der Oberfläche, sondern bevorzugt an Terrassen der Kristalloberfläche oder monoatomaren Stufen.⁹

⁸ Angegeben als Druck des Molekularstrahls (BEP)

⁹ Die genauen Prozesse des Kristallwachstums sind komplizierter und hier sehr vereinfacht wiedergegeben, da sie für diese Arbeit von geringer Bedeutung sind. Für eine genauere Beschreibung von Wachstumskinetik und Vorgängen während des Wachstums sei auf die Ref. [8, 68] verwiesen.

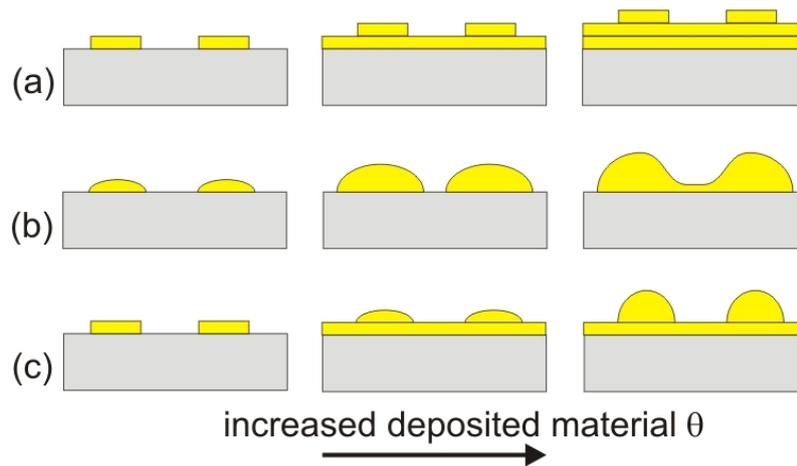


Abb. 2.6: Modi des epitaktischen Wachstums; Bild entnommen aus Ref. [13] (a) Lagenwachstum oder Franck-de-Merve-Wachstum. Es bilden sich immer vollständige Lagen, die die Oberfläche bedecken, bevor die nächste Lage aufwächst. (b) Vollmer-Weber-Wachstum. Es findet keine Bildung einer Benetzungsschicht statt, sondern es kommt sofort zur Bildung von dreidimensionalen, eventuell inkohärenten Inseln (c) Stranski-Krastanov- oder Inselwachstum. Es bildet sich zunächst eine Benetzungsschicht (Wettinglayer) aus, anschließend bilden sich dreidimensionale, kohärente Inseln.

Das epitaktische Wachstum wird von der Minimierung der freien Energie getrieben, die im Falle der MBE im Wesentlichen aus der chemischen Oberflächenenergie der beteiligten Atome, einer Verspannungsenergie der Oberfläche und eventuell einem Term besteht, der von der Krümmung der Oberfläche herrührt. Daneben spielen kinetische Prozesse eine bedeutende Rolle, die bestimmen, wie weit das System das thermodynamische Gleichgewicht erreichen kann, da Kristallwachstum immer ein Prozeß ist, der entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet¹⁰ [8, 68, 71].

Wachstumsmodi dünner Schichten

Der Einfluß der Oberflächenenergie zeigt sich in den in Abb. 2.6 dargestellten Wachstumsmodi nach Ref. [68].

Abbildung 2.6(a) zeigt den Wachstumsmodus, wenn die Oberflächenenergien der beteiligten Atome gleich oder die des aufgetragenen Materials geringer ist. Es erfolgt ein sogenanntes Lagenwachstum oder Franck-de-Merve-Wachstum. Hierbei benet-

¹⁰ Ob das epitaktische Wachstum mittels kinetischer oder rein thermodynamischer Modelle beschrieben werden kann, ist seit längerem in der Literatur umstritten [8]. In dieser Arbeit wird nicht zwischen einer rein kinetischen oder einer rein thermodynamischen Betrachtung des Wachstums unterschieden.

zen die aufgebrachten Atome die Oberfläche des Substrates erst vollständig, bevor eine neue Schicht gebildet wird. Das Wachstum erfolgt durch die Bildung großer zweidimensionaler Inseln, die zusammen wachsen. Ein typisches Beispiel für solch ein Wachstum ist die Homoepitaxie von GaAs auf GaAs-Oberflächen.

Während der Heteroepitaxie aufgebrachtes Material übernimmt die kristalline Struktur des Substrates. Dies wird als pseudomorphes Wachstum bezeichnet. Der Zusammenbruch des pseudomorphen Wachstums wird beobachtet, wenn auf Grund einer Gitterfehlpassung die aufgewachsene Schicht zum Substrat verspannt ist. Da die Verspannungsenergie in der Schicht zur Schichtdicke proportional ist, ist ab einer gewissen Dicke Versetzungsbildung gegenüber dem pseudomorphen Wachstum energetisch begünstigt. Nach Überschreiten dieser kritischen Schichtdicke t_c erfolgt deshalb die Bildung von Versetzungen oder Stapelfehlern. In diesem Fall sind die gebildeten Schichten inkohärent zum Substrat.

Der Wachstumsmodus, dargestellt in Abb. 2.6(b), wird als Vollmer-Weber-Wachstum bezeichnet. Er tritt auf, wenn das aufgebrachte Material die Oberfläche auf Grund der Oberflächenenergie nicht benetzt. Es kommt zur Bildung kleiner tröpfchenartiger, meist inkoheränter Inseln. Ein typisches Beispiel für diesen Wachstumsmodus ist das Aufbringen von Gold auf die GaAs-Oberfläche.

In Abb. 2.6(c) ist das Stranski-Krastanov-Wachstum oder Inselwachstum dargestellt. Hierbei ist die Oberflächenenergie der aufgebrachten Elemente zu Beginn des Wachstums kleiner, so daß, ähnlich wie in Abb. 2.6(a), zunächst eine vollständige Benetzung der Substratoberfläche stattfindet. Mit fortschreitendem Wachstum ändert sich aber das Verhältnis der Oberflächenenergien, wenn z.B. der Anteil der Verspannung größer wird. Wird eine kritische Schichtdicke t_c überschritten, findet kein Lagenwachstum mehr statt, sondern es kommt zur Ausbildung dreidimensionaler Strukturen, sogenannter selbstorganisierender Inseln. Solche Insel sind frei von Versetzungen und sind somit kohärent zum Substrat.

Ein typisches Beispiel für verschiedene Wachstumsmodi ist das Wachstum von $\text{In}_x\text{-Ga}_{1-x}\text{As}$ -Schichten auf GaAs-Substraten. Für geringe Indiumkonzentration ($< 28\%$) findet ein pseudomorphes Lagenwachstum statt. Nach Überschreiten der kritischen Schichtdicke, die eine Funktion des Indiumgehaltes ist, findet inkoheräntes Wachstum durch Bildung von Versetzungen statt. Für größere Indiumkonzentrationen ist ein Stranski-Krastanov-Wachstum zu beobachten. Bei Überschreiten der kritischen Schichtdicke für eine gegebene Indiumkonzentration kommt es zur Bildung von dreidimensionalen Inseln, die kohärent zum Substrat sind [72–74].

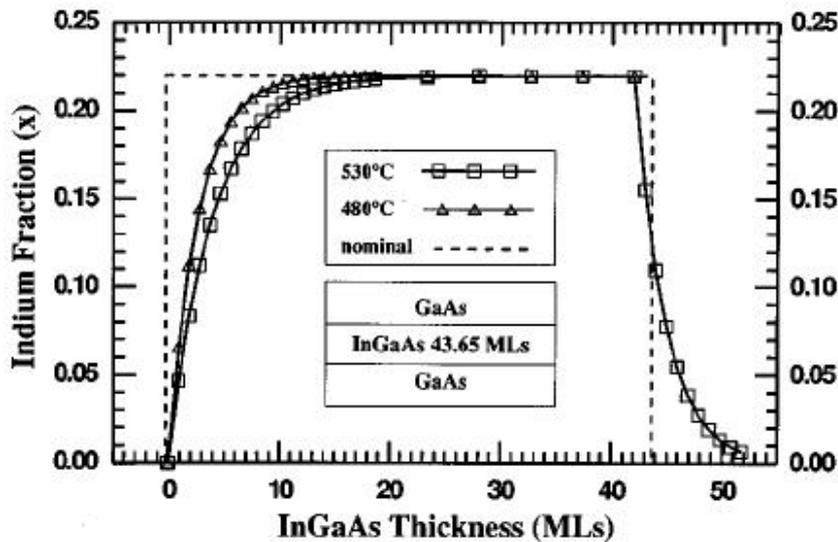


Abb. 2.7: Verlauf der Indiumkonzentration als Funktion der Position eines $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Quantenwells für zwei verschiedene Wachstumstemperaturen; entnommen aus Ref. [69]. Es ist ersichtlich, dass das Indium während des Wachstums aufschwimmt (segregiert) und vermischt. Diese Effekte sind bei hoher Substrattemperatur stärker ausgeprägt.

Weitere Wachstumsphänomene: Segregation und Vermischung

Indiumsegregation und Vermischung (Intermixing) als weitere Wachstumsphänomene werden hier diskutiert, da sie für das Wachstum von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Heterostrukturen von Bedeutung sind. Sie sind ausführlich experimentell und theoretisch untersucht [69, 75–78].

Unter Indiumsegregation wird die Beobachtung zusammengefasst, daß pseudomorphe $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Schichten, die auf ein GaAs-Substrat aufgewachsen und anschließend mit GaAs überwachsen werden, keine scharfe Grenzfläche zwischen den einzelnen epitaktischen Schichten aufweisen, wie sie zum Beispiel für $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Schichten beobachtet werden. Grund hierfür ist, daß Indium eine geringere Oberflächenenergie als Gallium hat, und deshalb der gewachsenen Kristall seine Oberfläche mit Indium terminiert. Da InAs und GaAs unbegrenzt ineinander mischbar sind, kann das System seine Energie weiter durch Bildung von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Mischkristallen verringern. Dies führt dazu, daß bei einer mit GaAs bedeckten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Schicht, das Indium anfängt aufzuschwimmen (Segregation), bzw. mit dem GaAs vermischt (Intermixing) [58, 69]. Segregation und Vermischung erfolgen durch diffusive Prozesse und sind deshalb von der Substrattemperatur abhängig.

Abbildung 2.7, entnommen aus Ref. [69], zeigt den typischen Verlauf einer $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Schicht, die in GaAs-Schichten eingebettet ist, für zwei verschiedene Substrattemperaturen. Nach den gewählten Wachstumsparametern sollte die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -

Schicht scharfe Grenzflächen aufweisen (gestrichelte Linie). Aus Abb. 2.7 ist aber ersichtlich, daß sowohl die untere als auch die obere Grenzfläche nicht scharf sind. Die untere GaAs/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Grenze ist auf Grund der Vermischung des GaAs mit dem $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ nicht stufenförmig. Die Vermischung und die Tendenz zum Aufschwimmen führen dazu, daß die obere $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ /GaAs-Grenze ebenfalls nicht scharf ist, sondern Indium in der GaAs-Schicht zu finden ist. Beide Effekte zeigen eine Abhängigkeit von der Substrattemperatur und sind für kleinere Temperaturen nicht so stark ausgeprägt.

2.3.2 Aufbau einer Molekularstrahlepitaxie-Maschine

Alle Proben wurden in einer modifizierten Riber 32P MBE-Maschine hergestellt. Diese besteht aus einer Ladekammer, einer mittleren Präparationskammer und der Wachstumskammer, die mit 8 Effusionszellen bestückt ist. Mittlere Präparationskammer und Wachstumskammer werden von einer Kombination aus Ionen- und Kryopumpen auf einem Basisdruck von ca. 1×10^{-10} mbar gehalten (UHV-Bedingungen). Die Ladekammer, die zum Ein- und Ausbau der Proben dient, erreicht einen Basisdruck von ca. 2×10^{-8} mbar. Alle Kammern sind durch Plattenventile getrennt, und ein Transfersystem erlaubt den Transport der Proben unter UHV-Bedingungen. Der Zustand des UHV und des Restgases in der Wachstumskammer können mittels Ionisationsvakuummessröhren und eines Quadrupolmassenspektrometers überwacht werden. Technische Details zum allgemeinem Aufbau einer MBE-Maschine sind in Ref. [8, 65, 66, 71] zu finden.

Abbildung 2.8 zeigt den schematischen Aufbau der mittleren Präparationskammer und der Wachstumskammer der MBE-Maschine. Die Präparationskammer verfügt über eine Wasserstoffzelle (Createc HLC-40-200), die einen Strahl atomaren Wasserstoffes aus molekularem Wasserstoff mittels eines auf ca. 1400°C geheizten Wolframfilaments erzeugt. Dies wird zur Reinigung und Deoxidation von strukturierten Substraten verwendet [13], die sich auf der Substrateheizung der Präparationskammer (maximale Temperatur ca. 500°C) befinden. Lage der Heizung und Wasserstoffzelle sind aus Abb. 2.8 ersichtlich.

Wie aus Abb. 2.8 zu erkennen ist, sind die Hauptelemente der Wachstumskammer eine Substrateheizung und insgesamt acht Effusionzellen, die den für die Epitaxie benötigten Molekularstrahl erzeugen. Für das epitaktische Wachstum kann die Substrateheizung die Probe auf bis zu 700°C aufheizen. Die Verdampfung der elementaren Materialien erfolgt unter den UHV-Bedingungen der Wachstumskammer mittels der Effusionszellen (Al,In,Ga-Metallzellen: Createc, Erligheim; Si,Be,As-Zellen: Riber; GaP-Zelle: Karl-Eberl MBE Komponenten, Weil der Stadt), die widerstandsbeheizt sind. Die maximale Temperatur der Zellen beträgt 1400°C . Oberhalb dieser

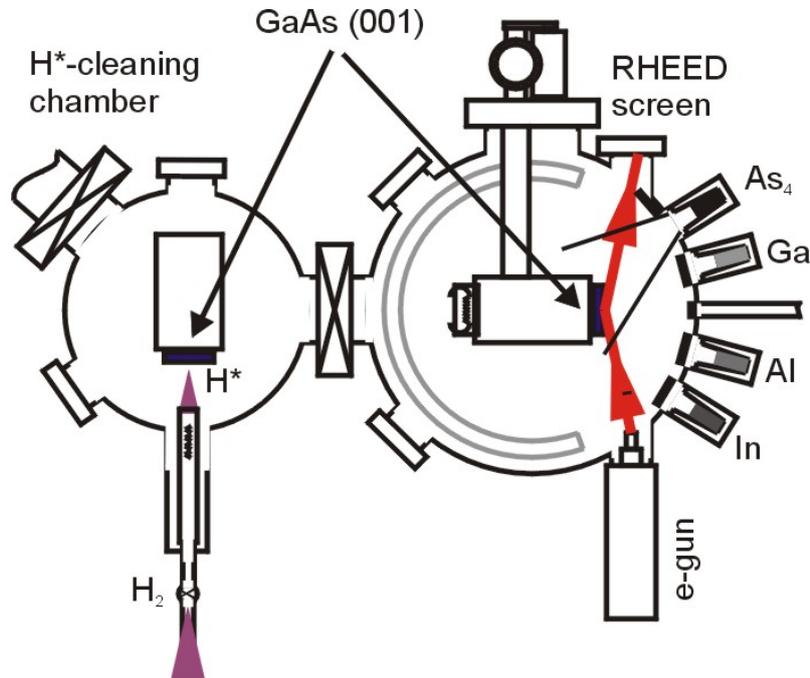


Abb. 2.8: Aufbau der modifizierten Riber 32P MBE-Maschine. Die Anordnung der mittleren Präparationskammer und der Wachstumskammer sind gezeigt. In den Kammern ist die Probenposition, sowie der Ort der Wasserstoffzelle (Präparationskammer) und der Effusionszellen (Wachstumskammer) angezeigt. Abbildung entnommen und leicht geändert aus Ref. [13].

Tabelle 2.3: Übliche Temperaturbereiche und Wachstumsraten der Effusionszellen während des MBE-Wachstums.

Zelle	Temperaturbereich (° C)	Wachstumsrate (ML/sec)	Standby-Temperatur (° C)
Ga	800-1000	0,1-0,6	800
In	700-800	0,1-0,3	500
Al	1000-1100	~ 0,3	900
As	200-280	— ^a	200

^a BEP: 8×10^{-6} - 1×10^{-5} mbar

Temperaturen fängt das porolythische BN, das als Tiegelmateriale in den Effusionszellen zum Einsatz kommt, an, Stickstoff abzugeben. Typische Wachstumstemperaturen, sowie Wachstumsraten sind in Tabelle 2.3 vermerkt. Während des Wachstums wird mittels der Arsen-Effusionszellen ein Kammerbasisdruck von ca. 2×10^{-8} mbar eingestellt. Das Wachstum wird durch ein Blendensystem (Shutter) vor den Effusionszellen gesteuert (Reaktionszeit ca. 0,1 s).

In situ Prozeßkontrolle mittels Elektronenbeugung

Das epitaktische Wachstum kann *in situ* in der MBE-Maschine überwacht werden [79–84]. Hierzu wird das Beugungsmuster eines hochenergtischen Elektronenstrahls (Beschleunigungsspannung 20 kV), der unter einem flachem Winkel ($1-2^\circ$) auf die Probenoberfläche fällt, während des Wachstums auf einem Phosphoreszenzschirm beobachtet. Lage der Elektronenquelle, sowie Strahlengang und Beobachtungsschirm sind in Abb. 2.8 markiert. Mittels „Beugung hochenergtischer Elektronen unter streifendem Einfall (RHEED)“ können die Oberflächenmorphologie, die Substrattemperatur und die Wachstumsraten überwacht, bzw. ermittelt werden.

Erfolgt das epitaktische Schichtwachstum im Lagenwachstum, so zeigt das RHEED-Beugungsmuster das typische streifen-förmige Aussehen („streaky“), das von der Beugung an der zweidimensionalen Oberflächenrekonstruktion des Halbleitermaterials herrührt [43, 79, 85]. Ändert sich der Wachstumsmodus zu einem dreidimensionalen Inselwachstum, ändert sich das Aussehen des RHEED-Beugungsmusters von einem streifen-förmigen Erscheinungsbild zu einzelnen Reflexen („spotty“), die typisch für die Beugung an dreidimensionalen Strukturen sind. Das RHEED-Beugungsmuster wird im Falle einer zweidimensionalen Schicht durch die Symmetrie der Oberflächenrekonstruktion bestimmt [43, 79, 85]. Im Falle von GaAs ist diese Oberflächenrekonstruktion im Detail untersucht [84, 86], insbesondere ist ihre Abhängigkeit von der Substrattemperatur bekannt [81, 83]. Dementsprechend kann die Substrattemperatur mittels des Überganges $c(4 \times 4)$ zur (2×4) Oberflächenrekonstruktion kalibriert werden. Dabei ist zu beachten, daß diese Übergangstemperatur vom BEP des Arsens abhängt [83]. Bei einem Arsen-BEP von ca. 8×10^{-6} mbar, wird der Übergang $c(4 \times 4)$ zur (2×4) Oberflächenrekonstruktion bei 500°C beobachtet. Weiter kann die Oszillation der Intensität des RHEED-Beugungsmusters, die durch das Lagenwachstum einer einzelnen Schicht während der Epitaxie entsteht, genutzt werden, um die Wachstumsrate von GaAs, AlAs oder InAs zu kalibrieren [43, 65].

2.4 Epitaktisches Wachstum, Präparation und Ätzen der Schichten

Zur Herstellung von RUNTs ist eine intrinsisch verspannten Schichtfolge notwendig. Wie in Ref. [16] angemerkt, ist dabei die Ursache für diese Verspannung beliebig. In dieser Arbeit werden die intrinsischen Verspannungen einer Halbleiterheterostruktur (siehe Abschnitt 2.2.2) ausgenutzt, um Bischen mit genau definierten Verspannungszuständen und Dicken zu realisieren.

2.4.1 Wachstumsprozeß zur Herstellung von epitaktischen, intrinsisch verspannten Halbleiterschichten

In diesem Abschnitt werden die einzelnen Prozessschritte, die zur Herstellung der Schichten notwendig sind, erläutert. Wie in Abb. 2.4 gezeigt, werden meist Heterostrukturen, die aus einer Opferschicht und einer Bischen zur RUNT-Formation bestehen, hergestellt. Für die Herstellung wird zwischen dem MBE-Wachstum auf planaren und strukturierten Substraten unterschieden.

Planare Substrate

Für Wachstum auf planaren GaAs (001)-Substraten bedarf es keiner weiteren Präparation der GaAs-Wafer, da diese „epi-ready“ vom Hersteller geliefert werden. Dementsprechend werden entweder komplette Wafer oder Viertelwaferstücke auf Molybdänblöcken (Riber), die für das Transfersystem der MBE-Maschine genutzt werden, befestigt.¹¹ Der Probenhalter mit dem Substrat wird anschließend in die Ladekammer der MBE-Maschine eingebaut, die Kammer wird auf einen Druck von ca. 2×10^{-7} mbar gepumpt, während die Probe auf ca. 300° C geheizt wird. Dieser Schritt entfernt adsorbiertes H₂O oder andere Gase von der Probe. Nach 30 min wird die Proben direkt in die Wachstumskammer der MBE-Maschine transportiert.

Das MBE-Wachstum beginnt mit dem thermischen Desorbieren des Oxides von der Substratoberfläche. Die Desorption ist am RHEED-Beugungsmuster zu erkennen, welches sich im Moment der Oxidesorption klärt (ca. 580° C bei dem Arsen-BEP nach Tabelle 2.3) [65]. Nach einem Anlassen bei ca. 20° C über der Oxidesorptionstemperatur, wird auf das Substrat zunächst ein GaAs-Puffer von ca. 200 nm bei der Temperatur der Oxidesorption aufgewachsen, um eine glatte Oberfläche zu erhalten. An dieses GaAs-Wachstum schließt sich eine Temperaturkalibration an, in der der Phasenübergang der $c(4 \times 4)$ zur (2×4) Oberflächenrekonstruktion bestimmt

¹¹ Befestigung erfolgt durch Klemmen und nicht durch Kleben mit Indium

wird. Anschließend erfolgt das Wachstum eines zweiten 20 nm dicken GaAs-Puffers. Die Schichten, die für die RUNT-Herstellung benötigt werden,¹² werden direkt auf diesen GaAs-Puffer gewachsen. Dieses Wachstum wird nach der Temperaturkalibration nicht mehr unterbrochen. Alle notwendigen Temperaturänderungen des Substrates erfolgen während des GaAs-Wachstums, um möglichst kontaminationsfreie Grenzflächen zwischen den Schichten, zu erhalten. Nach dem Schichtwachstum wird die Probe sofort mit 30° C /min auf ca. 100° C abgekühlt und aus der MBE-Maschine ausgebaut. Es ist anzumerken, daß während des Ausbaus die Proben der Laborluft ausgesetzt sind und dabei oxidieren.

Gewachsene, aber noch nicht zum Ätzen präparierte Proben werden in einem Exsikkator unter Stickstoffatmosphäre gelagert, um die Oxidation der Oberfläche zu verlangsamen.

Strukturierte Substrate

Zur Herstellung strukturierter Substrate werden GaAs (001)-Wafer verwendet, auf die eine 200 nm dicke, epitaktische GaAs-Schicht aufgewachsen wurde. Für die Strukturierung werden die Substrate auf einer Lackschleuder mit Photolack (S1806) beschichtet und mit einem UV-Kontaktbelichter (Karl Süss MJB 3) Muster definiert. Der Übertrag dieser Muster in das GaAs (001)-Substrat erfolgt durch Ätzen in einer H₃PO₄:H₂O₂:Wasser-Lösung¹³ (1:2,5:10). Je nach gewählter kristallographischer Richtung auf der Oberfläche der definierten Muster, entstehen „Dovetail“, „V-Groove“ oder diffusive Ätzgräben während des naßchemischen Ätzens [47, 48]. Die Ätzzeit liegen zwischen 2 min bis 8 min, je nach gewähltem Muster, so daß mehrere Mikrometer-tiefe Gräben entstehen. Der Photolack wird anschließend mit einem Reinigungsschritt aus NMP (1-Methyl-2-pyrrolidon), Aceton, Iso-Propanol und Wasser entfernt [13].

Da strukturierte Substrate eine Reihe photolithographischer und naßchemischer Strukturierungsschritte durchlaufen haben, müssen sie vor dem MBE-Wachstum naß- und trockenchemisch gereinigt werden. Der hier genutzte Prozeß ist aus den Ref. [13,87] zusammengestellt worden. Nach dem Entfernen des Photolackes wird die Probe zunächst für 5 min einem Sauerstoffplasma ausgesetzt (Plasma-Lab 100-E), anschließend erfolgt eine weitere naßchemische Reinigung. Hierfür wird die strukturierte Probe zunächst für 10 min in konzentrierter Schwefelsäure (mindestens 95%) geätzt, 10 min in Wasser gespült, 2 min in SemicoClean (Fru-uchi chemicals) geätzt und abschließend 10 min in Wasser gespült. Die ersten drei Prozeßschritte werden in einem Ultraschallbad durchgeführt.

¹² Wie im Abschnitt 2.2.2 erklärt, sind dies meist AlAs-, gefolgt von In_xGa_{1-x}As/GaAs-Schichten (siehe Abb. 2.4).

¹³ ortho-Phosphorsäure: 85 vol% und H₂O₂: 30 vol%

Die strukturierten und gereinigten Proben werden mittels Indium auf einen Siliziumwafer geklebt, der den Einbau in die Molybdän-Probenhalter erlaubt. Nach Einschleusen in die MBE-Maschine und Desorption des Wassers (entsprechend planare Substrate), werden die Proben in die mittlere Präparationskammer transferiert. Dort werden sie für 30 min bei 380° C Substrattemperatur in einem atomaren Wasserstoffstrahl gereinigt (Kammerhintergrunddruck: ca. 2×10^{-4} mbar; Parameter nach Ref. [13]). Nach der Wasserstoffreinigung werden die Proben in die Wachstumskammer transferiert und bei ca. 580° C für 15 min angelassen. Es folgt eine Temperaturkalibration entsprechend der für planare Substrate. Danach wird ein 2 Monolagen (ML) dicker GaAs-Puffer und die gewünschte Schichtfolge auf das Substrat aufgewachsen, die Probe mit 30° C/min auf 100° C abgekühlt und aus der MBE-Maschine ausgebaut.

Wie die planaren Proben werden die gewachsenen, aber noch nicht für das Ätzen vorbereiteten Proben unter Stickstoff in einem Exsikkator gelagert, um die Bildung der Oxidschicht des GaAs zu verlangsamen.

2.4.2 Probenpräparation und ex situ Ätzschritt

Zur RUNT-Herstellung müssen die gewachsenen, verspannten Schichten vom Substrat abgelöst werden. Dies geschieht mit einem *ex situ* Ätzschritt, in dem eine Opferschicht selektiv entfernt wird (für typische Schichtfolge siehe Abb. 2.4). Da in dieser Arbeit immer $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -basierte Opferschichten verwendet werden, können HF-basierte Ätzlösungen genutzt werden.

Vor dem Ätzschritt müssen in den planaren Proben Startkanten zur RUNT-Bildung definiert werden. Dafür wird Sandpapier (1200 Körnung) mit leichtem Druck entlang eines Lineals über die Probenoberfläche geführt. Die kristallographische Richtung kann über die natürlichen Bruchkanten ($\{110\}$ -Facette bei GaAs) bestimmt werden. Alle Proben werden vor dem Ätzen in 5×5 bis 1×1 mm² große Stücke gebrochen und mit einer sogenannten Kaskadenreinigung¹⁴ gesäubert, um Partikel von der Probenoberfläche zu entfernen.

Das Ätzen erfolgt in einer Teflonschale mit einer HF-Tensid-Lösung (HF-Konzentrationen liegen in der Arbeit zwischen 3 vol% bis 50 vol%). Als Tensid zur Minimierung der Oberflächenspannung wird Benzalkoniumchlorid (Fluka; 50-vol%-Lösung) verwendet, das in geringen Mengen (ca. 100 µl auf 100 ml) zugesetzt wird. Die Ätzzeit liegt zwischen 15 s bis zu 30 min, je nach HF-Konzentration. HF-Tensid-Lösungen einer gegebenen Konzentration können gelagert werden, da sie ihre chemischen Eigenschaften nicht mit der Zeit ändern. Als Ätzstopp wird die Probe für 10 min in

¹⁴ Aceton und Ultraschall für 30 s; 30 s Acetonbad; 10 s Acetonbad; 5 s Acetonbad; Iso-Propanolbad; trocken blasen mit Stickstoff

ein großes Wasserbad gegeben (Wasser darf sich möglichst nicht bewegen, um die gebildeten Strukturen nicht zu zerstören). Anschließend erfolgt ein kurzes Bad in Iso-Propanol, um das Wasser von der Probenoberfläche zu nehmen und durch eine Flüssigkeit mit geringerem Dampfdruck und geringer Oberflächenspannung zu ersetzen. Dies setzt die Wahrscheinlichkeit herab, daß gebildete RUNTs während des Trocknens durch Kapillarkräfte kollabieren.

2.5 Analytische Methoden

2.5.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist die wichtigste Charakterisierungsmethode der Arbeit. Sie ist weit verbreitet und deshalb ausführlich beschrieben [88, 89]. Für die REM wird die Probenoberfläche mit einem Elektronenstrahl abgestert, und das von jedem Rasterpunkt erhaltene Signal in ein Bild umgewandelt. Allgemein wird zwischen dem Signal der Rückstreuelektronen (BSE) und der Sekundärelektronen (SE) unterschieden. Das BSE-Signal entsteht durch elastische oder quasi-elastische Rückstreuung der primären Elektronen an den Atomen der Probe. Es ist proportional zur Massenzahl der einzelnen Elemente und eignet sich deshalb sehr gut, um die chemische Zusammensetzung einer Probe zu untersuchen. Die energetisch davon getrennten SE entstehen durch Emission von Elektronen der Probe, wenn diese von den primären Elektronen getroffen wird. Die SE sind sehr gut geeignet, die Morphologie einer Probe abzubilden, insbesondere sind Kanten und Strukturen mit großer Oberfläche gut sichtbar. Die erreichbare Auflösung mit der REM unter Verwendung des SE-Signales liegt bei ca. 5 nm.

In dieser Arbeit wurde ein Hitachi S-800 Rasterelektronenmikroskop genutzt. Das Gerät verfügt über eine Feldemissionskathode, die bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV betrieben wird. Alle Bilder werden unter Verwendung des SE-Signals über einen digitalen Bildeinzug (DIPS) aufgenommen. Um den Kontrast des SE-Signales zu erhöhen, werden die Proben in einem Kippwinkel von 45° bis 75° betrachtet.

2.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist der optischen Mikroskopie nahe verwandt. Anstelle des Lichtes wird ein Elektronenstrahl zur Erzeugung eines Bildes verwendet [90]. Da die Wellenlänge der hoch beschleunigten Elektronen kleiner ist als die des sichtbaren Lichtes, kann eine Auflösung im Subnanometer-Bereich erreicht

werden. Für die TEM-Aufnahmen wird die Probe mit nahezu parallelem Elektronenstrahl „durchleuchtet“. Ein magnetisches Linsensystem vor und nach der Probe, das einen ähnlichen Strahlengang wie ein optisches Lichtmikroskop erzeugt, sorgt für eine direkte Abbildung der Probe (Hellfeld). Neben dieser Hellfeldabbildung, deren Kontrast im Wesentlichen auf Streuung der Elektronen in der Probe beruht, kann Hochauflösung (HRTEM) durch Ausnutzung des Phasenkontrastes erreicht werden. Mit der HRTEM können im Idealfall die einzelnen Atomsäulen, die die Probe bilden, aufgelöst werden. Neben diesen abbildenden Möglichkeiten kann das Beugungsbild der Elektronen aufgenommen und zur Strukturanalyse genutzt werden.

Für TEM-Untersuchungen werden vollständig freistehende RUNTs (Abschnitt 3.2.2) benötigt. Diese müssen sich des Weiteren auf Substraten befinden, die nicht dicker als 200 μm sein dürfen. Solche Substrate mit entsprechenden RUNTs wurden auf einen TEM-Probenhalter geklebt und im Max-Planck-Institut für Metallforschung untersucht.

TEM und Elektronenbeugung an einem ausgewählten Bereich (SAED) wurden mit einem Philips CM20 Mikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Für die HRTEM wurde ein „Atomic Resolution Mikroskop“ JEOL 1250 mit einer Beschleunigungsspannung von 1250 kV verwendet. Die erreichbare Punktauflösung des Gerätes ist 0,12 nm.

2.5.3 Rasterkraftmikroskopie

Das Prinzip der Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde 1985 von Binnig *et al.* demonstriert [91,92]. Mit einer Spitze wird die Oberfläche der Probe abgerastert. Dabei ist die Spitze an einem Kantilever befestigt, und die Kraft zwischen dieser Spitze und der Probe wird mit Hilfe der Auslenkung des Kantilevers gemessen. Über einen Regelkreis, der mit einem Piezosystem gekoppelt ist, wird die Kraft durch Variation des Abstandes der Spitze zur Probe konstant gehalten. Auf diese Weise wird ein Diagramm der Piezoauslenkung als Funktion des Ortes erhalten, das mit Hilfe einer Computernachbearbeitung in ein Bild der Oberflächenmorphologie der Probe übertragen wird.

In dieser Arbeit wird AFM mit einem Nanoscope IIIA (Digital Instruments) im Tapping Modus durchgeführt. Die erreichte Höhenauflösung ist besser als eine GaAs-Monolage (ca. 0,28 nm), die laterale Auflösung liegt bei ca. 2 nm, hängt jedoch stark von der jeweils verwendeten Spitze ab.

2.5.4 μ -Ramanspektroskopie

Der Ramaneffekt [93] ist die Verschiebung der Lichtwellenlänge bei Streuung in oder an einem Medium. Er beruht im Fall des Festkörper-Ramaneffektes auf der inelastischen Streuung von Photonen mit Phononen in einem Festkörper und wird zur Charakterisierung von Festkörpern genutzt [94]. Die Auswahlregel der inelastischen Streuung des Lichtes mit den optischen Phononenzweigen des Festkörpers lassen Rückschlüsse auf die strukturelle Eigenschaften wie Kristallklasse und Grad der kristallinen Ordnung zu. Des Weiteren kann sie zur chemischen Analyse über charakteristische Ramanlinien von chemischen Endgruppen und zu Rückschlüssen auf die elektronischen Eigenschaften über resonante Anregung genutzt werden.

In dem μ -Ramanspektrometer (Dilor Labram), das in dieser Arbeit benutzt wurde, wird die Probe über ein Lichtmikroskop (Olympus) mit einem Laser¹⁵ angeregt, der auf ca. 1 μm fokussiert wird. Das rückgestreute Licht wird mittels des Lichtmikroskopes gesammelt und in einem Spektrometer analysiert. Zum Schutz des Detektors ist im Strahlengang des Spektrometereingangs ein holographischer Interferenzfilter (Notch-Filter) angebracht, der die Laserlinie im rückgestreutem Signal unterdrückt. Dies führt zu einer Dämpfung des Signals ca. $\pm 200\text{ cm}^{-1}$ um die Position der Laserwellenlänge. Die Position auf der Probe kann mit Hilfe einer CCD-Kamera durch das Lichtmikroskop bestimmt werden. Die spektrale Auflösung ist ca. 1 cm^{-1} bei korrekter Kalibration des Spektrometers.

¹⁵ Es kann sowohl mit einem Laser im infraroten Wellenlängenbereich als auch im sichtbaren Wellenbereich angeregt werden

3. Arten, Entstehung und Anordnung von dreidimensionalen Mikro- und Nanostrukturen

Dieses Kapitel widmet sich der Herstellung, Entstehung und Positionierung der MNOs. Im ersten und zweiten Abschnitt wird ein Überblick über mögliche Strukturen und verwendeten Materialkombinationen gegeben, im dritten Abschnitt wird der Entstehungsvorgang an Hand von *in situ* Beobachtungen näher untersucht und im vierten Abschnitt wird abschließend demonstriert, daß RUNTs mit Durchmessern unter 500 nm mittels lithographischer Methoden positioniert werden können.

3.1 Dreidimensionale Mikro- und Nanostrukturen aus zweidimensionalen Schichten

In diesem Abschnitt werden die herstellbaren Nanostrukturen vorgestellt. Neben $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierten RUNTs [14, 15], werden auch $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierte Ringe gezeigt, die erstmals für SiGe/Si-basierte Bischen demonstriert wurden [95, 96].

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischen verschiedener Indiumkonzentrationen wurden mittels MBE auf GaAs (001)-Substraten hergestellt, wobei die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischen auf eine AlAs-Opferschicht, deren Dicke 5 nm, bzw. 2,8 nm ist, aufgewachsen wurden. Nach dem Wachstum wurden die Bischen *ex situ* mit HF-Tensid-Ätzlösungen mit HF-Konzentrationen von 3 vol% bis zu 50 vol% vom Substrat abgelöst. Alle Proben wurden vor dem Ätzen in die $\langle 010 \rangle$ -Richtung durch Kratzen strukturiert. Die entstandenen Strukturen wurden mittels REM charakterisiert.

Abbildung 3.1(a) zeigt ein REM-Bild eines langen, schmalen Bandes, das aus einer abgelösten Bischen entstanden ist. Auf Grund der intrinsischen Verspannung haben sich in dem Band mehrere Kurven und Schlingen gebildet. Das Band ist aus einer 20 nm $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/20,6$ nm GaAs-Bischen durch Unterätzen (HF-Konzentration 3 vol% für $t = 30$ s) entstanden. Diese langen, einkristallinen Bänder werden als Nanoribbons bezeichnet. Sie bilden sich in der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Materialkombination

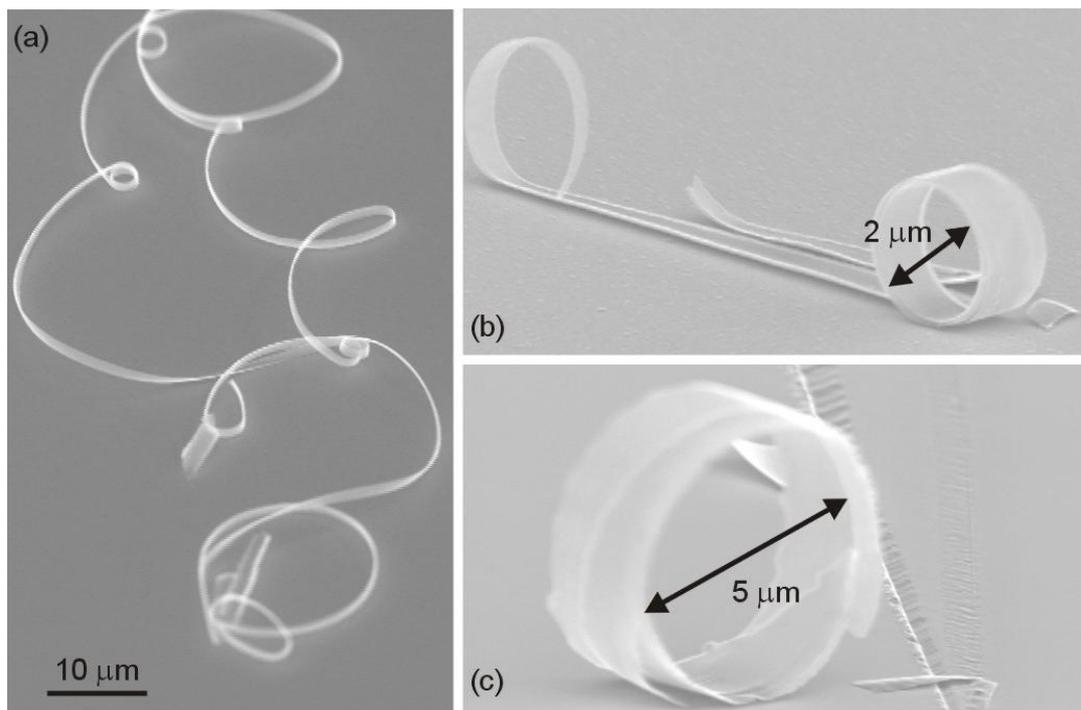


Abb. 3.1: (a) REM-Aufnahme eines $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -basiertes Bandes (Nanoribbon). Das Band hat mehrere Kurven und Schlingen, da es aus einer verspannten Halbleiterschicht entstanden ist. (b) REM-Aufnahme eines Nanoringes, der aus einer 20 nm $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/20,6$ nm GaAs-Bischicht entstanden ist. (c) REM-Aufnahme eines Nanoringes mit einem Durchmesser von 5 µm, entstanden aus einer $\text{In}_{0,14}\text{Ga}_{0,86}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischicht.

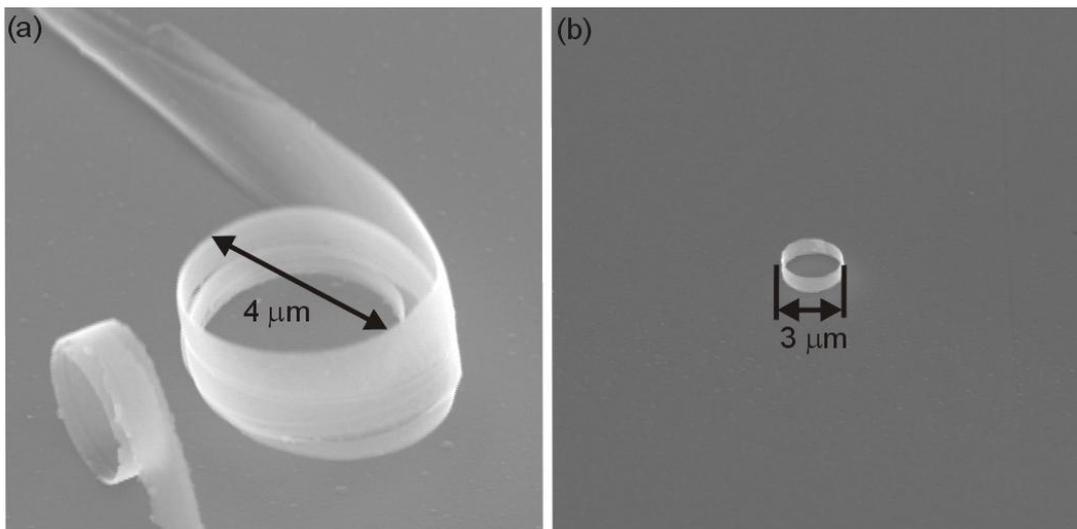


Abb. 3.2: (a) REM-Aufnahme eines vertikalen Rings mit mehreren Umdrehungen, entstanden aus einer 20 nm $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ / 20,6 nm GaAs-Bischicht. (b) REM-Aufnahme eines freistehenden, vertikalen Rings aus einer 20 nm $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ / 20,6 nm GaAs-Bischicht, die nur eine Umdrehung während des Aufrollprozesses durchgeführt hat. Solche Strukturen sind für die MEMS oder NEMS interessant.

selten, sind im Gegensatz dazu häufig nach dem Unterätzen von gering verspannten SiGe/Si-Bischichten zu finden [97].

Wenn sich ein solches Nanoribbon einrollt, entsteht eine Nanostruktur, deren Durchmesser größer ist als die Länge entlang der y-Achse (siehe Abb. 2.2 zur Definition). Eine solche Struktur kann als Ring aufgefaßt werden. Beispiele für solche MNOs sind in den REM-Bildern in Abb. 3.1(b) und 3.1(c) zu sehen. Der in Abb. 3.1(b) gezeigte Ring basiert auf einer 20 nm $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ / 20,6 nm GaAs-Bischicht; sein Durchmesser D beträgt 2 µm. Da der Ring auf einem nicht aufgerollten Teil der Substratoberfläche zum Liegen gekommen ist, ist offensichtlich, daß er sich nicht an dieser Position gebildet hat. Es ist anzunehmen, daß sich ein Band der Bischicht ablöste, in der Ätzlösung den Ring durch Aufrollen bildete, der durch die Ätzlösung auf die beobachtete Position transportiert wurde. Der Ring ($D = 5 \mu\text{m}$), der in dem REM-Bild in Abb. 3.1(c) zu sehen ist, ist aus einer 30 nm $\text{In}_{0,14}\text{Ga}_{0,86}\text{As}$ / 30,6 nm GaAs-Bischicht entstanden und hat mehrere Umdrehungen während des Aufrollprozesses durchgeführt. Ähnlich der Struktur in Abb. 3.1(b) wurde er von der Ätzlösung an eine neue Position auf der Substratoberfläche transportiert.

Diese Ringe repräsentieren MNOs, deren Länge-zu-Durchmesser Aspektverhältnis < 1 ist. Für RUNTs ist dieses Verhältnis immer > 1 , meist > 20 und kann über 1000 liegen.

Eine weitere Klasse von Strukturen, die durch Ablösen von verspannten Bischicht-

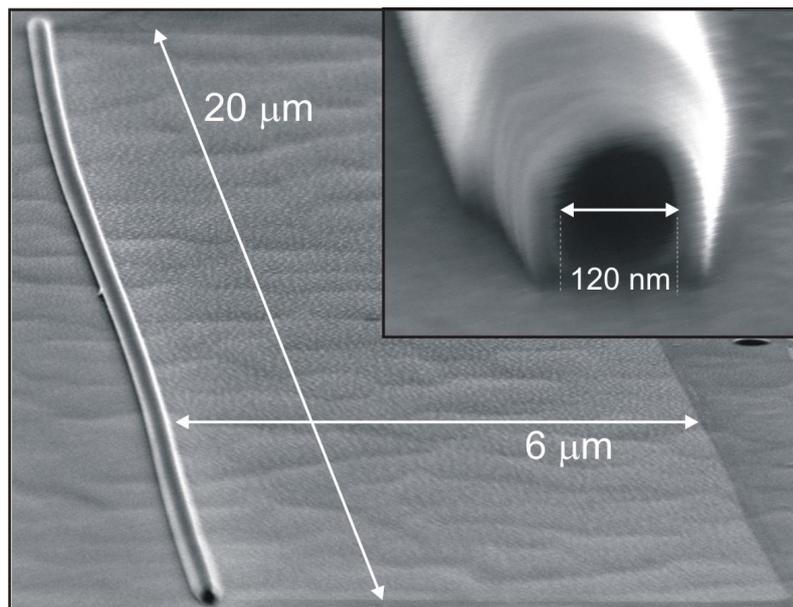


Abb. 3.3: REM-Aufnahme einer $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierte Nanoröhre, die einen Durchmesser von 120 nm hat. Die Nanoröhre ist durch Aufrollen der Bilschicht entstanden. Das Einblendfenster zeigt die Öffnung der Nanoröhre.

ten entstehen können, wird durch die MNOs, zu sehen in den REM-Bildern in Abb. 3.2(a) und 3.2(b), repräsentiert. Abbildung 3.2(a) zeigt ein ringförmiges Objekt, bei dem nach dem Ätzprozeß in der HF-Tensid-Lösung (HF-Konzentration 3 vol% für $t = 30$ s) der Ring mit dem Durchmesser parallel zur Substratoberfläche zu liegen gekommen ist. Dieser bildet so einen vertikalen Ring, der aus einer 20 nm $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/ 20,6$ nm GaAs-Bilschicht entstanden ist. Das Potential dieser Ringe ist an dem Objekt in Abb. 3.2(b) zu erkennen. Der Ring hat eine Wandstärke von 41 nm und eine Höhe von ca. $1,2 \mu\text{m}$, somit ein Höhe-zu-Wandstärke Aspektverhältnis von 29. Der Ring hat sich aus einer 20 nm $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/ 20,6$ nm GaAs-Bilschicht nach 30 s Ätzen in der HF-Tensid-Lösung gebildet. Dabei hat der Ring, im Gegensatz zu dem Ring in Abb. 3.2(a), nicht mehr als eine Rotation vollführt. Der Ring steht völlig frei auf einer Fläche von mehreren μm^2 und ist damit gut erreichbar für etwaige Funktionalisierungen.

Abbildung 3.3 zeigt ein Objekt der für diese Arbeit wichtigsten Klasse von MNOs. Durch Ätzen in einer HF-Tensid-Lösung (HF-Konzentration: 25 vol% für 3 min) ist aus einer 0,6 nm $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/ 2,0$ nm GaAs-Bilschicht¹ durch Aufrollen ein röhrenförmiges Nanoobjekt entstanden, eine RUNT. Diese hat einen Durchmesser von 120 nm und der $6 \mu\text{m}$ lange Bereich der Bilschicht, der sich eingerollt hat, ist in der REM-Aufnahme zu erkennen. Das Einblendfenster in Abb. 3.3 zeigt eine REM-Aufnahme der Öffnung dieser RUNT. Aus der Wandstärke der RUNT kann ge-

¹ Die nominelle Bilschichtdicke weicht leicht von der wirklichen ab. Siehe hierzu Abschnitt 4.1.

geschlossen werden, daß sie mehrere Rotationen während des Aufrollens durchgeführt hat.

Zusammenfassend gibt dieser Abschnitt einen Überblick über die möglichen dreidimensionalen MNOs, die durch Ablösen verspannter, zweidimensionaler Bishichten hergestellt werden können. Neben den Nanoröhren, die Gegenstand der weiteren Teile der Arbeit sind, wurden Nanoribbons, und Ringe vorgestellt.

Die chemische Synthese von einkristallinen Nanoribbons stößt in letzter Zeit auf starkes Interesse [98–100]. Hierbei werden meist modifizierte MOCVD-Prozesse genutzt, bei denen das Ausgangsmaterial der Nanoribbons aus der Gasphase auf einen mit Katalysator modifiziertes Substrat abgeschieden wird. Die Ausbeute an Nanoobjekten bei diesen Methoden ist hoch, doch die Strukturen sind schwer hinsichtlich Homogenität der Kristallstruktur, geometrischen Dimensionen, Entstehungsposition und Wachstumsrichtung zu kontrollieren. Die hier demonstrierte Methode ist ein alternativer Ansatz zur Herstellung solcher einkristallinen Bänder. Hierbei sollten auf Grund der Entstehung aus epitaktischen Schichten fast alle Probleme, die sich mit dem oben beschriebenen „bottom-up“-Ansatz der traditionellen Herstellung solcher Nanoribbons ergeben, umgehen lassen. Die Kristallqualität wird durch das epitaktische Wachstum bestimmt, während Position, Ausrichtung und geometrische Dimension durch Definition lithographischer Muster bestimmbar sein sollten.

In einer kontrollierten Art und Weise wurde vertikale Ringe entsprechend denen in Abb. 3.2(a) von Prinz *et al.* durch Aufrollen und Umklappen von Nanoringen für die SiGe/Si-Materialkombination demonstriert [27, 101]. Unterbreitete Vorschläge zur Nutzung solcher freistehender Ringe beinhalten Stempel für Imprintverfahren oder Transistorstrukturen [101, 102].

3.2 Mikro- und Nanoröhren

In diesem Abschnitt sollen die RUNTs hinsichtlich möglicher Durchmesser, Zahl der Rotationen, Materialkombinationen und Homogenität charakterisiert werden. Sowohl RUNTs aus $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bishichten als auch erstmals Nanoröhren aus $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$ -Bishichten wurden realisiert und somit gezeigt, daß die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$ -Materialkombination zur Herstellung von MNOs aus verspannten, zweidimensionalen Halbleiterschichten geeignet ist.

3.2.1 Die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Materialkombination

Für die Experimente an $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierten RUNTs wurden $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bishichten auf AlAs-Opferschichten hergestellt und prozessiert, wie in Ab-

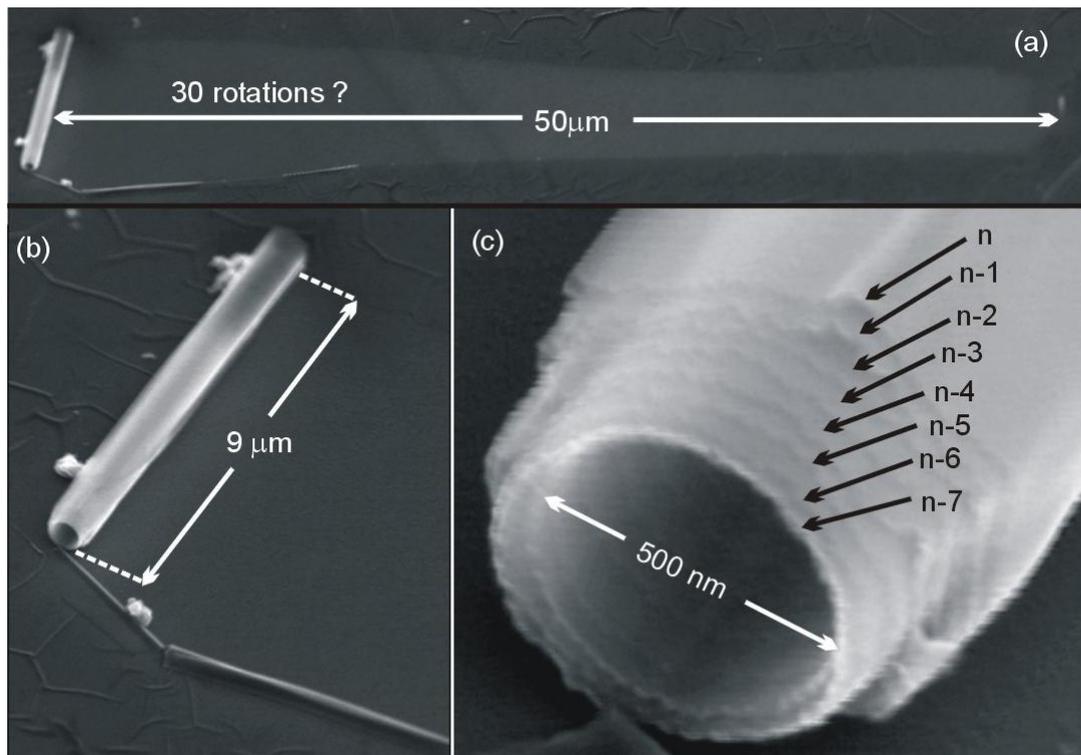


Abb. 3.4: (a) REM-Bilder einer $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierte RUNT, welche sich auf einem GaAs (001)-Substrat aufgerollt hat. Die RUNT hat wahrscheinlich mehr als 30 Umdrehungen während des Bildungsprozesses durchgeführt. (b) Das REM-Bild zeigt die gebildete RUNT mit einer Länge von $9\ \mu\text{m}$. (c) REM-Bild der Öffnung der RUNT. Mindestens acht einzelnen Bischen, die die RUNT-Wand bilden, sind zu erkennen. Der sichtbare Innendurchmesser beträgt $D = 500\ \text{nm}$.

schnitt 3.1 beschrieben. Die RUNTs wurden ebenfalls mittels REM charakterisiert.

Die RUNT in Abb. 3.4(a) läßt das Potential, das für Herstellung von dreidimensionalen Objekten aus zweidimensionalen, intrinsisch verspannten Bischen besteht, erkennen. Die Nanoröhre ist durch das 15 min Ätzen in 50 vol% HF aus einer epitaktischen $1,9\ \text{nm}\ \text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/3,4\ \text{nm}\ \text{GaAs}$ -Bischicht entstanden. Dabei hat sich die Bischicht auf einer Länge von $50\ \mu\text{m}$ auf dem GaAs (001)-Substrat aufgerollt. Die RUNT ist $9\ \mu\text{m}$ lang (Abb. 3.4(b)) und hat einen sichtbaren Durchmesser D von $500\ \text{nm}$ (Abb. 3.4(c)). Auf Grund der Aufrolldistanz s und dem äußerem Durchmesser von $1,6\ \mu\text{m}$ kann vermutet werden, daß die RUNT ungefähr 30 Umdrehungen während des Aufrollprozesses durchgeführt hat. In der Vergrößerung der Öffnung in Abb. 3.4(c) sind mindestens acht einzelne Bischen zu erkennen, die die Wand bilden. Somit muß die Nanoröhre wenigstens diese Anzahl von Umdrehungen während des Aufrollens durchgeführt haben. Die Innenwand der RUNT ist glatt, während die äußere Wand einige Falten zeigt. Dies deutet darauf hin, daß der Aufrollprozeß

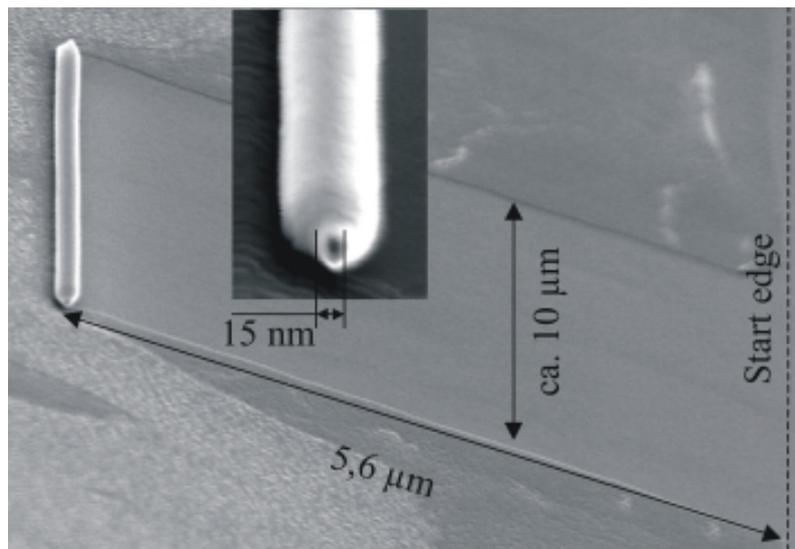


Abb. 3.5: REM-Bild einer $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierte RUNT mit einem Innendurchmesser $D = 15 \text{ nm}$. Die Nanoröhre hat ungefähr 30 Umdrehungen auf der Substratoberfläche vollführt.

nach der hohen Anzahl von Umdrehungen gestört ist.

Aus der Diskussion des Durchmessers für RUNTs in Abschnitt 2.1.2 (siehe Formel 2.1) wird ersichtlich, daß eine Skalierung der Dimensionen für diese MNOs einfach realisiert werden kann; z.B. durch Erhöhen der intrinsischen Verspannung ε und/oder durch Verringerung der Bilschichtdicke d . Die RUNT in Abb. 3.5 wurde aus einer Bilschicht hergestellt, die nominell aus 1,4 ML $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ und 4,4 ML GaAs besteht. Die Bilschicht hat auf einer Länge von $5,6 \mu\text{m}$ 30 Umdrehungen auf der Probenoberfläche durchgeführt (Abb. 3.5). Die gebildete RUNT hat eine Länge von $10 \mu\text{m}$.² Die Vergrößerung zeigt, daß der Innendurchmesser nur 15 nm beträgt, dagegen ist der Außendurchmesser bedingt durch die hohe Anzahl an Umdrehungen 120 nm . Somit hat die Wand eine Dicke von 53 nm und das Wand-zu-Durchmesser-Verhältnis ist deutlich größer 1. Eine solche Nanostruktur kann deswegen als ein „Nanostab“ (engl. Nanorod) aufgefaßt werden, der andere physikalische Eigenschaften erwarten läßt als die der RUNTs.

Abbildung 3.6 zeigt die Öffnung zweier $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierten RUNTs, die aus verschiedenen dicken Bilschichten entstanden sind. In beiden Bilschichten waren in der $\langle 010 \rangle$ -Richtung Startkanten definiert, wodurch die Bilschichten während der RUNT-Bildung parallel zur Aufrollrichtung gerissen sind. Es ist auffällig, daß die Kante der Öffnung in Abb. 3.6(a) vollkommen glatt ist, während die Kante der Öffnung der RUNT in Abb. 3.6(b) eine „Sägezahnstruktur“ aufweist. Dies weist auf einen Übergang von „Nanometer“-Eigenschaften zu „Festkörper“-Eigenschaften der

² Durch das Kippen der Probe im REM werden die Dimensionen in der Abbildung leicht verzerrt

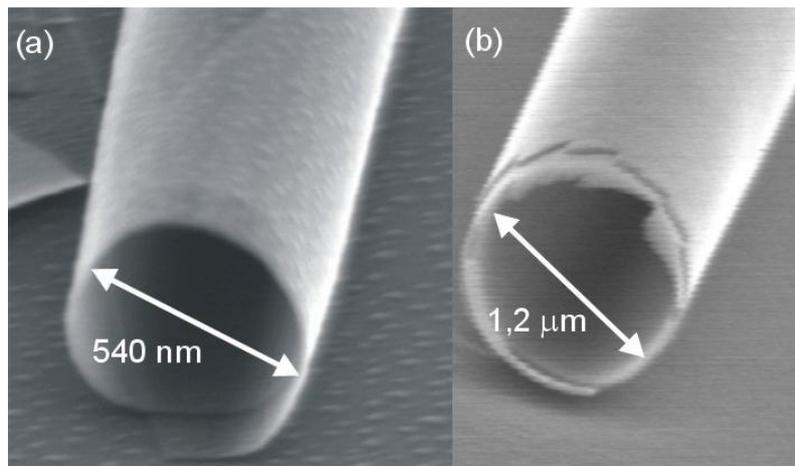


Abb. 3.6: REM-Bilder von Öffnungen zweier $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierender RUNTs. (a) RUNT basierend auf einer 14,1 ML $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/ 19,1$ ML GaAs-Bischicht. Die Kante der Bischicht entlang der Öffnung ist glatt. (b) RUNT basierend auf einer 53 ML $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/ 55$ ML GaAs-Bischicht. Die Kante der Bischicht entlang der Öffnung ist „zahnförmig“.

Bischicht als Funktion ihrer Dicke hin, wie dies immer wieder in der Nanotechnologie beobachtet wird [103]. Die 14,1 ML $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/ 19,1$ ML GaAs-Bischicht, aus der sich die RUNT in Abb. 3.6(a) entwickelt hat, ist so dünn, daß die Bischicht während des Aufrollprozesses nicht die natürlichen $\{110\}$ -Bruchfacetten des $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ bildet, sondern glatt reißt. Ist die Bischicht dicker (53 ML $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/ 55$ ML GaAs für die RUNT in Abb. 3.6(b)), so bilden sich beim Reißen der Bischicht die $\{110\}$ -Facetten aus, die einen 45° Winkel zur $\langle 010 \rangle$ -Rollrichtung aufweisen. Dadurch wird die beobachtete „Zahnstruktur“ der Öffnung in Abb. 3.6(b) verursacht.

3.2.2 Vollständig freistehende Strukturen

Für potentielle Anwendungen als Pipette in der Biologie [104, 105] oder Tintenstrahldruckerdüsen [106], aber auch um eine detailliert Charakterisierung (siehe Abschnitte 4.2 und 5.1) der RUNTs zu ermöglichen, werden vollständig freistehende Nanoröhren benötigt.

Abbildung 3.7(a) zeigt eine solche vollständig freistehende RUNT, die aus einer 1,2 nm $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/ 2,7$ nm GaAs-Bischicht entstanden ist. Die RUNT ist etwa $2 \mu\text{m}$ von der Substratkante entfernt und hat eine Länge von ca. $3 \mu\text{m}$. Die Methode solche Strukturen herzustellen ist in Abb. 3.7(b) und 3.7(c) dargestellt. Die Probe wird geritzt und anschließend senkrecht (oder unter einem beliebigen Winkel) zur RUNT gebrochen (Abb. 3.7(b)). Nach dem Brechen stehen einige RUNTs über die Bruchkante hinaus.

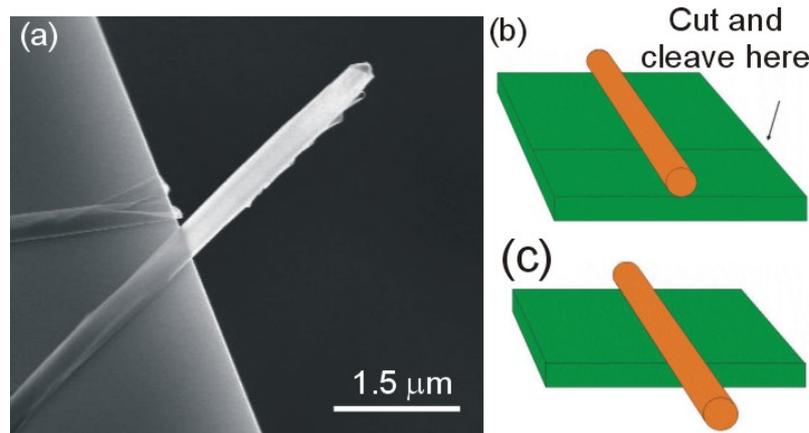


Abb. 3.7: (a) REM-Bild einer $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierte RUNT, die über die Bruchkante hinausreicht und somit vollständig vom Substrat gelöst ist. (b) und (c) Illustration zur Herstellung vollständig freistehender Nanoröhren.

3.2.3 Die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$ -Materialkombination

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$ -Bischichten wurden auf 5 nm dicke $\text{Al}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$ -Opferschichten hergestellt. Diese Schichten wurden mittels MBE auf GaAs (001)-Substraten aufgewachsen. Nach der Herstellung wurden die Bischichten mit einer HF-Tensid-Lösungen (HF-Konzentration: 10 vol%, bzw. 50 vol%) für 3 min, bzw. 4 min geätzt, um die Bischicht vom Substrat abzulösen. Alle Proben wurden vor dem Ätzen in die $\langle 010 \rangle$ -Richtung durch Kratzen strukturiert.

Demonstration einer $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$ -basierten RUNT

Abbildung 3.8 zeigt eine phosphor-basierte RUNT mit $D = 135$ nm, die aus einer 1,4 nm $\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{P}/2,0$ nm $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{P}$ -Bischicht entstanden ist. Die RUNT hat mindestens zwei Umdrehungen durchgeführt und eine Länge von 10 μm. Es ist erwähnenswert, daß die Nanoröhre sich nur auf einer Seite des Kratzers gebildet hat, während auf der anderen Seite keine RUNT gefunden wird. Ein solches Verhalten wird häufiger bei verschiedenen Proben beobachtet und auf mikroskopische (oder „nanoskopische“) Unterschiede in der Beschaffenheit der Kratzer zurückgeführt. Die dunklen Flecken auf der Substratoberfläche sind Stellen, an denen die Bischicht unterätzt wurde, sich aber nicht aufgerollt hat.

Charakterisierung einer langen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$ -basierten RUNT

Eine Technologie ist durch bestimmte Größen charakterisierbar, z.B. durch das Aspektverhältnis, das mit ihr realisiert werden kann. Für freistehende SiGe/Si-basierte Ringe, die aus abgelösten, dünnen Bischichten entstehen können, wurde ein

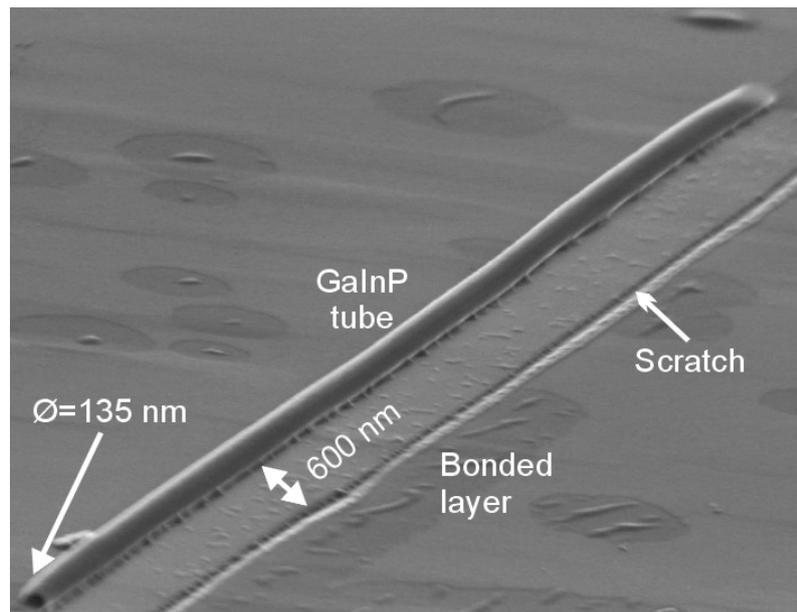


Abb. 3.8: REM-Bild einer $\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{P}/\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{P}$ -basierten RUNT mit einem Durchmesser von 135 nm. Der Kratzer in der Probenoberfläche, der als Startkante diente, ist gut erkennbar. Die Bilschicht hat sich nur in eine Richtung gerollt.

Höhe-zu-Wandstärke Aspektverhältnis von 30 demonstriert [95,96] — ein Verhältnis, das nur mit großem Aufwand mit konventionellen Halbleiterprozeßtechniken erreicht werden kann.

Abbildung 3.9 zeigt eine $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$ -basierte RUNT, hergestellt durch das Ablösen einer verspannten 4 nm $\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{P}/$ 4,4 nm $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{P}$ -Bilschicht. Das Bild setzt sich aus 53 REM Aufnahmen zusammen und erlaubt eine detaillierte Analyse der RUNT (Die oberen Enden der jeweiligen Einzelaufnahme (1-8) passen genau zum unterm Anfang der rechts nebenstehenden). Die Nanoröhre hat eine Länge von 2,032 mm und einen durchschnittlichen Durchmesser von 1,046 μm ; dies ergibt ein Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis von 1943. Die RUNT in Abb. 3.9 ist frei von Defekten oder Fehlern, die als Öffnungen in der RUNT-Wand definiert sind (mit Ausnahme der beiden regulären RUNT-Öffnungen an den beiden Enden).

Abbildung 3.9 zeigt, daß nach der RUNT-Entstehung ein mikrometer-großer Partikel an die Stelle „A“ über die RUNT geschwemmt wurde und Teile der Nanoröhre auf einer Länge von 18 μm bedeckt. Es gibt noch weitere Partikel auf der Nanoröhre, zum Beispiel an der Stelle, die mit „B“ markiert ist. Diese sind aber signifikant kleiner als der Durchmesser der RUNT und werden deshalb vernachlässigt. Die RUNT ist während der Bildung gebrochen und der in Abb. 3.9 gezeigte Abschnitt beginnt an der Stelle, die mit „Start“ gekennzeichnet ist. Ein REM-Bild des offenen Endes ist im Einschub von Abb. 3.10 gezeigt und macht deutlich, daß die RUNT mindestens eine Umdrehung durchgeführt hat. Teile der gebrochenen Bilschicht können vor der

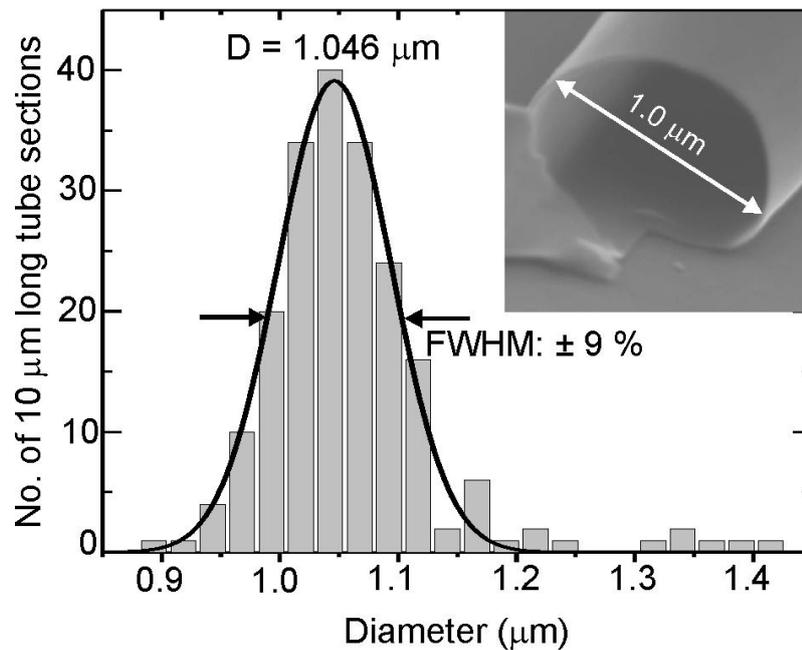


Abb. 3.10: Histogramm über 10 µm lange Abschnitten der RUNT aus Abb. 3.9 als Funktion des Durchmessers. Die FWHM definiert die Homogenität der Nanoröhre ($\pm 9\%$). Das Einschub zeigt das REM-Bild der RUNT-Öffnung.

RUNT gefunden werden. Das Ende der RUNT wird konservativ an der Stelle der Nanostruktur definiert, an der ihr Querschnitt anfängt sich in eine flache, gefaltete, nicht radiale Struktur zu entwickeln. Die Position ist mit „End“ markiert.

Die RUNT erscheint homogen über die gesamte Länge. Um dies zu quantifizieren wurde die Nanoröhre in 10 µm lange Abschnitte eingeteilt und der durchschnittliche Durchmesser bestimmt. Das Ergebnis ist in Form eines Histogramms in Abb. 3.10 dargestellt, wobei die Ordinate die Zahl der Röhrenabschnitte mit einem bestimmten Durchmesser angibt und die Abszisse den Durchmesser. Das Histogramm wird gut durch eine Gaußkurve beschrieben mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 18%. Die Homogenität wird über diese FWHM definiert. Einige RUNT-Abschnitte sind breiter (um 1,3 bis 1,4 µm) als der durchschnittliche Durchmesser. Diese Abschnitte können in der Gegend beobachtet werden, in dem die RUNT nicht dicht gerollt ist, und die mit „C“ markiert sind.

Zusammenfassend wurde in diesem Abschnitt demonstriert, daß der RUNT-Durchmesser zwischen 2 µm bis 15 nm eingestellt werden kann, und RUNTs bis zu 30 Rotationen während des Aufrollens auf der Substratoberfläche durchführen können. Die RUNT in Abb. 3.8 demonstriert, daß das Prinzip zur Herstellung von dreidimensionalen Objekten aus verspannten, zweidimensionalen Bischen nicht auf die Materialkombinationen SiGe/Si oder $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ beschränkt ist, sondern auf die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$ -Materialkombination erweitert werden kann.

In der Zwischenzeit wurde das Prinzip auch für Metall/Halbleiterstrukturen, bzw. Metall/Dielektrikum/Halbleiter-Schichten [95, 107] und nitrid-basierten Bischichten [108] demonstriert. An einer $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$ -basierten RUNT mit einer Länge von ca. 2 mm wurde gezeigt, daß Aspektverhältnisse von 1:2000 mit diesen MNOs möglich sind. Aspektverhältnisse, die mit dem der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$ -basierte RUNT in Abb. 3.9 vergleichbar sind, konnten für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierte RUNTs in der Zwischenzeit ebenfalls demonstriert werden (für Abschnitt einer entsprechenden RUNT siehe Abb. 5.7). Eine Methode zur Herstellung vollständig freistehender RUNTs wurde demonstriert.

3.3 Der Aufrollprozeß einer verspannten Bischicht

Obwohl die Methode, Schichten durch selektives Ätzen vom Substrat abzulösen, seit längerem bekannt ist, gibt es kaum grundlegende Untersuchungen zum Ablösevorgang der Bischicht und zum Aufrollprozeß. Ein grundlegendes Verständnis des Bildungsprozesses der RUNTs ist in allen Bereichen der Entstehung bis zur Anwendung notwendig.

In diesem Abschnitt wird das Hochbiegen, sowie das Aufrollen einer verspannten, vom Substrat abgelösten Bischicht im Detail mittels Video-Mikroskopie untersucht. Der Entstehungsprozeß wird als Funktion der Opferschichtdicke h , sowie des RUNT-Durchmessers D studiert.

3.3.1 Probenpräparation

Für diese Untersuchungen wurden verschiedene verspannte Bischichten mittels MBE auf flachen und strukturierten GaAs (001)-Substraten gewachsen. AlAs wurde als Opferschichtmaterial verwendet und $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischichten mit verschiedenen Indiumkonzentration und Schichtdicken wurden verwendet, um RUNTs mit einem Durchmesser von 20 nm bis 2 μm herzustellen (siehe für Durchmessereinstellung Abschnitt 4.1). Die Bischichten wurden vom flachen Substrat mittels einer verdünnten HF-Tensid-Lösung (HF (25 vol%): H_2O 1:7) abgelöst, während eine HF-Tensid-Lösung mit einer HF-Konzentration von 25 vol% für die strukturierten Substrate verwendet wurde. Zur Video-Mikroskopie wurde die Oberfläche der Probe angekratzt und der Ätzprozeß *in situ* unter einem Lichtmikroskop verfolgt. Bilder wurden in Intervallen von 10 s mit einer digitalen Kamera aufgenommen.

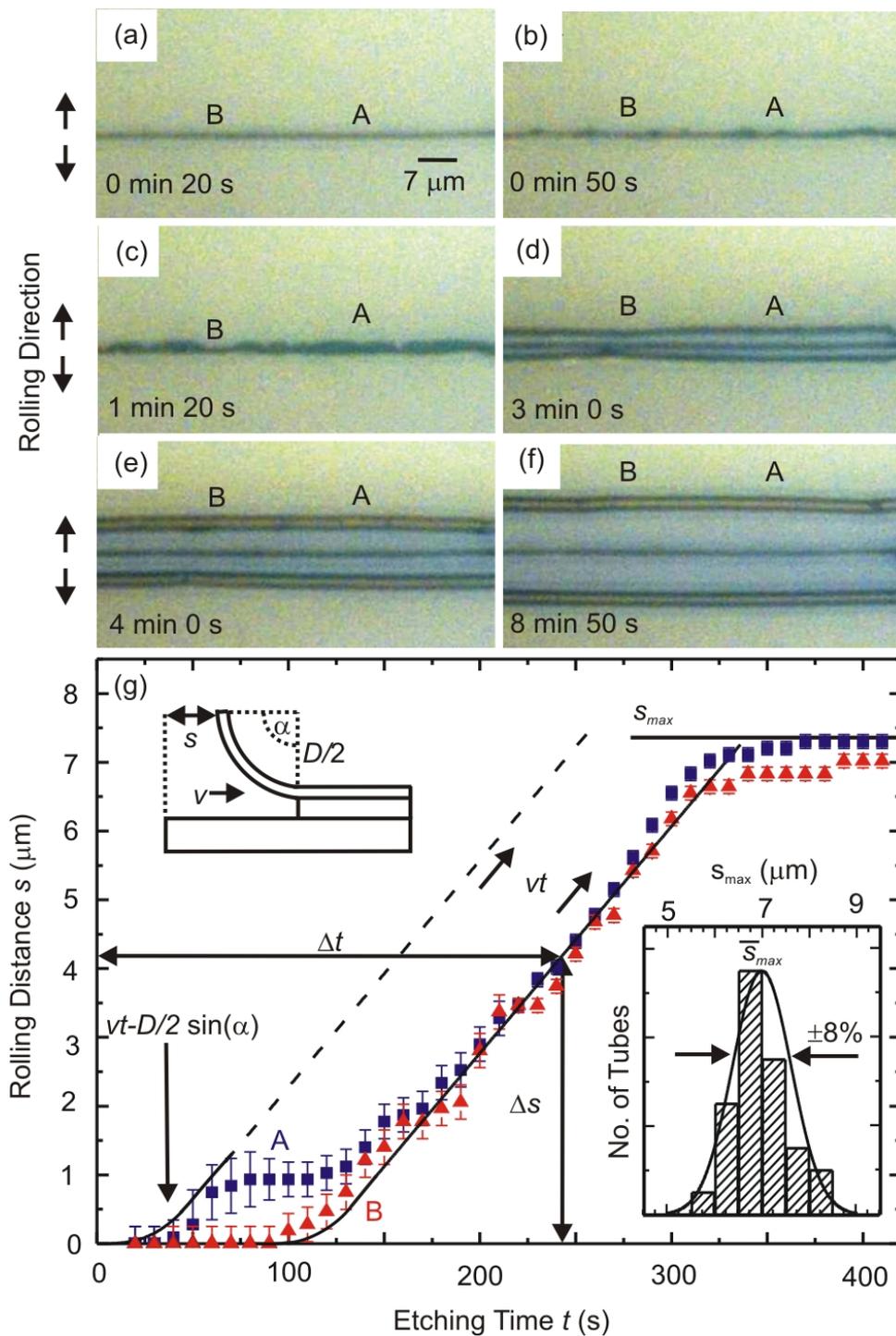


Abb. 3.11: (a)-(f) Video-Mikroskopiebilder des Aufrollprozesses zweier RUNTs. (siehe auch Ref. [109]). (g) Aufrolldistanz s (definiert im oberen Einschub) als Funktion der Ätzeit t an den lateralen Positionen „A“ und „B“. Das untere, rechte Einschub zeigt die statistische Verteilung der maximalen Rolldistanz s_{max} für insgesamt 29 RUNTs auf vier unterschiedlichen Proben.

3.3.2 In situ Beobachtung des Aufrollens — Echtzeit-Video-Mikroskopie

Abbildung 3.11 zeigt sechs ausgewählte Lichtmikroskopieaufnahmen, die während der *in situ* Beobachtung des Aufrollvorgangs der $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bilschicht ($d = 40 \text{ nm}$) angefertigt wurden. Der komplette Film ist unter der EPAPS-Ref. [109] zu finden. Der Aufrollprozeß hat an einem dünnen Kratzer in der Mitte der Abbildung 3.11(a) begonnen. Die Bilder in Abb. 3.11(b) und 3.11(c) wurden 50 s, bzw. 1 min 20 s nach Beginn des Ätzvorgangs aufgenommen. Der anfängliche Kratzer in der Oberfläche hat sich an einigen Stellen verbreitert, dies zeigt ein Hochbiegen der Bilschicht an. Das Bild in Abb. 3.11(d) wurde nach 3 min aufgenommen. Von der Unterätzdistanz ($s = 3 \text{ }\mu\text{m}$) und dem Durchmesser der Nanoröhre ($D = 2 \text{ }\mu\text{m}$) kann abgeleitet werden, daß die Bilschicht weniger als eine halbe Umdrehung durchgeführt hat. Nach 4 min Ätzzeit (Abb. 3.11(e)) hat die RUNT mehr als zwei Drittel einer vollen Umdrehung und nach 8 min 50 s, wie in Abb. 3.11(f) zu sehen, mehr als eine volle Umdrehung (1,3 Umdrehungen) durchgeführt.

Auf Grundlage des Kontrastes der Lichtmikroskopiebilder wurde die Aufrolldistanz s als Abstand zwischen dem Anfangskratzer und dem äußersten Teil der hochgebogenen Schicht und später der RUNT definiert. Die Definition ist im oberen Einschub in Abb. 3.11(g) wiedergegeben. s variiert entlang der Achse der RUNT, so daß der Aufrollprozeß an zwei Stellen, die in den Abb. 3.11(a)-(f) mit „A“ und „B“ markiert sind, vermessen wurde. s wurde für diese beiden Positionen in Abb. 3.11(g) als Funktion der Zeit des Ätzvorganges aufgetragen.

Für die Position „A“ steigt s langsam an (0-70 s), sättigt vorübergehend (80-130 s), steigt danach zeitlich linear weiter an (140-320 s), um letztlich nach 330 s bei einer maximalen Aufrolldistanz s_{max} von $7,3 \text{ }\mu\text{m}$ zu sättigen. Bei Annahme einer konstanten Ätzgeschwindigkeit, bzw. Ablösgeschwindigkeit v ist die Aufrolldistanz für das anfängliche Hochbiegen als $s = vt - D/2 \sin(\alpha)$ für Biegewinkel $\alpha < \pi/2$ gegeben. Für $\alpha > \pi/2$ ist $s = vt$. Die Meßpunkte für den Anfang des Hochbiegens (0-70 s) in Abb. 3.11(g) werden gut beschrieben durch die Annahme einer konstanten Ablösgeschwindigkeit v (durchgezogene Linie). Nach diesem ersten Hochbiegen bleibt der Aufrollprozeß vorübergehend stehen (80-130 s). Dieses erste Sättigen wird Inhomogenitäten in der Ätzfront zugeschrieben, die dazu führen, daß sich Teile der Bilschicht hochbiegen, während andere Teile noch am Substrat haften. In der Tat sind diese Inhomogenitäten gut in der Abb. 3.11(c) zu sehen und zeigen sich, wenn der Aufrollprozeß an der Position „B“ verfolgt wird. An der Position „B“ ist die Bilschicht für deutlich längere Zeit mit dem Substrat verbunden (0-110 s). Hat die Bilschicht sich an dieser Position im gleichem Maße wie an Position „A“ (130 s) aufgerichtet, biegt sich die gesamte Bilschicht, und eine homogene RUNT rollt sich über die Oberfläche. Für $t = 130 - 310 \text{ s}$ wächst s mit vt an allen Stellen der RUNT.

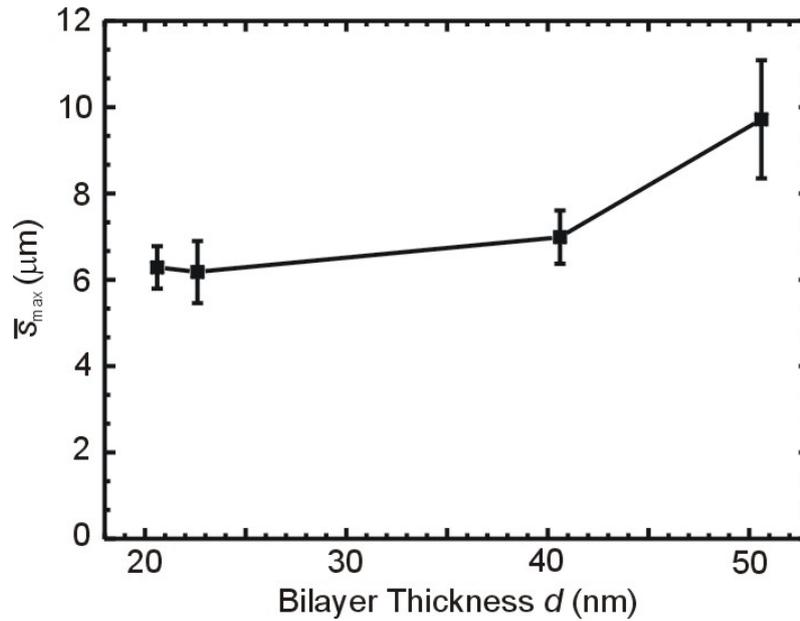


Abb. 3.12: Mittlere maximale Rolldistanz \bar{s}_{\max} als Funktion der Bilschichtdicke d für $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierte RUNTs. Alle Proben mit verschiedenen d zeigen das ausgeprägte Sättigungsverhalten, das für die Proben in Abb. 3.11(g) beobachtet wurde. Die Positionsgenauigkeit für die untersuchte Probe liegt zwischen ± 6 bis $\pm 14\%$.

Das ausgeprägte Sättigungsverhalten für $t > 320$ s impliziert einen Selbstlimitierungsprozeß, der die Endposition der RUNT bestimmt. Solch eine Selbstlimitierung ist von großem Interesse für die Nanotechnologie, da die Freiheitsgrade einer physikalischen Größe wirkungsvoll reduziert werden. In diesem speziellen Fall wird die RUNT-Position (s_{\max}) unabhängig von der Zeit t . Deshalb sollte eine akkurate und reproduzierbare Kontrolle über die Position der Nanoröhre in verschiedenen Experimenten möglich sein. Um dies zu bestätigen, wurde s_{\max} für eine große Zahl von RUNTs auf verschiedenen Proben bei gleichen experimentellen Bedingungen im Sättigungsbereich bestimmt. Die statistische Analyse von s_{\max} ist in Abb. 3.11(g) im rechten, unterem Einschub gezeigt. Die mittlere maximale Aufrollsdistanz \bar{s}_{\max} ist $7 \mu\text{m}$ mit einer Standardabweichung von $0,6 \mu\text{m}$, was nur $\pm 8\%$ von \bar{s}_{\max} entspricht. Die Meßpunkte werden sehr gut von einer Gaußkurve beschrieben, insbesondere werden keine großen Abweichungen zu größeren oder kleineren s_{\max} beobachtet. Dies zeigt, daß der Selbstlimitierungsprozeß von guter Reproduzierbarkeit und unabhängig von der Ätzzeit ist.

Um dieses Selbstlimitierungsverhalten zu verifizieren, wurde \bar{s}_{\max} für drei weitere $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bilschichten ($d = 20, 22, 50$ nm) unter sonst gleichen experimentellen Bedingungen wie für die Proben in Abb. 3.11(g) bestimmt. Wie für Abb. 3.11(g) wurde \bar{s}_{\max} für jeweils drei Proben der gleichen $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -

Bischichte gemessen und statistisch ausgewertet (25 bis 37 RUNTs). Abbildung 3.12 zeigt \bar{s}_{\max} als Funktion der Bischichtdicke d für diese Proben, sowie für die Proben aus Abb. 3.11. \bar{s}_{\max} ist für $d = 20$ nm bis $d = 40$ nm nahezu konstant und liegt zwischen $6 \mu\text{m}$ und $7 \mu\text{m}$. Für diesen Bereich zeigt \bar{s}_{\max} Abweichungen von ca. $\pm 8\%$. \bar{s}_{\max} steigt für $d = 51$ nm an und liegt bei $9,7 \mu\text{m}$ mit einer Abweichung von $\pm 14\%$. Dieses Ergebnis bekräftigt nochmals, daß die maximale Rolldistanz einer Selbstlimitierung unterliegt und eine intrinsische Eigenschaft der Probe für gegebene experimentelle Bedingungen ist.

Es ist anzumerken, daß der Prozeß der Selbstlimitierung, d.h. die Reproduzierbarkeit von \bar{s}_{\max} , stark von verschiedenen experimentellen Parametern, wie zum Beispiel der Konzentration der Ätzlösung, abhängt. Für die im Abschnitt 3.4 diskutierten Proben wurde zum Beispiel mit einer jeweils neu angesetzten Ätzlösung für jedes Experiment gearbeitet, während für die in Abb. 3.11(g) und Abb. 3.12 wiedergegebenen Daten immer mit der gleichen Lösung gearbeitet wurde. Dies bedingt eine geringere Streuung der gemessenen Rolldistanzen s und \bar{s}_{\max} .

3.3.3 Aufrollgeschwindigkeit als Funktion der Probenparameter

Um den Aufrollprozeß weiter zu untersuchen, wurden strukturierte Substrate überwachsen (siehe dazu auch Abschnitt 3.4; es wurden InAs/GaAs-Bischichten auf AlAs-Opferschichten verwendet) und unterätzt. Mit diesen Proben ist es möglich, die mittlere Aufrollgeschwindigkeit $\bar{v} = \Delta s / \Delta t$ (siehe Abb. 3.11 und Abb. 3.15 als Beispiel) als Funktion der Dicke der Opferschicht und des RUNT-Durchmessers zu bestimmen. Im Gegensatz zu den Realzeit-Aufnahmen in Abb. 3.11 wurde Δs *ex situ* nach dem Ätzvorgang, der nach einer bestimmten Zeit Δt abgebrochen wurde, bestimmt. Δt wurde so gewählt, daß der Aufrollprozeß nicht sättigt. Abbildung 3.13 zeigt \bar{v} als Funktion der Opferschichtdicke h (bei konstantem $D = 100$ nm; blau) und des Durchmessers D (bei konstantem $h = 2,8$ nm; rot). $\bar{v}(h)$ sättigt für $h > 5$ nm und fällt rapide für $h < 5$ nm. Für $h < 2$ nm findet keine RUNT-Bildung mehr statt. $\bar{v}(D)$ ist konstant für den gesamten untersuchten Durchmesserbereich von 20 nm bis 500 nm.

In Abschnitt 2.2.3 wurde ein Modell für \bar{v} nach Ref. [62] vorgestellt, das für Durchmesser im Millimeterbereich entwickelt wurde. Da unsere RUNT-Durchmesser wes-

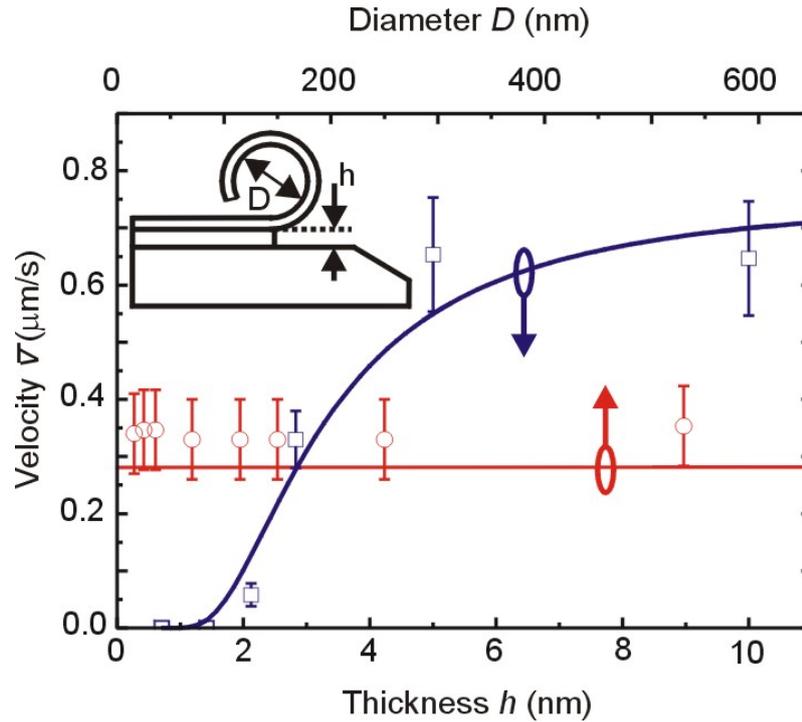


Abb. 3.13: Mittlere Aufrollgeschwindigkeit als Funktion der Dicke der Opferschicht (blaue) und des RUNT-Durchmessers (rot). Die durchgezogene Linien sind das Ergebnis einer Anpassungsrechnung an die experimentellen Daten.

entlich kleiner als die mittlere Austauschlänge³ in der Ätzlösung sind, sind die Einschränkungen und damit die Abhängigkeiten, die durch Diffusionsprozesse im gekrümmten Spalt entstehen, nicht mehr gegeben. Dies bedeutet, daß K unabhängig wird von den Probenparametern h und D . Somit kann das Modell nach Ref. [62] vereinfacht werden zu:

$$\bar{v} = K \exp\left[-\left(\frac{h_0}{h}\right)^2\right] \quad (3.1)$$

wobei h_0 wieder die kritische Dicke der Opferschicht ist. Die durchgezogenen Linien in Abb. 3.13 repräsentieren Anpassungsrechnungen nach Formel 3.1 mit $h_0 = 2, 8$ nm und $K = 0, 79$ $\mu\text{m/s}$. Abweichungen der berechneten Kurve und der experimentellen Daten werden hauptsächlich den anfänglichen Nicht-Linearitäten im Aufrollprozeß zugeschrieben, die in Abb. 3.11 gemessen und diskutiert wurden. \bar{v} ist konstant in dem gesamten betrachteten Durchmesserbereich sowohl in Formel 3.1 als auch im Experiment. Der Offset der theoretischen Kurve für $\bar{v}(D)$ resultiert aus den Anpassungsparametern, die so ausgewählt wurden, daß eine optimale Anpassung an alle experimentellen Daten $\bar{v}(h)$ erreicht wurde. Diese Ergebnisse zeigen, daß der Aufrollprozeß mit Hilfe des Diffusionsmodells aus Ref. [62], das für diese Arbeit leicht modifiziert wurde, beschrieben und deshalb vorhergesagt werden kann.

³ Diese ist im Wesentlichen durch die Andiffusion der HF-Moleküle und der Abtransport der gebildeten Ätzprodukte (AsH_3 und $[\text{AlF}_6]^{3-}$) bestimmt.

Zusammenfassend kann mit dieser Studie gezeigt werden, daß der Aufrollprozeß nach einer ersten Startphase linear in der Zeit verläuft und danach sättigt. Weiter konnte gezeigt werden, daß der Aufrollprozeß im zeitlich linearen Bereich durch die Ätzgeschwindigkeit der verwendeten HF-Tensid-Lösung bestimmt ist. Das beobachtete Selbstlimitierungsverhalten und die Beschreibung der Aufrollgeschwindigkeit als Funktion der Probenparameter erlaubt eine Positionierung der RUNT relativ zu ihrer Startkante.

3.4 Bischichten auf strukturierten Substraten

Um die Methode selbstorganisierter Nanoröhren und MNOs erfolgreich in der Nanotechnologie anwenden zu können, muß ein Verfahren entwickelt werden, die Startkanten dieser Strukturen mittels Techniken der Halbleiterstrukturierung zu definieren. Hierbei erfolgt eine Vereinigung von lithographischen Prozessen („top-down“-Ansatz) mit Selbstorganisationsprozessen („bottom-up“-Ansatz) [1], die im Bereich der selbstorganisierende Quantenpunkte schon zum Erfolg geführt hat [10, 12]. Für verschiedene MNOs, die durch das Ablösen von verspannten Bischichten realisiert wurden, sowie für Mikro- und Nanoröhren konnten die verspannten Bischichten nach der Herstellung strukturiert werden [23, 27, 110]. Dieser Ansatz führte aber für die extrem dünnen Bischichten mit $d < 10$ nm (statt $d = 20 - 400$ nm), die zur Realisierung von $D < 500$ nm gebraucht werden, in unseren Versuchen nicht zum Erfolg.

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie eine laterale Anordnung von RUNTs mit $D < 500$ nm durch Wachsen auf strukturierten Substraten erreicht werden kann. In Kombination mit den Untersuchungen aus Abschnitt 3.3 kann eine genaue Positionierung der entstehenden Objekte erreicht werden. Mittels dieser Positionierungstechnik konnte weiter gezeigt werden, daß es möglich ist, Mehrfachstapel einer verspannten Bischicht einzurollen.

3.4.1 Probenpräparation

In GaAs (001)-Substrate wurden zunächst Gräben in die $\langle 100 \rangle$ - und die $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtung mittels optischer Lithographie und naßchemischen Ätzens definiert. Nach der Strukturierung des GaAs (001)-Substrats wurden dieses chemisch gereinigt und in die MBE-Maschine eingeschleust. Im UHV erfolgte eine Reinigung mittels eines atomaren Wasserstoffstrahles, worauf sich ein Anlassen von 15 min anschloß. AlAs mit verschiedenen Dicken, sowie kurzperiodische Übergitter mit 18 Perioden AlAs (0,4 nm) und $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{As}$ (0,4 nm) [23] wurden als Opferschicht direkt auf das strukturierte Substrat gewachsen. Um verschiedene RUNT-Durchmesser zu realisieren, wurden asymmetrische InAs/GaAs-Bischichten mit verschiedenen Dicken auf

die Opferschichten aufgebracht (Abschnitt 4.1.2). Des Weiteren wurde eine Probe mit einem Zweifachstapel von 10 ML AlAs/1,4 ML InAs/14,4 ML GaAs gewachsen, um die Dichte der RUNTs auf der Substratoberfläche zu erhöhen. Der Aufrollprozeß wurde *ex situ* mit einer 25 vol% HF-Tensid-Lösung eingeleitet. Die gebildeten RUNTs wurden mittels REM und Lichtmikroskopie charakterisiert.

3.4.2 Laterale Anordnung von Nanoröhren

Abbildung 3.14 illustriert den Ansatz, RUNTs an vordefinierten Stellen mittels strukturierter Oberflächen zu positionieren. Eine solche Oberfläche, strukturiert mit tiefen Gräben und überwachsen mit den notwendigen epitaktischen Schichten, ist schematisch in Abb. 3.14(a) als Querschnitt zu sehen. Wenn die Bilschicht anschließend durch selektives Ätzen abgelöst wird, entsteht eine RUNT durch Aufrollen parallel zu dem vordefinierten Graben, wie schematisch in Abb. 3.14(b) gezeigt. Die Abbildungen 3.14(c) und 3.14(d) zeigen REM-Bilder der Probe nach dem Überwachsen, bzw. nach der RUNT-Bildung. Das Bild des überwachsenen Grabens (Abb. 3.14(c)) zeigt, daß der Graben eine scharfe, wohldefinierte Kante für die RUNT-Bildung darstellt. Auf Grund seiner starken Wandsteigung lagert sich an der Grabenwand weniger Material als auf der (001)-Oberfläche an [111, 112]. Wenn die gewachsene Probe der Luft ausgesetzt wird, oxidieren die dünnen Schichten auf der Grabenwand vollständig. Das Oxid wird von der Ätzlösung gelöst [113], so daß die Ätzlösung die Opferschicht erreichen und auflösen kann. Auf der (001)-Oberfläche ist die epitaktische Schicht dicker und oxidiert nicht vollständig. Somit wird ein Ätzen der Opferschicht unterhalb der flachen Bereiche der (001)-Oberfläche verhindert. Abbildung 3.14(d) zeigt eine typische REM-Aufnahme einer InAs/GaAs-basierten RUNT ($D = 300$ nm), die sich über eine Distanz von $3,8 \mu\text{m}$ aufgerollt hat. Abbildung 3.14(e), ein Aufsichtsbild durch ein Lichtmikroskop, zeigt, daß die RUNT-Bildung auf der gesamten Länge des lithographisch strukturierten Bereiches stattfindet. InAs/GaAs-Nanoröhren-Segmente ($D = 100$ nm) mit mehr als $180 \mu\text{m}$ sind entlang des gesamten Bereiches des vordefinierten Grabens zu erkennen.

Im Folgendem soll die relative Positionierbarkeit der RUNTs auf strukturierten Substraten in Anlehnung an Abschnitt 3.3 untersucht werden. Die Lichtmikroskopie-Bilder in Abb. 3.15(a) und 3.15(b) zeigen zwei RUNTs, die aus der gleichen InAs/GaAs-Bilschicht ($D = 100$ nm) entstanden sind, aber bei deren Herstellung die Proben unterschiedlich lange geätzt wurden ($\Delta t = 15$ s, bzw. 30 s) und deshalb zwei verschiedene Rolldistanzen Δs aufweisen. Die Startkante wurde ebenfalls mittels optischer Lithographie vor dem MBE-Wachstum definiert. Die Aufrolldistanz ist gleich für die beiden definierten Aufrollrichtungen ($\langle 100 \rangle$ und $\langle 1\bar{1}0 \rangle$), aber die strukturelle Qualität erscheint für RUNTs in die $\langle 100 \rangle$ -Richtung besser zu sein (nicht gezeigt).

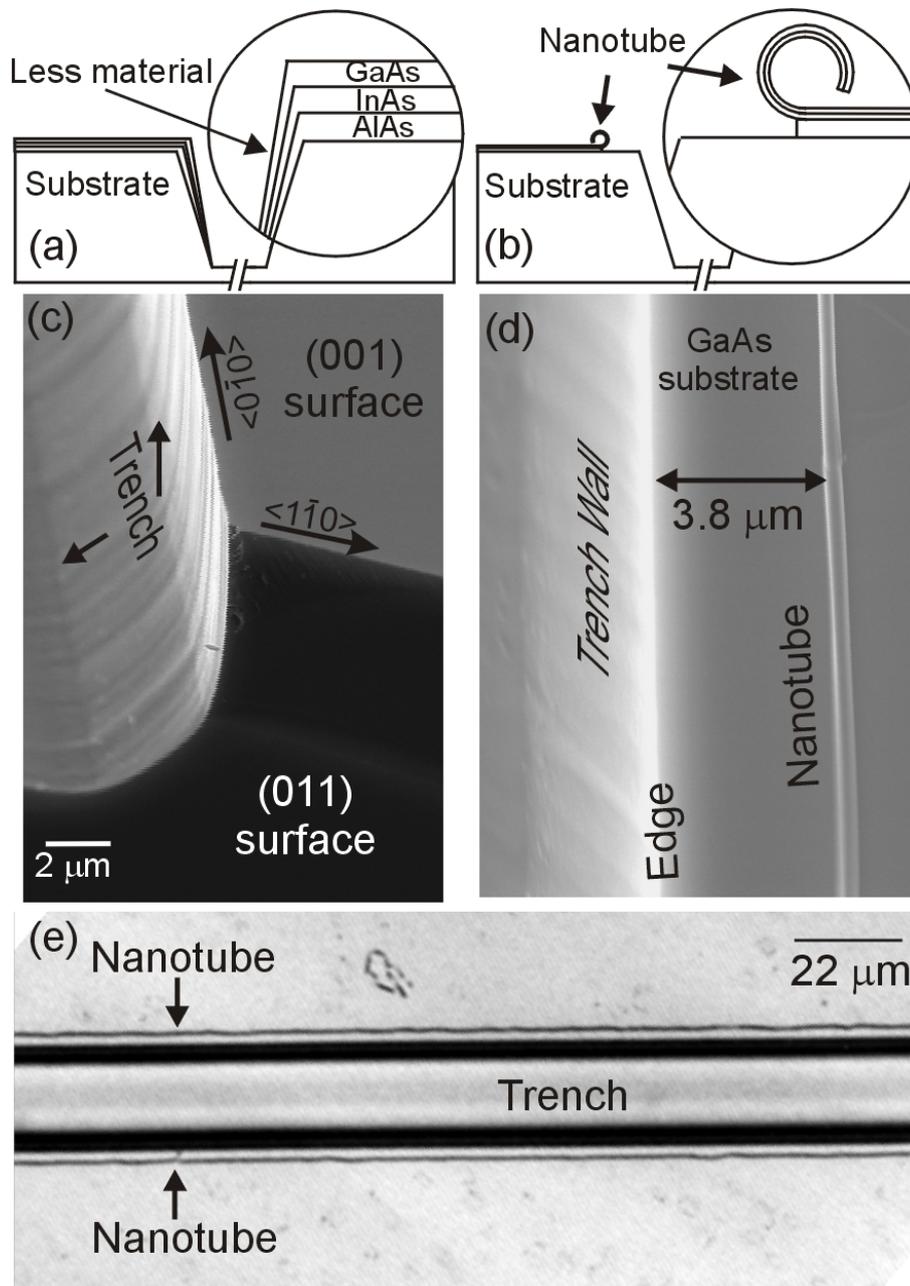


Abb. 3.14: (a) Schematische Darstellung der Probe nach dem MBE-Überwachsen eines strukturierten Substrates und (b) nach dem Ablösen der InAs/GaAs-Bischicht mittels selektiven Ätzens. (c) REM-Bild eines überwachsenen Grabens und (d) einer RUNT, die parallel zu diesem Graben positioniert ist. (e) Lichtmikroskopiebild zweier RUNTs, die sich entlang eines vordefinierten Grabens gebildet haben.

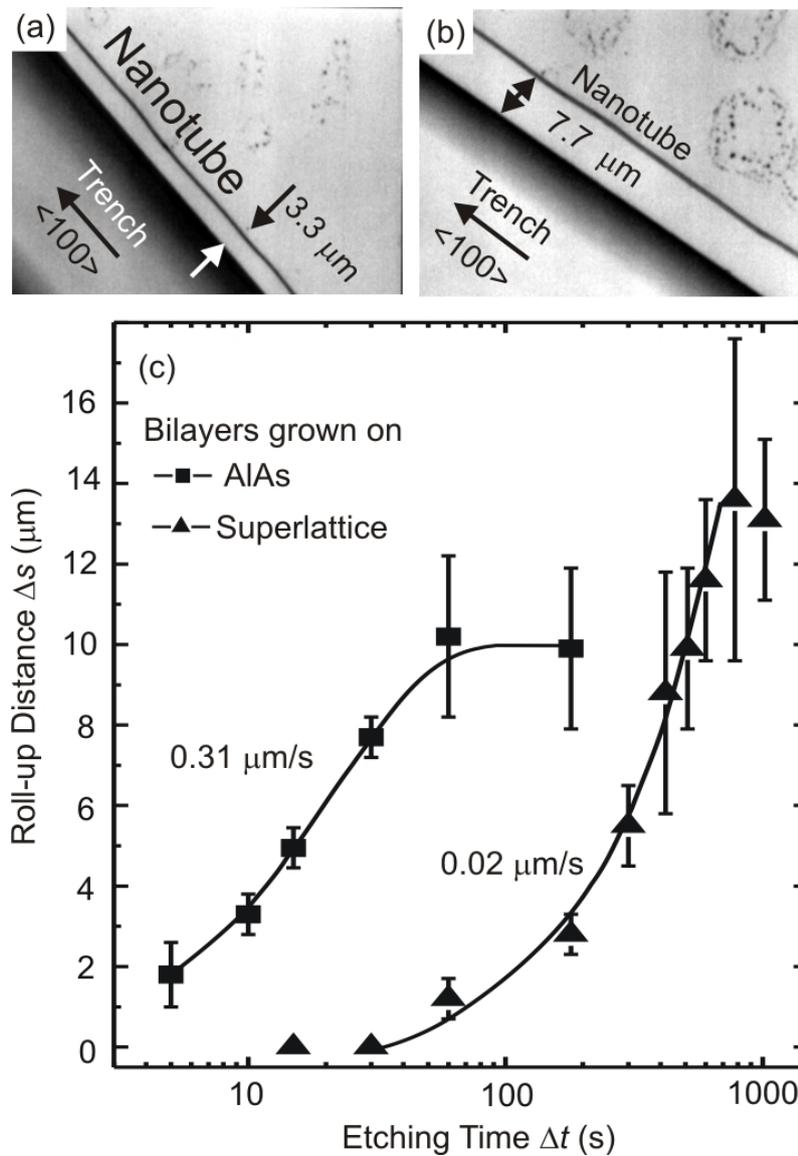


Abb. 3.15: (a) und (b) Lichtmikroskopie-Bilder zweier RUNTs (beide mit $D = 100 \text{ nm}$), die durch Ätzen der gleichen InAs/GaAs-Bilayer entstanden sind, aber unterschiedlich lange geätzt wurden. Als Startkante diente ein mittels optischer Lithographie definierter Graben. (c) Aufrolldistance Δs als Funktion der Ätzzeit Δt . Quadrate markieren die Daten für die AlAs-Opferschicht, Dreiecke die Daten für die Opferschicht aus einem kurzperiodische Übergitter. Die mittlere Aufrollgeschwindigkeit \bar{v} ist für die beiden experimentellen Datensätze vermerkt.

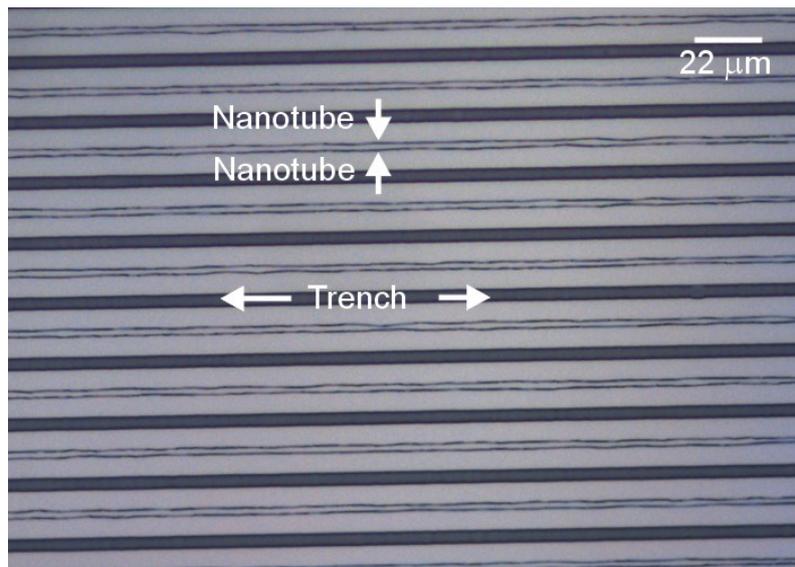


Abb. 3.16: Lichtmikroskopiebild eines Feldes gut positionierter InAs/GaAs-basierter RUNTs auf einem strukturierten GaAs (001)-Substrat.

Abbildung 3.15(c) zeigt Δs als Funktion von Δt für die Probenserie mit AlAs als Opferschicht (Quadrate) und dem kurzperiodischen Übergitter als Opferschicht (Dreiecke). Δs wurde nach dem Ätzen für die Zeit Δt bestimmt (vergleiche Abschnitt 3.3.3). Für die Proben mit dem kurzperiodischem Übergitter ist Δs für ein bestimmtes Δt kleiner als für die AlAs-Opferschicht. Dieses Ergebnis wird einer geringeren Ätzrate des Übergitters zugeschrieben. Beide Sätze der experimentelle Daten zeigen wieder das lineare Regime (in der halblogarithmischen Auftragung der Abszisse in Abb. 3.15(c) nicht gut zu erkennen) und einen Sättigungsbereich wie schon in Abschnitt 3.3 berichtet. Die Streuung in s_{\max} wird langreichweitigen Inhomogenitäten in der mittels optischen Lithographie definierten Startkante zugeschrieben, die auf Grund der extremen Länge der RUNTs den Aufrollprozeß stören. Im linearem Bereich wird eine Positionierungsgenauigkeit von ca. 500 nm ohne großen Aufwand erreicht. Für sehr kurze Ätzzeiten wird keine RUNT-Bildung für die Proben mit dem Übergitter als Opferschicht beobachtet. Dies liegt an der langsamen Ätzrate, so daß das initiale Hochbiegen, wie es in Abschnitt 3.3 beobachtet wurde, noch nicht abgeschlossen ist. Für die extrem hohen Ätzraten der reinen AlAs-Opferschicht konnte das initiale Hochbiegen *ex situ* nicht beobachtet werden.

Abbildung 3.16 zeigt eine Lichtmikroskopieaufnahme eines Feldes von InAs/GaAs-basierten RUNTs, die alle für mehr als 100 μm parallel zu vordefinierten, überwachsenen Gräben mit einer Periode von 20 μm liegen. Die 1,4 ML InAs/ 10,4 ML GaAs-Bischicht wurde so gewählt, daß sich $D = 100$ nm für die RUNTs einstellt. Auch wenn die RUNTs zum Teil inhomogen sind, haben sich doch RUNTs von allen definierten Gräben gebildet, so daß ein dichtes Feld mit der Periode der vordefinierten

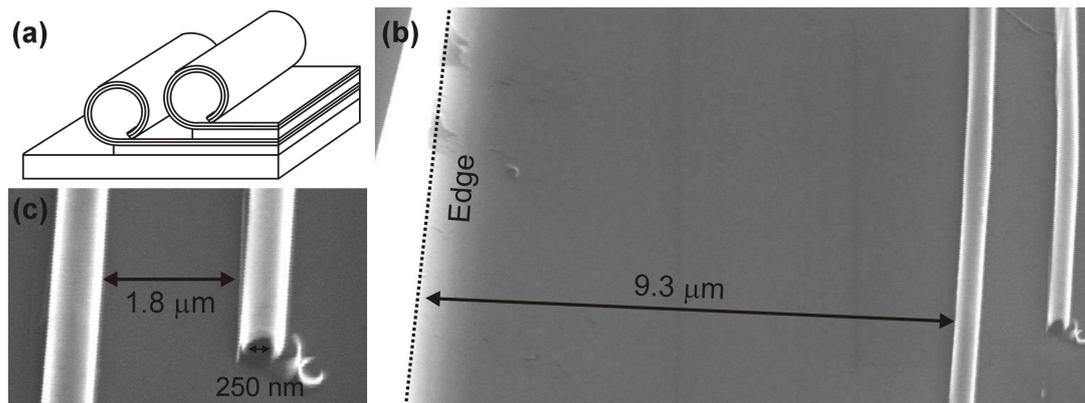


Abb. 3.17: (a) Schematische Darstellung des Aufrollprozesses für einen Stapel von Bischichten, die durch Opferschichten getrennt sind. (b) REM-Bilder der „Doppel-RUNT“ und (c) der Vergrößerung der Öffnung der rechten Nanoröhre. Die beiden Nanoröhren sind $1,8 \mu\text{m}$ getrennt.

ten Gräben entstanden ist. Für RUNTs, die auf einem Mesa liegen, kann die relative Entfernung zueinander durch geschickte Wahl der Ätzzeit Δt , sowie die Konzentration der HF-Tensid-Lösung und der Opferschichtdicke eingestellt werden. Solche parallelen RUNT-Strukturen sind interessant für die Realisation von Mikrotransformatoren, wie sie in Abschnitt 5.2.3 vorgestellt werden. Weiter zeigt Abb. 3.16, daß mit dieser Methode der Positionierung eine gute Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit erreicht werden kann. Eine größere Homogenität der erzeugten RUNTs sollte durch Verbesserungen im Strukturierungs- und Ätzprozeß möglich sein.

3.4.3 Gestapelte Bischichten

Die maximal mögliche Dichte A für aufgerollte Nanoröhren auf der Probenoberfläche ist proportional zu $1/B$, wobei B die Fläche der Bischicht ist, die eingerollt wird. Im Folgendem wird gezeigt, daß die Dichte der RUNTs auf der Oberfläche verdoppelt werden kann, indem ein Stapel von verspannten Bischichten unterätzt wird. Dies zeigt, daß im Allgemeinen die RUNT-Dichte auf der Oberfläche proportional n/B ist, wobei n die Zahl der gestapelten Bischichten ist.

Abbildung 3.17(a) zeigt eine schematische Darstellung eines Zweifachstapels, getrennt durch eine AlAs-Opferschicht, bei dem die Ätzlösung selektiv die Opferschicht entfernt hat und zwei RUNTs sich auf der Oberfläche gebildet haben. Die REM-Bilder in Abb. 3.17(b) und 3.17(c) zeigen den experimentellen Beleg für diesen Bildungsprozeß. Die Kante eines lithographisch definierten Grabens ist links zu erkennen und zwei RUNTs haben sich parallel dazu in ca. $10 \mu\text{m}$ Entfernung gebildet. Es ist offensichtlich, daß die linke Nanoröhre sich vom Graben startend aufgerollt hat. In der REM-Aufnahme in Abb. 3.17(c) ist eine Vergrößerung der Öffnung der

rechten RUNT zu sehen. Von der Form der äußersten Schicht kann geschlossen werden, daß diese RUNT sich ebenfalls vom Graben startend aufgerollt hat. Somit diente der Graben für beide Nanoröhren als Startkante, und der Bischichtstapel wurde erfolgreich eingerollt. Zwischen den beiden RUNTs wird eine Distanz von $1,8 \mu\text{m}$ beobachtet, die vermuten läßt, daß die Opferschicht der unteren Bischicht später geätzt wurde als die obere. Da der Bischichtstapel auf einem strukturierten Substrat gewachsen wurde, ist anzunehmen, daß eine gewisse Zeit vergeht, die die Ätzlösung braucht, um die obere Schicht abzulösen, bevor sie die untere Opferschicht auflösen kann.

Durch Verwendung strukturierter Substrate konnte die Startkante zur RUNT-Bildung für RUNTs mit $D < 500 \text{ nm}$ mittels eines lithographischen Prozesses definiert werden. Es wird eine Positioniergenauigkeit von ca. 500 nm ohne großen Aufwand erreicht. Damit sollte die Integration solcher aufgerollten Nanostrukturen in die Halbleitertechnologie möglich sein, um funktionale Bauelemente, wie in Abschnitt 5.2.3 vorgeschlagen, zu realisieren. Ein Konzept zur Erhöhung der RUNT-Dichte konnte demonstriert werden. Da die Methode mit dem Positionierprozeß kompatibel ist, kann so eine größere Zahl von Nanoobjekten für potentielle Anwendungen zur Verfügung gestellt werden.

4. Strukturelle Eigenschaften aufgerollter Nanoröhren

In diesem Kapitel werden die strukturellen Eigenschaften der RUNTs näher untersucht. Hierbei wird im ersten Abschnitt das Skalierungsverhalten des RUNT-Durchmessers als Funktion verschiedener experimenteller Parameter der Bishicht betrachtet. Im zweiten Abschnitt wird die Wandstruktur der RUNTs mittels TEM und Ramanspektroskopie untersucht.

4.1 Skalierbarkeit aufgerollter Nanoröhren

Die Stärke der Herstellung von dreidimensionalen Objekten aus zweidimensionalen, verspannten Bishichten liegt darin, daß die Objektbildung durch einen Selbstorganisationsprozeß bestimmt ist. Damit stellt diese Technologie ein Verschmelzen des „top-down“- und „bottom-up“-Ansatzes dar [1]. Dabei ist von großer Bedeutung, daß zweidimensionale Schichtsysteme mit hoher Präzision mittels MBE hergestellt werden können. Das Skalierungsverhalten der RUNTs ist nach Gleichung 2.1 nur von den verschiedenen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bishichtparametern abhängig (Gesamtschichtdicke d , Dicke der einzelnen Schichten d_1 und d_2 und Verspannung, eingestellt durch den Indiumgehalt x). Somit sollte sich der RUNT-Durchmesser präzise durch die Wahl, bzw. Herstellung einer entsprechenden Bishicht einstellen lassen.

In den folgenden beiden Abschnitten wird dieses Skalierungsverhalten systematisch experimentell untersucht. In Abschnitt 2.1.2 wurden die beiden möglichen Verspannungszustände diskutiert, und eine Aussage bezüglich des zu erwartenden Durchmesserskalierungsverhaltens für aufgerollte Bishichten getroffen. Im ersten experimentellen Abschnitt werden symmetrische Bishichten realisiert, während anschließend asymmetrische InAs/GaAs -Bishichten betrachtet werden. Für symmetrische Bishichten kann ein Durchmesserdiagramm entwickelt werden, welches eine nahezu komplette Übersicht über mögliche Probenparameter gibt. Im zweiten Abschnitt wird mittels der asymmetrischen Schichten gezeigt, daß auch eine Skalierung von hoch verspannten, pseudomorphen Bishichten möglich ist. Für beide Bishichtarten wird festgestellt, daß das Durchmesserskalierungsverhalten über weite Bereiche

durch die kontinuumsmechanische Theorie beschrieben werden kann.

4.1.1 Symmetrische Bischichten

In diesem Abschnitt wird der Durchmesser von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -RUNTs auf GaAs (001)-Substraten für einen großen Bereich von Indiumkonzentrationen x und Bischichtdicken d untersucht. Dieser Abschnitt konzentriert sich auf symmetrischen Bischichten (obere und untere Schicht haben gleiche Dicken; $d_1 = d_2$), da diese Bischichten die kleinsten bekannten Durchmesser aufweisen [14, 96, 114]. Weiter werden nicht nur glatte, pseudomorphe Bischichten untersucht [114], sondern auch der Durchmesser von Nanoröhren betrachtet, die aus Bischichten entstanden sind, deren Dicke weit über den bekannten kritischen Schichtdicken für Versetzungsbildung und Inselformation liegt. Überraschender Weise wird beobachtet, daß versetzte Bischichten mit glatter Oberflächenmorphologie sich zu RUNTs aufrollen, deren Durchmesser vergleichbar mit den von der kontinuumsmechanischen Theorie vorhergesagten sind. Im Gegensatz dazu tendieren Bischichten mit einer rauhen Oberfläche dazu, RUNTs mit Durchmessern zu bilden, die über den theoretisch erwarteten liegen. Auf Grundlage unserer Experimente wird die Bischichtoberflächenmorphologie mit der Vorhersagbarkeit des Durchmessers korreliert und ein Durchmesserdiagramm für die Formation von RUNTs aus symmetrischen Bischichten entwickelt.

Probenwachstum und Präparation

Alle Proben wurden mittels MBE 70° C unter der Phasenübergangstemperatur der $c(4\times 4)$ zur (2×4) Oberflächenrekonstruktion gewachsen, um Indiumsegregation während des Wachstums zu unterdrücken [75]. Das Wachstum wurde *in situ* mittels RHEED überwacht und das RHEED-Beugungsmuster wurde als Indikator für den Wachstumsmodus benutzt (siehe Abschnitt 2.3). Um eine hinreichende Reproduzierbarkeit zu testen, wurden ca. ein Viertel aller Proben ein zweites Mal hergestellt.

Die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischichten wurden auf einer AlAs-Opferschicht gewachsen. Die obere GaAs-Schichtdicke d_2 wurde absichtlich 2 ML dicker präpariert als die untere $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Schicht, um die Oxidation des GaAs zu berücksichtigen, wenn die Probe der Laborluft ausgesetzt wird. Mizokawa *et al.* berichten in Ref. [115] über ein stabiles Oxid mit einer Dicke von 0,8-0,9 nm auf einem GaAs-Substrat nach einem Tag unter normalen Umweltbedingungen. Diese Dicke ist ca. einen Monat konstant, bevor sie kontinuierlich anfängt zuzunehmen. Aus der Oxiddicke, die von Mizokawa *et al.* angegeben wird, wird geschlossen, daß die Probe an Luft 2-3 ML GaAs-Dicke verlieren. Das Oxid wird während des Ätzprozesses aufgelöst [113, 115–117], und kein neues Oxid wird während des Ätzprozesses gebildet, da HF keine oxidierende Wirkung hat. Eventuell bildet sich im geringem Masse Ga-Fluoridverbindungen an

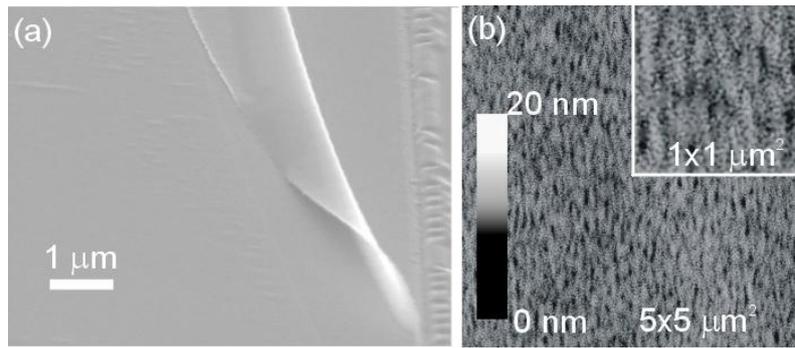


Abb. 4.1: (a) Gefaltete Nanostruktur einer abgelösten $\text{In}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischiicht. (b) AFM-Bild der Oberfläche der Bischiicht, die die Nanostrukturen in (a) gebildet haben. Das Einschub ist eine $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ große Vergrößerung dieser Bilder, in der die RMS bestimmt wurde.

den Oberflächen (Abschnitt 2.2.3), die der Ätze ausgesetzt sind. Da sich die Oxid-
dicke mit der Zeit ändert, ändert sich die relevante Schichtdicke d_2 mit der Zeit. Für
diese Probenreihe, wird ein Bischiichtdickenänderung von 2 ML durch den Ätzprozeß
angenommen, wobei die Lagerzeit der Proben einen Monat nicht überschritten hat.
Auf diese Weise wurden symmetrische Bischiichten für Indiumkonzentrationen von
 $x = 0,05; 0,14; 0,33; 0,5; 1$ realisiert.

RUNT-Bildung wurde durch *ex situ* Ätzen mittels einer HF-Tensid-Lösung (HF-
Konzentration: 3 vol% bis 25 vol%) eingeleitet. Vor dem Ätzen wurde die Oberfläche
der Bischiicht entlang der $\langle 010 \rangle$ -Richtung angekratzt, um definierte Startkanten
für den Aufrollprozeß zu erhalten. Die gebildeten RUNTs wurden mittels REM
untersucht, und die Durchmesser einiger repräsentativen RUNTs (7-10) gemessen.
Die Oberfläche der Proben wurde mittels AFM nach dem Wachstum und vor dem
Ätzen charakterisiert. Die mittlere Rauhmigkeit (RMS) wurde für mehrere Positionen
der Probenoberfläche für eine $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ Bereich aus den AFM-Bilder bestimmt.

Von zwei Proben mit $x = 0,14$ und $x = 0,5$ wurden TEM-Aufnahmen angefer-
tigt, um die theoretische kritische Schichtdicke t_c für die Wachstumsbedingungen
der Studie zu verifizieren. Dies erscheint notwendig, da t_c eine Funktion der Wachs-
tumstemperatur ist [118] und für geringe Indiumkonzentrationen nicht gut mit den
erwarteten theoretischen Werten übereinstimmt [34].

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 4.1(a) zeigt eine umgeschlagene Nanostruktur, die sich aus einer $\text{In}_{0,05}$ -
 $\text{Ga}_{0,95}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischiicht ($d = 20 \text{ nm}$) gebildet hat. Die Struktur ist vergleichbar
mit denen, die für die SiGe/Si-Materialkombination beschrieben wurden [16, 17].
Die gefalteten Strukturen werden vor allem gebildet, wenn die abgelöste Bischiichten

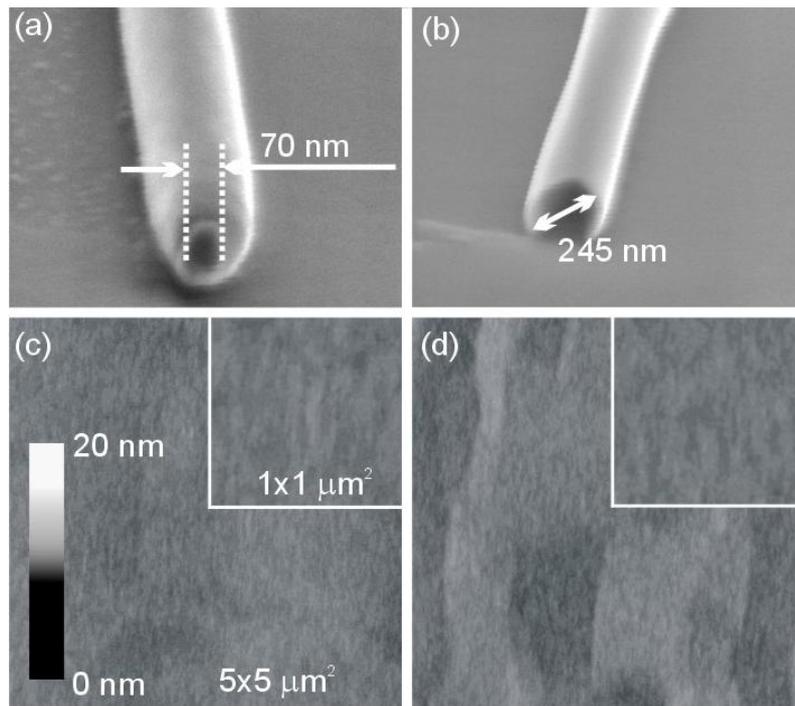


Abb. 4.2: (a) RUNT, die sich aus einer $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischiicht mit $d = 2$ nm gebildet hat. (b) RUNT mit $D = 245$ nm, gebildet aus einer $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischiicht ($d = 4$ nm). (c)-(d) AFM-Bilder der Oberfläche der Bischiichten, die die Nanostrukturen in (a)-(b) gebildet haben. Das Einschub ist eine $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ große Vergrößerung dieser Bilder, in der die RMS bestimmt wurde.

sehr wenig oder keine Verspannung aufweisen. Für symmetrische $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischiichten ist die obere Grenze, um hauptsächlich gefaltete Strukturen zu erhalten, durch $x \sim 0,05$ gegeben.

Abbildung 4.1(b) zeigt das AFM-Bild der Oberflächenmorphologie der $\text{In}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischiicht mit $d = 20$ nm. Im Vergleich zu Referenzoberflächen von GaAs-Proben, die bei der Desorptionstemperatur des Oxides (580°C) gewachsen wurden, erscheint die GaAs-Oberfläche der Bischiicht rauher. Diese Rauigkeit wird der niedrigen Wachstumstemperatur zugeschrieben, die für diese Probenreihe eingestellt wurde. Die Oberflächenmorphologie ist typisch für dicke GaAs-Schichten, die bei mittleren Wachstumstemperaturen hergestellt wurden [70, 119].

In Abb. 4.2(a) ist die Öffnung einer RUNT mit einem inneren Durchmesser von $D = 70$ nm gezeigt. Die RUNT ist aus einer $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischiicht mit einer Bischiichtdicke von $d = 2$ nm entstanden. Die RUNT hat mehrere Umdrehungen während des Bildungsprozesses durchgeführt, so daß das Verhältnis des inneren zum äußeren Durchmesser sehr viel kleiner als 1 ist. Solche Strukturen wurden schon in Abschnitt 3.2 beschrieben. Das AFM-Bild in Abb. 4.2(c) zeigt die Oberfläche

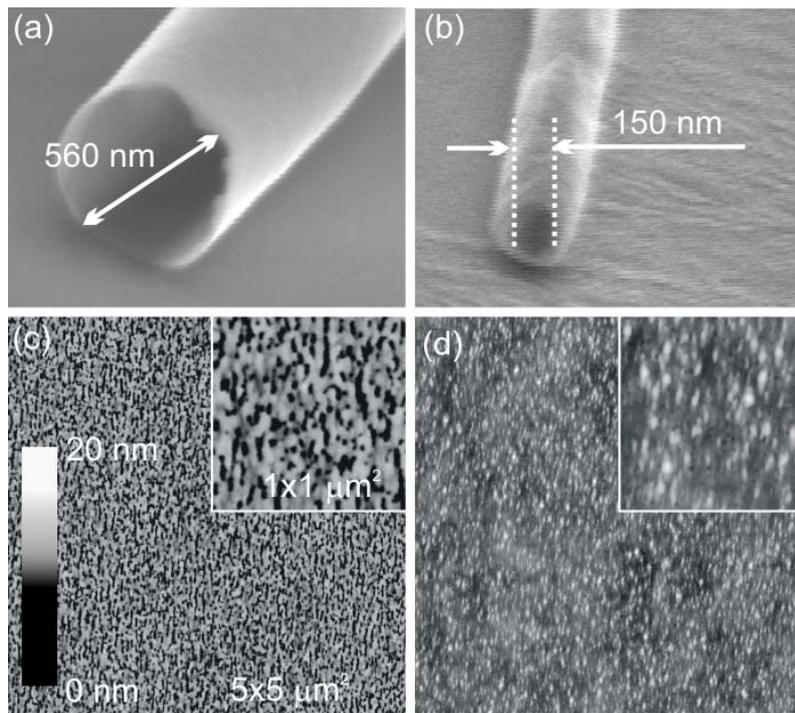


Abb. 4.3: (a) Typische, $D = 560$ nm große Öffnung einer RUNT, die sich aus einer $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischiicht gebildet hat. Das RHEED-Muster wurde „spotty“ nach $d_1 = 1,8$ nm während des Wachstums der $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Schicht. (b) Die $D = 150$ nm große Öffnung einer RUNT, die aus einer InAs/GaAs -Bischiicht hergestellt wurde. Das RHEED-Muster wurde „spotty“ nach $d_1 = 0,5$ nm des Wachstums der InAs -Schicht. (c)-(d) AFM-Bilder der Oberfläche der Bischiichten, die die Nanostrukturen in (a)-(b) gebildet haben. Das Einschub ist eine $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ große Vergrößerung dieser Bilder, in der die RMS bestimmt wurde.

der korrespondierenden Bischiicht und ist typisch für glattes, pseudomorphes GaAs. Diese GaAs-Oberfläche besteht hauptsächlich aus Monolagen hohen, zweidimensionalen Inseln [70]. Die RUNT in Abb. 4.2(b) hat einen inneren Durchmesser von $D = 245$ nm und hat sich aus einer $d = 4$ nm dicken $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischiicht gebildet. Das AFM-Bild der Oberfläche dieser Bischiicht (Abb. 4.2(d)) zeigt an, daß die Oberfläche während des gesamten Wachstumsprozesses glatt geblieben ist.

Eine weitere Kategorie von Nanoröhren ist in den Abb. 4.3(a)-(b) zu sehen. Abbildung 4.3(a) zeigt eine RUNT, die aus einer $d = 12$ nm dicken $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischiicht entstanden ist und einen Durchmesser von $D = 560$ nm aufweist. Die RUNT hat mehrere Umdrehungen auf der Substratoberfläche durchgeführt. Aus dem AFM-Bild der Bischiicht in Abb. 4.3(c) wird klar, daß sich der Wachstumsmodus von einem Lagenwachstum zu einem Inselwachstum geändert hat (siehe Abschnitt 2.3). Die Veränderung des RHEED-Musters hat angezeigt, daß die Inselbildung spätestens

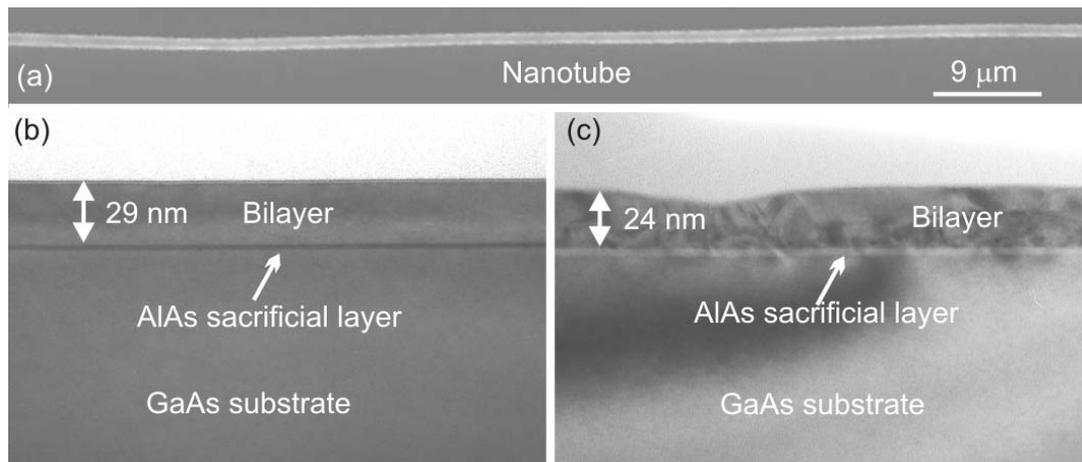


Abb. 4.4: (a) REM-Bild einer langen RUNT, die sich aus der $d = 12$ nm dicken $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischicht gebildet hat. (b) TEM-Querschnittsaufnahme einer $d = 29$ nm dicken $\text{In}_{0,14}\text{Ga}_{0,86}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischicht gewachsen auf einer AlAs-Opferschicht. Obwohl die theoretische kritische Schichtdicke überschritten wurde, zeigt die Schicht keine Versetzungsbildung. (c) TEM-Querschnittsaufnahme einer nominell $d = 24$ nm dicken $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischicht gewachsen auf einer AlAs-Opferschicht. In der Bischicht hat sich ein dichtes Versetzungsnetzwerk gebildet. Die starke Oberflächenmodulation erschwert die exakte Dickenbestimmung aus der TEM-Aufnahme.

oberhalb einer $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Schichtdicke von $d_1 = 1,8$ nm eingesetzt hat. Aus den AFM-Bildern der anderen Bischichtoberflächen (nicht gezeigt) ist zu erkennen, daß die Inselbildung schon ab $d_1 = 1$ nm einsetzt. Da die AFM-Daten einen besseren Indikator für die Inselbildung darstellen, wird die kritische Schichtdicke zu $t_c = 1$ nm für diese Indiumkonzentration und Wachstumsbedingungen angenommen. Es ist bekannt [72–74], daß im Fall von $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ erst die Bildung von kleinen Inseln statt findet, gefolgt von der Bildung eines Versetzungsnetzwerkes für dickere $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Schichten. Das AFM-Bild in Abb. 4.3(c) zeigt eindeutig, daß die mit GaAs überwachsene $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Schicht eine sehr raue Oberfläche ausbildet, die eine dreidimensionale Morphologie aufweist. Überraschender Weise war die Bischicht sehr gut geeignet, um RUNTs auf der Substratoberfläche zu bilden, obwohl die Bischicht von geringer Materialqualität ist. Das REM-Bild in Abb. 4.4(a) zeigt eine typische RUNT, die sich aus dieser Bischicht gebildet hat. Die Gesamtlänge der RUNT liegt bei über $300 \mu\text{m}$ ohne weitere Defekte¹ (nicht gezeigt). Weiter hat die RUNT mehrere Umdrehungen während des Aufrollprozesses durchgeführt. Dies zeigt an, daß das Auftreten dreidimensionaler Inseln und Versetzungen die Bischicht nicht am Aufrollen hindern [16].

¹ Definiert wie in Abschnitt 3.2.3 als Öffnungen in der RUNT-Wand in vergleichbarer Größe mit dem Durchmesser der Öffnung

Abbildung 4.3(b) zeigt die Öffnung einer RUNT mit $D = 150$ nm, die aus einer $d = 2,8$ nm dicken InAs/GaAs-Bischicht entstanden ist. Während des Wachstums der InAs-Schicht wurde das RHEED-Muster nach $d_1 = 0,5$ nm „spotty“. Dies entspricht der erwarteten, kritischen Schichtdicke zur Bildung von InAs-Inseln [72, 74]. Für dickere InAs-Schichten setzt die Bildung von Versetzungen ein [72]. Die InAs-Inseln werden während des Wachstum der Bischicht mit GaAs bedeckt. Im AFM-Bild in Abb. 4.3(d) sind die InAs-Insel eindeutig zu sehen und sind ebenfalls im REM-Bild der Probe (Abb.4.3(a)) zu erkennen.

In Abb. 4.4(b) und 4.4(c) ist jeweils eine TEM-Querschnittsaufnahme einer $\text{In}_{0,14}\text{Ga}_{0,86}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischicht, bzw. einer $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischicht zu sehen. In beiden Aufnahmen ist die AlAs-Opferschicht gut zu erkennen, die sich unter der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischicht befindet. Die $\text{In}_{0,14}\text{Ga}_{0,86}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischicht in Abb. 4.4(b) hat eine Dicke von 29 nm, zeigt aber keinerlei Versetzungsbildung, obwohl die $\text{In}_{0,14}\text{Ga}_{0,86}\text{As}$ -Schichtdicke deutlich über der nominellen kritischen Schichtdicke nach Ref. [35] liegt. Die beiden einzelnen Schichten, die die Bischicht bilden, sind auf Grund der geringen Indiumkonzentration nicht zu identifizieren. Abbildung 4.4(c) zeigt eine nominell $d = 24$ nm dicke $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischicht. Für diese $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Schicht gilt $d_1 > t_c$, und die Bischicht zeigt ein dichtes Versetzungsnetzwerk, das eine stark modulierte Oberfläche bedingt. Diese Oberflächenmodulation bewirkt die in den AFM-Bildern zu sehende, starke Oberflächenrauhigkeit. Die Spannungsfelder des Versetzungsnetzwerkes verhindern eine deutliche Separation der beiden Schichten, die die Bischicht bilden.

Abbildungen 4.5(a)-(c) fassen die RUNT-Durchmesser D als Funktion der Bischichtdicke d für alle $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischichten, die in dieser Studie hergestellt wurden, zusammen. Ferner ist das Verhältnis der RMS zur Bischichtdicke (relative Rauigkeit $r_{\text{RMS}} = \text{RMS}/d$) als Funktion der Bischichtdicke d gezeigt. Wie in Abschnitt 2.1.2 diskutiert, ist ein analytischer Ausdruck für $D(d, \varepsilon)$ sowohl für den ebenen Verzerrungszustand als auch den ebenen Verspannungszustand (siehe Gleichung 2.1) bekannt, so daß theoretische Linien durch Einsetzen der Material- und Bischichtparameter berechnet werden können. Für die Rechnungen wurden die elastischen Moduli in $\langle 010 \rangle$ -Richtung für GaAs und die verschiedenen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Legierungen verwendet (Abschnitt 2.2.1), das Poission-Verhältnis ν wird zu 0,3 angenommen [39]. Die Verzerrung ε wird aus der Gitterfehlانpassung zwischen der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Schicht und der GaAs-Schicht berechnet (Abschnitt 2.2.1). Theoretische Linien wurden für den ebenen Verspannungszustand und den ebenen Verzerrungszustand berechnet und in den Abb. 4.5(a)-(c) angegeben.

Da in Abb. 4.5(a)-(d) die Abszisse durch die Bischichtdicke d gegeben ist, wird eine kritische Bischichtdicke für symmetrische Bischichten d_c definiert, die anzeigt, welche Bischichten eine $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Schicht beinhalten mit $d_1 > t_c$. Diese kritische Bischichtdicke ist $d_c = 2t_c$ und wurde in Abb. 4.5(a)-(d) für die verschiedenen Indi-

umkonzentrationen x eingezeichnet. Für $x = 0,14$ und $x = 0,33$ sind Werte aus der Literatur nach Ref. [35] angegeben. Für $x = 0,5$ wurde t_c aus AFM-Analysen der Bishichtoberflächen bestimmt, für $x = 1$ wurde der bekannte „streaky“-zu-„spotty“-Übergang des RHEED-Musters beobachtet und der Wert mittels AFM-Analyse bestätigt.

In Abb. 4.5(a) ist $D(d)$ und $r_{\text{RMS}}(d)$ für die $\text{In}_{0,14}\text{Ga}_{0,86}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bishicht gezeigt. Die experimentell bestimmten Durchmesser stimmen gut mit den erwarteten theoretischen Durchmessern für den ebenen Verzerrungszustand überein. Nur für die Bishichten mit $D > 3,5 \mu\text{m}$ wurden Nanostrukturen beobachtet, die auf einen leicht zu kleinen Durchmesser hinweisen. Für diese Bishicht war die RUNT-Bildung schlecht ausgeprägt, so daß die experimentell bestimmten Durchmesser unzuverlässig sind. Der Bereich wurde deshalb mit einer grauen Ellipse in Abb. 4.5(a) markiert. Diese schlecht ausgebildete RUNT-Bildung wird der großen Bishichtdicke zu geschrieben, so daß die symmetrische Bishichtdicke von $d = 60 \text{ nm}$ die obere Grenze der RUNT-Bildung für die Indiumkonzentration von $x = 0,14$ darstellt.

Alle Bishichten weisen eine geringe relative Rauigkeit auf ($r_{\text{RMS}} < 0,1$), was eine glatte Oberflächenmorphologie anzeigt. Insbesondere weisen Bishichten mit $d \gg d_c$, also $d_1 \gg t_c$ für Versetzungsbildung nach Ref. [35], keine erhöhte r_{RMS} auf. TEM-Aufnahmen der Bishicht mit $d = 29 \text{ nm}$ zeigen allerdings keine Versetzungsbildung (Abb. 4.4(b)), obwohl die erwartete kritische Schichtdicke t_c überschritten ist. Dies zeigt an, daß t_c in diese Studie auf Grund der gewählten Wachstumsbedingungen von der kristischen Schichtdicke in Ref. [35] abweichen könnte.

Abbildung 4.5(b) zeigt die beiden Graphen $D(d)$ und $r_{\text{RMS}}(d)$ für die $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bishichten. Die RUNT-Durchmesser für $D < 100 \text{ nm}$ und $D > 600 \text{ nm}$ stimmen gut mit den theoretisch berechneten Durchmessern für den ebenen Verzerrungszustand überein, während im Bereich zwischen $D = 100 \text{ nm}$ und $D = 600 \text{ nm}$ die experimentell bestimmten Durchmesser zu leicht größeren Werten abweichen als für die Randbedingungen des ebenen Verzerrungszustandes zu erwarten ist. Die beobachteten Durchmesser in dieser Studie sind in guter Übereinstimmung mit früheren Werten für diese Indiumkonzentration [114].

Für Bishichten mit einer $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ -Schicht $d_1 > 3,5 \text{ nm}$ ($d > d_c$ mit $d_c = 7 \text{ nm}$) wurde ein „spotty“ RHEED-Muster während des Wachstums beobachtet, das auf die Bildung von Inseln hinweist [72]. Überraschender Weise zeigen die Bishichten gute RUNT-Bildung, und die experimentell bestimmten RUNT-Durchmesser sind in guter Übereinstimmung mit Werten der kontinuumsmechanischen Theorie, die für pseudomorphe Schichten entwickelt wurde. Alle Bishichtoberflächen sind nach dem GaAs-Wachstum glatt und die relative Rauigkeit ist kleiner 0,1. Eine Ausnahme bildet die dünnste Bishicht mit $r_{\text{RMS}} \approx 0,18$.

In Abb. 4.5(c) ist $D(d)$ und $r_{\text{RMS}}(d)$ für die $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bishichten aufge-

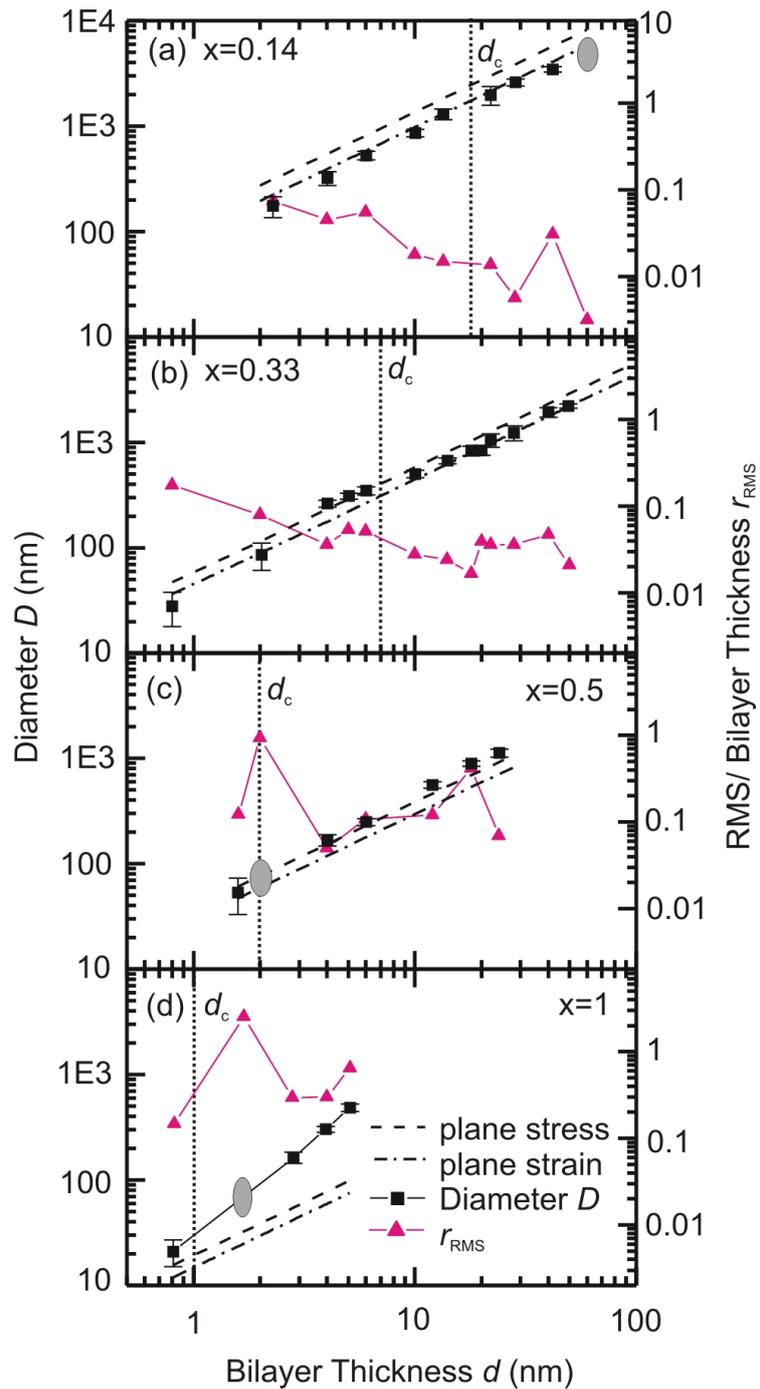


Abb. 4.5: Durchmesser D (Quadrate) sowie r_{RMS} (Dreiecke) als Funktion der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bisichichtdicke d . Gestrichelte Linien markieren den theoretisch erwarteten Durchmesser für den ebenen Verzerrungszustand und den ebenen Verspannungszustand. Die Linie d_c markiert Bisichichten mit $d_1 > t_c$. Mit grauen Ellipsen markierte Bisichichten wiesen wiederholt keine gute RNT-Bildung auf. (a) $D(d)$ und $r_{\text{RMS}}(d)$ der $\text{In}_{0,14}\text{Ga}_{0,86}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bisichichten. (b) $D(d)$ und $r_{\text{RMS}}(d)$ der $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bisichichten. (c) $D(d)$ und $r_{\text{RMS}}(d)$ der $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bisichichten. (d) $D(d)$ und $r_{\text{RMS}}(d)$ der InAs/GaAs -Bisichichten.

tragen. Die experimentell bestimmten RUNT-Durchmesser sind größer als die erwarteten Werte nach Theorie für $d > 4$ nm ($d > d_c$; $d_1 > t_c$). Keine gut entwickelte RUNT-Bildung wurde für Bischichten mit $d = 2$ nm beobachtet. Dieser Punkt wurde deshalb mit einer grauen Ellipse in Abb. 4.5(c) markiert. Für diese Bischeicht zeigt die AFM-Analyse der Bischeichtoberfläche das Einsetzen der Inselbildung. Dies führt zu einer sehr rauen Oberflächenmorphologie. Deshalb wird das Ausbleiben des Aufrollprozesses (die Bischeicht hat sich immer vom Substrat abgelöst) dieser hohen Rauigkeit zugeschrieben. Der Wert von $r_{\text{RMS}} > 1$ für diese Bischeicht zeigt an, daß die obere GaAs-Schicht nicht die Oberfläche vollständig bedeckt und somit nicht geschlossen ist. Ein ähnlicher Effekt wird beim Überwachsen von selbstorganisierenden InAs-Inseln beobachtet [120], wobei die Inseln beim Überwachsen mit einer dünnen InGaAs-Schicht nicht komplett bedeckt werden. Auf Grund dieser GaAs-freien Stellen tritt keine ausreichend gute RUNT-Bildung ein.

Für alle Bischichten mit $d_1 > t_c$ ($d > d_c$) wird $r_{\text{RMS}} \approx 0,1$ bestimmt. Dieser relative hohe Wert wird durch die Inselbildung während des Wachstums der $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Schicht bedingt. Wie schon erwähnt wurde, bildet $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ zunächst kleine Inseln, worauf dann die Formation eines Versetzungsnetzwerkes folgt, wenn die $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Schichtdicke die kritische Schichtdicke überschreitet ($d_1 > t_c$). Die Rauigkeit, die von den Inseln verursacht wird, sowie das Versetzungsnetzwerk bleiben während des Überwachsens mit GaAs erhalten. Es ist darauf hinzuweisen, daß alle Bischichten mit $d > 4$ nm gute RUNT-Bildung zeigen. Alle gebildeten RUNTs, die sich aus diesen Bischichten entwickelt haben, haben während der Bildung mehrere Umdrehungen auf der Oberfläche durchgeführt (siehe Abb. 4.3(a) und 4.4(a) für typische Nanoröhren). Anzumerken ist, daß die TEM-Aufnahmen der gewachsenen Bischeicht mit $d = 24$ nm ein dichtes Versetzungsnetzwerk zeigen (Abb. 4.4(c)), somit $d \gg t_c$ für diese Probe gegeben ist.

Für die InAs/GaAs-Bischichten wird $D(d)$ und $r_{\text{RMS}}(d)$ in Abb. 4.5(d) gezeigt. Alle experimentell bestimmten Durchmesser sind signifikant größer als die berechneten Durchmesser nach kontinuumsmechanischer Theorie für alle Bischichten mit $d > d_c$. Für alle InAs-Schichten mit $d_1 > t_c$ wurde ein „spotty“ RHEED-Muster während des Wachstums beobachtet, und die AFM-Analyse weist eindeutig Inselbildung für diese Bischichten nach. Da die gebildeten Inseln größer sind als für $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ [72, 73], ist $r_{\text{RMS}}(d)$ größer für alle InAs/GaAs-Bischichten mit $d > d_c$. Die Oberflächenmorphologie wird dreidimensional für $d_1 > t_c$ und damit $r_{\text{RMS}} \gg 0,1$, aber gut entwickelte RUNT-Bildung wird für alle Bischichten mit $d > 2,8$ nm beobachtet.

In gleicher Weise wie für $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ wird keine RUNT-Bildung für die Bischeicht mit einer InAs-Schicht von $d = 1,7$ nm beobachtet (graue Ellipse in Abb. 4.5(d); $r_{\text{RMS}} \approx 2,5$). Das Ausbleiben des Auffrollens wird deshalb wieder der großen Rauigkeit zugeschrieben. Diese Rauigkeit zeigt ein ähnliches Verhalten der Bischeicht während

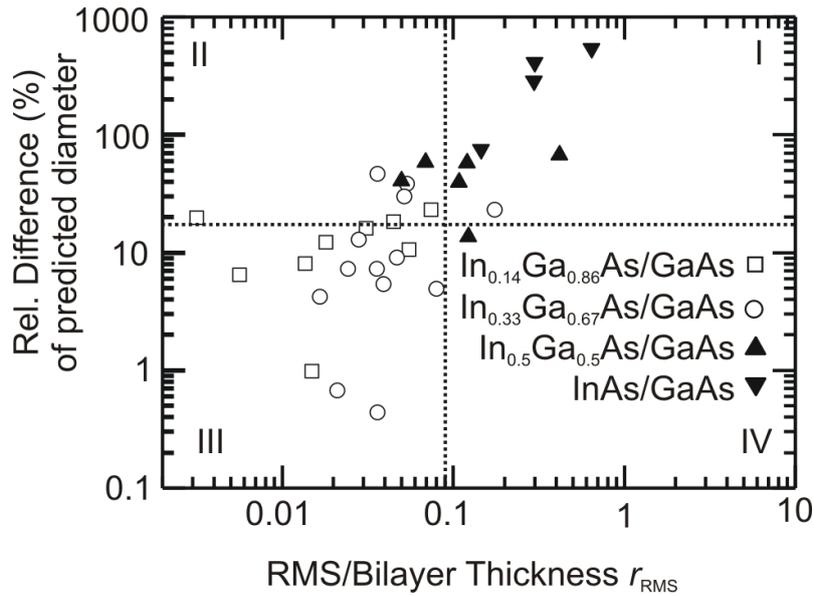


Abb. 4.6: Betrag der relativen Abweichung des RUNT-Durchmessers zum theoretisch erwarteten Wert (ebene Verzerrung) als Funktion der relativen Rauigkeit. Die vertikale Linie markiert $r_{\text{RMS}} = 0,09$, die horizontale Linie eine relative Abweichung von 18%.

des Wachstums der oberen GaAs-Schicht an, wie er im Fall von $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ für die Bilschichtdicke von $d = 2$ nm diskutiert wurde.

Die oben beschriebenen Daten legen nahe, daß über einen weiten Bereich von Indiumkonzentrationen und Bilschichtdicken der RUNT-Durchmesser gut von kontinuumsmechanischer Theorie beschrieben werden kann und dabei zu den Werten des ebenen Verzerrungszustand tendiert.

Um die systematische Abweichung einiger Proben von der kontinuumsmechanischen Theorie weiter zu untersuchen, wurde der Betrag der relative Abweichung zum theoretischen Durchmesser (ebene Verzerrung) als Funktion von r_{RMS} in Abb. 4.6 aufgetragen. Die vertikale Linie markiert $r_{\text{RMS}} = 0,09$, die horizontale Linie eine relative Abweichung von 18%; dies entspricht der oberen Grenze für den anzunehmenden experimentellen Fehler. Diese Linien unterteilen Abb. 4.6 in vier Quadranten (I bis IV).

Der Verlauf der Daten in Abb. 4.6 zeigt an, daß für RUNTs aus Bilschichten mit $d > d_c$ die Durchmesser den theoretisch erwarteten entsprechen, wenn die korrespondierenden Bilschichten eine geringe relative Rauigkeit aufweisen ($r_{\text{RMS}} < 0,09$). RUNTs aus Bilschichten mit $d > d_c$ haben Durchmesser, die eine signifikante Abweichung von den erwarteten theoretischen Durchmessern zeigen, wenn die korrespondierenden Bilschichten zu einer großen relativen Rauigkeit tendieren ($r_{\text{RMS}} > 0,09$). Dies läßt eine Korrelation zwischen r_{RMS} und der relativen Abweichung vermuten.

So sind in Abb. 4.6 RUNTs, die aus einer Bischeicht mit $d \gg d_c$ entstanden sind, aber eine $r_{\text{RMS}} < 0,09$ aufweisen, vor allem im Quadranten III zu finden ($\text{In}_{0,14}\text{Ga}_{0,14}\text{As}/\text{GaAs}$ -Proben und $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,33}\text{As}/\text{GaAs}$ -Proben). Eine systematische Abweichung zu großen Durchmessern tritt erst auf, wenn Bischeichten mit $d \gg d_c$ eine $r_{\text{RMS}} > 0,09$ zeigen. Diese RUNTs sind vor allem im Quadrant I zu finden, wie dies der Fall für $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}/\text{GaAs}$ - und InAs/GaAs -Proben ist. Dieses Verhalten wird der rauen, dreidimensionalen Oberflächenmorphologie dieser Bischeichten zugeschrieben, die es den Bischeichten erlaubt, die hohe Verspannung, die durch den großen Indiumgehalt bedingt wird, abzubauen. Die Bildung von Versetzungen oder Inseln in der Bischeicht während des Wachstums der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Schicht baut die Verspannung zwischen Substrat und der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Schicht ab, hat aber keinen signifikanten Einfluß auf den Spannungszustand der Bischeicht, solange diese eine glatte, zweidimensionale Oberflächenmorphologie entwickelt. Es kann vermutet werden, daß auf Grund der Relaxation der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Schicht die GaAs-Schicht dehnungsverspannt zu der versetzten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Schicht aufwächst und somit der Spannungszustand der Bischeicht erhalten bleibt. Große, systematische Abweichungen des experimentell bestimmten RUNT-Durchmessers erst für Proben mit Bischeichten, die eine große relative Rauigkeit aufweisen, beobachtet, da auf Grund der stark modulierten Oberfläche (siehe zum Beispiel TEM-Queschnittsaufnahme in Abb. 4.3(c)) das GaAs seine Dehnungsverspannung abbauen kann.

Die leichte Abweichung zu größeren Durchmessern als theoretisch erwartet für $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -RUNTs mit Durchmessern zwischen $D = 100$ nm und $D = 600$ nm scheinen nicht von einer großen r_{RMS} verursacht zu werden. Hierfür spricht, daß alle Bischeichten ein pseudomorphes Wachstum zeigten ($d < d_c$) und $r_{\text{RMS}} < 0,09$ ist (Proben sind im Quadranten II in Abb. 4.6 zu finden). Stattdessen wird als Ursache für diese leichten Abweichungen des RUNT-Durchmessers in diesem Bereich Indiumsegregation während des Wachstums der pseudomorphen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Schicht angenommen. Segregation erzeugt einen zu geringen Indiumgehalt in der $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ -Schicht. Dies setzt die inhärente Verspannung in der Bischeicht herab. Daraus resultiert ein größerer RUNT-Durchmesser als für die Indiumkonzentration erwartet. Da Indiumsegregation für geringe Indiumkonzentrationen [75, 77] weniger stark ausgeprägt ist, wird dieser Effekt nicht für die $\text{In}_{0,14}\text{Ga}_{0,86}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischeichten beobachtet. Für $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischeichten mit $d > 15$ nm wird der Effekt auf Grund des typischen Indiumsegregationsprofils [75, 78] in den Schichten ebenfalls nicht beobachtet. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um das Ausbleiben des Effektes für $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischeichten mit $d < 1$ nm zu erklären.

Interessanter Weise werden keine signifikanten, systematischen Abweichungen dünner, pseudomorpher Bischeichten zu kleineren RUNT-Durchmessern als die theoretisch erwarteten beobachtet, wie dies in der Literatur an einigen Stellen vorhergesagt wurde [14, 15]. In dieser Arbeit wurden als kleinste Durchmesser ca. 20 nm

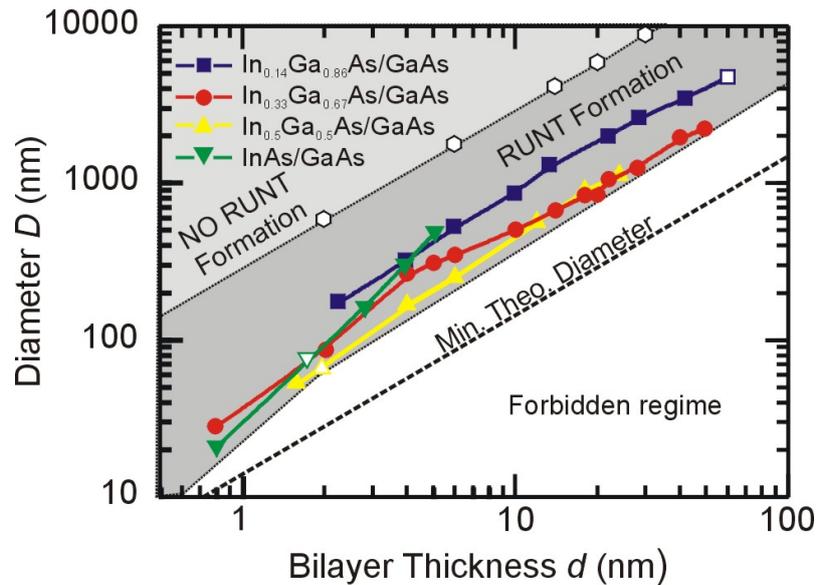


Abb. 4.7: RUNT-Durchmesser als Funktion der Bilschichtdicke. Die experimentellen Durchmesser für alle RUNTs der verschiedenen Bilschichten sind markiert. Hierbei sind mit hohlen Symbolen Bilschichten markiert, die keine gute RUNT-Bildung zeigten. In der hellgrauen Region wurde keine RUNT-Bildung beobachtet (obere Grenze der RUNT-Bildung), die dunkelgraue Region ist der Bereich, in dem alle experimentell beobachteten Durchmesser zu Bilschichtkombinationen liegen. In dem weiß markierten Bereich liegen die Durchmesser zu Bilschichtkombinationen, die nicht realisiert werden können. Die Grenze wird von einem experimentell beobachteten Minimum markiert, während die gestrichelte Linie das theoretische Minimum des Durchmessers für glatte InAs/GaAs-Bilschichten (maximale Verspannung) angibt.

erreicht (siehe zum Beispiel Abb. 3.5); in Ref. [14, 15] wird dagegen ein minimaler RUNT-Durchmesser von ca. 2 nm berichtet, der aber im Rahmen dieser Arbeit nicht reproduziert werden konnte.

Das Durchmesserdiagramm für symmetrische $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bilschichten

Um die experimentellen Ergebnisse zusammenzufassen, wurde in Abb. 4.7 ein Durchmesserdiagramm für RUNTs, die sich aus symmetrischen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bilschichten bilden, erstellt. Es gibt einen Überblick über die herstellbaren RUNT-Durchmesser in Abhängigkeit der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bilschichtkombinationen. Alle in dieser Studie gefundenen Durchmesser sind in dem Diagramm vermerkt.

Der hellgraue Bereich in Abb. 4.7 markiert Durchmesser zu Bilschichtkombinationen, für die keine gut entwickelte RUNT-Bildung beobachtet werden konnte. Die Grenze zum Bereich guter RUNT-Bildung ist durch die theoretische Durchmesserkurve für

symmetrische $\text{In}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischichten markiert (hohle Achtecke). In diesem Bereich wurden die gefalteten Strukturen beobachtet (Abb. 4.1). Auf Grund dieser Ergebnisse ist es unwahrscheinlich, daß RUNTs mit extrem großem Durchmesser von dünnen Bischichten produziert werden können. Weiter zeigen diese Ergebnisse an, daß der Aufrollprozeß nicht nur durch das Erreichen des kontinuumsmechanischen Gleichgewichtes bestimmt wird, sondern von anderen Faktoren, wie z.B. der Indiumkonzentration oder der experimentellen Umgebung, abhängt. Dieser Punkt wird weiter unterstützt von den experimentellen Ergebnissen, daß sehr dicke $\text{In}_{0,14}\text{Ga}_{0,86}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischichten ebenfalls kein gutes Aufrollverhalten zeigen. Für diese symmetrischen Bischichten wurde anscheinend ein Schichtdickenlimit erreicht (markiert mit einem hohlen Quadrat).

Der dunkelgraue Bereich in Abb. 4.7 markiert Durchmesser zu Bischichtkombinationen, die gut entwickelte RUNT-Bildung zeigen. Alle experimentell untersuchten RUNT-Durchmesser zu $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischichtkombinationen werden hier gefunden. Der RUNT-Durchmesser kann über diesen Bereich durch die entsprechende Wahl von x und d skaliert werden. Auch die Durchmesser von RUNTs, die aus asymmetrischen Bischichten mit $d_1 < d_2$ entstehen, fallen in diesen dunkelgrauen Bereich, wie in Abschnitt 4.1.2 gezeigt werden wird. Diese asymmetrischen Bischichten stellen eine interessante Alternative dar, um den Durchmesser einzustellen.

Die weiße Region in Abb. 4.7 markiert die nicht herstellbaren RUNT-Durchmesser zu $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischichtkombinationen. Die untere Grenze der realisierbaren RUNT-Durchmesser für diese Materialkombination ist durch eine experimentell bestimmte Line zwischen dem grauen und weißen Bereich gegeben. Die gestrichelte Linie zeigt das theoretische Durchmesserminimum an, das mit $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischichten erreicht werden könnte. Hierfür müßten glatte InAs/GaAs -Bischichten herstellbar sein. Da dies nicht möglich ist, ergibt sich der beobachtete Unterschied des experimentell erreichten zum theoretisch erwarteten Durchmesserminimum.

4.1.2 Asymmetrische Bischichten

Im vorherigen Abschnitt wurde die Skalierbarkeit von RUNTs, die aus symmetrischen Bischichten entstanden sind, im Detail untersucht und ein Durchmesserdiagramm für diese Klasse von Nanostrukturen entwickelt. Hierbei wurde erwähnt, daß eine andere Methode zur Durchmessereinstellung durch den Aufbau asymmetrischer Schichten ($d_1 \neq d_2$) möglich ist. Solche Strukturen sind von Bedeutung, wenn dicke, pseudomorphe Bischichten hergestellt werden müssen, z.B. um zweidimensionale Elektrorgase [121–123], Quantumwells für Photolumineszenz [124, 125] oder resonante Ramanspektroskopie einzurollen. Es ist von großer Bedeutung, daß diese Art von Strukturen frei von Versetzungen oder anderen Wachstumsdefekten

sind, da ansonsten die strukturelle Qualität² nicht ausreichend ist, quantenphysikalische Phänomene, wie z.B. dem Quantum-Hall-Effekt [44, 121, 126], beobachten zu können.

In diesem Abschnitt wird das Skalierungsverhalten dünner, asymmetrischer InAs/GaAs-Bischichten untersucht. Auf Grund der geringen kritischen Schichtdicke (ca. 1,6 ML) [35] ist die InAs-Schicht nur 1,4 ML dick. Dabei werden d_1 zu d_2 Verhältnisse bis zu 1 : 20 realisiert. Der experimentell beobachtete Durchmesser wird mit theoretisch erwarteten Durchmessern aus der kontinuumsmechanischen Theorie nach Abschnitt 2.1.2 verglichen.

Wie in Abschnitt 4.1.1 wurde eine Reihe von InAs/GaAs-Bischichten mittels MBE hergestellt. Um Indiumsegregation zu minimieren, wurden die Bischichten 70° C unter der Phasenübergangstemperatur der $c(4 \times 4)$ zur (2×4) Oberflächenrekonstruktion gewachsen [75]. Der gesamte Wachstumsprozeß wurde mittels RHEED überwacht. Während des gesamten Wachstums der einzelnen Bischichten wurde ein „streaky“ RHEED-Beugungsmuster beobachtet, das eine glatte Oberflächenmorphologie anzeigt. Für die verschiedenen InAs/GaAs-Bischichten wurde die InAs-Schicht konstant bei $d_1 = 1,4$ ML gelassen und die GaAs-Schicht von $d_2 = 4,4$ ML bis $d_2 = 20,4$ ML variiert. Alle Schichten wurden auf eine 2,8 nm dicke AlAs-Opferschicht aufgewachsen. Vor dem *ex situ* Ätzschritt mit einer HF-Tensid-Lösung (5-25 vol% HF) wurde die Bischicht angekratzt, um Startlinien in $\langle 010 \rangle$ -Richtung zu definieren.

In Abschnitt 4.1.1 wurde diskutiert, daß die obere GaAs-Schicht mit der Zeit oxidiert. Im Gegensatz zu Abschnitt 4.1.1 wurde in Ref. [114] eine Oxiddicke von 2-4 ML angenommen, während in Abschnitt 4.1.1 von 2 ML ausgegangen wird. Um die Oxiddicke besser abschätzen zu können, wurde deshalb eine TEM-Querschnittsaufnahme einer $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischicht angefertigt.

Von allen InAs/GaAs-Bischichten wurde die Oberflächenmorphologie mittels AFM untersucht, und die RMS für ein $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ großen Bereich ermittelt. Die RUNT-Durchmesser wurden an verschiedenen, typischen RUNTs (7-10 Objekte) mittels REM ausgemessen.

Die TEM-Querschnittsaufnahme der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischicht ist in Abb. 4.8(a) gezeigt. Die Probe wurde für 33 Tage der Laborluft ausgesetzt. Die nominelle Bischichtdicke ist $d = 5,3$ nm, aber aus der TEM-Aufnahme ist zu erkennen, daß $d = 4,8$ nm beträgt. Da die InGaAs-Schicht die nominell korrekte Dicke hat, wird

² Dies gilt insbesondere für Versetzungen, die die Mobilität für die freien Ladungsträger einschränkt, so daß die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger soweit absinkt, daß die Beobachtung von Quantenphänomenen nicht mehr möglich ist. Des Weiteren stellen Versetzungen Rekombinationszentren für Elektronen-Loch-Paare dar, so daß die Luminezenzeffekte eines Quantumwells gestört sind und nicht beobachtet werden können [44].

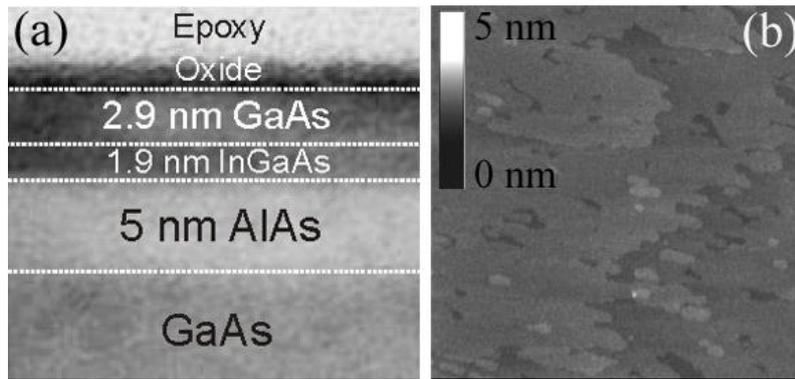


Abb. 4.8: (a) TEM-Querschnittsaufnahme einer $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischicht. Die Bischicht wurde auf eine AlAs-Opferschicht gewachsen. Beachtenswert ist die Reduzierung der GaAs-Schicht durch die Bildung des Oberflächenoxides. (b) Typische AFM-Aufnahme, die die Oberflächenmorphologie einer InAs/GaAs-Bischicht zeigt. Die Größe des aufgenommenen Bereiches ist $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

ein Verlust von 0,5 nm der GaAs-Schicht abgeleitet, das sind ca. 2 ML, die durch die Oxidbildung aufgebraucht wurden. Somit erscheint ein Verlust von 2 bis 3 ML GaAs auf Grund der Oberflächenoxidation eine gerechtfertigte Annahme.

Abb. 4.8(b) zeigt eine typische AFM-Aufnahme einer Bischichtoberfläche. Die Aufnahme wurde vor dem Ätzen mit der HF-Lösung angefertigt. Sie zeigt eine glatte Oberflächenmorphologie, in der die GaAs-Oberfläche aus zweidimensionalen Inseln mit Monolagen hohen Stufen gebildet wird [70].

Abbildung 4.9(a) und 4.9(b) zeigen zwei typische RUNT-Öffnungen zweier Nanoröhren, die aus den asymmetrischen InAs/GaAs-Bischichten entstanden sind. Die RUNT in Abb. 4.9(a) ist aus einer dünnen InAs/GaAs-Bischicht mit nominell $d = 7,8$ ML entstanden, ihr innerer Durchmesser ist $D = 35$ nm. Typisch für RUNTs mit solch kleinem Durchmesser hat sie mehrere Umdrehungen während der Bildung durchgeführt, so daß das Verhältnis von Innen- zu Außendurchmesser kleiner 1 ist. Das andere Extrem des untersuchten Durchmesserbereiches wird in Abb. 4.9(b) repräsentiert. Die RUNT weist $D = 550$ nm auf, sie ist aus einer InAs/GaAs-Bischicht mit nominell $d = 21,8$ ML entstanden.

Abbildung 4.10 zeigt $D(d)$ und $r_{\text{RMS}}(d)$ für die verschiedenen, asymmetrischen InAs/-GaAs-Bischichten. Wie in Abschnitt 4.1.1 wurde die obere GaAs-Schicht um 2 ML korrigiert, um die Verringerung von d_2 durch die Oxidbildung zu berücksichtigen. Die angenommene Oxiddicke ist somit etwas geringer als die 2-4 ML in Ref. [114]. Weiter wurden die erwarteten Durchmesser nach kontinuumsmechanischer Theorie nach Gleichung 2.1 markiert (analog zu den symmetrischen Durchmessern). Die Materialparameter für die $\langle 010 \rangle$ -Richtung, die in Tabelle 2.1 in Abschnitt 2.2.1 vermerkt sind, wurden verwendet. In Blau sind die theoretischen Kurven für 2 und

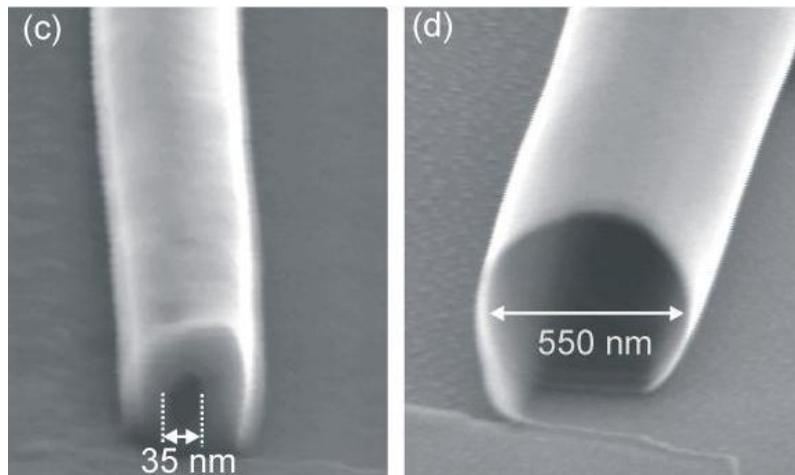


Abb. 4.9: REM-Bilder typische RUNTs, die sich von InAs/GaAs-Bischichten unterschiedlicher Dicke gebildet haben. (a) Nominelle Bischichtdicke: $d_1 = 1,4$ ML InAs und $d_2 = 6,4$ ML GaAs. (b) Nominelle Bischichtdicke: $d_1 = 1,4$ ML InAs und $d_2 = 20,4$ ML GaAs.

3 ML Oxiddicke, die in Ref. [114] verwendet wurde, eingezeichnet.

Aus Abb. 4.10 wird ersichtlich, daß $D(d)$, ebenso wie die Durchmesser von RUNTs, die aus symmetrischen, glatten Bischichten entstanden sind, den theoretisch erwarteten Werten für den ebenen Verzerrungszustand folgt. Nur für $d > 5$ nm ist eine leichte Abweichung zu größeren Durchmessern zu beobachten. Ein ähnliches Verhalten wurde für RUNTs, basierend auf einer symmetrischen $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischicht, beobachtet. Es ist darauf hinzuweisen, daß die experimentellen Werte ebenfalls gut durch die theoretische Kurve nach Ref. [114] (ebener Verspannungszustand, 2-3 ML Oxiddicke) beschrieben werden. $r_{\text{RMS}}(d)$ ist für fast alle Proben kleiner als 0,1. Dies bestätigt die RHEED-Beobachtungen während des Wachstums, die für alle Proben eine glatte Oberflächenmorphologie angezeigt haben.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß alle drei angegebenen theoretischen Kurven die experimentell bestimmten Durchmesserwerte gut beschreiben. Es ist weiter auffällig, daß die theoretischen Kurven für eine Oxiddicke von 2 ML und 3 ML für $d > 5$ nm fast identisch sind. Dies zeigt an, daß die Oxidation der oberen GaAs-Schicht für Bischichtdicken $d < 5$ nm zu signifikanten Änderungen im erwarteten Durchmesser führt und berücksichtigt werden muß. Für geringe Schichtdicken werden die beobachteten RUNT-Durchmesser besser durch die Annahme des ebenen Verzerrungszustandes bei 2 ML Oxiddicke beschrieben ($d < 4$ nm), während für dickere Schichten ($d > 4$ nm) der ebene Verspannungszustand eine etwas besser Beschreibung liefert. Ähnlich wie für symmetrische $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischichten mit $d > 4$ nm weisen RUNTs für diesen Bischichtdickenbereich eine Tendenz zu leicht größeren Durchmessern als die theoretisch erwarteten auf (Abschnitt 4.1.1).

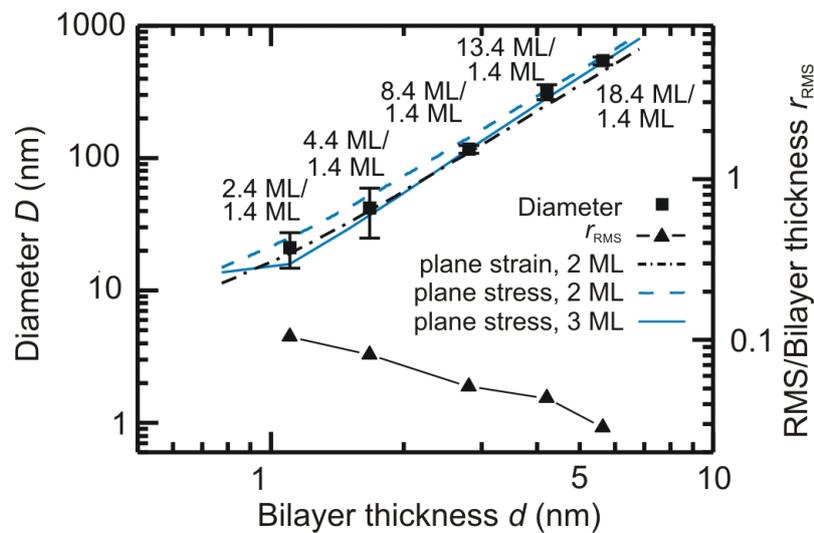


Abb. 4.10: RUNT-Durchmesser D als Funktion der InAs/GaAs-Bischichtdicke d für RUNTs, die aus asymmetrischen Bischichten entstanden sind. Weiter ist die relative Rauigkeit r_{RMS} als Funktion der Bischichtdicke d gezeigt. Theoretisch erwartete Durchmesser nach kontinuumsmechanischer Theorie sind als gestrichelte Linie für den ebenen Verspannungszustand für 2 ML Oxiddicke markiert. Die blauen Kurven markieren den theoretisch erwarteten Durchmesser für den ebenen Verspannungszustand mit einer angenommenen Oxiddicke von 2-3 ML nach Ref. [114].

Dies wurde im Fall von symmetrischen $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischiicht auf Indium-segregation zurückgeführt. Für die asymmetrischen InAs/GaAs -Bischiichten reicht die maximale Bischiichtdicke von $d \sim 6$ nm nicht aus, um eine abschließende Beurteilung treffen zu können, ob Segregation das Skalierungsverhalten beeinflusst. Es wird für die asymmetrischen Bischiichten keine signifikante Abweichung zu kleineren Durchmessern, als theoretisch erwartet, festgestellt.

4.1.3 Schlußfolgerungen zur Durchmesserskalierbarkeit

In den Abschnitten 4.1.1 und 4.1.2 wurde das Skalierungsverhalten des RUNT-Durchmessers experimentell untersucht und mit den Vorhersagen der kontinuumsmechanischen Modelle verglichen.

Hierbei fällt zunächst das nicht intuitive Skalierungsverhalten der RUNTs aus dünnen Bischiichten auf. So wurde in den ersten Arbeiten von Prinz *et al.* (Ref. [14, 15]) erwartet, daß der RUNT-Durchmesser für dünne Bischiichten zu kleineren D tendiert, als von der Kontinuumsmechanik vorhergesagt. Es wurde erwartet, daß für dünne Bischiichten die Voraussetzungen der Kontinuumsmechanik auf Grund von Oberflächeneffekte, z.B. durch Rekonstruktion, ungültig werden [16, 17]. Diese Erwartung kann von den experimentellen Daten nicht bestätigt werden, die für glatte Bischiichten eine gute Übereinstimmung mit der Theorie über einen weiten Bereich von symmetrischen und asymmetrischen Bischiichtendicken, sowie Indiumkonzentrationen zeigen. Insbesondere werden für kleine Durchmesser und dünnen Bischiichten keine signifikanten Abweichungen von der Theorie beobachtet.

Weiter stützen die experimentellen Daten die Überlegungen aus Abschnitt 2.1.2, daß die RUNTs zu den Randbedingungen des ebenen Verzerrungszustandes tendieren. Vor allem für die symmetrischen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischiichten, die experimentell für Bischiichtdicken $d > 10$ nm und Durchmesserbereichen $D > 500$ nm untersucht wurden, ist dieser Trend ausgeprägt. Für die asymmetrischen InAs/GaAs -Bischiichten kann aus den gewonnen experimentellen Daten keine klare Tendenz abgelesen werden, da die experimentellen Werte sowohl mit einem ebenen Verzerrungszustand als auch mit einem ebenen Verspannungszustand im Rahmen des Fehlers übereinstimmen. Es ist darauf hinzuweisen, daß unabhängig von der verwendeten Randbedingungen eine Verminderung der GaAs-Schichtdicke d_2 von ca. 2-3 ML anzunehmen ist.

Weiteren Aufschluß über den vorherrschenden Verspannungs-, bzw. Verzerrungszustand der RUNT könnte eine detaillierte Studie über den Durchmesser als Funktion der RUNT-Länge erbracht werden. Hierbei wird auf Grund der FEM-Ergebnisse erwartet, daß die Strukturen von einem durch den ebenen Verspannungszustand in einen ebenen Verzerrungszustand dominierten Zustand wechseln [29]. Für kom-

plexere Strukturen wie Mikrobünnen [127] oder optische Resonatoren [128] werden die analytischen Lösungen wahrscheinlich nur eine unzureichende Vorhersage der Objektgeometrie liefern können [26, 29]

Die experimentellen Daten zeigen weiter, daß, wie in Abschnitt 2.1.2 diskutiert, die Kontinuumsmechanik das elastische, und damit das thermodynamische Gleichgewicht der RUNTs beschreibt. Insbesondere die Daten in Abschnitt 4.1.1 zeigen, wie schon bei der Diskussion des Durchmesserdiagrammes für symmetrische $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischnichten erwähnt, daß die experimentellen Randbedingungen einen Einfluß auf die Formation der RUNTs haben können.

4.2 Radiale Übergitter

Für Anwendungen in der Elektronik oder Optoelektronik ist ein detailliertes Wissen über den exakten Aufbau der RUNTs notwendig. Prinz *et al.* haben Hinweise gefunden, daß die aufgerollten Bischnichten eine kristalline, defekt-behaftete Wand bilden können [117].

In diesem Abschnitt wird mit Hilfe von TEM, HRTEM, SAED und μ -Ramanspektroskopie gezeigt, daß die Wand der RUNTs aus einer Abfolge von kristallinen und nicht-kristallinen Schichten bestehen kann, die jeweils wenige Nanometer dick sind.

4.2.1 Probenpräparation und experimentelle Aufbauten

Um die RUNTs für diese Untersuchung herzustellen, wurde ein Schichtsystem aus 2,8 nm AlAs, gefolgt von 1,4 ML InAs und 14 ML GaAs, auf ein GaAs (001)-Substrat mittels MBE gewachsen. Die InAs/GaAs-Bischnicht wurde vom Substrat *ex situ* durch Ätzen mit einer HF-Tensid-Lösung (HF-Konzentration: 25 vol%) abgelöst. Nach der Bildung der Nanoröhre wurde das Substrat gebrochen, um vollständig freistehend RUNTs zu erhalten (siehe Abschnitt 3.2.2).

Solche vollständig freistehende InAs/GaAs-RUNTs wurden für TEM, HRTEM und SAED verwendet. An vergleichbaren freistehenden InAs/GaAs-RUNTs wurde μ -Ramanspektroskopie durchgeführt. Für die μ -Ramanspektroskopie wurde ein Anregungslaser bei 633 nm (HeNe) verwendet, der eine maximale Leistung von 4 mW auf der Probe erreicht. Die Ramanspektren wurden mit einer Anregungsleistung von nur 0,04 mW aufgenommen. Ein weiteres TEM-Bild wurde an einer $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierten RUNT aufgenommen, die entsprechend der InAs/GaAs-basierten RUNTs aus einer MBE gewachsenen und präparierten Bischnicht entstanden ist.

Für die Ramanspektroskopie an RUNTs auf dem Substrat wurden zwei Nanoröhren verwendet, die aus $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischnichten entstanden sind (für genau Her-

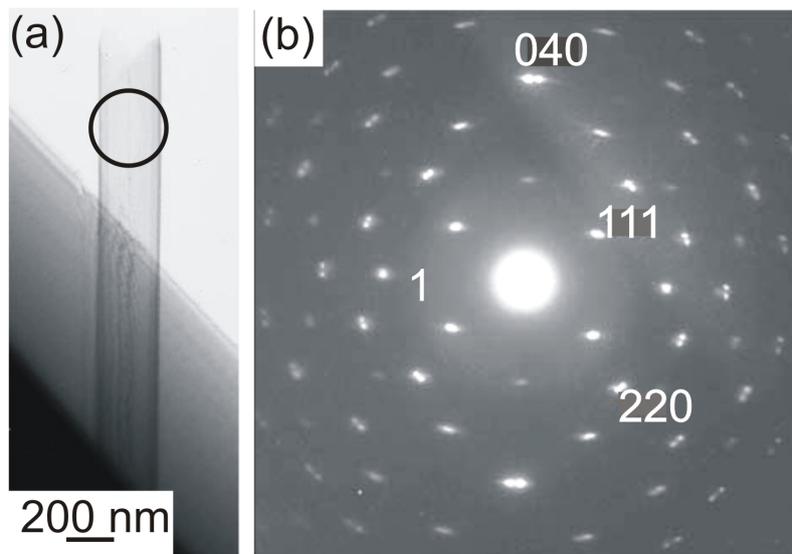


Abb. 4.11: (a) TEM-Bild einer aufgerollten InAs/GaAs-basierten Nanoröhre. Der Kreis markiert den Bereich, in der SAED durchgeführt wurde. (b) Indiziertes SAED-Beugungsmuster der RUNT. Man beachte, daß die einzelnen Reflexe in zwei Punkte geteilt sind. Ein schwaches Signal nicht-kristallinen Ursprungs ist erkennbar (mit 1 markiert).

stellung siehe Abschnitt 3.1). Der Durchmesser wurde durch Wahl der Bishichtdicke zu $D = 15$ nm und $D = 120$ nm eingestellt. Für die μ -Ramanspektroskopie wurde ebenfalls der HeNe-Laser verwendet, wobei sich die beiden $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierten RUNTs noch auf dem Substrat befanden.

4.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Abbildung 4.11(a) zeigt das TEM-Bild einer RUNT mit einem inneren Durchmesser von 230 nm, die zwei Umdrehungen während des Aufrollens durchgeführt hat. Das SAED-Muster, das über den gesamten Nanoröhrenquerschnitt gewonnen wurde, ist in Abb. 4.11(b) gezeigt. Es ist für die Reflexe von GaAs indiziert. Für fast jeden Reflex sind zwei Beugungspunkte sichtbar. Dieser Effekt wird auf eine Fehlausrichtung der aufgerollten Bishichten, die die Wand der RUNT bilden, zurückgeführt. Diese Annahme wird durch das Moiré-Muster der Nanoröhre in Abb. 4.11(a) bestätigt, das ebenfalls eine Fehlausrichtung der kristallinen Schichten anzeigt. Des Weiteren ist ein schwacher Untergrund sichtbar, der typisch für nicht-kristalline Materie ist. Die RUNTs waren im gesamten Untersuchungszeitraum im Elektronenstrahl stabil. Dies schließt aus, daß der Elektronenstrahl zur Amorphisierung der RUNT führte.

Abbildung 4.12(a) zeigt eine zweite RUNT, die aus der gleichen InAs/GaAs-Bishicht entstanden ist, mit einem Durchmesser von 200 nm und drei Umdrehungen. Das Ein-

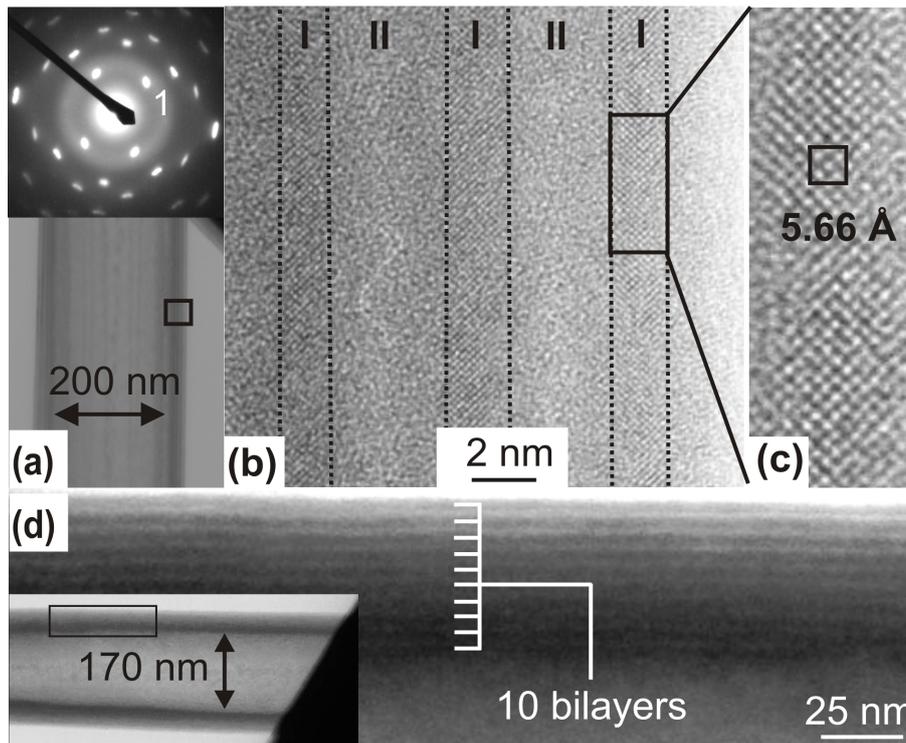


Abb. 4.12: (a) TEM-Bild einer RUNT. Das obere Einschub zeigt das SAED-Muster dieser Nanoröhre. (b) HRTEM-Bild der Wandstruktur, gewonnen aus dem Gebiet, das in (a) mit einem Rechteck markiert ist. Die Gebiete „I“ zeigen eine Gitterstruktur und werden getrennt durch die Gebiete „II“, in dem keine geordnete Struktur beobachtet werden kann. (c) Vergrößerung des kristallinen Gebietes I in dem das Gitterbild des GaAs-Untergitters klar identifiziert werden kann. (d) TEM-Bild der Wand einer $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierten RUNT mit zehn Umdrehungen. Das Einschub zeigt die vollständige $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierte RUNT mit $D = 170$ nm.

schub zeigt das SAED-Muster, das von dieser RUNT erhalten wurde. Auf Grund der größeren Anzahl von Umdrehungen werden die einzelnen kristallinen Reflexe nicht mehr aufgelöst, sondern die Beugungspunkte sind nur elongiert. Diese Elongation der Reflexe zeigt eine ähnliche Fehlausrichtung der Bilschichten wie in der RUNT in Abb. 4.11 an. Weiter ist mindestens ein Beugungsring (mit 1 markiert) zu erkennen, der von nicht-kristalliner Materie herrührt. Die Intensität und Position des Ringes läßt darauf schließen, daß er von der Nanoröhre erzeugt und nicht von externen Verunreinigungen hervorgerufen wird.

Das HRTEM-Bild von dem Gebiet, das mit einem Rechteck in Abb. 4.12(a) markiert ist, ist in Abb. 4.12(b) zu sehen. Drei kristalline Schichten, die mit „I“ markiert sind, sind klar durch ihr Gitterbild zu erkennen. Abbildung 4.12(c) vergrößert das mit einem Rechteck markierte Bild in Abb. 4.12(b) und zeigt das Muster des flächen-zentriert kubischen Kristalluntergitters des GaAs-Kristalls. Die drei kristallinen Gebiete sind durch zwei dicke Gebiete „II“ getrennt, die kein klares kristallines Muster zeigen. Dies kann teilweise auf die Krümmung der Wand zurückgeführt werden, welche — in der Projektion — den Gitterabstand der Atome unter das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes treibt. Daraus kann geschlossen werden, daß die nicht-kristallinen Gebiete wahrscheinlich dünner sind als in Abb. 4.12(b) beobachtet. Die nicht-kristallinen Bereiche sind an den Stellen lokalisiert, an denen die Grenzfläche zwischen zwei Wandschichten der RUNT zu erwarten ist.

Das TEM-Bild in Abb. 4.12(d) zeigt eine 10-fach Periode einer nicht-kristallinen/kristallinen Wandstruktur einer aufgerollten $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierten Nanoröhre. Das Einschub zeigt ein TEM-Bild der RUNT über ihren gesamten Durchmesser (170 nm).

4.2.3 Ramanspektroskopie

Um die Struktur der Wand weiter zu untersuchen, wurden μ -Ramanuntersuchungen durchgeführt. Ein Ramanspektrum einer vollständig freistehenden InAs/GaAs-basierten RUNT, das mit einer Anregungsleistung von 0,04 mW aufgenommen wurde, ist in Abb. 4.13 zu sehen. Die auffallenden Merkmale sind eine leicht asymmetrische Mode bei 286 cm^{-1} , ein breites Band zwischen 170 und 280 cm^{-1} und eine schwache Mode bei 261 cm^{-1} . Weiter ist ein nahezu flacher Untergrund zu sehen, der sich bis zu 1000 cm^{-1} erstreckt. Die starke Signalunterdrückung ab 200 cm^{-1} in allen Spektren wird durch den Interferenzfilter verursacht. Das Raman Spektrum für GaAs (001) bei Raumtemperatur (RT) ist in Abb. 4.13 als schwarze Linie zu sehen (siehe auch Abb. 5.1). Das Spektrum wird dominiert von der longitudinal optischen (LO)-Phononmode bei 292 cm^{-1} .

Die Mode bei 286 cm^{-1} der RUNT wird deshalb der LO-Phononmode des GaAs zu-

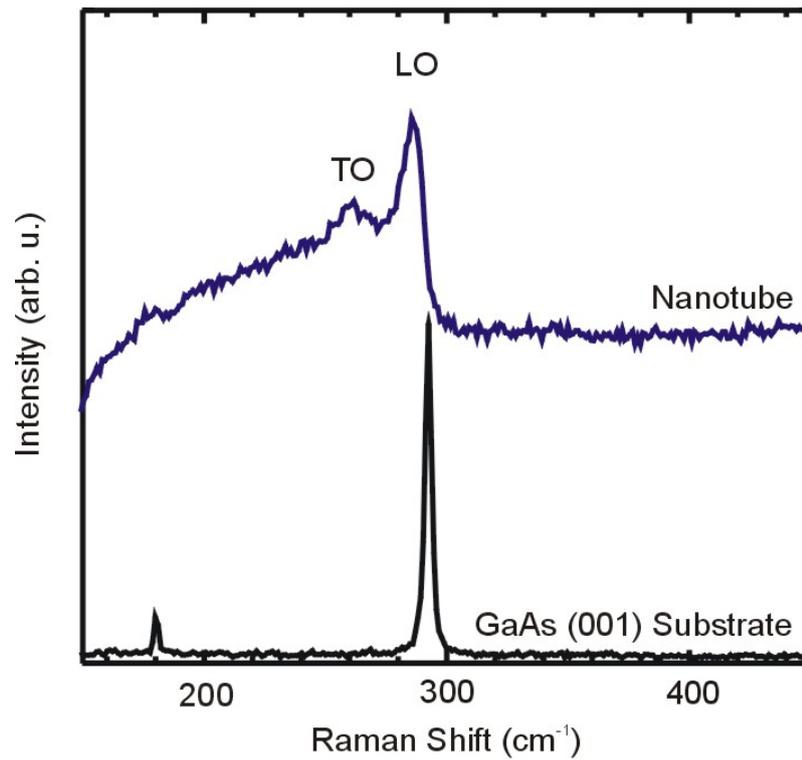


Abb. 4.13: Ramanspektrum einer vollständig freistehenden InAs/GaAs-basierten RNT (blaue Linie), hergestellt aus dem gleichen InAs/GaAs-Bischichtsystem, welches zur Herstellung der RNTs für die TEM-Untersuchungen genutzt wurde. Das Ramanspektrum eines GaAs (001)-Kristalls ist als Referenz gegeben (schwarze Linie).

geschrieben. Die Asymmetrie der Ramanlinie wird wahrscheinlich von der nanometer-großen Dicke der GaAs-Schicht und durch ungeordnete Teile der Schicht verursacht [129, 130]. Eventuell beeinflusst die radiale Veränderung der Verspannung in der RUNT-Wand, die von den einzelnen RUNT-Windungen herrührt, ebenfalls die Breite der LO-Mode. Die Mode bei 261 cm^{-1} wird der transversal optischen (TO)-Phononmode des GaAs zugeschrieben. Auswahlregeln verbieten inelastische Streuung an dem TO-Phonon für die GaAs (001)-Oberfläche [131], aber durch die Krümmung der Bilschicht in der Nanoröhrenwand wird die Auswahlregel aufgehoben, und Streuung am TO-Phonon kann auftreten [130, 132]. Sowohl die LO- als auch die TO-Mode sind um $6\text{-}8 \text{ cm}^{-1}$ zu kleineren Wellenzahlen als ihre erwarteten Positionen bei RT verschoben. Solche Verschiebungen können auf Verspannung [133, 134], Erwärmung der RUNT [135] oder die nanometer-großen Dicke [129, 130] der GaAs-Schichten zurückgeführt werden. Eine Abschätzung der mittleren Verspannung in der InAs/GaAs-Bilschicht, verursacht durch Zusammensetzung und Krümmung der Bilschicht, zeigt, daß die durch Verspannung [134] induzierte maximale Verschiebung bei ca. $1,5 \text{ cm}^{-1}$ liegt. Bei nano-kristallinen GaAs ist bekannt, daß die LO-Mode weicher und breiter wird, während die Position der TO-Mode praktisch unbeeinflusst bleibt [129, 130]. Deshalb wird die Verschiebung der Position der LO- und TO-Mode unserer RUNT hauptsächlich einer Erwärmung der Nanoröhre durch das eingestrahelte Laserlicht zugeschrieben. Unter Verwendung der von Puech *et al.* veröffentlichten Werte [135], kann die Temperatur der RUNT auf Grund der Anregungsleistung des Lasers von $0,04 \text{ mW}$ auf 250° C bis 350° C abgeschätzt werden.

In nicht-kristallinen Festkörpern gelten die Auswahlregeln zur Erhaltung des Impulses für die Ramanstreuung nicht mehr [136]. In diesem Fall ist die Intensität des Ramansignales verbunden mit einer gewichteten Zustandsdichte der Phononen. Deshalb wird das breite Band zwischen 170 und 280 cm^{-1} , das auch in nicht-kristallinem GaAs beobachtet wird [129, 130], dem DAOP-Zweig³ zu geschrieben. Die Phononen des InAs-Kristalls sind nicht beobachtbar, auf Grund der nur $1,4 \text{ ML}$ dicken InAs-Schicht [74] und des geringen Streuquerschnitts von InAs [131].

Durch Vergleiche des erhaltenen Spektrums mit denen aus der Literatur [129, 130] wird geschlossen, daß die RUNT hauptsächlich aus kristallinem Material besteht, in dem aber auch nicht geordnete (nicht-kristalline) Anteile enthalten sind. Die relative schmale Linienbreite der LO-Mode läßt die Existenz gut kristalliner Bereiche in der RUNT vermuten. Auf Grundlage des Entstehungsprozesses der RUNT, d.h. durch Aufrollen einer Bilschicht, kann aus dem Ramanspektrum der vollständig freistehenden RUNT eine Wandstruktur aus kristallinen und nicht-kristallinen Bereichen abgeleitet werden.

Als Vergleich zu dem μ -Ramanspektrum der vollständig freistehenden RUNT sind

³ Unordnungsaktivierte, optische Phononen (DAOP)

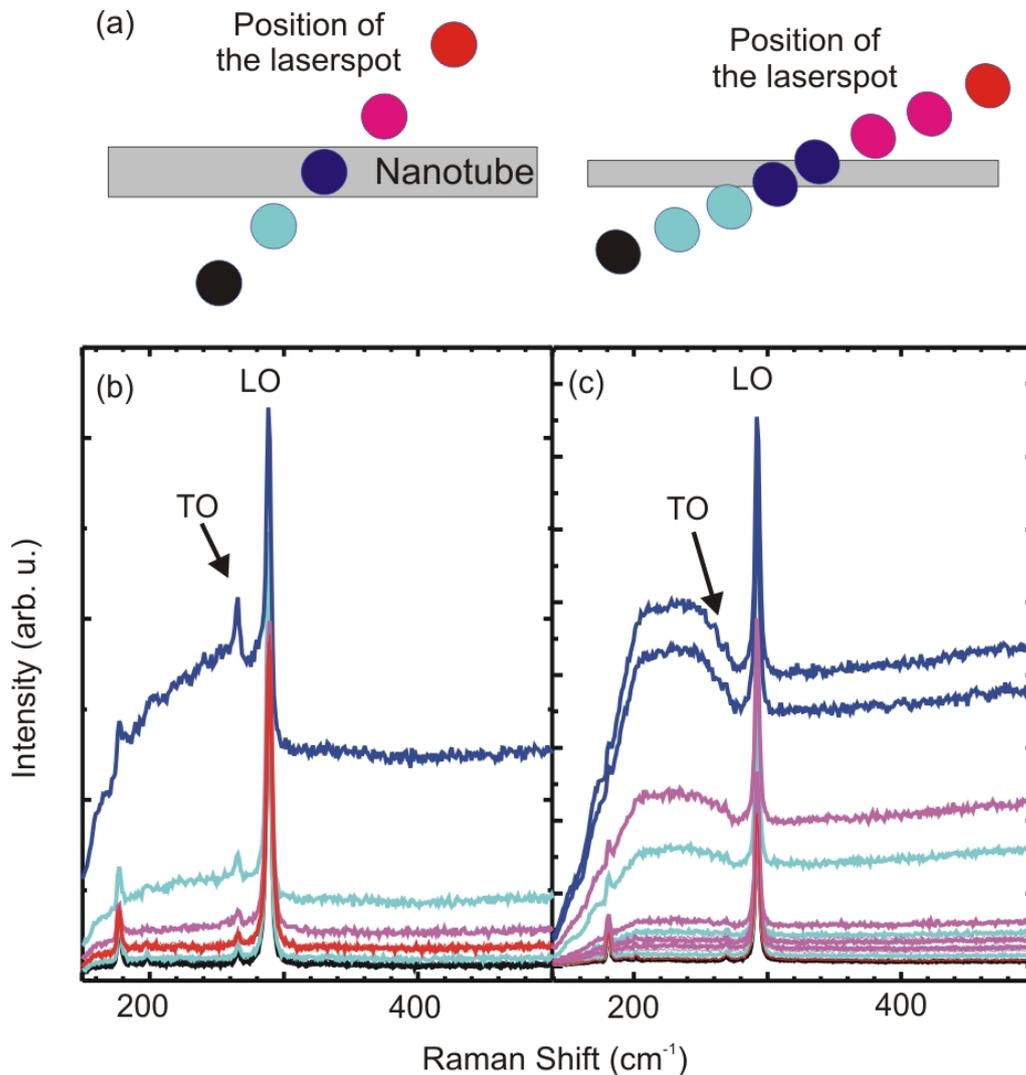


Abb. 4.14: (a) Illustration zur Aufnahme der einzelnen Ramanspektren in (b) und (c). Der Laserspot des Ramanspektrometers wird in einzelnen Schritten über die Position der RUNT bewegt und jeweils ein Spektrum aufgenommen. Die Position des Spektrums ist farbkodiert wie in der Illustration dargestellt. (b) Ramanspektren einer $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierten RUNT ($D = 120 \text{ nm}$) (blaue Linie), aufgenommen durch schrittweises Verschieben der Position des Laserspots über die RUNT-Position. Die RUNT liegt auf dem GaAs (001)-Substrat und hat nur wenige Umdrehungen durchgeführt. Ein REM-Bild der untersuchten RUNT ist in Abb. 3.3 zu sehen (c) Ramanspektren einer $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierten RUNT ($D = 15 \text{ nm}$) (blaue Linie), sowie des GaAs (001)-Substrates, auf dem sie liegt. Ein REM-Bild der untersuchten RUNT ist in Abb. 3.5 zu sehen

in Abb. 4.14(b) und 4.14(c) Ramanspektren von zwei $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierten RUNTs mit $D = 120$ nm, bzw. $D = 15$ nm gezeigt, die auf ihrem Substrat liegen. Die RUNTs, untersucht in Abb. 4.14, sind in Abb. 3.3, bzw. in Abb. 3.5 zu sehen. Die μ -Ramanspektren wurden gemessen, indem der Laserspot (Durchmesser ca. $1 \mu\text{m}$) schrittweise auf der Probenoberfläche von links (schwarze Linie) über die jeweilige RUNT (blaue Linie) nach rechts (rote Linie) bewegt wurde. In jedem Schritt wurde ein Ramanspektrum aufgenommen, so daß das Signal, welches von den RUNTs stammt, klar identifiziert werden kann. Die Spektren wurden mit einer Laserleistung von $0,04$ mW aufgenommen. Die jeweilige Position des Spektren ist farbkodiert und in Abb. 4.14(a) dargestellt.

Wie erwartet, zeigen beide RUNT-Spektren ähnliche Merkmale wie das Spektrum der vollständig freistehenden RUNT. So ist die LO-Mode des GaAs, sowie die TO-Mode des GaAs deutlich zu sehen, sowie das breite DAOP-Band, das von nicht-kristallinem Material verursacht wird. Interessanter Weise ist in Abb. 4.14(b) die TO-Mode auch vom Substrat zu sehen, obwohl Streuung am TO-Phonon von den Auswahlregeln verboten sein sollte. Dies wird auf die Rauigkeit der nicht aufgerollten Schicht, bzw. der geätzten Substratoberfläche zurück geführt, die eine leichte Fehlausrichtung der Oberfläche zur der 90° Rückstreugeometrie bedingen.

Die $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierte RUNT ($d_1 = 0,6$ nm und $d_2 = 2,0$ nm), an der das Spektrum in Abb. 4.14(b) aufgenommen wurde, ist mit $D = 120$ nm etwas kleiner im Durchmesser als die vollständig freistehende RUNT mit $D \sim 200$ nm. Beide RUNTs haben ungefähr die gleiche Anzahl von Umdrehungen auf der Substratoberfläche durchgeführt. Somit ist das Spektrum in Abb. 4.14(b) der RUNT (blaue Linie) fast identisch mit dem aus Abb. 4.13. Es fällt aber auf, daß sowohl die LO-Mode als auch die TO-Mode schärfer sind, als in dem Spektrum in Abb. 4.13. Da beide Moden schärfer sind und nicht nur die LO-Mode, kann ausgeschlossen werden, daß dieser Effekt durch das Substrat hervorgerufen wird. Die geringe Breite der LO- und TO-Mode wird der etwas größeren Krümmung bei gleichem oder etwas geringerem Verhältnis von kristallinem zu nicht-kristallinem Material im Vergleich zur vollständig freistehenden RUNT zugeschrieben. Die LO- und TO-Mode sind um ca. 2 cm^{-1} Wellenzahlen nach unten verschoben. Die Verschiebung kann nicht zuverlässig mit der Temperatur korreliert werden, da ein Teil des Signals der LO-Mode vom Substrat verursacht wird. Dennoch erscheint die Verschiebung und damit die Erwärmung bei einer Leistung von $0,04$ mW geringer zu sein, als bei der vollständig freistehenden RUNT. Dies wird auf eine bessere Wärmeabführung durch das Substrates zurückgeführt.

Mit einem Durchmesser von 15 nm ist die $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierte RUNT ($d_1 = 1,4$ ML und $d_2 = 4,4$ ML), an der das Ramanspektrum in Abb. 4.14(c) aufgenommen wurde, kleiner als die vollständig freistehende RUNT, die für das Spektrum in Abb. 4.13 verwendet wurde. Die Hauptmerkmale des Spektrums aus

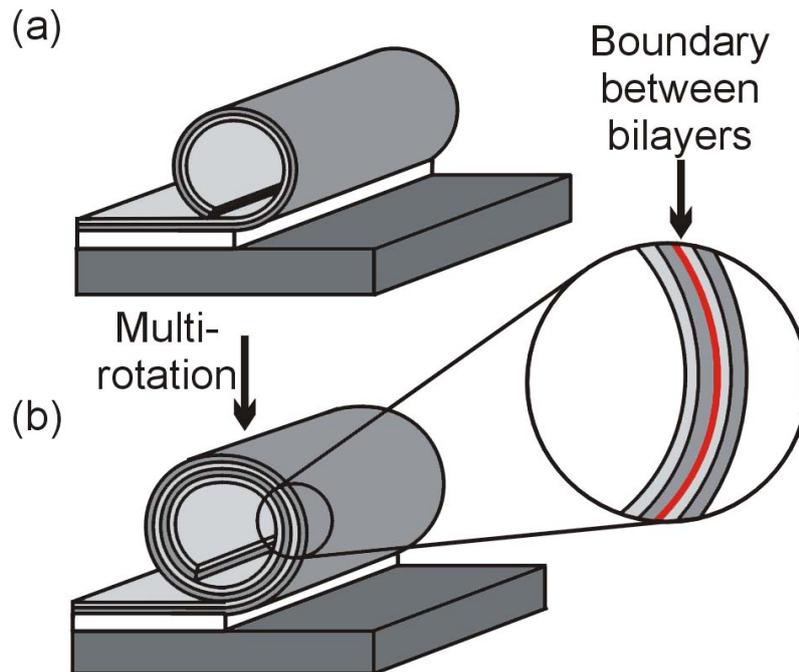


Abb. 4.15: Illustration zur Bildung der nicht-kristallinen Schicht in der RUNT. (a) Die RUNT hat eine Umdrehung durchgeführt. (b) Im weiteren Aufrollprozeß führt eine weitere Umdrehung dazu, daß sich die Bilayer wieder auf sich selbst legt. Dabei entsteht eine Grenzfläche, die nicht-kristallin ist, ähnlich einer Großwinkelkorn Grenze in einem Gefüge [137].

Abb. 4.14(c) sind mit denen an der vollständig freistehenden RUNT vergleichbar. Es werden LO-Mode, TO-Mode und das DAOP-Band beobachtet. Interessanter Weise ist das DAOP-Band deutlich ausgeprägter, dafür die TO-Mode für die $D = 15$ nm RUNT kaum sichtbar. Da die RUNT fast 30 Umdrehungen auf dem Substrat durchgeführt hat und aus einer signifikant dünneren Bilayer entstanden ist, ist der Unterschied in den Ramanspektren auf strukturelle Unterschiede zurückzuführen. Bedingt durch die dünnen Bilayer und die hohe Anzahl der Umdrehungen wird ein hoher Anteil nicht-kristallinen Materials in der RUNT angenommen, der zur Dominanz des DAOP-Bandes führt. Die Positionen der LO- und TO-Mode sind sehr gering verschoben. Dies deutet auf eine geringe Erwärmung der RUNT hin.

Die Ergebnisse von Ramanspektroskopie, HRTEM und SAED lassen alle eine nicht-kristalline Schicht in der RUNT vermuten. Wie in Abb. 4.15 illustriert, entsteht diese nicht-kristalline Schicht während der Formation der RUNT, wenn die sich aufrollende Bilayer mit sich selbst „bonded“.⁴ Es ist bekannt [138, 139], daß für eine defekt-freie „Bonding“-Grenzfläche eine perfekte Ausrichtung der Kristallrichtung und extrem saubere, stöchiometrische Oberflächen gebraucht werden. Selbst

⁴ aus dem englischen: kleben, hier chem. Verbindung, die zwei ein-kristalline Festkörper eingehen, wenn sie in Kontakt gebracht werden.

kleine Fehlausrichtungen oder Verunreinigungen führen zu Versetzungsnetzwerken und Störstellen in der Grenzfläche der beiden aufeinander gebrachten und „gebondeten“ Kristalle [139]. Dies bedingt eine gestörte Grenzfläche. Im Falle von RUNTs ist der Teil der epitaktischen Schicht, die auf sich selbst „bonded“, gitterfehlangepasst durch den Verspannungsabbau der abgelösten Schicht. Weiter ist die Schicht rau durch das Auflösen des Oxids im naßchemischen Ätzprozeß. Es wird deshalb erwartet, daß der „Bonding“-Prozeß hochgradig gestört ist und deshalb zu der Bildung einer nicht-kristallinen Grenzfläche an der Verbindungsposition der aufgerollten Bilschicht führt. Solche nicht-kristallinen Schichten sind normalerweise einige Monolagen dick [139].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden RUNTs demonstriert, die bis zu 30 Umdrehungen durchgeführt haben (siehe z.B. Abschnitt 3.2). Im Ergebnis können RUNTs mit einer solch hohen Anzahl von Rotationen als Vertreter einer Form radialer Übergitter aufgefaßt werden. Ein solches Übergitter mit einer 10-fachen Periode wurde durch die RUNT-Wand in Abb.4.12 repräsentiert.

5. Funktionale mikro- und nanomechanische Strukturen

In diesem Kapitel wird die Funktionalisierung der aufgerollten Nanoröhren für die Mikrosystemtechnik (MEMS) oder Nanosystemtechnik (NEMS) behandelt. Im ersten Abschnitt wird gezeigt, daß eine RUNT lokal erhitzt und dadurch modifiziert werden kann. Im zweiten Abschnitt wird gezeigt, daß Ensembles, bzw. einzelne RUNTs gezielt mit einem Farbstoff gefüllt werden können. Im gleichem Abschnitt wird ein patentiertes Konzept [140] diskutiert, wie unter Verwendung von RUNT-basierten Strukturen Mikrospulen oder Transformatoren hergestellt werden könnten.

5.1 Nanoreaktoren

Ein detailliertes Wissen über die thermische Stabilität der RUNTs ist notwendig, um sie in der MEMS oder NEMS nutzen zu können. Im Rahmen dieser Arbeit konnte demonstriert werden, daß kleine Abschnitte einer RUNT mittels eines Laserstrahls modifiziert werden können [141].

In diesem Abschnitt wird die thermische Stabilität der RUNTs durch lokales Erhitzen der Nanoröhre mittels eines fokussierten Laserstrahles untersucht. μ -Raman-spektroskopie wird benutzt, um die Veränderungen der RUNT *in situ* zu überwachen. Dabei wird beobachtet, daß die Temperatur der RUNT zu signifikant höheren Werten ansteigt als das darunterliegende Substrat. Auf diese Weise werden lokale Reaktionen in der RUNT-Wand aktiviert. In diesem speziellen Fall wird das Auftreten einer neuen Ramanmode bei 198 cm^{-1} beschrieben, welches darauf schließen läßt, daß sich die Wand der Nanoröhre in kristallines $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ umwandelt. Dies führt zur Bildung einer lateralen Hybridheterostruktur. Eine erste Charakterisierung mittels Kathodolumineszenz (CL) der entstandenen lateralen Hybridstruktur wird beschrieben. Ein schwaches Signal, das $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ zugeschrieben wird, kann beobachtet werden.

Für das Tempern mittels Lasers wurden vollständig freistehende InAs/GaAs-basierte RUNTs und der μ -Ramanaufbau aus Abschnitt 4.2 verwendet. Die Temperexperimente wurden an einer InAs/GaAs-basierten RUNT, die auf einem strukturierten

Substrat lag und sich durch Ätzen mit einer HF-Tensid-Lösung (HF-Konzentration: 25 vol%) aus einer nominellen 1,4 ML InAs/ 15,4 ML GaAs-Bischicht gebildet hat, wiederholt.

5.1.1 Lokales Erhitzen der aufgerollten Nanoröhren

Abbildung 5.1 zeigt eine Reihe von Ramanspektren einer vollständig freistehenden InAs/GaAs-basierten RUNT für unterschiedliche Laseranregungsleistungen, sowie als Referenz ein Ramanspektrum des GaAs (001)-Substrates. Das Referenzsignal des GaAs (001)-Substrates ist durch seine LO-Mode bei 292 cm^{-1} charakterisiert.

Das erste Spektrum (blau) wurde mit einer Laseranregungsleistung von nur 0,04 mW aufgenommen. Es zeigt, wie das Spektrum in Abb. 4.14, als Hauptmerkmale die LO-Mode bei 288 cm^{-1} , die TO-Mode bei 263 cm^{-1} und das breite DAOP-Band zwischen 170 cm^{-1} und 280 cm^{-1} . Ab ca. 200 cm^{-1} beginnt die Abschwächung des Signals durch den Interferenzfilter. Wie zuvor sind die LO- und TO-Mode, auf Grund einer Erwärmung durch den anregenden Laserstrahl, verschoben. Die Temperatur wird nach Ref. [135] zu 200° C bis 300° C abgeschätzt.

Um die RUNT lokal zu erwärmen, wurde die Laserleistung des μ -Ramanaufbaus auf 0,4 mW erhöht und nach 20 min das magenta-farbende Spektrum in Abb. 5.1 aufgenommen. Die LO-Phononmode ist zu 285 cm^{-1} nach unten verschoben, verbreitert und hat an Intensität verloren. Das DAOP-Band hat an Intensität zugenommen und ist nun bei ca. 240 cm^{-1} zentriert. Die TO-Phononmode ist nicht mehr zu beobachten, aber eine neue Mode bei 198 cm^{-1} ist entstanden. Die Veränderung der LO-, TO-Mode und des DAOP-Bandes kann auf eine Veränderung des Verhältnisses von nicht-kristallinem zu kristallinem Material in der RUNT zurückgeführt werden. Hierfür ist eine Zunahme des nicht-kristallinen Materialanteiles in der RUNT-Wand anzunehmen. Die LO-Mode verschiebt sich durch die höhere Temperatur der RUNT.

In dem roten Spektrum, das mit der erhöhten Laserleistung von 1,2 mW nach 1 h aufgenommen wurde, wird die neue Mode das dominierende Merkmal des Spektrums und ist zu 196 cm^{-1} verschoben. Die LO-Mode und das DAOP-Band sind fast vollständig verschwunden.

Aus der Abwärtsverschiebung der LO-Mode von 7 cm^{-1} durch die Laserleistung von 0,4 mW wird eine Temperatur der RUNT in der Größenordnung von 400° C abgeschätzt. Es ist bekannt [142], daß Volumen-GaAs, welches unter normaler Atmosphäre auf Temperaturen über 450° C erhitzt wird, nicht-kristallin wird, Arsen verliert und sich in Ga_2O_3 umwandelt. Dieses Oxid ist anfänglich amorph, wandelt sich dann aber in kristallines $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ um. Das dominante Merkmal von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ im Ramanspektrum ist eine intensive Mode bei 200 cm^{-1} [143, 144]. Darum wird die neue

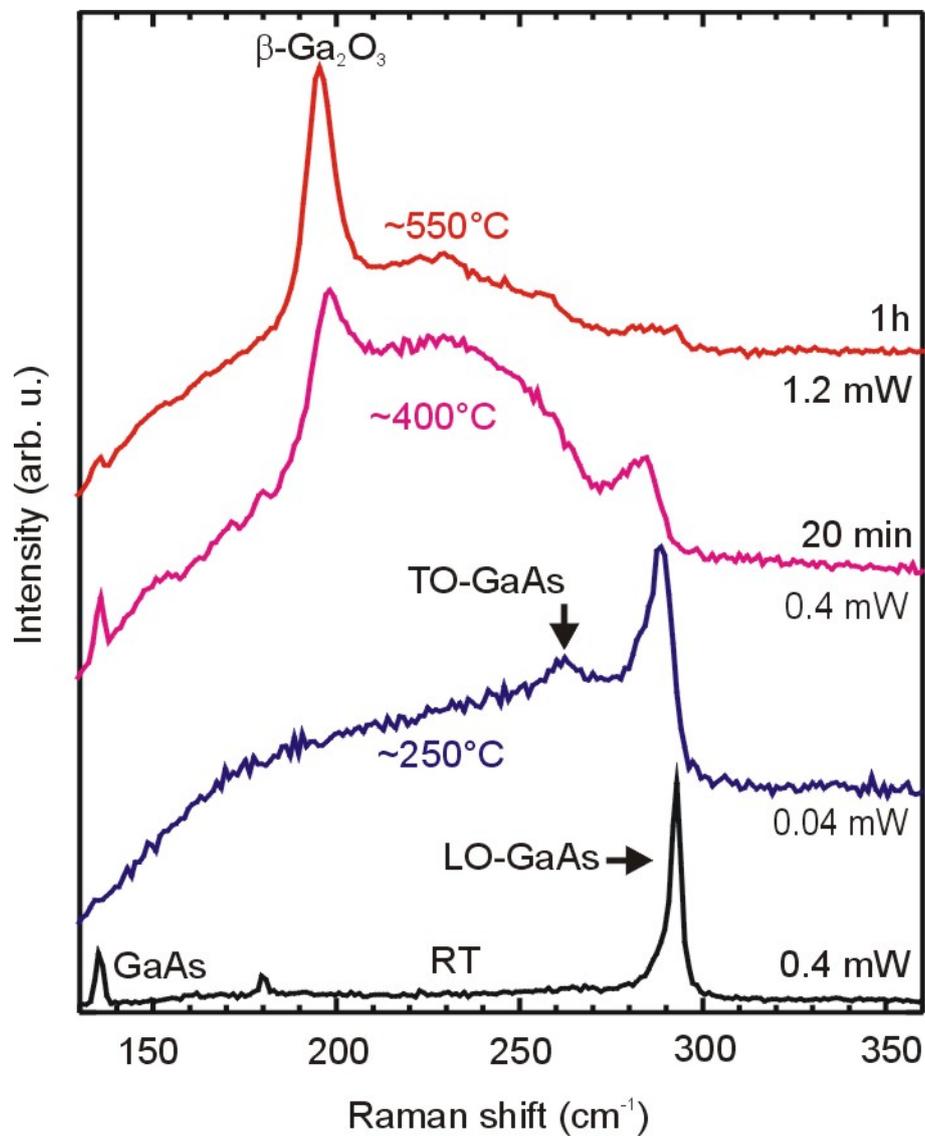


Abb. 5.1: Ramanspektren einer freistehenden InAs/GaAs-basierten RUNT für verschiedene Anregungsleistungen und Temperzeiten. Ein Ramanspektrum eines GaAs-Wafers ist unten als Referenz gezeigt. Die starke Mode bei 292 cm^{-1} ist die LO-Mode des GaAs, die Mode bei 198 cm^{-1} wird kristallinem $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ zu geordnet.

Mode bei 200 cm^{-1} in den Spektren in Abb. 5.1 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ zugeordnet. Die Beobachtung, daß die Mode des $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dominierend wird, und die Moden des GaAs bei höheren Temperaturen fast vollständig verschwinden, zeigt die nahezu vollständige Oxidation der RUNT-Wand an. Die scharfe Mode des $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ deutet an, daß das $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ in einer geordneten, kristallinen Phase entsteht. Die Spektren in Abb. 5.1 wurden an einer vollständig freistehenden Struktur gemessen; jedoch wird die gleiche Entwicklung in den Spektren und deshalb der gleiche Oxidationsprozeß für RUNTs beobachtet, die auf einer Substratoberfläche liegen.

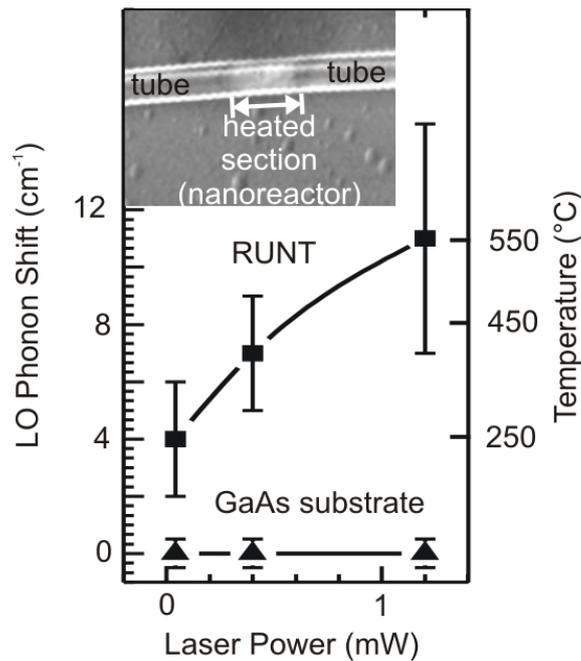


Abb. 5.2: Verschiebung der LO-Mode und die daraus abgeschätzte Temperatur als Funktion der Laserleistung. Die Temperatur der RUNT steigt zu signifikant größeren Werten als die des GaAs-Substrat bei gleichen Laserleistungen. Das Einschub zeigt ein REM-Bild eines erhitzten Abschnittes einer RUNT mit einem äußeren Durchmesser von 450 nm, die auf einem GaAs-Substrat liegt.

Die RUNT-Temperatur, bestimmt durch Verschiebung der LO-Mode, als Funktion der Laserleistung ist in Abb. 5.2 gezeigt. Ein starkes Ansteigen der Temperatur der RUNT wird beobachtet, während die Temperatur des Substrates praktisch konstant bleibt. Dieser große Temperaturunterschied wird der deutlich schlechteren Wärmeleitfähigkeit der RUNT im Vergleich zum Substrat zugeschrieben. Das Einschub in Abb. 5.2 zeigt ein REM-Bild eines erhitzten Abschnittes einer Nanoröhre, die auf dem GaAs-Substrat liegt. Im Bild zeigt der erhitzte Abschnitt der RUNT einen leicht helleren Kontrast und einen etwas kleineren Durchmesser. Ansonsten ist die Morphologie der Nanoröhre eben und erscheint kontinuierlich über die Hybridstruktur.

Zusammenfassend zeigen diese Experimente, daß die RUNTs wärme-stabil bis ca. 300° C sind. Ab höheren Temperaturen transformiert sich die InAs/GaAs Nanoröhre in nicht-kristallines Material und beginnt zu oxidieren. Durch die Aktivierung einer lokalen Reaktion in der RUNT-Wand kann eine lateral modulierte Hybridstruktur aus β -Ga₂O₃ mit hoher Bandlücke ($\sim 4,9$ eV [143, 144]) und einem Halbleitermaterial synthetisiert werden. Diese Experimente lassen annehmen, daß die RUNTs als „Nanoreaktoren“ auf einer Substratoberfläche dienen können. Da sie prinzipiell auf der Oberfläche durch das lithographische Definieren einer Startkante frei positioniert werden können (siehe Abschnitt 3.4), erscheint die chemische Synthese von Materialien an beliebigen Positionen möglich.

5.1.2 Charakterisierung der synthetisierten lateralen Hybridstruktur

Eine Charakterisierung der synthetisierten, lateralen Hybridstruktur erfolgte mittels Kathodolumineszenz (CL) [89]. Hierfür wird die Probe in einem modifizierten REM eingebaut und im UHV auf ca. 8 K abgekühlt. Die Anregung zur Lumineszenz erfolgt mittels des abbildenden Elektronenstrahls eines REM (Beschleunigungsspannung zwischen 5 und 20 kV) lokal an der modifizierten Stelle der RUNT, die auf dem Substrat liegt (Durchmesser des untersuchten Gebiets sind einige μm). Das entstehende Licht wird in ein Gitterspektrometer eingekoppelt und Spektral aufgelöst. Das Lumineszenzspektrum von kristallinem β -Ga₂O₃-Pulver ist bekannt [144, 145] und kann als Referenz herangezogen werden.

Abbildung 5.3 zeigt das CL-Spektrum einer lateralen β -Ga₂O₃/InGaAs-Hybridstruktur, die mittels lokalem Erhitzen durch einen Laser synthetisiert wurde. Die Ramanpektren, die während der Synthese beobachtet wurden, sind mit denen in Abb. 5.1 vergleichbar. Da das erhaltene Signal sehr schwach war, wurde die gleiche Probenposition bei zwei verschiedenen Gitterzentrierungen des Spektrometers gewonnen, um auszuschließen, daß das Signal ein Meßartefakt ist. Das Einschub in Abb. 5.3 zeigt das Signal im Vergleich mit dem Lumineszenzsignal des GaAs-Substrates.

Die in Abb. 5.3 gezeigten Spektren sind gut vergleichbar mit bekannten Spektren von β -Ga₂O₃. Die Lumineszenz setzt bei 420 nm bis 440 nm ein und erstreckt sich mit einem langen Abfall bis zu dem Bereich, in dem das Spektrum durch den Ansatz des Lumineszenzsignals des GaAs dominiert wird (ca. 700 nm). Dies bestärkt die Vermutung, daß mittels lokalem Lasererhitzen im Ramanaufbau unter Laborluft β -Ga₂O₃ synthetisiert wurde. Wie aus dem Einschub in Abb. 5.3 ersichtlich, ist aber das Signal im Vergleich zum Signal des GaAs-Substrates sehr klein. Grund hierfür kann zum einem die Qualität des synthetisierten β -Ga₂O₃ sein, zum anderem ist die Methode der CL nicht optimal geeignet, um Lumineszenz in der vertikal kleinen

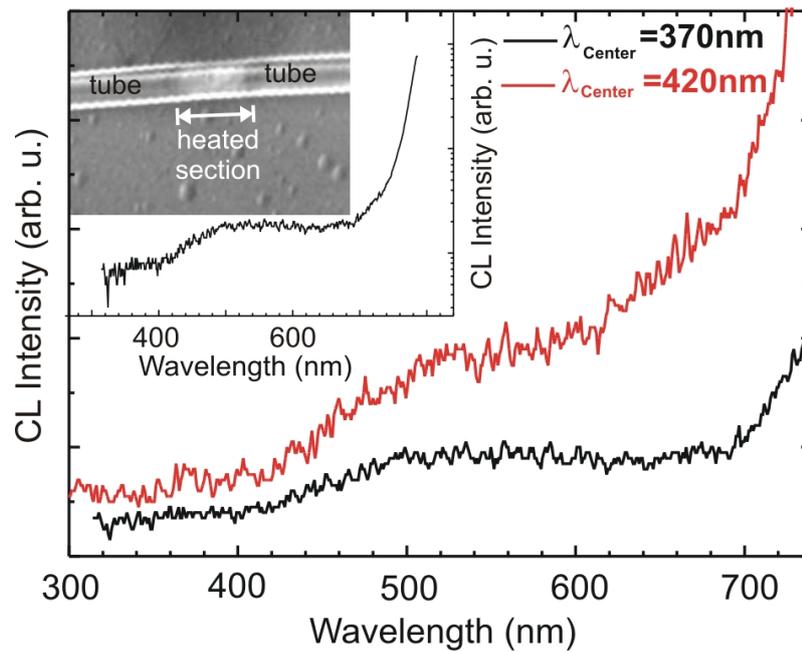


Abb. 5.3: Kathodolumineszenz an der mittels lokalem Erhitzen hergestellten, lateralen Hybridstruktur. Es ist Signalbereich der Lumineszenz des $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ gezeigt. Zwei Spektren bei unterschiedlicher Wellenlängenzentrierung des Spektrometers sind aufgenommen, um zu zeigen, daß das Signal von der Hybridstruktur stammt. Der Einschub zeigt den gesamten Meßbereich, bis zum Erreichen des Lumineszenzsignales des GaAs. Das REM-Bild zeigt die untersuchte laterale Hybridstruktur.

Struktur anzuregen. Bekanntlich dringt der Elektronenstrahl zunächst ca. 300 nm in die Probe ein, bevor er sich zu einer 1-5 μm großen Anregungsbirne aufweitet [88]. Dementsprechend stammt das Hauptsignal, bedingt durch die geringe Dicke des $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (maximal 400 nm äußerer RUNT Durchmesser, aber wahrscheinlich dünner), von unterhalb der in Abb. 5.3 gezeigten Hybridstruktur (REM-Bild im Einschub). Eine klarere Aussage über die Qualität des erzeugten $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sollte sich mit μ -Photolumineszenzmessungen erhalten lassen, bei der zur Anregung des $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ein UV-Laser verwendet werden muß (Aufbau stand zum Zeitpunkt der Arbeit nicht zur Verfügung).

Es erscheint durchaus möglich, außer der demonstrierten $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{InGaAs}$ -Hybridstruktur weitere laterale Hybridstrukturen zu synthetisieren. Hierfür muß das lokale Erhitzen in einer entsprechenden Atmosphäre erfolgen. So wurde GaAs erfolgreich in einer NH_3 -Atmosphäre nitriert und auf diese Weise GaN synthetisiert [146]. Solche Synthesen könnten *in situ* mittels Ramanspektroskopie verfolgt werden.

5.2 Aufgerollte Nanostrukturen als Bauelemente für die Nanotechnologie

Im letztem Abschnitt dieser Arbeit werden erste Ergebnisse vorgestellt, die mögliche Anwendungen der RUNTs in einer NEMS aufzeigen sollen. Neben der vorgeschlagenen Verwendung zum Flüssigkeitstransport [16,17,106] werden Konzepte entwickelt, um Bauelemente für die „IC“-Technologie zu realisieren [140].

5.2.1 Mikromanipulation

Um Experimente an einzelnen RUNTs durchführen zu können, muß die Möglichkeit geschaffen werden, diese Nanostrukturen zu adressieren und zu manipulieren. Hierfür wurde im Rahmen der Arbeit ein Mikro-Manipulator aufgebaut. Verwendung fand ein Zeiss Axioskop 2, welches mit sogenannten „Long-Distance“-Objektiven ausgestattet ist. Unter diesem Mikroskop wurde mittels mechanischer Mikroverstellungssysteme die Möglichkeit geschaffen, ultrafeine Mikrokapillaren aus der Biotechnologie auf ca. 1 μm zu positionieren.

Abbildung 5.4(a) zeigt das Lichtmikroskopiebild einer vollständig freistehenden RUNT mit $D \sim 1 \mu\text{m}$, die ca. 30 μm über die Substratkante hinaus reicht. Die RUNT ist aus einer symmetrischen $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischoicht entstanden. Auf der linken Seite ist eine Mikrokapillare mit ca. 12 μm Durchmesser zu erkennen. Mittels des Mikromanipulationssystems kann diese freistehende RUNT präzise adressiert und von ihrem Substrat abgelöst werden. Hierbei dient ein fast eingetrockneter Farbstoff

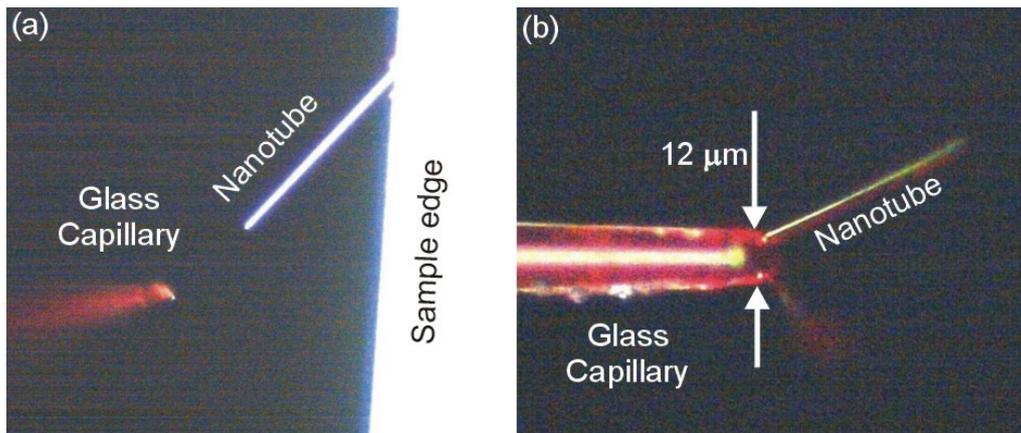


Abb. 5.4: Lichtmikroskopiebilder: (a) Vollständig freistehende $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierte RUNT, die ca. $30\ \mu\text{m}$ über den Substratrand hinaus reicht, sowie Mikrokapillare. (b) Die RUNT wurde vom Substrat abgelöst und an der Mikrokapillare festgeklebt. Sie hat immer noch eine Länge von ca. $30\ \mu\text{m}$.

als Haftvermittler, um die RUNT an der Kapillare festzuhalten. In Abb 5.4(b) ist die Nanoröhre zu sehen, die an der Kapillare festhaftet und vom Substrat losgelöst wurde. Die RUNT hat eine Länge von ca. $30\ \mu\text{m}$, was anzeigt, daß sie auf der gesamten überstehenden Länge vom Substrat abgelöst werden konnte. Auf Grund der im Lichtmikroskop beobachtbaren Schwingung der RUNT, deren Ursache Luftbewegungen im experimentellen Aufbau zugeschrieben werden, ist das Ende der Nanoröhre unscharf abgebildet. Die abgebildete RUNT konnte erfolgreich wieder auf dem Substrat abgelegt werden (nicht gezeigt). Dies demonstriert, daß mittels des Mikromanipulationsaufbaus die Nanostrukturen an beliebige Orte verlagert werden können. Dies ist insbesondere für die Charakterisierung der RUNTs interessant, da sie hierfür von dem chemisch ähnlichen Substrat (in diesem Fall GaAs) abgelöst und auf ein neues Substrat transportiert werden können.

5.2.2 Einzel-Nanoröhren-Füllung und Nanopipelines

Unter der Verwendung unserer Ergebnisse aus Abschnitt 3.4 wird in diesem Abschnitt gezeigt, daß individuelle, wohl positionierte RUNTs mit einem gelösten Farbstoff gefüllt werden können. Ein starkes Fluoreszenzsignal im roten Spektralbereich wird von solchen gefüllten Nanostrukturen beobachtet. Weiter wird gezeigt, daß Ensembles von RUNTs, die auf der Substratoberfläche liegen, mit rotem Farbstoff gefüllt werden. Hierbei wird Flüssigkeitstransport in diesen Nanostrukturen nachgewiesen.

Probenpräparation

Zur Herstellung von RUNTs wurden AlAs-Opferschichten, gefolgt von verschiedenen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischichten, mittels MBE auf GaAs (001)-Substrate aufgewachsen. Die Proben wurden nach dem Wachstum mit einer HF-Tensid-Lösungen (3 vol% bis 25 vol% HF) geätzt. Durchmesser von 100 nm bis 1 μm wurden durch verschiedenen Indiumkonzentrationen und Bischichtdicken realisiert (Abschnitt 4.1). Um eine wohl definierte Position der RUNTs auf der Substratoberfläche zu gewährleisten, wurden strukturierte Substrate verwendet, und AlAs-Opferschichten, gefolgt von asymmetrischen InAs/GaAs-Bischichten, auf diese aufgewachsen (Abschnitt 3.4). Die Schichten auf strukturierten Substraten wurden mit HF-Tensid-Lösungen (25 vol% HF) geätzt, um die RUNT-Bildung einzuleiten.

Für das Füllen von individuellen RUNTs wurde der in Abschnitt 5.2.1 beschriebene Mikromanipulationsaufbau verwendet. Dabei ist anzumerken, daß das Mikroskop für Fluoreszenzaufnahmen geeignet ist. Für Fluoreszenzaufnahmen wird die Probe mit Licht einer Hg-Lampe beleuchtet, deren Licht durch einen Schmalbandfilter (Schwerpunkt bei 546 nm) auf die Probe fällt. Das Fluoreszenzsignal wird mit einer CCD-Kamera aufgenommen, vor der ein Filter angebracht ist, der für Licht ab 590 nm durchlässig ist. Sehr feine Glaskapillaren mit Durchmesser kleiner 2 μm wurden verwendet, um kleinste Tropfen von Rhodamin 6G Farbstoff auf die Öffnungen der RUNTs zu deponieren. Rhodamin 6G (Ethanollösung mit 0,0012 g/ml, bzw. 0,024 g pro 20 ml) ist ein wohl bekannter Farbstoff, der ein breites Fluoreszenzspektrum von 530 bis 630 nm zeigt [147].

Um die RUNTs auf der Probenoberfläche zu füllen, wurde die Probe in eine Ethanollösung von Rhodamin 6G (ebenfalls ca. 0,0012 g/ml) getaucht und anschließend mit reinem Ethanol abgespült. Für die Fluoreszenzaufnahmen wurde das gleiche Lichtmikroskop wie für die Untersuchungen an einzelnen RUNTs verwendet.

Füllen einzelner, aufgerollter Nanostrukturen

Abbildung 5.5(a) zeigt eine Lichtmikroskopieaufnahme zweier InAs/GaAs-basierten RUNTs auf einem strukturierten Substrat. Die beiden Nanoröhren sind über eine Distanz von 11 μm von den vordefinierten Gräben weggerollt. Der Innendurchmesser ist 100 nm. Dies bedeutet, daß die RUNTs ungefähr 30 Umdrehungen auf der Substratoberfläche durchgeführt haben. Ein absichtlich in den Gräben prozessierter Knick (mit „A“ in Abb. 5.5 markiert), führt dazu, daß die Bischicht während des Aufrollens an dieser Stelle auseinander gerissen wird. Diese Prozedur erlaubt eine exakte Kontrolle der Länge der RUNTs, die durch einfache Wahl der Geometrie der Substratstruktur bestimmt werden kann. Ein Tropfen einer Rhodamin 6G-Ethanollösung wurde auf die Substratoberfläche aufgebracht und bedeckt ge-

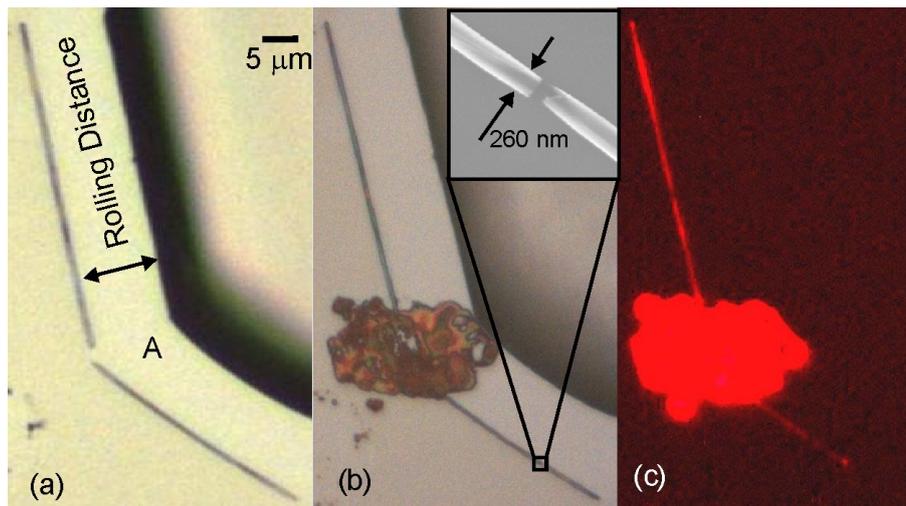


Abb. 5.5: (a) Aufsichtsbild zweier RUNTs auf einem strukturiertem Substrat durch ein Lichtmikroskop. (b) Ein Farbstofftropfen wurde über die beiden Öffnungen der RUNTs plaziert. Einschub zeigt eine REM-Aufnahme eines Defektes in der unteren RUNT. (c) Bild der RUNTs unter Fluoreszenzbedingungen im Lichtmikroskop. Die Aufnahme zeigt klar, daß die Nanoröhren mit der Farbstofflösung gefüllt sind.

nau die beiden Öffnungen der RUNTs (Abb. 5.5(b)). Abbildung 5.5(c) zeigt die Fluoreszenzaufnahme der beiden RUNTs. Von beiden RUNTs ist ein starkes Fluoreszenzsignal zu beobachten, welches direkt anzeigt, daß die Farbstofflösung in die beiden Nanoröhren durch Kapillarkräfte eingezogen wurde. Die obere RUNT ist auf der gesamten Länge von 50 µm gefüllt, während die untere RUNT nur auf den ersten 25 µm gefüllt ist. Der Grund für diese Beobachtung ist aus dem Einschub in Abb. 5.5(b) ersichtlich, welches eine REM-Aufnahme eines Defektes in der unteren RUNT zeigt. Der Defekt hat eine Länge von ca. 180 nm und befindet sich exakt an der Position, an der der Füllprozeß der RUNT aufgehört hat.

Flüssigkeitstransport auf einem Substrat durch aufgerollte Nanoröhren

Abbildung 5.6(a) zeigt eine Lichtmikroskopie-Aufnahme zweier InAs/GaAs-basierter RUNTs, die von einem Kratzer in entgegengesetzte Richtungen aufgerollt sind. Die RUNTs haben einen Durchmesser von 560 nm. Diese Probe wurde in eine Ethanolösung von Rhodamin 6G getaucht, dreimal in klarem Ethanol abgespült, um Farbstoffreste von der Probenoberfläche zu entfernen, und nach jedem Spülen wurde gewartet, bis die Probe vollständig getrocknet ist. Abbildungen 5.6(b)-(h) zeigen eine Sequenz von Bildern, die unter Fluoreszenzbedingungen des Lichtmikroskopes an der gleichen Stelle aufgenommen wurden. Ein mit Farbstoff gefüllter Abschnitt kann in der oberen RUNT durch das starke Fluoreszenzsignal über eine Länge von

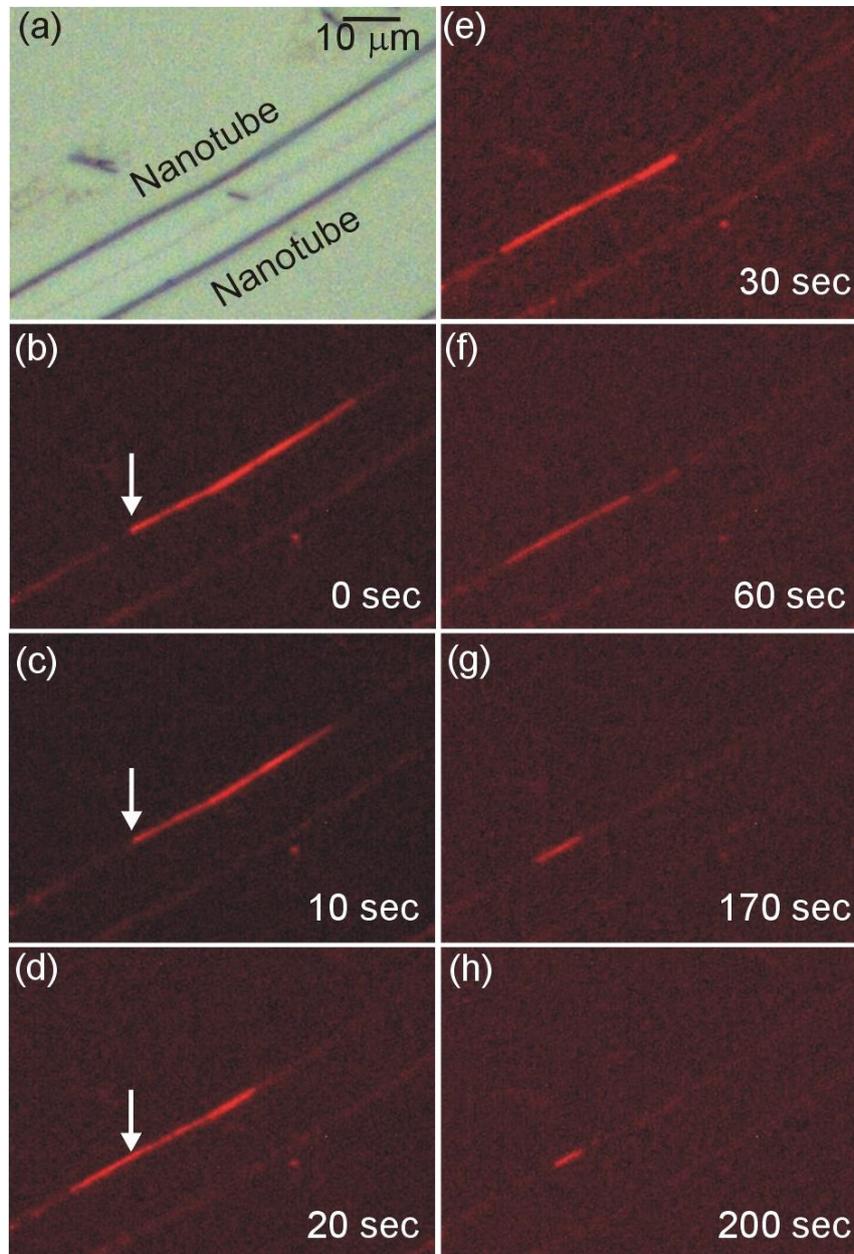


Abb. 5.6: Video-Lichtmikroskopie einer mit Farbstoff gefüllten InAs/GaAs-RUNT. (a) Zwei RUNTs unter normaler Beleuchtung ($D = 560$ nm). (b)-(h) Lichtmikroskopieaufnahmen des gleichen Bereichs unter Fluoreszenzbedingungen. Ein mit Farbstoff gefüllter Abschnitt kann klar identifiziert werden. Die Bilder zeigen, daß sich der Farbstoff mit der Zeit bewegt und an Intensität verliert.

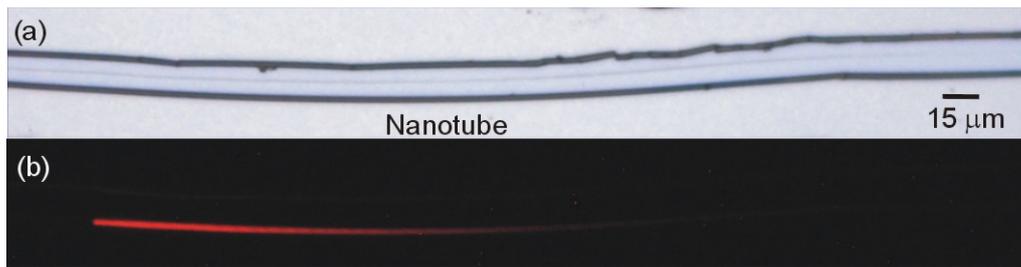


Abb. 5.7: Lichtmikroskopiebilder: (a) $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierte RUNT-Abschnitt ($D \sim 2 \mu\text{m}$) mit einer Länge von ca. $500 \mu\text{m}$. Die gesamte Länge der RUNT beträgt ca. $1,1 \text{ mm}$ auf dem Substrat. (b) Gefüllter Bereich der RUNT (ca. $300 \mu\text{m}$); der gefüllte Abschnitt ist ca. $500 \mu\text{m}$ von der RUNT-Öffnung entfernt.

$40 \mu\text{m}$ identifiziert werden. Das linke Ende des gefüllten Abschnittes ist mit einem Pfeil markiert. Interessanter Weise ist dieser gefüllte Abschnitt nicht statisch, sondern bewegt sich mit der Zeit. Abbildung 5.6(c) und 5.6(d) zeigen eindeutig, daß der Farbstoff sich um $10 \mu\text{m}$ nach links in der RUNT bewegt. Mit zunehmend verstrichener Zeit wird der gefüllte Abschnitt der Nanoröhre kleiner und das gesamte Fluoreszenzsignal wird schwächer (Abb. 5.6(e)-(h)). Dieser Effekt wird dem langsamen Verdampfen des Ethanol zugeschrieben, welches zu einer Reduktion des Volumens des gelösten Farbstoffes führt. Selbst nachdem das Ethanol vollständig verdampft ist, kann eine schwache rote Linie beobachtet werden, welche den einst gefüllten Nanoröhrenabschnitt markiert. Eine solche rote Linie wird auch für die untere RUNT beobachtet. Dies zeigt an, daß auch diese RUNT anfänglich mit dem Farbstoff gefüllt war, aber das Lösungsmittel entweder verdampft ist oder während der Probenpräparation entfernt wurde. Es ist außerdem bemerkenswert, daß die ursprüngliche Intensität des Fluoreszenzsignales wieder hergestellt werden konnte, in dem die Probe nochmals mit reinem Ethanol gespült wurde (nicht gezeigt). Dies zeigt, daß der Farbstoff in den RUNTs zurückbleibt, während das Lösungsmittel abdampft.

Abbildung 5.7(a) zeigt das Lichtmikroskopiebild eines $500 \mu\text{m}$ langen Abschnittes eines $\text{In}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}/\text{GaAs}$ -basierten RUNT-Paares ($D \sim 2 \mu\text{m}$), das eine Gesamtlänge von ca. $1,1 \text{ mm}$ auf der Substratoberfläche hat. Die beiden RUNTs erstrecken sich damit fast vollständig über die Substratoberfläche, nur durch die Probendimensionen beschränkt. Die obere RUNT weist eine Reihe von Defekten auf der Länge von $1,1 \text{ mm}$ auf, während die untere RUNT frei von Defekten zwischen den Öffnungen an ihren beiden Ende ist. Mittels einer Mikrokapillare wurde ein Farbstofftropfen an das linke Ende der RUNT-Öffnungen plaziert (nicht gezeigt). Abbildung 5.7(b) wurde an der gleiche Probenposition unter Fluoreszenzbedingungen aufgenommen. Die Abb. 5.7(b) zeigt, daß in der unteren RUNT der Farbstoff über $500 \mu\text{m}$ transportiert wurde, und die RUNT ist auf einem Abschnitt von ca. $300 \mu\text{m}$ mit diesem Farbstoff gefüllt. Ähnlich wie in Abb. 5.6(b)-(h) konnte das langsame Austrocknen

des Farbstoffes beobachtet und somit sicher gestellt werden, daß die RUNT gefüllt ist. Auf Grund ihrer Defektstruktur wurde die obere RUNT des Paares nicht gefüllt, bzw. kein Flüssigkeitstransport war im gezeigten Bereich beobachtbar.

Da defektfreie Nanoröhren mit einer Länge von mehr als 2 μm realisiert wurden, lassen diese Ergebnisse annehmen, daß die RUNTs zum Flüssigkeitstransport oder als Leuchtquellen auf der Oberfläche eingesetzt werden können. Da die RUNTs auf Grund ihres Entstehens aus epitaxialen Bilschichten extrem glatte Oberflächen aufweisen, erscheinen diese Nanostrukturen sehr geeignet, um als optische Resonatoren für nanometer-große Farbstofflaser dienen zu können. Weiter sollten sich diese MNOs als Modellkanäle eignen, um das Verhalten von Flüssigkeiten in nanometer-großen Kanälen zu studieren.

5.2.3 Vorgeschlagene Bauelemente für die Mikroelektronik

Ein wichtiger Bestandteil der drahtlosen Kommunikation sind Empfänger, die verschiedene diskrete Frequenzen auswählen können [148]. Dabei ist von großer Bedeutung, diese Komponente auf einem Chip zu integrieren — hauptsächlich um den Platzbedarf und die Produktionskosten solcher Geräte zu minimieren. Die planare Spule [149] ist eine der Möglichkeiten, um eine magnetische Schaltkomponente in der Mikroelektronik zu realisieren. Basierend auf solchen planaren Spulen wurden planare Mikroempfänger und Transformatoren für Mikrofrequenzumwandler hergestellt [150]. Eine weitere Miniaturisierung ist notwendig, um diese magnetischen Bauelemente mit der herkömmlichen IC-Technologie kompatibel zu gestalten. Typische Selbstinduktivitäten solcher planaren Spulen liegen zwischen 20 nH bis 1000 nH. Die Bauelemente haben Größen im Millimeterbereich [149]. Wenn die Größe der Spulen in den Mikrometerbereich verkleinert wird, fällt die Induktivität auf 2 nH bis 8 nH. Um die planaren Spulen in einer IC-Technologie anwenden zu können, sollten der Platzbedarf normalerweise $400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$ nicht überschreiten [151].

Abbildung 5.8(a) zeigt eine RUNT, die aus einer nominellen 4 nm $\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{P}$ / $4,4\ \text{nm}\ \text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{P}$ -Bilschicht durch Ätzen in einer HF-Tensid-Lösung (HF-Konzentration: 50 vol%) entstanden ist. Die RUNT ist homogen und hat mehrere Umdrehungen auf der Oberfläche durchgeführt. Der Durchmesser D der Nanoröhre ist 1100 nm. Eine gleiche Bilschicht wurde benutzt, um zwei $\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{P}/\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{P}$ -basierte RUNTs in entgegengesetzte Richtung aufzurollen, so daß sie sich berühren (Abb. 5.8(b)). Da beide RUNTs aus der gleichen Bilschicht entstanden sind, haben sie auch fast den gleichen Durchmesser ($D = 700\ \text{nm}$). Wenigstens zwei Lagen können an der linken RUNT identifiziert werden, so daß klar ist, daß die Nanoröhre mehrere Umdrehungen auf der Oberfläche durchgeführt hat. An anderen Stellen in der Arbeit wurde schon gezeigt, daß eine weit höhere Anzahl von Umdrehungen durch geeignete Ätzbedingungen und Wahl der Bilschicht möglich sind.

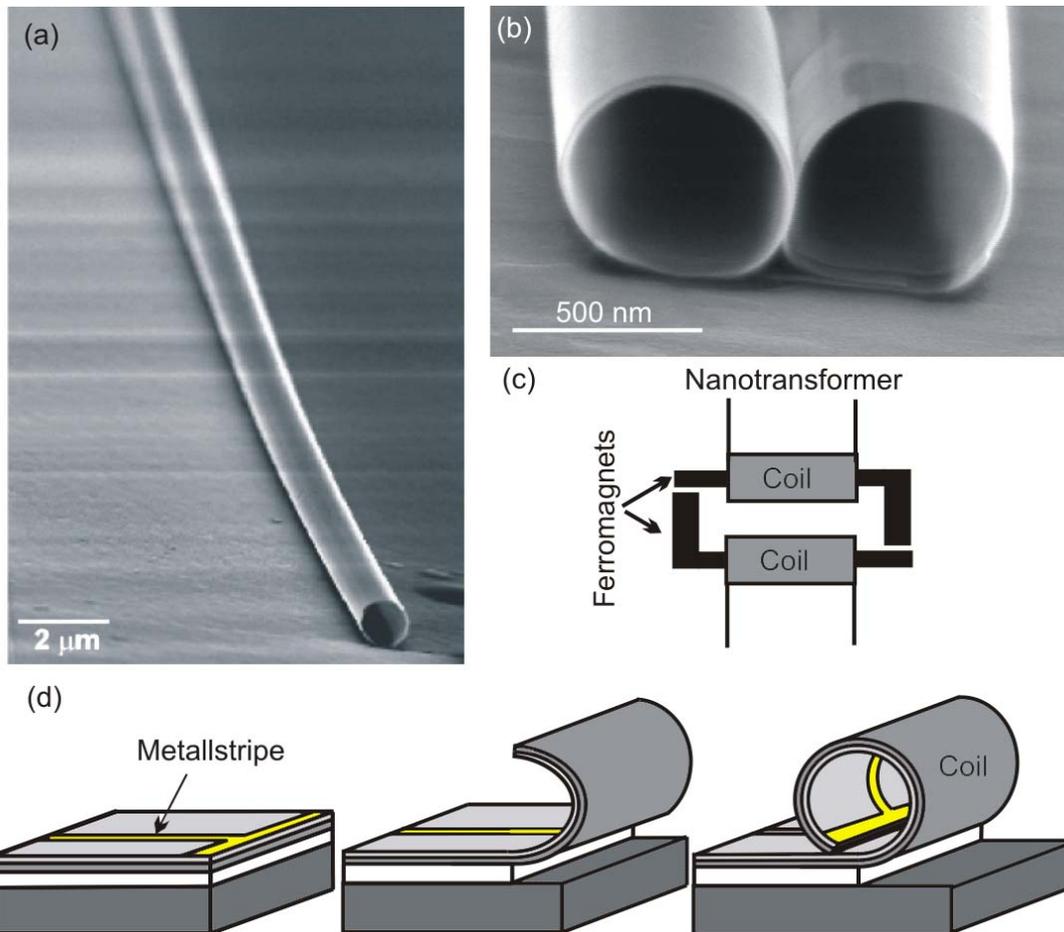


Abb. 5.8: (a) REM-Bild einer homogenen $\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{P}/\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{P}$ -RUNT. (b) REM-Bild zweier $\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{P}/\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{P}$ -Nanoröhren, die gegeneinander gerollt sind. (c) Wenn zwei Nanoröhren gegeneinander gerollt sind und mit einem ferromagnetischem Material gefüllt werden, kann eine solche Struktur als „Nanotransformator“ genutzt werden. (d) Schematische Darstellung zur Herstellung eines eingerollten Metallstreifen, um eine Mikro- oder Nanometer-große Spule zu realisieren.

Abbildung 5.8(d) präsentiert die schematische Zeichnung eines alternativen Ansatzes, um Mikro- oder Nanospulen herzustellen. Dafür wird ein Metallstreifen auf die Bilschicht aufgebracht. Der Streifen kann senkrecht oder in einem kleinem Winkel zu der Startkante des Auffrollprozesses aufgebracht werden. Während des naßchemischen Ätzens, bei dem die Bilschicht vom Substrat abgelöst wird, wirkt die Bilschicht als Vorlage und der Metallstreifen wird zu einer Spule aufgewickelt. Eine RUNT mit $D = 500$ nm, einer Länge von $20 \mu\text{m}$, die ca. 10 Umdrehungen (Windungen) hat und mit einem ferromagnetischem Material gefüllt ist, sollte eine Induktivität von 0,7 nH bis 980 nH haben [152], abhängig davon, welches ferromagnetische Material verwendet wird. Unter Berücksichtigung der in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Ergebnisse, erscheint ein nachträgliches Füllen gut realisierbar. Der Platzbedarf einer solchen Spule liegt bei ca. $20 \mu\text{m}^2$ und ist somit kleiner als für eine plane Spule mit vergleichbarer Induktivität. Es erscheint wichtig, undotierte Bilschichten für solche Bauelemente zu verwenden, um eine hinreichende Isolation der einzelnen, benachbarten Metallstreifen zu gewährleisten.

Transformatoren, die auf planaren Spulen basieren und auf Halbleiteroberflächen realisiert werden, zeigen einen hohen Kernverlust und große Verluste im magnetischem Fluß. Zusätzlich sind die notwendigen lithographischen und Trockenätzprozesse äußerst komplex und schwierig für die Herstellung von Mehrlagen-Transformatoren und Spulen [153]. Die Anzahl der notwendigen Prozessschritte ist oftmals größer als 12, um Mikrotransformatoren auf Basis von planaren Spulen herzustellen [150].

Basierend auf den Spulen, die mittels RUNTs hergestellt wurden, werden hier Mikro- und Nanotransformatoren vorgeschlagen. Die grundlegende Idee ist in Abb. 5.8(c) als Aufblicksskizze gezeigt. Spulen werden durch Aufrollen eines Metallstreifens auf einer verspannten Bilschicht hergestellt. Im Falle eines Transformators werden zwei RUNTs gegeneinander aufgerollt, wie es in Abb. 5.8(b) gezeigt ist. Anschließend werden beide so gebildeten Spulen mit einem ferromagnetischem Material gefüllt. Da der kritische Punkt (das Aufrollen) ein selbstorganisierender „bottom-up“-Prozeß ist, sind die lithographischen Schritte, sowie die Ätzschritte einfach durchzuführen. Schwierige Trockenätzprozesse, die ein hohes Aspektverhältnis der resultierenden Strukturen verlangen, sind nicht notwendig. Um die Transformatoren zum Schalten oder Umspannen zu verwenden, müssen die beiden RUNTs entweder eine verschiedene Anzahl von Umdrehungen aufweisen oder mit verschiedenen ferromagnetischen Materialien gefüllt werden. Da auch RUNTs mit undotiertem SiGe/Si-Bilschichten hergestellt werden können [16,17], scheint eine Integration dieser Spulen und Transformatoren mit der IC-Technologie möglich.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung, Charakterisierung und Funktionalisierung von dreidimensionalen MNOs aus zweidimensionalen Schichten. Ausgehend von ersten Ergebnissen von Prinz *et al.* [14,15] und Schmidt und Eberl [16,17], wird in Kapitel 3 eine Anzahl möglicher MNOs demonstriert. So werden Bänder, Ringe und freistehende Membranen aus verspannten Bilschichten hergestellt, die durch einen selektiven Ätzprozeß von ihrem Substrat abgelöst werden. Weiter wird eine Reihe von selbstorganisierenden, halbleiter-basierten Nanoröhren (RUNT) gezeigt, die durch Aufrollen solcher verspannten Bilschichten entstehen. Diese RUNTs haben bis zu 30 Umdrehungen auf der Substratoberfläche ausgeführt und erreichen als kleinsten Durchmesser 15 nm. Der Fokus der Arbeit liegt auf MNOs, die aus der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Materialkombination entstehen, aber in Abschnitt 3.2 werden auch RUNTs auf $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$ -Basis vorgestellt. Damit wird die universelle Gültigkeit des in Ref. [14,16] vorgestellten Prinzips unterstrichen. Das Potential der Technologie wird durch eine defektfreie 2 mm lang RUNT aufgezeigt, die ein Durchmesser-zu-Längen-Verhältnis (Aspektverhältnis) von nahezu 1:2000 aufweist.

Weiter wird der Aufrollprozeß der RUNTs in Kapitel 3 detailliert mittels Echtzeit-Video-Mikroskopie untersucht. Dabei wird beobachtet, daß der Aufrollprozeß nach einer ersten Startphase linear mit der Zeit verläuft, aber nach einer gewissen Zeit in reproduzierbarer Art und Weise stoppt. Die Sättigung stellt eine Selbstlimitierung dar, in der die Aufrolldistanz der Bilschicht, die die RUNT bildet, unabhängig von der Zeit wird. Diese Selbstlimitierung, sowie das lineare Bildungsverhalten, lassen so eine genau Kontrolle der RUNT-Position auf der Substratoberfläche zu. Die mittlere Aufrollgeschwindigkeit wird als Funktion der Probenparameter (RUNT-Durchmesser und Opferschichtdicke) untersucht. Hierbei wird gezeigt, daß die Aufrollgeschwindigkeit im untersuchten RUNT-Durchmesserbereich von 20 nm zu 560 nm unabhängig vom Durchmesser ist. Weiter kann die Aufrollgeschwindigkeit als Funktion der Opferschichtdicke mit einem diffusionsbasierten Modell beschrieben werden.

Im letzten Abschnitt von Kapitel 3 wird demonstriert, daß RUNTs mit Durchmessern kleiner 500 nm durch Wachstum auf strukturierten Substraten lateral angeordnet werden können. Dies demonstriert die Verschmelzung des „bottom-up“-Ansatzes

mit dem „top-down“-Ansatz der Nanotechnologie, wobei ein dreidimensionales Nanoobjekt durch eine zweidimensionale, lithographische Strukturierungstechnologie auf eine vordefinierte Position gezwungen wird. Auf strukturierten Substraten werden ein Zweifachstapel von Bischen und Opferschichten gewachsen und auf diese Weise gezeigt, daß ein Mehrfachstapel von Bischen zur RUNT-Bildung genutzt und die RUNT-Dichte auf der Probenoberfläche verdoppelt werden können.

In Kapitel 4 werden die strukturellen Eigenschaften der RUNTs näher untersucht. Im ersten Teil wird zunächst das Skalierungsverhalten als Funktion von Bischen und Indiumgehalt untersucht. Dabei werden verschiedene, symmetrische Bischen für verschiedene Indiumgehalte von $x = 0,05$ bis $x = 1$ hergestellt. Es wird gezeigt, daß eine Indiumkonzentration $x > 0,05$ notwendig ist, um RUNT-Bildung sicher zu stellen. Im REM ausgemessene RUNT-Durchmesser werden mit theoretischen Durchmessern der Kontinuumsmechanik nach Abschnitt 2.1.2 verglichen. Dabei wird festgestellt, daß über einen weiten Bereich von Indiumkonzentrationen und Bischen der RUNT-Durchmesser mit berechneten Durchmessern durch die Kontinuumsmechanik übereinstimmen.

Überraschender Weise folgt der RUNT-Durchmesser den kontinuumsmechanischen Vorhersagen auch für Bischen, die eine versetzte $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Schicht enthalten, solange die relative Rauigkeit der resultierenden symmetrischen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ -Bischen kleiner als 0,09 ist. Erst wenn die Oberfläche der Bischen mit den defektbehafteten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Schichten eine dreidimensionale Oberflächenmorphologie aufweist, die eine hohe relative Rauigkeit bedingt, sind systematische Abweichungen des RUNT-Durchmessers von den theoretisch erwarteten Durchmessern zu beobachten. Dies wird auf Verspannungsabbau durch die Oberflächenrauigkeiten zurückgeführt. Für die symmetrischen Bischen wird ein Durchmesserdiagramm für Indiumkonzentrationen von $x = 0,05$ bis $x = 1$ und Bischen zwischen 0,7 nm bis 60 nm erstellt, das die möglichen Bereiche der RUNT-Bildung und die möglichen RUNT-Durchmesser zu Bischenkombinationen aufzeigt.

Als asymmetrische Bischen werden InAs/GaAs -Bischen zwischen 0,9 nm bis 5 nm untersucht. In diesem Bereich kann der beobachtete RUNT-Durchmesser ebenfalls mit theoretischen Durchmessern der Kontinuumsmechanik für den ebenen Verzerrungszustand beschrieben werden.

Im zweiten Teil des Kapitels 4 wird die Wandstruktur vollständig freistehender RUNTs mit TEM und Ramanspektroskopie untersucht. Es wird beobachtet, daß die Wand aus alternierenden Lagen kristalliner und nicht-kristalliner Schichten besteht, die auf diese Weise ein radiales Übergitter bilden. Das Entstehen der nicht-kristallinen Schicht wird auf den „Bonding“-Prozeß während der RUNT-Bildung zurückgeführt. Ramanspektroskopie an RUNTs, die auf der Substratoberfläche liegen, zeigt, daß diese MNOs eine vergleichbare Wandstruktur aufweisen. Dies demon-

striert, daß die Charakterisierung von auf einem Substrat liegenden RUNTs mittels Ramanspektroskopie möglich ist.

Das Kapitel 5 beschäftigt sich mit den möglichen Anwendungen der RUNTs in der Nanotechnologie. Im ersten Abschnitt wird durch lokales Lasererhitzen unter Laboratmosphäre demonstriert, daß die Wand der RUNTs über einen ausgewählten Bereich modifiziert werden kann. Das Erhitzen wird *in situ* mittels Ramanspektroskopie überwacht. In diesem speziellen Fall wird beobachtet, daß die RUNTs bis zu einer Temperatur von ca. 300° C unverändert bleiben, danach anfangen, lokal die kristalline Struktur zu verlieren und zu oxidieren. Das Auftreten einer neuen Ramanlinie bei 200 cm⁻¹ zeigt an, daß die RUNT-Wand sich in kristallines β -Ga₂O₃ umwandeln läßt. Es bildet sich eine laterale Hybridstruktur aus einem Halbleitermaterial (In_xGa_{1-x}As) und einem Oxidmaterial (β -Ga₂O₃) mit einer großen Bandlücke, die mit konventionellen, epitaktischen Methoden nicht zu realisieren ist. Erste Kathodolumineszenzmessungen lassen vermuten, daß das β -Ga₂O₃ Lumineszenz zeigt. Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die RUNTs als Nanoreaktoren dienen können, um chemische Synthesen an beliebigen Stellen auf einer Probenoberfläche mit Hilfe von wohl positionierten RUNTs durchzuführen.

Der zweite Teil von Kapitel 5 beschäftigt mit der potentiellen Anwendung der RUNTs in einer Mikro- und Nanotechnologie. Der erste Schwerpunkt in diesem Abschnitt behandelt den Flüssigkeitstransport in den aufgerollten MNOs. Mit Hilfe eines im Rahmen der Arbeit gebauten Mikromanipulators wird gezeigt, daß sich RUNTs vom Substrat entfernen lassen und an einen anderen Ort transportiert werden können. Mit diesem Mikromanipulator werden wohl positionierte, einzelne RUNTs (Durchmesser 100 nm), die auf strukturierten Substraten hergestellt worden sind, mit einem Farbstoff (Rhodamin 6G in Ethanol) gefüllt. Ein starkes Fluoreszenzsignal im roten Spektralbereich wird von diesen gefüllten RUNTs beobachtet. Dieses Ergebnis läßt die Entwicklung von nanometer-großen Farbstoffemittern möglich erscheinen. Weiter kann der Transport eines Farbstoffes in einer RUNT über die Strecke von einigen Mikrometern mit Hilfe von Live-Mikroskopie nachgewiesen werden, so daß diese MNOs geeignet scheinen, um als Nanopipelines auf einer Substratoberfläche zu dienen.

Im zweiten Schwerpunkt des Abschnitts wird das patentierte Konzept der Mikro- oder Nanospulen basierend auf RUNTs vorgestellt. Solche Strukturen lassen sich durch das Einrollen eines auf die Bilschicht aufgebrachten Metallstreifens realisieren. Dieses Konzept hat im Gegensatz zu den in der Mikroelektronik verwendeten planaren Spulen den Vorteil, daß die Kernverluste und die Verluste im magnetischem Fluß geringer sind. Dies führt zu einer höheren Selbstinduktivitäten bei kleinerem Platzbedarf im Vergleich zu planaren Spulen. Ein weitere Vorteil ist, daß die Herstellung des dreidimensionalen MNO auf einem Selbstorganisationsprozeß beruht und somit keine aufwendigen, technologischen Prozesse notwendig sind, um die hohen

Aspektverhältnisse für dreidimensionale Spulen im Nanometer-Maßstab zu realisieren. Basierend auf diesen vorgeschlagenen Spulen, in der Kombination mit den in Abschnitt 3.4.2 demonstrierten RUNT-Feldern, erscheint der Aufbau von Transformatoren möglich.

Ausblick

Im Laufe dieser Arbeit ist die Zahl der Veröffentlichung von 2 (und einigen Konferenzbeiträgen) auf insgesamt über 50 im Jahr 2005 anstiegen. Zu den wichtigsten Ergebnissen gehört die Erweiterung der Materialkombinationen von Si/Ge und $\text{In}_x\text{-Ga}_{1-x}\text{As/GaAs}$ zu Metall/Halbleiter-Kombinationen [107, 154], Halbleiter/Isolator/Metallen [95, 107], nitrid-basierten MNOs [108], sowie InAs/InGaAs-basierten RUNTs [155]. An dicken Bischen der Materialkombinationen Si/Ge und $\text{In}_x\text{-Ga}_{1-x}\text{As/GaAs}$ wurden hochentwickelte Postwachstumsprozesse zur Definition von Startkanten und Mustern demonstriert [27, 110], so daß nun eine ganze Reihe verschiedener MNOs, wie Spitzen [27], Kantilever [27, 101, 108], Spiralen [27, 156] oder Spiegel und Mikrobühnen [23, 127, 157] hergestellt werden können. Ein wachsendes Interesse an der Funktionalisierung der Strukturen ist nicht nur in unserer Arbeitsgruppe erwacht, sondern Konzepte für Tintenstrahldruckerdüsen [106] oder Kanülen für die Mikrobiologie [104, 105] wurden vorgeschlagen. Als akademische Anwendung beginnt der Magnetotransport in zweidimensionalen Elektronengasen, die in mikrometer-große RUNTs integriert werden, sowohl experimentell [121, 122] als auch theoretisch [123] untersucht zu werden. Nach dem gleichem Prinzip wurde die Photolumineszenz von in RUNTs integrierten Quantumwells experimentell untersucht [124, 125]. Erste theoretische Arbeiten zu den elektronischen Eigenschaften von RUNTs bestehen [158]; es fehlen bis jetzt jedoch systematische, experimentelle Ergebnisse, die diese theoretischen Arbeiten bestätigen.

Diese Entwicklung zeigt, daß die Methode, dreidimensionale Mikro- und Nanoobjekte aus zweidimensionalen Schichten herzustellen, ein enormes Potential für die Nanotechnologie hat. Nachdem die grundlegenden Bildungsprozesse und möglichen Konzepte zur Verwendung dieser MNOs aufgezeigt sind, ist eine Umsetzung dieser Konzepte notwendig, um eine Weiterentwicklung der Thematik in eine technische Anwendung zu gewährleisten.

Ausgehend von den hier vorgestellten Ergebnissen erscheint die Verwendung der RUNTs zum Studium von Flüssigkeitsverhalten vielversprechend. Da die Wände der RUNTs auf Grund des Entstehens aus einer epitaktischen Schichtfolge atomar glatt ist, sollten RUNTs als nanometer-große Modellkanäle geeignet sein, um das Strömungsverhalten in diesem Größenbereich zu untersuchen. Hierbei ist die einfache Skalierbarkeit und das problemlose Bereitstellen großer Aspektverhältnisse ein

weiter Vorteil. Diese Aufgabenstellung wird in einem DFG-Projekt („Flowing behavior into, within and out of individual rolled-up nanotubes“) weiter untersucht. Ziel ist dabei neben der Realisation von Nanopipelines auch die Herstellung von Farbstoffemittern.

Ein weiteres vielversprechendes Feld ist in der gezielten Modifikation der Wandstruktur der RUNTs zu sehen. Da in einem erstem Versuch das gebildeten $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ potentiell nutzbare optische Eigenschaften gezeigt hat, ist eine Synthese von weiteren lateralen Hybridstrukturen mit besserer Materialqualität interessant. Solche Strukturen sollten für elektronische Untersuchungen zu funktionalisieren sein und somit ein Potential für die Mikro- und Nanoelektronik aufweisen. Dieser Ansatz wird in einem DFG-Projekt („Position-controlled semiconductor nanotubes as templates for novel hybrid nanomaterials“) weiter untersucht.

Ein großes, mögliches Anwendungsgebiet sollte in der Verwendung von mikrometergroßen, bzw. submikrometergroßen MNOs in der MEMS oder NEMS zu finden sein. Hierbei ist die Einfachheit, mit der extrem große Aspektverhältnisse für dreidimensionale Nanoobjekte erzeugt werden können, die die MNOs interessant erscheinen läßt. Da die verspannten Bschichten sich modifizieren lassen, sollte eine optische Funktionalisierung mit Elementen wie Quantumwells, Quantumdots oder Farbstoffen, sowie eine elektronische Funktionalisierung mit Metallen oder zweidimensionalen Elektronengasen, möglich sein. Für diese Bereiche, deren Grundlagen teilweise bereits demonstriert wurden, ist die Integration in die bestehende MEMS von entscheidender Bedeutung. Wenn dies gelingt, kann die Herstellung von dreidimensionalen Nanoobjekten aus zweidimensionalen Schichten ein Startpunkt für eine weitreichende Verschmelzung von „bottom-up“-Ansatz und „top-down“-Ansatz werden.

7. Summary

Nanotechnology is considered to be one of the "key technologies" of the 21st century. Inspired by the success story of microelectronics, resulting in functionalized structures below 100 nm, one would like to shrink mechanical devices down to the nanometer scale, hoping for a huge field of applications [1,2]. By now two different approaches are pursued to obtain such small nano-devices.

In the top-down approach micro-electromechanical systems (MEMS) and nano-electromechanical systems (NEMS) are obtained by standard semiconductor technology, developed for computer chip manufacturing. The technology is extremely successful for structuring two-dimensional layers and has accomplished functional structures in electronics well below 100 nm (gate length in the standard MOSFET) [3]. Nevertheless, the fabrication of three-dimensional, submicron-sized structures needed for nanotechnology is still challenging, especially if high quality, damage-free materials for optoelectronic devices are required, or high aspect ratios have to be realized [159].

The other way to produce nanometer-sized structures is the bottom-up approach. Thereby, the ability of self-organization is utilized to produce nanometer size objects like particles or tubular structures [5]. Objects fabricated by this technology are e.g. carbon nanotubes or self-assembled quantum dots. Using these structures, electronic devices like single electron transistors [7,9] and quantum-dot based lasers have been demonstrated [8]. Since the formation is governed by statistical processes, utilizing single self-organized nanostructures is challenging, due to the lack of a well defined position, needed for integrated devices fabrication. In most cases, the material quality is far superior to nano-objects, fabricated by the top-down approach [5].

Therefore, a combination of the bottom-up and the top-down approaches is needed. Recently, self-assembled quantum dots were positioned with conventional lithography techniques [10–12], opening the possibility to integrate new electronic devices such as single photon sources and quantum bits on a single chip [13]. For three-dimensional objects Prinz *et al.* [14,15] and Schmidt and Eberl [16,17] demonstrated a combination of the bottom-up with the top-down approach by the fabrication of self-organized nano-objects, releasing a thin layer from its substrate. By this technique, a top-down process is used to define the starting edge of the formation, whereas the formation itself is a bottom-up process, since the nano-objects form themselves during the release of the layer.

This work investigates the possibilities of this new technique for the III-V material combination, especially for the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ material system. Furthermore, the work mostly focused on nanostructures evolving from two-dimensional layers by rolling-up, called rolled-up nanotubes (RUNTs). The topic includes the fabrication, first characterizations and potential applications in nanotechnology of these RUNTs.

After an introduction and a method chapter the third chapter focuses on the object formation. The first and second part of chapter 3 are dedicated to the possible nano-objects evolving from two-dimensional layers. Strained $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ bilayers are grown on top of sacrificial AlAs layers by molecular beam epitaxy (MBE) and etched *ex-situ* with HF solutions. The obtained nanostructures are characterized by scanning electron microscopy. A variety of interesting structures such as nano-ribbons and rings (Fig 3.1 and Fig. 3.2) is found. To explore the potential of the rolled-up structures, RUNTs with diameters of 500 nm and 30 rotations on the substrate surface are fabricated (Fig 3.4). Figure 3.5 shows the lower end of the scalability of the RUNTs with the smallest RUNT diameter of 15 nm obtained in this work. Furthermore, the extension to a new material combination ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$) is demonstrated. Using an $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$ strained bilayer grown on an AlGaAs sacrificial layer, a 2 mm long RUNT is fabricated and its diameter homogeneity investigated (Fig. 3.9 and 3.10).

In the third part of chapter 3, real-time video microscopy is applied to monitor the formation of rolled-up $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ tubes in great detail. Figure 3.11 shows the roll-up distance as a function of etching time for a RUNT with a diameter of 2 μm . The roll-up process is highly nonlinear at the beginning, linear at an intermediate stage and saturates for long etching times. A statistical analysis, shown in Fig. 3.11 and Fig. 3.12, reveals that this saturation is a self-limiting effect, where the roll-up distance becomes independent of the etching time. This self-limitation effect allows for good control over the RUNT position.

The next step is the investigation of the formation of RUNTs on lithographically patterned substrates as a function of sacrificial layer thickness and tube diameter. The results are shown in Fig. 3.13 for sacrificial layer thicknesses between 1 nm and 10 nm and for tube diameters between 20 nm and 550 nm. The experimentally determined etching velocity is well-described by a simple diffusion model developed from a general case discussed in Ref. [62] and modified in this work (see Eq. 3.1). For RUNTs within the investigated diameter range, the roll-up velocity strongly depends on the sacrificial layer thickness but is independent of the tube diameter.

For the use in nanotechnology the starting edge for the RUNTs has to be defined by standard semiconductor technology. The last section of chapter 3 covers the accurate positioning of the RUNTs. Optical lithography has been used to pattern the GaAs (001) substrates with deep trenches prior to MBE growth. The patterned

substrates are then overgrown with a standard MBE growth sequence described in section 2.4. Figure 3.14 shows such a patterned sample after MBE growth and after the *ex-situ* etching step. The RUNTs form parallel to the patterned trench, clearly indicating that the trench acts as starting edge for the RUNT formation. Using patterned substrates, it is shown that the areal density of the tubes on a surface can be doubled if a two-fold stack of strained bilayers is selectively underetched.

Chapter 4 investigates the structural properties of the rolled-up nanotubes. The first part shows the diameter scalability of the RUNTs. A detailed investigation of the RUNT diameters for different $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ bilayers is performed. The concentration of Indium x is varied from $x = 0.05$ to $x = 1$, keeping the nominal thickness of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ and GaAs layer equal (symmetric bilayer). The thickness of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ layer is extended to regimes, where $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ is known to form dislocation and islands. It is concluded that a minimum Indium concentration of $x > 0.05$ is needed to insure RUNT formation. Surprisingly, bilayers with high crystal defect densities showed a good ability to roll up. RUNTs with no structural defects on a length of over $90\ \mu\text{m}$ and an overall length of $300\ \mu\text{m}$ can evolve from such bilayers.

Figure 4.5 shows the experimentally determined diameter as a function of the bilayer thickness. The theoretical lines for plane stress and plane strain conditions are included into Fig 4.5. The experimentally determined RUNT diameters agree with the theory (plane strain) over a wide range of diameters, including RUNTs evolved from bilayer containing crystal defects. A systematic deviation of the RUNT diameters from the theoretically expected diameters is found for bilayers with three-dimensional surface morphology. Therefore, the relative roughness as a function of the bilayer thickness is measured. Figure 4.6 plots the absolute value of the relative deviation from plain strain theory as a function of the relative bilayer roughness. It is concluded from the analysis in Fig. 4.6 that the deviation arises from the increasing surface roughness, whereas dislocations or islands formed in the bilayer seem not to influence the RUNT diameter significantly as long as they not result in a rough surface morphology. Systematic deviations from the expected values of bilayers composed of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ layers with crystal defects are observed for bilayers with a RMS roughness to bilayer thickness ratio $r_{\text{RMS}} > 0.09$. This behavior is attributed to strain relaxation due to the undulated surface morphology of these bilayers. Bilayers with a flat surface morphology are well described by theory. Based on the experimental data, a diameter diagram for $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ bilayers was derived showing the regime of possible RUNT diameters as a function of bilayer thicknesses (Fig. 4.7).

Asymmetrical InAs/GaAs bilayers with thicknesses between 0.7 nm to 5 nm have been studied as well. The experimentally determined diameters for the series is shown in Fig. 4.10. Theoretical lines for plane stress and plane strain conditions of the RUNTs and the theoretical lines from Ref. [114] are included. Furthermore,

the relative roughness of the bilayers as a function of bilayer thickness has been determined. The experimental data agrees with the theoretical line for plane strain conditions of the RUNT, but can also be described by the theoretical lines from Ref. [114].

In conclusion, the detailed study of the effect of bilayer thickness on the RUNT diameter favors plane strain conditions for the investigated RUNTs. Interestingly, symmetric bilayers containing islands or crystal defects such as dislocations show no systematic deviation from theoretically calculated diameters, as long as the surface morphology stays flat. To further investigate the mechanical boundary conditions for RUNTs evolved from thin bilayers a detailed study of the diameter dependencies on RUNT length would be useful.

In the second part of chapter 4, the wall structure of individual, free-standing, rolled-up InAs/GaAs nanotubes is investigated using μ -Raman spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), and selected area electron diffraction. Fig. 4.12(a)-(c) show typical TEM and high resolution TEM (HRTEM) images obtained from free-standing RUNTs. They show that the wall structure of the RUNT exhibits alternating crystalline and non-crystalline layers. The Raman spectrum, obtained from a free-standing RUNT, is shown in Fig. 4.13. All features of the spectrum can be explained by the assumption that the RUNT wall consists of crystalline and non-crystalline regions — which agrees with the TEM investigations. RUNTs lying on the substrate show the same features in the Raman spectra as observed for free-standing structures. In conclusion, the study reveals that the walls of the RUNTs consist of a radial superlattice comprising alternating crystalline and non-crystalline layers as shown in Fig. 4.12(d).

Chapter 5 deals with the functionalization of the RUNTs for applications in nanotechnology. The first part describes experiments where individual RUNTs were locally heated with a laser beam and Raman spectroscopy was used *in-situ* to monitor the structural changes. Figure 5.1 shows the different Raman spectra with increasing laser power. From the obtained spectra it is concluded that the heated part of a RUNT starts to oxidize at about 300°C and eventually transforms into crystalline β -Ga₂O₃. Figure 5.2 shows the heating of the RUNT compared to the substrate temperature. This result indicates that RUNTs can serve as nanoreactors to locally synthesize material at intentional places on a substrate surface. Activating this local reaction within the RUNT results in a laterally modulated hybrid structure of Ga(In)As and the large band gap material β -Ga₂O₃.

The next part of chapter 5 shows that RUNTs can be used for fluid transport and possibly be functionalized as a light emitting sources using organic dye solutions. In order to fill the tubes, a micromanipulation system has been set up during this work. Using the setup, it is demonstrated that RUNTs can be removed from their substrate

and transported to other positions. Using ultra fine capillaries from biotechnology, single RUNTs are addressed and filled with an organic dye solution (Rhodamin 6G). Figure 5.5 shows the filling process and furthermore, the strong fluorescence signal of a dye-filled RUNT in the red spectral range. Real-time video microscopy is used to demonstrate fluid transport in RUNT structures. For this propose, a sample containing RUNTs on the surface is dipped into a dye solution and rinsed with pure ethanol. After the cleaning process only the dye drawn into the RUNTs is present. The dry-out of the organic dye solvent is monitored with an optical microscope (Fig. 5.6). During the evaporation of the organic solvent, the dye moved in the RUNT showing that the structure is suitable for fluid transport.

In conclusion, well-positioned RUNTs have been filled with red dye and their fluorescence signal has been recorded. Since homogeneous defect-free RUNTs of more than 2 mm length (section 3.2) have been fabricated, RUNTs might act as nanopipelines for fluid transport over long distances or as light emission sources on a substrate surface.

The last section of chapter 5 introduces the patented concept of fabricating micro- and nanocoils using RUNTs [140]. The concept is extended to construct transformers needing considerable less area on the chip than conventional planar inductors used in microtechnology. In this respect, coils based on RUNTs should be obtained by roll-up of a metal stripe processed on top of the strained bilayer as illustrated in Fig. 5.8(d). After roll-up the metal has to be contacted. To obtain inductivities of the structure suitable for device applications, the coil has to be filled with a ferromagnetic material. Figure 5.8(c) illustrates how to build a transformer based on the proposed coils. For this device, a double RUNT needs to be created as shown in Fig. 3.16 and Fig. 5.8(b). The coils and transformers should be easier to process than standard planar inductors since the critical step is the roll-up process relying on self-organization.

Literaturverzeichnis

- [1] O. G. SCHMIDT, CH. DENEKE, Y. NAKAMURA, R. ZAPF-GOTTWICK, C. MÜLLER UND N. Y. JIN-PHILLIPP. *Nanotechnology – bottom-up meets top-down*. Adv. Sol. State Phys. **42**, 231 (2002).
- [2] L. L. SOHN. *Nanotechnology: A quantum leap for electronics*. Nature **394**, 131 (1998).
- [3] MARK LUNDSTROM. *Enhanced: Moore's law forever?* Science **299**, 210 (2003).
- [4] E. W. BECKER, W. EHRFELD, P. HAGMANN, A. MANER UND D. MÜNCHMEYER. *Fabrication of microstructures with high aspect ratios and great structural heights by synchrotron radiation, lithography, galvanofforming, and plastic molding*. Microelec. Eng. **4**, 35 (1986).
- [5] Y. XIA, P. YANG, Y. SUN, Y. WU, B. MAYERS, B. GATES, Y. YIN, F. KIM UND H. YAN. *One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications*. Adv. Mat. **15**, 353 (2003).
- [6] M. WINTERER. *Nanocrystalline Ceramics - Synthesis and Structure Vol. 53 der Springer Series in Materials Science*. Springer Heidelberg (2002).
- [7] R. SAITO, G. DRESELHAUS UND M. S. DRESSELHAUS. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press London (1999).
- [8] V. A. SHCHUKIN, N. N. LEDENTSOV UND D. BIMBERG. *Epitaxy of Nanostructures*. Springer Berlin, Heidelberg, New York (2004).
- [9] S. J. TANS, A. R. M. VERSCHUEREN UND C. DEKKER. *Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube*. Nature **393**, 49 (1998).
- [10] O. G. SCHMIDT, N. Y. JIN-PHILLIPP, C. LANGE, U. DENKER, K. EBERL, R. SCHREINER, H. GRABELDINGER UND H. SCHWEIZER. *Long-range ordered lines of self-assembled Ge islands on a flat Si (001) surface*. Appl. Phys. Lett. **77**, 4139 (2000).

- [11] O. G. SCHMIDT, S. KIRAVITTAYA, Y. NAKAMURA, H. HEIDEMEYER, R. SONGMUANG, C. MÜLLER, N. Y. JIN-PHILLIPP, K. EBERL, H. WAWRA UND S. CHRISTIANSEN. *Self-assembled semiconductor nanostructures: climbing up the ladder of order*. Surf. Sci. **514**, 10 (2002).
- [12] H. HEIDEMEYER, C. MÜLLER UND O. G. SCHMIDT. *Highly ordered arrays of In(Ga)As quantum dots on patterned GaAs (001) substrates*. J. Cryst. Growth **261**, 444 (2004).
- [13] HENRY HEIDEMEYER. Konzepte zur gezielten lateralen Positionierung von InAs Quantenpunkten. Dissertation, Universität Stuttgart (2004).
- [14] V. YA. PRINZ, V. A. SELEZNEV, A. K. GUTAKOVSKY, A. V. CHEHOVSKIY, V. V. PREOBRAZHENSKII, M. A. PUTYATO UND T. A. GAVRILOVA. *Free-standing and overgrown InGaAs/GaAs nanotubes, nanohelices and their arrays*. Physica E **6**, 828 (2000).
- [15] V. YA. PRINZ, S. V. GOLOD, V. I. MASHANOV UND A. K. GUTAKOVSKY. *Free-standing and overgrown InGaAs/GaAs nanotubes: fabrication, potential applications*. In *Proceedings of 26th Int. Symp. Compound Semiconductors* Vol. 166 der *Inst. Phys. Conf. Ser. S.* 199. IOP Publishing Ltd (2004).
- [16] O. G. SCHMIDT UND K. EBERL. *Nanotechnology - Thin solid films roll up into nanotubes*. Nature **410**, 168 (2001).
- [17] O. G. SCHMIDT UND N. Y. JIN-PHILLIPP. *Free-standing SiGe-based nanopipelines on Si (001) substrate*. Appl. Phys. Lett. **78**, 3310 (2001).
- [18] N. J. GLASSMAKER UND C. Y. HUI. *Elastica solution for a nanotube formed by self-adhesion of folded thin film*. J. Appl. Phys. **96**, 3429 (2004).
- [19] Z. SUO, E. Y. MA, H. GLESKOVA UND S. WAGNER. *Mechanics of rollable and foldable film-on-foil electronics*. Appl. Phys. Lett. **74**, 1177 (1999).
- [20] S. TIMOSHENKO. *Analysis of bi-metal thermostats*. J. Opt. Soc. Am. **11**, 233 (1925).
- [21] Y. C. TSUI UND T. W. CLYNE. *An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings. Pt.1. Planar geometry*. Thin Solid Films **306**, 23 (1997).
- [22] C.-H. HSUEH. *Modeling of elastic deformation of multilayers due to residual stresses and external bending*. J. Appl. Phys. **91**, 9652 (2002).
- [23] P. O. VACCARO, K. KUBOTA UND T. AIDA. *Strain-driven self-positioning of micromachined structures*. Appl. Phys. Lett. **78**, 2852 (2001).

- [24] L. B. FREUND, J. A. FLORO UND E. CHASON. *Extensions of the Stoney formula for substrate curvature to configurations with thin substrates or large deformations*. Appl. Phys. Lett. **74**, 1987 (1999).
- [25] M. GRUNDMANN. *Nanoscroll formation from strained layer heterostructures*. Appl. Phys. Lett. **83**, 2444 (2003).
- [26] G. P. NIKISHKOV. *Curvature estimation for multilayer hinged structures with initial strains*. J. Appl. Phys. **94**, 5333 (2003).
- [27] V. YA. PRINZ, D. GRÜTZMACHER, A. BEYER, C. DAVID, B. KETTERER UND E. DECKARDT. *A new technique for fabricating three-dimensional micro- and nanostructures of various shapes*. Nanotechnology **12**, 399 (2001).
- [28] V. SELEZNEV, H. YAMAGUCHI, Y. HIRAYAMA UND V. YA. PRINZ. *Single-tube GaAs/InAs nanotubes fabricated using supercritical CO₂ drying technique*. Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L791 (2003).
- [29] G. P. NIKISHKOV, I. KHMYROVA UND V. RYZHII. *Finite element analysis of self-positioning microstructures and nanostructures*. Nanotechnology **14**, 820 (2003).
- [30] J. RÖDEL. *Mechanisches Werkstoffverhalten*. Skript; Fachbereich Materialwissenschaften, TU Darmstadt (1998).
- [31] H.-J. BARGEL UND G. SCHULZE. *Werkstoffkunde*. Springer Berlin, Heidelberg Nachdruck der 6., überarbeiteten Auflage (1999).
- [32] W. BERGMANN. *Werkstofftechnik Vol. 2. (Anwendungen)*. Carl Hanser Verlag München, Wien 2., durchgesehene Auflage (1991).
- [33] K. Y. CHENG. *Molecular beam epitaxy technology of III-V compound semiconductors for optoelectronic applications*. P. IEEE **85**, 1694 (1997).
- [34] S. C. JAIN, M. WILLANDER UND H. MAES. *Stresses and strains in epilayers, stripes and quantum structures of III-V compound semiconductors*. Semicond. Sci. Technol. **11**, 641 (1996).
- [35] H. MORKOÇ, B. SVERDLOV UND G. B. GAO. *Strained layer heterostructures, and their applications to MODFETs, HBTs, and lasers*. P. IEEE **81**, 493 (1993).
- [36] R. I. COTTAM UND G. A. SAUNDERS. *The elastic constants of GaAs from 2 K to 320 K*. J. Phys. C Solid State **6**, 2105 (1973).

- [37] M. J. HERRERA-CABRERA, P. RODRIGUEZ-HERNANDEZ UND A. MUNOZ. *Theoretical study of the elastic properties of III-P compounds*. Phys. Status Solidi B **223**, 411 (2001).
- [38] J. T. EBNER UND J. R. ARTHUR. *The effect of lattice mismatch on the dynamical microstructure of III-V compound surfaces*. J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 2007 (1987).
- [39] LANDOLT UND BÖRNSTEIN. Numerical Data and Functional Relationship Vol. 17 IIIa. Springer Berlin, New York, London (1992).
- [40] A. D. PRINS UND D. J. DUNSTAN. *Bulk modulus of InGaAs*. In P. Bhattacharya, Editor, *Properties of lattice-matched and strained Indium Gallium Arsenide*. S. 43. Short Run Exeter (1993).
- [41] A. HOLLEMANN UND NILS WIBERG. Lehrbuch der anorganischen Chemie. de Gruyter Berlin; New York 101. Auflage (1995).
- [42] P. FINNIE UND Y. HOMMA. *Epitaxy: the motion picture*. Surf. Sci. **500**, 437–457 (2002).
- [43] M. OHRING. The Material Science of Thin Films. Academic Press (1992).
- [44] Y. YU PETER UND M. CARDONA. Fundamentals of Semiconductors. Springer Berlin, New York, Tokyo (1996).
- [45] E. A. FITZGERALD. *Dislocations in strained-layer epitaxy: theory, experiment, and applications*. Mat. Sci. Rep. **7**, 87 (1991).
- [46] H. LÖWE, P. KEPPEL UND D. ZACH. Halbleiterätzverfahren. Akademie-Verlag Berlin (1990).
- [47] D. W. SHAW. *Localized GaAs etching with acidic hydrogen peroxide solutions*. J. Electrochem. Soc. **128**, 874 (1981).
- [48] S. ADACHI UND K. OE. *Chemical etching characteristics of (001) GaAs*. J. Electrochem. Soc. **130**, 2427 (1983).
- [49] E. HAROUTIOUNIAN, J. P. SANDINO, P. CLECHET, D. LAMOUCHE UND J. R. MARTIN. *Electrochemical and photoelectrochemical behavior and selective etching of III-V semiconductors in H₂O₂ as redox system*. J. Electrochem. Soc. **131**, 27 (1984).
- [50] A. RAMAM, S. KAPOOR, S. PRABHAKAR, R. GULATI UND I. CHANDRA. *Study of mesa undercuts produced in GaAs with H₃PO₄-based etchants*. J. Electrochem. Soc. **136**, 2405 (1989).

- [51] T. P. E. BROEKAERT UND C. G. FONSTAD. *Novel, organic acid-based etchants for InGaAlAs/InP heterostructure devices with AlAs etch-stop layers.* J. Electrochem. Soc. **139**, 2306 (1992).
- [52] K. HJORT. *Sacrificial etching of III-V compounds for micromechanical devices.* J. Micromech. Microeng. **6**, 370 (1996).
- [53] M. KONAGAI, M. SUGIMOTO UND K. TAKAHASHI. *High efficiency GaAs thin film solar cells by peeled film technology.* J. Cryst. Growth **45**, 277 (1978).
- [54] G. C. DESALVO, W. F. TSENG UND J. COMAS. *Etch rates and selectivities of citric acid hydrogen peroxide on GaAs, Al_{0.3}Ga_{0.7}As, In_{0.2}Ga_{0.8}As, In_{0.53}Ga_{0.47}As, In_{0.52}Al_{0.48}As, and InP.* J. Electrochem. Soc. **139**, 831 (1992).
- [55] T. KITANO, S. IZUMI, H. MINAMI, T. ISHIKAWA, K. SATO, T. SONODA UND M. OTSUBO. *Selective wet etching for highly uniform GaAs/Al_{0.15}Ga_{0.85}As heterostructure field effect transistors.* J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 167 (1997).
- [56] ULRICH DENKER. *Selbstorganisierte Germanium/Silizium Insel: Wachstumsexperimente und Modelle zur Interdiffusion.* Dissertation, Universität Hannover (2002).
- [57] F. FIEDLER, A. SCHLACHETZKI UND G. KLEIN. *Material-selective etching of InP and an InGaAsP alloy.* J. Mater. Sci. **17**, 2911 (1982).
- [58] P. W. ATKINS. *Physikalische Chemie.* VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, Basel 2., korrigierter Nachdruck, der 1. Auflage (1990).
- [59] E. YABLONOVITCH, T. GMITTER, J. P. HARBISON UND R. BHAT. *Extreme selectivity in the lift-off of epitaxial GaAs films.* Appl. Phys. Lett. **51**, 2222 (1987).
- [60] X. S. WU, L. A. COLDREN UND J. L. MERZ. *Selective etching characteristics of HF for Al_xGa_{1-x}As/GaAs.* Electron. Lett. **21**, 558 (1985).
- [61] J. MAEDA, Y. SASAKI, N. DIETZ, K. SHIBAHARA, S. YOKOYAMA, S. MIYAZAKI UND M. HIROSE. *High-rate GaAs epitaxial lift-off technique for optoelectronic integrated circuits.* Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 1554 (1997).
- [62] K. S. R. KOTESWARA RAO, T. KATAYAMA, S. YOKOYAMA UND M. HIROSE. *Optimum atomic spacing for AlAs etching in GaAs epitaxial lift-off technology.* Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L457 (2000).

- [63] M. M. A. J. VONCKEN, J. J. SCHERMER, G. MADURO, G. J. BAUHUIS, P. MULDER UND P. K. LARSEN. *Influence of radius of curvature on the lateral etch rate of the weight induced epitaxial lift-off process*. Mat. Sci. Eng. B **95**, 242 (2002).
- [64] M. M. A. J. VONCKEN, J. J. SCHERMER, G. J. BAUHUIS, A. T. J. VAN NIFTRIK UND P. K. LARSEN. *Strain-accelerated HF etching of AlAs for epitaxial lift-off*. J. Phys.: Condens. Matter **16**, 3585 (2004).
- [65] J. R. ARTHUR. *Molecular beam epitaxy*. Surf. Sci. **500**, 189–217 (2002).
- [66] A. Y. CHO. *Advances in molecular beam epitaxy (MBE)*. J. Cryst. Growth **111**, 1 (1991).
- [67] A. Y. CHO. *Twenty years of molecular beam epitaxy*. J. Cryst. Growth **150**, 1 (1995).
- [68] A. PIMPINELLI UND J. VILLAIN. *Physics of Crystal Growth*. Cambridge University Press Cambridge, New York, Melbourne (1998).
- [69] K. R. EVANS, R. KASPI, J. E. EHRET, M. SKOWRONSKI UND C. R. JONES. *Surface chemistry evolution during molecular beam epitaxy growth of InGaAs*. J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 1820 (1995).
- [70] A. NAGASHIMA, M. TAZIMA, A. NISHIMURA, Y. TAKAGI UND J. YOSHINO. *STM and RHEED studies on low-temperature growth of GaAs (001)*. Surf. Sci. **514**, 350 (2002).
- [71] M. A. HERMAN UND H. SITTE. *Molecular Beam Epitaxy*. Springer Series in Material Science. Springer Berlin, Heidelberg, New York (1989).
- [72] S.-Z. CHANG, T.-C. CHANG UND S.-C. LEE. *The growth of highly mismatched $In_xGa_{1-x}As$ $0.28 < x < 1$ on GaAs by molecular-beam epitaxy*. J. Appl. Phys. **73**, 4916 (1993).
- [73] S. GUHA, A. MADUKAR UND K. C. RAJKUMAR. *Onset of incoherency and defect introduction in the initial stages of molecular beam epitaxial growth of highly strained InGaAs on GaAs (100)*. Appl. Phys. Lett. **57**, 2110 (1990).
- [74] S. F. YOON. *Growth of strained InGaAs/GaAs by molecular beam epitaxy: a surface morphology, Raman spectroscopy and photoluminescence combined study*. Appl. Surf. Sci. **78**, 33 (1994).
- [75] S. KARPOV UND N. MAKAROV YU. *Indium segregation kinetics in InGaAs ternary compounds*. Thin Solid Films **380**, 71 (2000).

- [76] K. MURAKI, S. FUKATSU, Y. SHIRAKI UND R. ITO. *Surface segregation of In atoms during molecular beam epitaxy and its influence on the energy levels in InGaAs/GaAs quantum wells*. Appl. Phys. Lett. **61**, 557 (1992).
- [77] J. M. MOISON, C. GUILLE, F. HOUZAY, F. BARTHE UND M. VAN ROMPAY. *Surface segregation of third-column atoms in group III-V arsenide compounds: Ternary alloys and heterostructures*. Phys. Rev. Lett. **40**, 6149 (1989).
- [78] N. GRANDJEAN, J. MASSIES UND M. LEROUX. *Monte Carlo simulation of In surface segregation during the growth of $In_xGa_{1-x}As$ on GaAs (001)*. Phys. Rev. B **53**, 998 (1996).
- [79] W. N. Unertl, Editor. *Handbook of Surface Structures – Physical structure Vol. 1*. Elsevier Science Amsterdam (1996).
- [80] L. C. CAI, H. CHEN, C. L. BAO, Q. HUAN UND J. M. ZHOU. *RHEED characterization of InAs/GaAs grown by MBE*. J. Cryst. Growth **197**, 364 (1999).
- [81] A. N. ALEXEEV, S. KARPOV, V. POGORELSKY YU UND I. A. SOKOLOV. *RHEED study of $c(4\times 4)$ to (2×4) transition on GaAs (001) surface*. J. Cryst. Growth **166**, 72 (1996).
- [82] J. Y. LEEM, C. R. LEE, S. K. NOH UND J. S. SON. *RHEED oscillation studies of pseudomorphic InGaAs strained layers on GaAs substrate*. J. Cryst. Growth **197**, 84 (1999).
- [83] K. REGINSKI, J. MUSZALSKI, V. V. PREOBRAZHENSKII UND D. I. LUBYSHEV. *Static phase diagrams of the reconstruction for MBE-grown GaAs (001) and AlAs (001) surface*. Thin Solid Films **267**, 54 (1995).
- [84] B. JUNNO, S. JEPPESEN, M. S. MILLER UND L. SAMUELSON. *A comparison of RHEED reconstruction phases on (100) InAs, GaAs and InP*. J. Cryst. Growth **164**, 66 (1996).
- [85] L. C. FELDMAN. *Fundamentals of surface and thin film analysis*. Prentice-Hall Englewoods Cliffs (1986).
- [86] W. G. SCHMIDT, S. MIRBT UND F. BECHSTEDT. *Surface phase diagram of (2×4) and (4×2) reconstructions of GaAs (001)*. Phys. Rev. B **62**, 8087 (2000).
- [87] M. O. LIPINSKI. *Selbstordnende III/V Halbleiterquantenpunkte – Molekularstrahlepitaxie, strukturelle und elektronische Eigenschaften*. Dissertation, Universität Stuttgart (2001).

- [88] S. J. B. REED. *Electron probe microanalysis*. In P. J. Poots, J. F. W. Bowles, S. J. B. Reed und M. R. Cave, Editoren, *Microprobe Techniques in Earth Sciences*. S. 49. Chapman & Hall London, Glasgow, New York, Tokyo, Melbourne and Madras (1995).
- [89] D. C. JOY. *Scanning Reflection Electron Microscopy*. In S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt und G. van Tendeloo, Editoren, *Handbook of Microscopy*. Vol. II S. 539. VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1997).
- [90] B. D. CULLITY UND S. R. STOCK. Elements of x-ray diffraction ; Kapitel: 20, S. 571. Prentice Hall Upper Saddle River 3. Auflage (2001).
- [91] U. D. SCHWARZ. *Scanning Force Microscopy*. In S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt und G. van Tendeloo, Editoren, *Handbook of Microscopy*. Vol. II S. 827. VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1997).
- [92] G. BINNIG, C. F. QUATE UND CH. GERBER. *Atomic force microscope*. Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- [93] H. HÄNSEL UND W. NEUMANN. Physik: Moleküle und Festkörper. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, Oxford (1996).
- [94] H. KUZMANY. Solid-State Spectroscopy. Springer Berlin, Heidelberg, New York (1998).
- [95] O. G. SCHMIDT, N. SCHMARJE, CH. DENEKE, C. MÜLLER UND N. Y. JIN-PHILLIPP. *Three-dimensional nano-objects evolving from a two-dimensional layer technology*. Adv. Mat. **13**, 756 (2001).
- [96] O. G. SCHMIDT, CH. DENEKE, Y. MANZ UND C. MÜLLER. *Semiconductor tubes, rods and rings of nanometer and micrometer dimension*. Physica E **13**, 969 (2002).
- [97] M. STOFFEL. *Private Mitteilung* (2001).
- [98] S. Y. BAE, H. W. SEO, J. PARK, H. YANG, J. C. PARK UND S. Y. LEE. *Single-crystalline gallium nitride nanobelts*. Appl. Phys. Lett. **81**, 126 (2002).
- [99] D. N. MCILROY, D. ZHANG, Y. KRANOV UND M. G. NORTON. *Nano-springs*. Appl. Phys. Lett. **79**, 1540 (2001).
- [100] W. SHI, H. PENG, N. WANG, C. P. LI, L. XU, C. S. EE, R. KALISH UND S.-T. LEE. *Free-standing single crystal silicon nanoribbons*. J. Am. Chem. Soc. **123**, 11095 (2001).

- [101] L. ZHANG, S. V. GOLOD, E. DECKARDT, V. YA. PRINZ UND D. GRÜTZMACHER. *Free-standing Si/SiGe micro- and nano-objects*. Physica E **23**, 280 (2004).
- [102] D. GRÜTZMACHER. *Fortschritte bei der Herstellung von geordneten Si/SiGe Nanostrukturen*. Präsentation im Deutschen MBE-Workshop (2004).
- [103] H.-G. RUBAHN. *Nanophysik und Nanotechnologie*. Teubner (2002).
- [104] O. G. SCHMIDT, CH. DENEKE, N. SCHMARJE, C. MÜLLER UND N. Y. JIN-PHILLIPP. *Free-standing semiconductor micro- and nano-objects*. Mat. Sci. Eng. C **19**, 393 (2002).
- [105] A. V. PRINZ UND V. YA. PRINZ. *Application of semiconductor micro- and nanotubes in biology*. Surf. Sci. **532-535**, 911 (2003).
- [106] A. V. PRINZ, V. YA. PRINZ UND V. A. SELEZNEV. *Semiconductor micro- and nanoneedles for microinjections and ink-jet printing*. Microelectron. Eng. **67-68**, 782 (2003).
- [107] S. V. GOLOD, V. YA. PRINZ, P. WÄGLI, L. ZHANG, O. KIRFEL, E. DECKHARDT, F. GLAUS, C. DAVID UND D. GRÜTZMACHER. *Freestanding SiGe/Si/Cr and SiGe/Si/Si_xN_y/Cr microtubes*. Appl. Phys. Lett. **84**, 3391 (2004).
- [108] Y. TAKAGAKI, Y. J. SUN, O. BRANDT UND K. H. PLOOG. *Strain relaxation in AlN/GaN bilayer films grown on γ -LiAlO₂ (100) for nanoelectromechanical systems*. Appl. Phys. Lett. **84**, 4756 (2004).
- [109] CH. DENEKE UND O. G. SCHMIDT. *EPAPS Document No.: E-APPLAB-85-021438*. <http://www.aip.org/pubservs/epaps.html> für weitere Information (2004).
- [110] A. B. VOROB'EV UND V. Y. PRINZ. *Directional rolling of strained heterofilms*. Semicond. Sci. Technol. **17**, 614 (2002).
- [111] T. TAKEBE, M. FUJII, T. YAMAMOTO, K. FUJITA UND T. WATANABE. *Facet generation during molecular beam epitaxy of GaAs/AlGaAs multilayers on GaAs (001) patterned substrates*. J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 2731 (1996).
- [112] T. TAKEBE, M. FUJI, K. YAMAMOTO UND T. WATANABE. *Orientation-dependent Ga surface diffusion in molecular beam epitaxy of GaAs on GaAs patterned substrates*. J. Appl. Phys. **81**, 7273 (1997).

- [113] J. YOTA UND V. A. BURROWS. *Surface chemistry of GaAs treated with buffered HF and NH₄F solutions: Slow reactions of process residuals*. J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 837 (1992).
- [114] C. DENEKE, C. MÜLLER, N. Y. JIN-PHILLIPP UND O. G. SCHMIDT. *Diameter scalability of rolled-up In(Ga)As/GaAs nanotubes*. Semicond. Sci. Technol. **17**, 1278 (2002).
- [115] Y. MIZOKAWA, O. KOMODA UND S. MIYASE. *Long-time air oxidation and oxide-substrate reactions on GaSb, GaAs and GaP at room temperature studied by X-ray photoelectron spectroscopy*. Thin Solid Films **156**, 127 (1988).
- [116] J. F. BRESSE. *Chemical composition by Auger sputter-depth profiles of GaAs oxide layers formed after chemical or Ar⁺ ion etchings*. Appl. Surf. Sci. **66**, 1 (1993).
- [117] V. Y. PRINZ, A. V. CHEKHOVSKIY, V. V. PREOBRAZHENSKII, B. R. SEMYAGIN UND A. K. GUTAKOVSKY. *A technique for fabricating InGaAs/GaAs nanotubes of precisely controlled lengths*. Nanotechnology **13**, 231 (2002).
- [118] B. K. TANNER, P. J. PARBROOK, C. R. WHITEHOUSE, A. M. KEIR, A. D. JOHNSON, J. JONES, D. WALLIS, L. M. SMITH, B. LUNN UND J. H. C. HOGG. *In situ x-ray topography measurements of the growth temperature dependence of the critical thickness of epitaxial InGaAs on GaAs*. J. Phys. D **34**, A109 (2001).
- [119] G. APOSTOLOPOULOS, J. HERFORT, L. DÄWERITZ, K. H. PLOOG UND M. LUYBERG. *Reentrant mound formation in GaAs (001) homoepitaxy observed by ex-situ atomic force microscopy*. Phys. Rev. Lett. **84**, 3358 (2000).
- [120] R. SONGMUANG, S. KIRAVITTAYA UND O. G. SCHMIDT. *Shape evolution of InAs quantum dots during overgrowth*. J. Cryst. Growth **249**, 416 (2003).
- [121] S. MENDACH, O. SCHUMACHER, CH. HEYN, S. SCHNÜLL, H. WELSCH UND W. HANSEN. *Preparation of curved two-dimensional electron systems in InGaAs/GaAs-microtubes*. Physica E **23**, 274 (2004).
- [122] A. B. VOROB'EV, V. YA. PRINZ, YU. S. YUKECHEVA UND A. I. TORPOV. *Magnetotransport properties of two-dimensional electron gas on cylindrical surface*. Physica E **23**, 171 (2004).
- [123] A. V. CHAPLIK UND R. H. BLICK. *On geometric potentials in quantum-electromechanical circuits*. New J. Phys. **6**, 33 (2004).

- [124] K. KUBOTA, P. O. VACCAROA, N. OHTANIA, Y. HIROSEB, M. HOSODAB UND T. AIDAA. *Photoluminescence of GaAs/AlGaAs micro-tubes containing uniaxially strained quantum wells*. Physica E **13**, 313 (2002).
- [125] M. HOSODA, Y. KISHIMOTO, M. SATO, S. NASHIMA, K. KUBOTA, S. SARAVANAN, P. O. VACCARO, T. AIDA UND N. OHTANI. *Quantum-well microtube constructed from a freestanding thin quantum-well layer*. Appl. Phys. Lett. **83**, 1017 (2003).
- [126] K. VON KLITZING, G. DORDA UND M. PEPPER. *New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized Hall resistance*. Phys. Rev. Lett. **45**, 494 (1980).
- [127] P. O. VACCARO, K. KUBOTA, T. FLEISCHMANN, S. SARAVANAN UND T. AIDA. *Valey-fold and mountain-fold in the micro-origami technique*. In *4th International Conference on Low Dimensional Structures and Devices* (2002).
- [128] S. MENDACH, T. KIPP, H. WELSCH, CH. HEYN UND W. HANSEN. *Interlocking mechanism for the fabrication of closed single-walled semiconductor microtubes*. Semicond. Sci. Technol. **20**, 402 (2005).
- [129] R. ZALLEN. *Optical studies of nanocrystalline GaAs: a review*. J. Non-Cryst. Solids **141**, 227 (1992).
- [130] K. K. TIONG, P. M. AMIRTHARAJ, F. H. POLLAK UND D. E. ASPNES. *Effects of As⁺ ion implantation on the Raman spectra of GaAs: Spatial correlation interpretation*. Appl. Phys. Lett. **44**, 122 (1984).
- [131] R. MERLIN. *Raman spectra of In_xGa_{1-x}As*. In P. Bhattacharya, Editor, *Properties of lattice-matched and strained Indium Gallium Arsenide*. S. 192. Short Run Exeter (1993).
- [132] K. KAKIMOTO UND T. KATODA. *Raman spectra from Ga_{1-x}In_xAs epitaxial layers grown on GaAs and InP substrates*. Appl. Phys. Lett. **40**, 826 (1982).
- [133] F. CERDEIRA, C. J. BUCHENAU, M. CARDONA UND F. H. POLLAK. *Stress-induced shifts of first-order Raman frequencies of diamond and zinc-blende-type semiconductors*. Phys. Rev. B **5**, 580 (1972).
- [134] P. WICKBOLDT, E. ANASTASSAKIS, R. SAUER UND M. CARDONA. *Raman phonon piezospectroscopy in GaAs: infrared measurements*. Phys. Rev. B **35**, 1362 (1987).
- [135] P. PUECH, G. LANDA, R. CARLES UND C. FONTAINE. *Strain effects on optical phonons in (111) GaAs layers analyzed by Raman scattering*. J. Appl. Phys. **82**, 4493 (1997).

- [136] R. SHUKER UND R. W. GAMMON. *Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials*. Phys. Rev. Lett. **25**, 222 (1970).
- [137] D. A. PORTER UND K. E. ESTERLING. *Phase Transformation in Metals and Alloys*. Chapman & Hall London, Weinheim, New York 2. Auflage (1992).
- [138] U. GÖSELE UND Q.Y. TONG. *Semiconductor wafer bonding*. Annu. Rev. Mat. Sci. **28**, 215 (1998).
- [139] T. AKATSU, A. PLÖSSL, H. STENZEL UND U. GÖSELE. *Wafer bonding of different III-V compound semiconductors by atomic hydrogen surface cleaning*. J. Appl. Phys. **86**, 7146 (1999).
- [140] O. G. SCHMIDT UND CH. DENEKE. *Herstellung mikro- und nanoskopischer Spulen, Transformatoren und Kondensatoren durch Einrollen oder Umklappen von Leiterschichten durch Ablösen von Hilfsschichten von einem Substrat*. Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/048032 A1 (2001).
- [141] O. G. SCHMIDT, CH. DENEKE UND Y. MANZ. *Origami on the micro- and nanometer scale*. In *Extended abstracts of the ICCE8 Teneriffa* (2001).
- [142] H. L. HARTNAGEL UND R. RIEMESCHNEIDER. *Oxide layer structures of GaAs*. In M. R. Bronzel und G. E. Stillmann, Editoren, *Properties of Gallium Arsenide*. S. 463. Short Run Exeter 3. Auflage (1996). (Und Referenzen darin).
- [143] Y. H. GAO, Y. BANDO, T. SATO, Y. F. ZHANG UND X. Q. GAO. *Synthesis, Raman scattering and defects of β -Ga₂O₃ nanorods*. Appl. Phys. Lett. **81**, 2267 (2002).
- [144] J. ZHANG UND F. JIANG. *Catalytic growth of Ga₂O₃ nanowires by physical evaporation and their photoluminescence properties*. Chem. Phys. **289**, 243–249 (2003).
- [145] C. H. LIANG, G. W. MENG, G. Z. WANG, Y. W. WANG, L. D. ZHANG UND S. Y. ZHANG. *Catalytic synthesis and photoluminescence of beta-Ga₂O₃ nanowires*. Appl. Phys. Lett. **78**, 3202 (2001).
- [146] M. HE, I. MINUS, P. ZHOU, S. N. MOHAMMED, J. B. HALPERN, R. JACOBS, W. L. SARNEY, L. SALAMANCA-RIBA UND R. D. VISPUTE. *Growth of large-scale GaN nanowires and tubes by direct reaction of Ga with NH₃*. Appl. Phys. Lett. **77**, 3731 (2000).
- [147] U. BRACKMANN. *Lambdachrom Laser Dyes*. Lambda Physics Göttingen 2. Auflage (1997).

- [148] D. J. YOUNG, B. E. BOSER, V. MALBA UND A. F. BERNHARDT. *A micromachined RF low phase noisen voltage-controlled oscillator for wireless communications*. Inc. Int. J. RF and Microwave **11**, 285 (2001).
- [149] K. KAWABE, H. KOYAMA UND K. SHIRAE. *Planar inductor*. IEEE T. Magn. **20**, 1804 (1984).
- [150] M. MINO, T. YACHI, A. TAGO, K. YANAGISAWA UND K. SAKAKIBARA. *A new planar microtransformer for use in micro-switching converters*. IEEE T. Magn. **28**, 1969 (1992).
- [151] C. P. YUE UND S. S. WONG. *Physical modeling of spiral inductors on silicon*. IEEE T. Electron. Dev. **47**, 560 (2000).
- [152] J. BERBER, H. KACHER UND R. LANGER. Physik in Formeln und Tabellen. B. G. Teubner Stuttgart 7., durchgesehene Auflage (1994).
- [153] H. W. ZHANG, Y. L. LIU UND Z. Y. ZHONG. *An improved microchip thin film transformer formed by vacuum evaporation and sputtering*. Vacuum **62**, 1 (2001).
- [154] O. SCHUMACHER, S. MENDACH, H. WELSCH, A. SCHRAMM, CH. HEYN UND W. HANSEN. *Lithographically defined metal-semiconductor-hybrid nanoscrolls*. Appl. Phys. Lett. **86**, 143109 (2005).
- [155] A. VOROB'EV, V. PRINZ, V. PREOBRAZHENSKII UND B. SEMYAGIN. *Free-standing InAs/InGaAs microtubes and microspirals on InAs (100)*. Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L7 (2003).
- [156] S. V. GOLOD, V. YA. PRINZ, V. I. MASHANOV UND A. K. GUTAKOVSKY. *Fabrication of conducting GeSi/Si micro- and nanotubes and helical microcoils*. Semicond. Sci. Technol. **16**, 181 (2001).
- [157] A. VOROB'EV, P. VACCARO, K. KUBOTA, S. SARAVANAN UND T. AIDA. *Array of micromachined components fabricated using micro-origami method*. Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 402 (2003).
- [158] V. M. OSADCHIĬ UND V. Y. PRINZ. *Charge-carrier separation in rolled heterostructures*. JETP Lett. **72**, 312–315 (2000).
- [159] O. G. SCHMIDT, CH. DENEKE, S. KIRAVITAYA, R. SONGMUANG, H. HEIDEMEYER, Y. NAKAMURA, R. ZAPF-GOTTWICK, C. MÜLLER UND N. Y. JIN-PHILLIPP. *Self-assembled nanoholes, lateral quantum-dot molecules, and rolled-up nanotubes*. IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **8**, 1025 (2002).

Anhang

A. Liste der Veröffentlichungen und Vorträge

Veröffentlichungen in Zeitschriften

1. Ch. Deneke and O. G. Schmidt, Appl. Phys. Lett. 85, 2914 (2004).
2. Ch. Deneke and O. G. Schmidt, Physica E 23, 269 (2004).
3. Ch. Deneke, N.-Y. Jin-Phillipp, I. Loa, and O. G. Schmidt, Appl. Phys. Lett. 84, 4475 (2004).
4. O. G. Schmidt, C. Deneke, S. Kiravitaya, R. Songmuang, H. Heidemeyer, Y. Nakamura, R. Zapf-Gottwick, C. Müller, and N. Y. Jin-Phillipp, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 8, 1025 (2002).
5. C. Deneke, C. Müller, N. Y. Jin-Phillipp, and O. G. Schmidt, Semicond. Sci. Technol. 17, 1278 (2002).
6. O. G. Schmidt, C. Deneke, Y. Nakamura, R. Zapf-Gottwick, C. Müller, and N. Y. Jin-Phillipp, Adv. Sol. State Phys. 42, 231 (2002).
7. O. G. Schmidt, C. Deneke, N. Schmarje, C. Müller, and N. Y. Jin-Phillipp, Mat. Sci. Eng. C 19, 393 (2002).
8. O. G. Schmidt, C. Deneke, Y. Manz, and C. Müller, Physica E 13, 969 (2002).
9. O. G. Schmidt, N. Schmarje, C. Deneke, C. Müller, and N. Y. Jin-Phillipp, Adv. Mat. 13, 756 (2001).

Konferenzbände (Proceedings)

1. C. Deneke, C. Müller and O.G. Schmidt. In: Symposium on Functional Nanostructured Materials through Multiscale Assembly and Novel Patterning Techniques, MRS Spring Meeting, 141-146 (2002).
2. O. G. Schmidt, C. Deneke, and Y. Manz, Extended abstracts of the ICCE8, Teneriffa 5-11 Aug. 2001 (2001).

Andere Veröffentlichungen

1. Ch. Denke, S. Kiravittaya, O. G. Schmidt, VDI-Berichte 1839, 25 (2004)
2. H. Heidemeyer, S. Kiravittaya, Ch. Deneke, N.Y. Jin-Phillipp, M. Stoffel, O. G Schmidt, Tätigkeitsbericht 2004, Jahrbuch Max-Planck-Gesellschaft (2004)
3. Ch. Deneke, C. Müller, and O. G. Schmidt, Jahresbericht 2001, 21, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (2001)

Internationale Tagungsbeiträge

1. 5th International Workshop on Epitaxial Semiconductors on Patterned Substrates and Novel Index Surfaces (ESPS-NIS), 13.-15. October 2003 Stuttgart
Vortrag: „Rolled-up In(Ga)As/GaAs nanotubes: lithographic positioning, wall structure and thermal stability“
2. 12th European Workshop on Molecular Beam Epitaxy, 16.-19. Februar 2003, Bad Hofgastein, Austria
Vortrag: „InGaAs/GaAs rolled-up nanotubes: Diameter scalability and lithography controlled fabrication“
3. Material Research Society 2002 Spring Meeting, 1.-5. April 2002, San Francisco, USA
Vortrag: „Properties of rolled-up InGaAs/GaAs Nanotubes“

Genehmigte DFG-Projekte, beruhend auf Ergebnissen der Arbeit

- Position-controlled semiconductor nanotubes as templates for novel hybrid nanomaterials
- Flowing behavior into, within and out of individual rolled-up nanotubes

Patente

- O. G. Schmidt und Ch. Deneke, Offenlegungsschrift, Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/048032 A1 (2003)

Auszeichnungen

- Philip Morris Forschungspreis 2002:
O. G. Schmidt, K. Eberl, Ch. Deneke, „Custom-made components for the nanoworld.“

B. Verschiedenes

B.1 Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum erfolgreichen Abschluß dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank geht an

- Priv. Doz. Dr. O. G. Schmidt für Verständnis, kompetente, intensive Betreuung, viele lehrreichen Diskussionen mit ihm als Gruppenleiter der MBE-Gruppe und Anfertigung des Hauptgutachtens.
- Prof. Dr. J. Wrachtrup für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- Prof. Dr. K. v. Klitzing für die angenehme Forschungsatmosphäre und sein beständiges Interesse an meiner Arbeit.
- Dr. Ingo Loa, mit dem ich zusammen die Ramanmessungen durchgeführt habe.
- Dr. Neng Yun Jin-Phillipp (Max-Planck-Institut für Metallforschung), die die schönen TEM-Bilder dieser Arbeit angefertigt hat.
- Dr. Frank Bertram und Dr. Till Riemann (Uni Magdeburg; Prof. Dr. J. Christen) für die spontane Durchführung der Kathodolumineszenzmessungen.
- Dr. Renate Zapf-Gottwick für die phosphor-basierten Proben.
- Claudia Müller, die mich in ihre REM eingewiesen und etliche AFM-Bild für mich (schnell) angefertigt hat.
- die anderen drei „Mitdoktoranten“ in meinen Jahren in der MBE-Gruppe: Dr. Ulrich Denker, Dr. Henry Heidemeyer für viele Diskussionen und dafür, daß er diese Arbeit Korrektur gelesen hat, Dr. Yvonne Manz, mit der ich viel Spaß in Kalifornien hatte, und die die erste III-P Bischeicht für mich hergestellt hat.
- Dr. Suwit Kiravittaya und Prof. Dr. Yusui Nakamura, die mich in die III-V Epitaxie eingeweiht haben.

- Karsten Töttemeyer, der zweimal die MBE Nr. 6 mit mir geöffnet hat und mit dem ich viel Spaß in der Toskana hatte.
- Dr. Armando Rastelli, Dr. Mathieu Stoffel, Wolfgang Winter, Fred Schwerdt, Dr. Rudeesun Songmuang, Dr. Gouri Sankar Kar und Maik Hauser, die die „alte“ Hälfte der MBE Gruppe bilden und mich die letzten vier Jahre unterstützt haben.
- Dr. Zhenyang Zhong, Lijuan Wang, Ruxandra Costescu, Francesca Cavallo, Emica Coric, Christian Bauer und Tim Zander, die im letzten Jahr die MBE-Gruppe vergrößert haben.
- Monika Riek, Ulrike Waizmann, Thomas Reindl für die Hilfe im neuem Reiraum, sowie Mark Lynass und die restlichen Doktoranden der Gruppe von Klitzing für die gute, anregende Zusammenarbeit und guten Kaffeerunden.
- Dr. Bernd Moosmann für das Mitbringen von ein paar Glaskapillaren aus San Diego.
- Katrin Wannenwetsch, die einen Nachmittag fleißig für mich gezählt hat.

Außerdem gilt mein besonderer Dank meinen Eltern, die mir nicht nur das Studium und die Promotion ermöglichten, sondern mich auch in allen anderen Dingen immer unterstützt haben.

B.2 Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Christoph Deneke
geboren am: 09. Juni 1974
in: Berlin
Familienstand: ledig
Nationalität: deutsch

Schulbildung:

1985 - 1991 Heinrich-Böll Schule, Fürth Odw.
1991 - 1994 Martin Luther Schule, Rimbach, Abitur

Zivildienst:

1994 - 1995 Stoffwechselklinik Desaga, Lindenfels

Studium:

1995 - 2000 Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Materialwissenschaft
1997 Vordiplom
2000 Abschluss: Diplom-Ingenieur
Diplomarbeit: Strukturuntersuchungen an nicht-kristallinem Siliziummonoxid
Fachbereich Materialwissenschaft, Prof. Dr. H. Fuess
seit 2001: Vorbereitung der Dissertation am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, in der Arbeitsgruppe Molekularstrahl-epitaxie, Priv. Doz. Dr. O. G. Schmidt