

# Elektronische Transporteigenschaften von Zinkoxid-Nanosäulen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
von der Fakultät für Physik der  
Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Daniel Weissenberger  
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 30.10.2009  
Referentin: Prof. Dr. D. Gerthsen  
Korreferent: Prof. Dr. C. Klingshirn



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2. Zinkoxid (ZnO)</b>	<b>11</b>
2.1. Grundlagen . . . . .	11
2.2. Wachstum von ZnO-Nanosäulen . . . . .	11
2.2.1. VLS-Wachstum . . . . .	13
2.2.2. Grundcharakterisierung . . . . .	14
2.3. Anwendungen von ZnO-Nanosäulen . . . . .	16
2.4. Dotierung von ZnO . . . . .	16
<b>3. Grundlagen</b>	<b>19</b>
3.1. Metall-Halbleiter-Kontakte . . . . .	19
3.1.1. Schottky-Kontakt . . . . .	19
3.1.1.1. Bildung des Schottky-Kontaktes . . . . .	19
3.1.1.2. Transport durch den Schottky-Kontakt . . . . .	20
3.1.2. Ohmscher Kontakt . . . . .	23
3.1.3. Das MSM-Modell . . . . .	24
3.2. Transportmechanismen in ZnO-Nanosäulen . . . . .	25
3.2.1. Grundlagen . . . . .	25
3.2.2. Temperaturabhängige Messungen . . . . .	25
3.2.3. Feldemission . . . . .	26
3.2.4. Sonstige Transportechanismen . . . . .	27
3.3. Der Feldeffekt-Transistor . . . . .	27
3.4. Sensoren . . . . .	32
3.5. Photo-Detektoren . . . . .	34
3.6. Ionenimplantation . . . . .	36
3.6.1. Reichweiteverteilung und Energieübertrag . . . . .	36
3.6.1.1. Abbremsung durch Streuung an Atomkernen . . . . .	36
3.6.1.2. Abbremsung durch Streuung an Elektronen . . . . .	38
3.6.2. Struktur von Defekten . . . . .	40
3.6.3. Ionenimplantation in ZnO . . . . .	40
<b>4. Experimentelle Methoden</b>	<b>43</b>
4.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM) . . . . .	43

## Inhaltsverzeichnis

4.2.	Elektronenstrahl-Lithographie . . . . .	43
4.3.	Metallisierung . . . . .	46
4.4.	Fokussierter Ionenstrahl (FIB)-System . . . . .	47
4.5.	Elektrische Eigenschaften . . . . .	50
4.5.1.	2-Punkt-/4-Punkt-Messungen . . . . .	50
4.5.2.	Das Prober-Modul . . . . .	51
4.5.3.	Das Heiz-Kühl-Modul . . . . .	52
<b>5.</b>	<b>Probenpräparation</b>	<b>55</b>
5.1.	Herstellungsschritte . . . . .	55
5.1.1.	Erstellen der Marker . . . . .	55
5.1.2.	Erstellen der metallischen Kontakte . . . . .	57
5.2.	Probleme bei der Probenherstellung . . . . .	61
5.3.	Andere Kontaktierungsmethoden . . . . .	63
5.3.1.	Zufällig orientierte Kontakte . . . . .	63
5.3.2.	Weitere Kontaktierungsmethoden . . . . .	64
<b>6.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>65</b>
6.1.	Einfluss von Elektronenbestrahlung . . . . .	65
6.2.	Einfluss von Licht . . . . .	68
6.3.	4-Punkt-Messungen . . . . .	68
6.4.	2-Punkt-Messungen . . . . .	70
6.4.1.	Lineare Kennlinien . . . . .	71
6.4.2.	Nichtlineare Kennlinien . . . . .	73
6.5.	Feldabhängige Transportmessungen . . . . .	76
6.6.	Temperaturabhängige Transportmessungen . . . . .	84
6.7.	Ionenimplantation im FIB-System . . . . .	85
6.7.1.	Elektrische Messungen . . . . .	85
6.7.1.1.	Ohne Wärmebehandlung . . . . .	85
6.7.1.2.	Mit Wärmebehandlung . . . . .	88
6.7.1.3.	Änderung der Gas-Sensitivität . . . . .	90
6.7.2.	Vergleich mit TEM-Untersuchungen . . . . .	91
6.8.	Kontaktierung auf Wachstums-Substrat . . . . .	94
6.9.	Kontaktierung mittels FIB-induzierter Platin-Abscheidungen . . . . .	96
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>101</b>
<b>A.</b>	<b>Abkürzungen und Bezeichnungen</b>	<b>103</b>
A.1.	Abkürzungen . . . . .	103
A.2.	Bezeichnungen . . . . .	104
<b>B.</b>	<b>Physikalische Konstanten und Materialparameter</b>	<b>109</b>

## Inhaltsverzeichnis

B.1. Physikalische Konstanten . . . . .	109
B.2. Materialparameter . . . . .	109
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>111</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>131</b>
<b>Publikationsliste</b>	<b>135</b>

## Inhaltsverzeichnis

# 1. Einleitung

Mehrere hunderttausend Tonnen Zinkoxid (ZnO) werden jährlich produziert. Anwendung findet es beispielsweise als Additiv in der Gummiherstellung für Autoreifen, als Zusatz zu Zement, Lacken, Sonnenschutzmitteln und Tierfutter, und als Gassensor-Material. Als Halbleiter ist es aufgrund seiner großen Energielücke von 3,4 eV ein interessantes Material für optoelektronische Anwendungen im nahen Ultraviolett (UV)[1, 2]. Nach einer ersten Forschungsphase, die in den 70er und 80er Jahren ihren Höhepunkt erreichte und danach abflachte, erlebt die Forschung an ZnO derzeit eine Renaissance, die durch mittlerweile über 2000 Publikationen pro Jahr belegt wird. Getragen wird diese Welle durch neue Epitaxieverfahren, Teilerfolge in der p-Dotierung, die bei ZnO problematisch ist, und die Möglichkeit, kontrolliert eine Vielzahl von Nanostrukturen aus ZnO zu züchten [3]. Unter diesen zählen die sogenannten Nanosäulen oder Nanodrähte zu den interessantesten, da sich zahlreiche nanoskalige funktionelle Bauelemente, beispielsweise Gas-Sensoren, Feldeffekt-Transistoren, Feldemitter, Laser und vieles mehr, aus ihnen herstellen lassen [3, 4, 5, 6, 7, 8].

Viele der genannten Anwendungen erfordern eine elektrische Kontaktierung einzelner Nanosäulen. Die Entwicklung eines zuverlässigen Kontaktierungsverfahrens bildet den Kern der vorliegenden Arbeit, wobei auch die Kontakteigenschaften untersucht werden. Zudem werden Feldeffekt-Transistoren (FETs) aus einzelnen Nanosäulen hergestellt. Diese ermöglichen die Änderung der Ladungsträgerkonzentration der Nanosäulen durch ein äußeres elektrisches Feld.

Für eine korrekte Interpretation von elektrischen Messungen ist ein umfassendes Verständnis der möglichen äußeren Einflüsse auf den Leitwert der Nanosäulen erforderlich. Entsprechende Untersuchungen werden in dieser Arbeit durchgeführt. Insbesondere sind aufgrund des hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses der Nanosäulen Leitwertänderungen, die durch Adsorptions- und Desorptionsvorgänge bestimmter Gase an der sensitiven ZnO-Oberfläche verursacht werden, sehr ausgeprägt. Der Umgebungsdruck, unter dem die Messungen erfolgen, spielt bei den Untersuchungen eine zentrale Rolle. Beleuchtung und Elektronenbestrahlung können zur Änderung der Adsorbat-Belegung an der ZnO-Oberfläche führen, sowie äußere elektrische Felder. Letzteres ist beim Einsatz als FET zu berücksichtigen, wo ein solcher Effekt in der Regel uner-

## 1. Einleitung

---

wünscht ist. Man muss allgemein davon ausgehen, dass Oberflächen-Effekte nicht nur relevant sind für Anwendungen, die diese ausnutzen, wie beispielsweise Gas-Sensoren.

Die Modifikation der elektrischen Eigenschaften der Nanosäulen nach deren Herstellung kann von Interesse sein, wenn beispielsweise eine sehr hohe Ladungsträgerkonzentration erwünscht ist. Eine verbreitete Technik hierfür ist die Ionen-Implantation. Unter Verwendung eines Focused Ion Beam (FIB)-Systems werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Gallium-Ionen in einzelne Nanosäulen implantiert. Gallium stellt für ZnO einen flachen Donator dar. Das FIB-System bietet verglichen mit gewöhnlichen Implantations-Apparaturen den Vorteil, dass sich der implantierte Bereich lokal mit sehr hoher lateraler Genauigkeit (in der Größenordnung von 10 nm) festlegen lässt. Dies bietet auch das Potential, axiale pn-Übergänge herzustellen, falls p-dotierte ZnO-Nanosäulen zur Verfügung stehen. Auch der Einfluss einer Wärmebehandlung nach der Implantation auf den Leitwert wird untersucht.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

In Kapitel 2 werden die grundlegenden Eigenschaften von ZnO vorgestellt, sowie das Wachstum der verwendeten ZnO-Nanosäulen. Außerdem wird auf die Anwendungsmöglichkeiten von ZnO-Nanosäulen sowie die Dotierung eingegangen.

Kapitel 3 behandelt die theoretischen Grundlagen. Die grundlegenden elektronischen Transportprozesse werden erläutert, sowie die Grundlagen von Feldeffekt-Transistoren auf der Basis von Nanosäulen. Zudem findet sich dort Abschnitte über die Anwendung von ZnO-Nanosäulen als Sensoren und Photo-Detektoren sowie die Ionenimplantation.

Kapitel 4 stellt die verwendeten experimentellen Methoden vor. Hierzu zählen die Rasterelektronenmikroskopie, die Elektronenstrahl-Lithographie, die Metallisierung, und das FIB-System. Die elektrischen Messungen erfolgten unter Verwendung eines Prober-Moduls, welches die Kontaktierung von mikroskopischen Proben erlaubt.

In Kapitel 5 werden die Herstellungsschritte der Probenpräparation sowie typische Probleme, die dabei auftauchen können, beschrieben. Auf alternative Kontaktierungsmethoden wird ebenfalls kurz eingegangen.

Die Messungen und deren Interpretation werden in Kapitel 6 präsentiert. Untersucht werden der Einfluss von Elektronenbestrahlung und Beleuchtung, sowie der elektrischen Kontakte. Hierfür werden 4-Punkt- und 2-Punkt-Messungen gegenübergestellt. Bei 2-Punkt-Messungen wird zwischen linearen und nichtlinearen Kennlinien unterschieden. Außerdem werden feldabhängige und

---

temperaturabhängige Transportmessungen vorgenommen. Elektrischen Messungen an Gallium-implantierten Nanosäulen werden strukturelle Untersuchungen mittels eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) gegenübergestellt. Zum Schluss werden noch zwei alternative Kontaktierungsmethoden vorgestellt, und zwar die Kontaktierung von Nanosäulen auf dem Wachstums-Substrat sowie mit Hilfe FIB-induzierter Platin-Abscheidungen.

Kapitel 7 fasst die Ergebnisse zusammen.

## 1. Einleitung

---

## 2. Zinkoxid (ZnO)

### 2.1. Grundlagen

ZnO ist ein Halbleiter mit einer direkten Bandlücke im nahen UV (Bandlückenenergie  $E_g = 3,4$  eV), der bei Raumtemperatur in der Wurtzit-Struktur als thermodynamisch stabiler Phase vorliegt (siehe Abb. 2.1). Neben der Wurtzit-Struktur kann ZnO auch in der Zinkblende-Struktur kristallisieren, die jedoch nur durch Wachstum auf kubischen Substraten stabilisiert werden kann, oder der NaCl-Struktur, die man bei relativ hohen Drücken erhält [3]. Das Bravaisgitter der Wurtzit-Struktur ist hexagonal und gehört zur Punktgruppe  $C_{6V}$ . Die Gitterparameter sind  $a = 0,325$  nm und  $c = 0,521$  nm, wobei die  $c$ -Achse senkrecht zur hexagonalen Basalebene steht. Jedes Anion ist tetraederförmig von vier Kationen umgeben, was typisch für eine  $sp^3$ -kovalente Bindung ist. Gleichzeitig weist ZnO auch Eigenschaften ionischer Kristalle auf. Da die Kristallstruktur nicht inversionssymmetrisch ist, ist der Kristall piezoelektrisch.

### 2.2. Wachstum von ZnO-Nanosäulen

Seit einigen Jahren ist ein kontrolliertes Wachstum zahlreicher ZnO-Nanostrukturen möglich (zum Beispiel Nanosäulen, Nanobänder, Nanoringe, Nanokämme und viele mehr), unter denen die Nanosäulen am intensivsten untersucht werden. Oft findet man anstelle von "Nanosäulen" in der Literatur auch die Bezeichnung "Nanodrähte", insbesondere in Zusammenhang mit Transportmessungen, oder wenn die Nanosäulen ein hohes Aspektverhältnis aufweisen.

Das Wachstum von ZnO-Nanosäulen kann mittels verschiedener Verfahren erfolgen, beispielsweise durch Molekularstrahlepitaxie (MBE, "molecular beam epitaxy") [9], durch Materialabscheidung mittels Puls-Laserabscheidung (PLD, "pulse laser deposition") [10], durch metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE, "metal organic vapor phase epitaxy" oder MOCVD, "metal organic chemical vapor deposition") [11, 12, 13], durch elektrochemische Abscheidung (ECD, "electro chemical deposition") [14], durch nasschemische Methoden (ACG, "aqueous chemical growth") [15, 16], oder durch Elektrosponnen [17, 18].

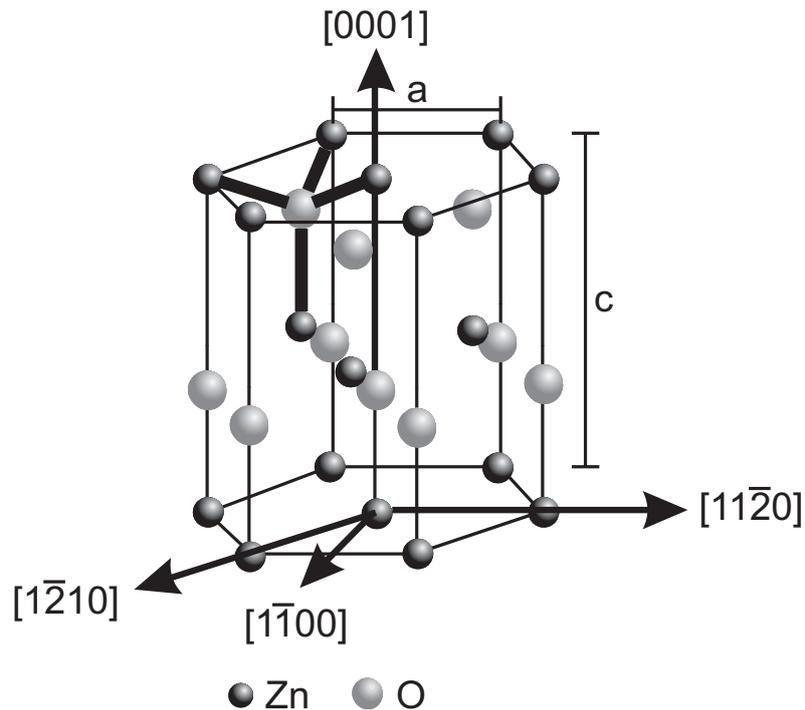


Abbildung 2.1.: Das Kristallgitter von ZnO (Wurtzitstruktur). Die tetraedrische Koordination ist veranschaulicht.

Sehr verbreitet sind die Gasphasenabscheidung (CVD, "chemical vapor deposition") [19], sowie das katalysatorgestützte VLS ("vapor liquid solid")-Verfahren [20].

Neben den erwähnten Verfahren, die alle dem "bottom-up approach" zuzurechnen sind (darunter versteht man die schrittweise atomare Materialanlagerung an einer bestimmten Stelle, bis sich dort eine Nanostruktur mit der gewünschten Geometrie gebildet hat), gibt es noch den sogenannten "top-down approach". Darunter versteht man die Materialreduktion ausgedehnter Objekte bis hin zu definierten Strukturen auf der Nanometerskala. In den meisten Fällen erfolgt dies durch eine Kombination lithographischer Methoden und dem Ätzen eines Festkörpers. Zur Herstellung von ZnO-Nanostrukturen bzw. ZnO-Nanosäulen hat sich dieser Ansatz bislang noch nicht durchgesetzt. Für bestimmte Zwecke, zum Beispiel die Herstellung von Sensor-Arrays, würde der "top-down approach" deutliche Vorteile bringen. Bisher konnten beispielsweise Silizium-Nanodrähte auf diese Weise hergestellt werden [21].

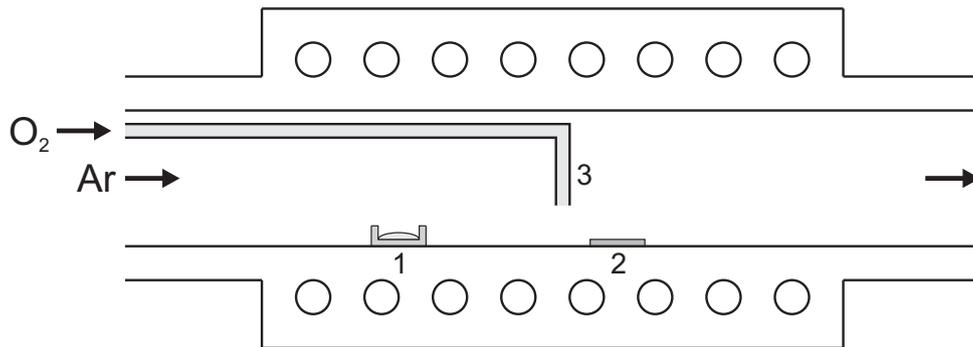


Abbildung 2.2.: Schematischer Aufbau zum Wachstum von ZnO-Nanosäulen.  
1) Quelle, 2) Substrat, 3) zusätzliche Sauerstoff-Versorgung

### 2.2.1. VLS-Wachstum

Alle in der vorliegenden Arbeit verwendeten ZnO-Nanosäulen wurden durch VLS-Wachstum am Institut für Halbleiterphysik der Universität Ulm [20], am Institut für Angewandte Physik der Universität Karlsruhe [22] und am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle [23] gezüchtet.

Im Folgenden sind die wesentlichen Schritte des VLS-Prozesses beschrieben. Die Details können je nach Wachstums-Vorgang ("Proben-Charge") und Arbeitsgruppe variieren. Abb. 2.2 zeigt den schematischen Aufbau zum Wachstum von ZnO-Nanosäulen. Dieses erfolgte in einem Quarzrohrfen. Als Trägergas wurde Argon verwendet, zusätzlich konnte am Ort des Substrats Sauerstoff zugeführt werden. Als Quellenmaterial wurde eine Mischung aus ZnO-Pulver und Kohlenstoff verwendet. Durch eine hinreichend hohe Temperatur ( $>900$  °C) wird das ZnO durch das Graphit reduziert und in die Gasphase übergeführt. Als Wachstums-Substrat diente  $[11\bar{2}0]$ -orientiertes Saphir, das mit Gold-Partikeln, die als Katalysator dienen, vorstrukturiert wurde. Hierzu kann z. B. vor dem Wachstums-Vorgang ein wenige nm dicker Goldfilm durch thermische Verdampfung auf dem Substrat abgeschieden werden. Durch Aufschmelzen bilden sich kleine Goldtropfen. Prinzipiell gibt es noch andere Möglichkeiten, den Katalysator aufzubringen [24]. Der VLS-Prozess nutzt die Eigenschaft aus, dass Zink und Gold eine eutektische Legierung mit einem abgesenkten Schmelzpunkt bilden. Bei Übersättigung der Zink-Gold-Legierung fällt Zink aus, und es bildet sich unter Zuführung von Sauerstoff an der unteren Grenzfläche der Legierung ein ZnO-Kristall. Der Prozess der Kristallisation erfolgt kontinuierlich, so dass eine Nanosäule wächst. Die Legierung verbleibt an deren Spitze. Der Durchmesser der Nanosäule wird beim VLS-Wachstum durch die Größe des Goldtropfens festgelegt, die Länge durch die Wachstums-

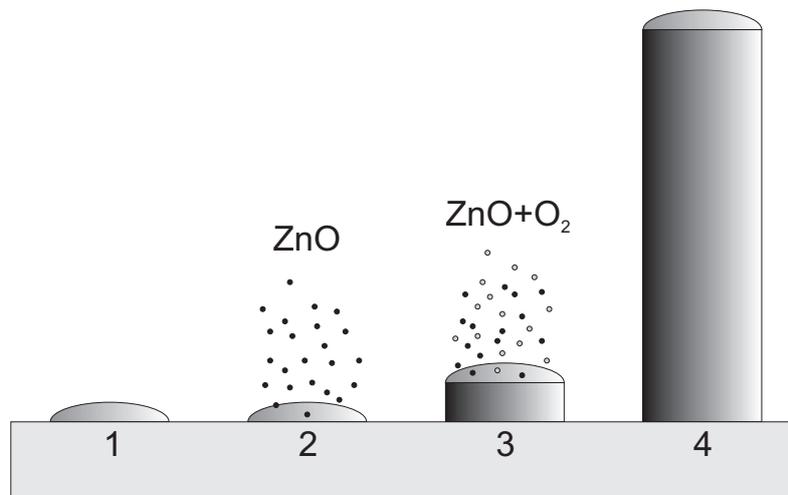


Abbildung 2.3.: Die Einzelschritte des VLS-Wachstums von ZnO-Nanosäulen.  
1) Katalysator-Partikel auf dem Substrat, 2) Eindiffusion von Zinkdampf in den Katalysator, 3) Wachstum der Nanosäule, 4) fertige Nanosäule mit Katalysator-Partikel auf der Spitze (nach Ref. [25])

Dauer. Der Winkel der wachsenden Nanosäule zum Substrat ist abhängig von der Gitter-Fehlanpassung zwischen ZnO und dem Substratmaterial. Die Temperatur am Ort des Substrats beträgt während des Wachstums typischerweise 750-950 °C. Abb. 2.3 zeigt die Einzelschritte des VLS-Mechanismus. Falls Indium an Stelle von Gold als Katalysator verwendet wird, werden die Nanosäulen nominell n-dotiert [22]. In einigen Fällen verbleibt der Katalysator am Fuß der Säule. Dann liegt kein VLS-Wachstum im eigentlichen Sinne vor, sondern katalysatorgestütztes VS ("vapor solid")-Wachstum [24].

### 2.2.2. Grundcharakterisierung

Durch Abbildung der Proben im Rasterelektronenmikroskop (REM) erhält man Informationen über Durchmesser, Länge und Anzahl-Dichte der Nanosäulen, den Winkel der Nanosäulen zum Substrat und die Position des Katalysators nach dem Wachstum. Man erkennt außerdem, ob eine Benetzungsschicht (ausgedehnte aufgewachsene Schicht auf dem Substrat, meist ZnO-haltig und in der Regel unerwünscht) vorhanden ist. Es ist oft schwierig, durch eine geeignete Wahl der Wachstums-Parameter bestimmte Säuleneigenschaften zu erzielen, zum Beispiel einen bestimmten mittleren Durchmesser mit geringer Durchmesser-Streuung von Säule zu Säule. Somit können üblicherweise

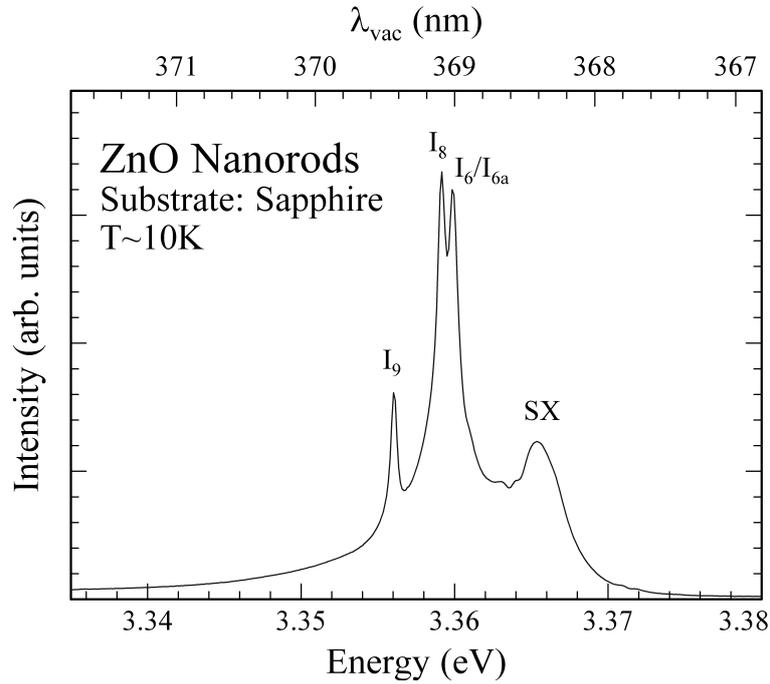


Abbildung 2.4.: PL-Spektrum, an einem Ensemble von ZnO-Nanosäulen aufgenommen

se aus vielen gezüchteten Proben nur wenige aussortiert werden, die sich für einen bestimmten Anwendungszweck eignen. Der Querschnitt der Nanosäulen ist meist hexagonal, kann aber auch eine runde Form haben. Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS, "electron energy loss spectroscopy")-Studien haben ergeben, dass Nanosäulen mit hexagonalem Querschnitt von besserer elektronischer Qualität sind [26].

Die Photolumineszenz (PL) liefert Informationen über die optische Qualität der Nanosäulen sowie die energetische Lage von Störstellen innerhalb der Bandlücke [20]. Abb. 2.4 zeigt ein PL-Spektrum einer nominell undotierten ZnO-Nanosäule, das am Institut für Halbleiterphysik an der Universität Ulm bei 10 K in einem Durchflußkryostaten aufgenommen wurde. Als Anregungsquelle wurde ein HeCd Laser mit 325 nm Emissionswellenlänge benutzt. Das von der Probe emittierte Licht wurde nach Beugung an einem Gittermonochromator mit einer Brennweite von 1 m mittels einer LN<sub>2</sub>-gekühlten CCD ("charge-coupled device")-Kamera detektiert. Zusätzlich zum SX-Peak, der mit Adsorbaten an einzelnen Nanosäulen in Verbindung gebracht wird, welche isoelektronische Rekombinationszentren für Exzitonen darstellen, sind die Linien  $I_{6/6a}$ ,  $I_8$  und  $I_9$  zu erkennen, die aus Rekombinationsprozessen gebundener Exzito-

nen resultieren. Die Linien  $I_6$ ,  $I_8$  und  $I_9$  weisen auf die Donatoren Al, Ga, und In hin [27]. Man kann davon ausgehen, dass Spuren dieser Verunreinigungen schon im Quellenmaterial des VLS-Prozesses vorhanden sind. Die Verunreinigung mit Al könnte auch durch Diffusion von Al aus dem Saphir-Substrat erfolgen. Bemerkenswert ist die schmale Linienbreite von ungefähr 700  $\mu\text{eV}$ , die ein Indikator für eine hohe optische und strukturelle Qualität der Nanosäulen ist.

### 2.3. Anwendungen von ZnO-Nanosäulen

In den letzten Jahren haben sich zahlreiche Anwendungen für ZnO-Nanostrukturen und insbesondere ZnO-Nanosäulen ergeben. Einige Zusammenstellungen von Anwendungen finden sich in [3, 4, 5, 6, 7, 8]. Diese umfassen Feldeffekt-Transistoren, Gas-Sensoren, UV-Sensoren, Leuchtdioden, Feldemitter, Farbstoff-Solarzellen, Nanoresonatoren, AFM ("atomic force microscopy")-Cantilever, Piezo-Generatoren, logische Gates, Laser und Wellenleiter. Durch geeignete Dotierung lässt sich sogar ferromagnetisches Verhalten von ZnO-Nanosäulen erzielen [28, 29]. Auf einige der Anwendungen wird in späteren Kapiteln eingegangen, sofern sie für die vorliegende Arbeit relevant sind.

In diesem Kontext sei erwähnt, dass auch Nanosäulen aus zahlreichen anderen Halbleiter-Materialien gezüchtet werden können, beispielsweise  $\text{InO}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_x$  [8, 30, 31], sowie Ge, Si, B, InN, GaN,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , InAs, CdS,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und SiC. Zum Teil werden diese auch für Anwendungen in der Tieftemperatur-Physik eingesetzt. Beispiele sind die Herstellung von Einzelelektronentransistoren mit InAs-Nanodrähten, die in axialer Richtung InP-Bereiche enthalten [32], oder von Josephson-Kontakten mit homogenen InAs-Nanodrähten als Verbindung zwischen zwei supraleitenden Elektroden [33].

### 2.4. Dotierung von ZnO

Für das Realisieren vieler elektronischer und opto-elektronischer Bauelemente ist die Herstellung von pn-Übergängen erforderlich. Dabei sollten sowohl der p- als auch der n-leitende Teil eine hinreichend hohe und zeitlich stabile Ladungsträgerkonzentration aufweisen. Für ZnO lässt sich prinzipiell eine n-Dotierung durch Einbringen von Gruppe III-Elementen auf einem Zn-Gitterplatz oder Gruppe VII-Elementen auf einem O-Platz erreichen. Eine p-Dotierung ist möglich durch Gruppe I-Elemente auf einem Zn-Platz oder Gruppe V-Elemente

auf einem O-Platz [3]. Die n-Dotierung ist bis zu sehr hohen Ladungsträgerkonzentrationen möglich und ermöglicht unter anderem den Einsatz von ZnO als TCO ("transparent conductive oxide")-Material [34]. Dagegen ist die p-Dotierung sehr problematisch und das Haupthindernis für einen erfolgreichen Einsatz von ZnO in der Halbleiterindustrie. Dies liegt zum einen daran, dass beim Wachstum von ZnO stets auch geringe Mengen an Wasserstoff eingebaut werden, welches ein flacher Donator in ZnO ist [35, 36]. Dessen Beseitigung ist nur durch sehr aufwändige Wachstums-Verfahren möglich [37]. Desweiteren können während des Wachstums-Vorgangs aufgrund von unreinem Quellenmaterial weitere Fremdatome eingebracht werden, die als Donator wirken, beispielsweise Al, In und Ga. Außerdem sind Sauerstoff-Leerstellen und Zinkatome auf Zwischengitterplätzen ebenfalls Donatoren [3]. Um eine erfolgreiche p-Dotierung durchzuführen, ist eine Reduktion der genannten Donatoren, insbesondere der intrinsischen Punktdefekte, erforderlich, damit die p-Dotierung nicht kompensiert wird. Ein weiteres Problem besteht darin, dass viele Akzeptoren hohe Ionisierungsenergien im Bereich mehrerer hundert meV aufweisen, so dass bei Raumtemperatur ein großer Anteil nicht ionisiert ist und somit nicht zur Löcherleitung beiträgt [2].

Das Wachstum von p-leitenden ZnO-Nanosäulen stellt eine besondere Herausforderung dar. Hierzu wurden erste Erfolge gemeldet [38, 39]. Ein pn-Übergang innerhalb von ZnO-Nanosäulen konnte ebenfalls realisiert werden [40, 41]. Die zeitliche Stabilität der p-Leitung kann problematisch sein [38]. Immerhin wurde an ZnO-Mikrosäulen eine Stabilität der p-Leitung von mindestens sechs Monaten beobachtet [42].

Eine Umgehung des Problems der p-Dotierung von ZnO stellt die Herstellung von Heterokontakten dar. Beispielsweise wurden Dioden realisiert aus ZnO-Nanosäulen mit p-Si [43, 44, 45], p-SiC [46] und p-HgTe [47], lichtemittierende Dioden mit p-Si [45, 48], p-leitendem Polymer [49, 50, 51] und p-GaN [52], und UV-Detektoren mit p-Si [53, 54] und p-leitendem Polymer [55].

### Ladungsträgerkonzentration und Lage des Ferminiveaus

Bei Halbleitern liegt das Fermi-Niveau in der Regel innerhalb der Bandlücke, ansonsten wird der Halbleiter als entartet bezeichnet. Für den Fall eines n-Halbleiters bedeutet das, dass das Fermi-Niveau im Leitungsband liegt. Es lässt sich die Ladungsträgerkonzentration berechnen, bei der dieser Übergang erfolgt.

Es gilt [56]:

$$\frac{E_f - E_c}{k_B T} \cong \ln \frac{n}{N_c} + \frac{1}{\sqrt{8}} \frac{n}{N_c} - \left( \frac{3}{16} - \frac{\sqrt{3}}{9} \right) \frac{n^2}{N_c^2} + \dots \quad (2.1)$$

## 2. Zinkoxid (ZnO)

---

Dabei ist  $E_f$  die Fermi-Energie,  $E_c$  die Energie an der Leitungsband-Unterkante,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $n$  die Elektronenkonzentration im Leitungsband und  $N_c$  die Zustandsdichte an der Leitungsband-Unterkante [57]:

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = 2,5 \cdot 10^{19} \left( \frac{m_e^*}{m_0} \right)^{3/2} \left( \frac{T [K]}{300} \right)^{3/2} \quad (2.2)$$

$m_e^*$  ist die effektive Elektronenmasse im Leitungsband,  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum, und  $m_0$  die Ruhemasse des Elektrons.

Für ZnO gilt  $m_e^*/m_0 = 0,24$  [58]. Gemäß Gl. 2.1 liegt bei  $T = 300$  K für  $n > 2,24 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  das Fermi-niveau von ZnO im Leitungsband, d. h., es liegt Entartung vor. Für den Fall, dass man die Boltzmann-Näherung anwendet (d. h. nur das erste Glied der Reihenentwicklung in Gl. 2.1 berücksichtigt), erhält man ein unpräzises Ergebnis von  $n > 2,94 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ .

# 3. Grundlagen

## 3.1. Metall-Halbleiter-Kontakte

Dieser Abschnitt behandelt die theoretischen Grundlagen von Metall-Halbleiter-Kontakten. In Unterabschnitt 3.1.1 wird zunächst der Schottky-Kontakt erläutert, der zum Auftreten von nichtlinearen Strom-Spannungs-Kennlinien führt. In Unterabschnitt 3.1.2 wird auf den Ohmschen Kontakt eingegangen, der als Spezialfall des Schottky-Kontaktes gesehen werden kann und von großer Bedeutung für praktische Anwendungen von Halbleitern ist. Die Herstellung Ohmscher Kontakte stellt oft eine technologische Herausforderung dar. Für eine ausführlichere Darstellung zu Metall-Halbleiter-Kontakten sei auf Ref. [59] und insbesondere auf das Lehrbuch von Rhoderick und Williams [60] verwiesen. In Unterabschnitt 3.1.3 wird das MSM-Modell vorgestellt, welches den Ladungstransport durch einen Halbleiter mit zwei Schottky-Kontakten beschreibt.

### 3.1.1. Schottky-Kontakt

#### 3.1.1.1. Bildung des Schottky-Kontaktes

Wir betrachten im Folgenden einen n-Halbleiter (für einen p-Halbleiter lassen sich analoge Überlegungen anstellen). Dann erfolgt die Kontaktbildung zwischen Metall und Halbleiter gemäß Abb. 3.1. Die Anpassung der Fermienergie von Metall und Halbleiter führt zur Ausbildung einer Schottky-Barriere.  $E_c$  bezeichnet die Energie an der Leitungsband-Unterkante,  $E_v$  die Energie an der Valenzband-Oberkante,  $E_f$  das Fermienergie,  $e$  die Elementarladung,  $e\phi_m$  die Austrittsarbeit des Metalls,  $e\phi_s$  die Austrittsarbeit des Halbleiters,  $e\chi$  die Elektronenaffinität des Halbleiters,  $e\xi$  die Differenz zwischen dem Energieniveau der Leitungsband-Unterkante und dem Fermienergie,  $\phi_b$  die Barrierenhöhe (gelegentlich wird in der Literatur auch  $e\phi_b$  als Barrierenhöhe bezeichnet),  $\psi_{bi}$  das sogenannte *built-in* Potential, das sich durch die Barrierenbildung im Halbleiter aufbaut, und  $W$  die Breite der Verarmungszone. Für das *built-in* Potential gilt

$$\psi_{bi} = (\phi_m - \phi_s) \quad (3.1)$$

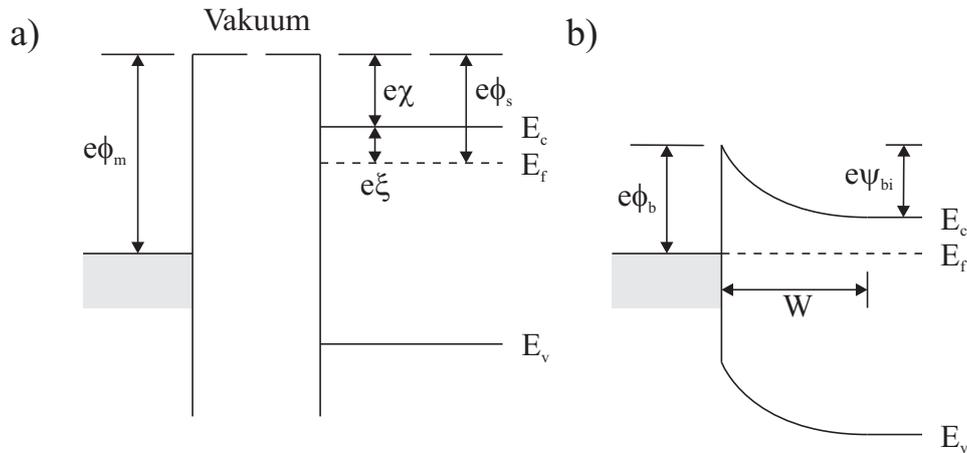


Abbildung 3.1.: Der Schottky-Kontakt: a) Lage der Bänder vor der Kontaktbildung, b) nach der Kontaktbildung (nach Ref. [59])

und für die Barrierenhöhe

$$\phi_b = (\phi_m - \chi) \quad (3.2)$$

Somit ist  $e\phi_b$  die Differenz zwischen der Austrittsarbeit des Metalls und der Elektronenaffinität des Halbleiters. Da in der Realität meist Oberflächenzustände im Halbleiter bzw. Grenzflächenzustände im Kontaktbereich vorliegen, die hier nicht berücksichtigt werden, stimmt dieses einfache Modell selten quantitativ.

### 3.1.1.2. Transport durch den Schottky-Kontakt

Der Transport durch den Schottky-Kontakt erfolgt durch folgende Mechanismen:

1. Emission von Elektronen über die Barriere (thermionische Emission)
2. Quantenmechanisches Tunneln von Elektronen durch die Barriere (Feldemission)
3. Transportprozesse, die Minoritätsladungsträger (Löcher) involvieren. Im Falle von ZnO kann dieser Anteil in guter Näherung vernachlässigt werden [61].

Es ist praktisch möglich, Schottky-Dioden zu herzustellen, bei denen die thermionische Emission der dominante Prozess ist, man spricht dann von "nahezu idealen" Dioden.

Für die Breite der Verarmungszone, die von der anliegenden Spannung  $U$  abhängt, gilt näherungsweise

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s\varepsilon_0}{eN_d} \left( \psi_{bi} - U - \frac{k_B T}{e} \right)} \quad (3.3)$$

$\varepsilon_s$  ist die relative Permittivität des Halbleiters,  $\varepsilon_0$  die elektrische Feldkonstante,  $N_d$  die Donorkonzentration,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur. Für ZnO gilt  $\varepsilon_s \approx 7,4$  [58].

### Thermionische Emission

Der aus thermionischer Emission resultierende Strom  $I$  durch den Kontakt lässt sich beschreiben durch

$$I = A^* T^2 \exp(-e\phi_b/k_B T) \{ \exp(eU/k_B T) - 1 \} \quad (3.4)$$

mit der Richardson-Konstante

$$A^* = 4\pi m_e^* e k_B^2 / h^3 \quad (3.5)$$

$m_e^*$  ist die effektive Elektronenmasse im Leitungsband und  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum. Für den Fall einer dünnen isolierenden Zwischenschicht im Kontakt lässt sich  $A^*$  durch die modifizierte Richardson-Konstante

$$A^{**} = A^* \exp\left(-\chi_i^{1/2} \delta\right) \quad (3.6)$$

ersetzen.  $\chi_i$  ist die mittlere Barrierenhöhe der isolierenden Zwischenschicht und  $\delta$  deren Dicke.

$\phi_b$  in Gl. 3.4 hängt im Allgemeinen von der anliegenden Spannung ab und wird insbesondere um die spannungsabhängige Bildkraft  $\Delta\phi_{bild}$  abgesenkt. Unter Bildkraft-Absenkung versteht man die Absenkung der Schottky-Barriere aufgrund der attraktiven Wechselwirkung der Elektronen in der Raumladungszone mit der Oberflächenladung, die diese Elektronen auf der Metalloberfläche am Kontakt induzieren. Die "effektive" Barrierenhöhe  $\phi_e$  nimmt dann folgende Form an:

$$\phi_e = (\phi_b - \Delta\phi_{bild}) \quad (3.7)$$

Zusätzlich hängt  $\phi_b$  bei Vorhandensein einer Zwischenschicht im Kontaktbereich ebenfalls von der Spannung ab, so dass  $\phi_e$  aus zwei Gründen spannungsabhängig wird. Eine verbreitete Näherung ist, dass man  $\partial\phi_e/\partial U$  als konstant

### 3. Grundlagen

---

annimmt. Dann lässt sich  $\phi_e$  in der Form

$$\phi_e = \phi_{b0} - (\Delta\phi_{bild})_0 + \beta U \quad (3.8)$$

schreiben, wobei  $\phi_{b0}$  und  $(\Delta\phi_{bild})_0$  Konstanten sind und sich auf  $U = 0$  beziehen. Der Koeffizient  $\beta$  ist positiv, da  $\phi_e$  stets mit zunehmendem Vorwärtsstrom ( $U > 0$ ) zunimmt. Der Strom durch den Kontakt schreibt sich nun wie folgt:

$$I = A^* T^2 \exp[-e \{\phi_{b0} - (\Delta\phi_{bild})_0 + \beta U\} / k_B T] \{\exp(eU/k_B T) - 1\} \quad (3.9)$$

oder

$$I = I_0 \exp(-\beta eU/k_B T) \{\exp(eU/k_B T) - 1\} \quad (3.10)$$

mit

$$I_0 = A^* T^2 \exp[-e \{\phi_{b0} - (\Delta\phi_{bild})_0\} / k_B T] \quad (3.11)$$

Gl. 3.10 lässt sich auch in der Form

$$I = I_0 \exp(eU/nk_B T) \{1 - \exp(-eU/k_B T)\} \quad (3.12)$$

mit

$$\frac{1}{n} = 1 - \beta = 1 - (\partial\phi_e/\partial U) \quad (3.13)$$

schreiben.  $n$  wird "Idealitätsfaktor" genannt.

Im Allgemeinen kann  $\partial\phi_e/\partial U$  nicht als konstant angenommen werden. Dann hängt der Idealitätsfaktor von der Spannung ab, und kann aus der  $I(U)$ -Kennlinie durch die Beziehung

$$\frac{1}{n} = \frac{k_B T}{e} \frac{d}{dU} \ln [I / \{1 - \exp(-eU/k_B T)\}] \quad (3.14)$$

gewonnen werden.

Für den Spezialfall, dass  $\phi_b$  nicht von  $U$  abhängt, gilt gemäß Gl. 3.7 ( $\partial\phi_e/\partial U = -(\partial\Delta\phi_{bild}/\partial U)$ ), und  $\Delta\phi_{bild}$  ist dann gegeben durch [60]

$$\Delta\phi_{bild} = \left\{ \frac{e^3 N_d}{8\pi^2 \varepsilon_s^3 \varepsilon_0^3} \left( \phi_b - U - \xi - \frac{k_B T}{e} \right) \right\}^{1/4} \quad (3.15)$$

Dann gilt für den Idealitätsfaktor

$$\frac{1}{n} = 1 - \frac{1}{4} \left( \frac{e^3 N_d}{8\pi^2 \varepsilon_s^3 \varepsilon_0^3} \right)^{1/4} \left( \phi_b - U - \xi - \frac{k_B T}{e} \right)^{-3/4} \quad (3.16)$$

### Thermionische Feldemission

Falls zusätzlich zur thermionischen Emission auch Feldemission stattfindet, ist der Strom durch den Kontakt gegeben durch

$$I = I_s \exp(U/E_0) \{1 - \exp(-eU/k_B T)\} \quad (3.17)$$

Dabei ist

$$E_0 = E_{00} \coth(eE_{00}/k_B T) \quad (3.18)$$

mit

$$E_{00} = \frac{\hbar}{2} \left[ \frac{N_d}{m_e^* \varepsilon_s \varepsilon_0} \right]^{1/2} \quad (3.19)$$

und

$$I_s = \frac{I_m e \{\pi E_{00} (\phi_b - U - \xi)\}^{1/2}}{k_B T \cosh(eE_{00}/k_B T)} \exp\{-(\phi_b - \xi)/E_0\} \quad (3.20)$$

mit

$$I_m = A^* T^2 \exp(-e\xi/k_B T) \quad (3.21)$$

$\hbar$  bezeichnet das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum. Der Einfluss der Feldemission gegenüber der thermionischen Emission ist um so größer, je tiefer die Temperatur und je höher die Donorkonzentration ist.

### 3.1.2. Ohmscher Kontakt

Im Allgemeinen versteht man in der Halbleitertechnologie unter einem Ohmschen Kontakt einen Kontakt, für den das Transportverhalten durch den Halbleiter selbst und nicht durch den Kontakt bestimmt wird [60]. Insbesondere sollte die Kennlinie linear sein, und außerdem der Anteil des Kontaktwiderstandes am Gesamtwiderstand gering. Die Herstellung Ohmscher Kontakte kann problematisch sein, da die Kontaktbildung empfindlich von der Beschaffenheit der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Metall abhängt. Hierbei können Oberflächenzustände im Halbleiter, Verunreinigungen im Kontaktbereich sowie die Qualität des Kontaktmetalls einen großen Einfluss haben. Theoretische Vorhersagen sind entsprechend schwierig. Mit Hilfe der im letzten Abschnitt vorgestellten Transport-Theorie lassen sich jedoch zwei wichtige Regeln ableiten.

1) Um eine möglichst niedrige Schottky-Barriere zu erreichen, sollte für einen n-Halbleiter ein Kontaktmetall verwendet werden, dessen Austrittsarbeit gleich oder kleiner der Elektronenaffinität des Halbleiters ist (siehe Gl. 3.2), also tendenziell niedrig. Für ZnO finden sich in [3, 62] Zusammenstellungen von Metallen, die Ohmsche Kontakte zu ZnO bilden können. Insbesondere Al und

### 3. Grundlagen

---

Ti sind gut geeignet: Die Elektronenaffinität von ZnO beträgt 4,3 eV [63], die Austrittsarbeit von Al und Ti ist ebenfalls 4,3 eV [59]. Es kann aber durchaus in einigen Fällen vorkommen, dass solche Metalle eine Schottky-Barriere zu ZnO bilden, da, wie bereits erwähnt, theoretische Vorhersagen aufgrund der vielfältigen Einflüsse, die zur Kontaktbildung beitragen, schwierig sind. Eine thermische Behandlung nach dem Herstellen der Kontakte kann oft zu einer "Verbesserung", das heisst, einer Absenkung der Schottky-Barrierenhöhe oder im Falle eines Ohmschen Kontaktes zu einer Verringerung des Kontaktwiderstandes führen, was auf Diffusionsvorgänge im Kontaktbereich zurückzuführen ist. Für Ti konnte so ein sehr niedriger Kontaktwiderstand von  $9 \times 10^{-7} \Omega \text{cm}^2$  erreicht werden [64].

2) Je höher die Ladungsträgerkonzentration im Kontaktbereich ist, desto stärker ist der Beitrag der Feldemission (Tunneln) zum Transport. Deshalb führt die Verwendung hochdotierter Halbleiter zu niedrigen Kontaktwiderständen. Für die in dieser Arbeit untersuchten ZnO-Nanosäulen ist aufgrund der hohen intrinsischen Ladungsträgerkonzentration ein nennenswerter Beitrag des Ladungstransportes durch Tunneln zu erwarten. Für viele andere Halbleiter wird die Technik verwendet, den Kontaktbereich des Halbleiters gezielt höher zu dotieren, um Ohmsche Kontakte zu erhalten [59].

#### 3.1.3. Das MSM-Modell

Für einen Halbleiter, der an beiden Seiten mit Metallen kontaktiert ist, lässt sich der elektrische Transport für den Fall, dass Schottky-Kontakte vorliegen, gemäß dem Ersatzschaltbild in Abb. 3.2 beschreiben. Man spricht hier von Metall-Halbleiter-Metall (MSM, "metal-semiconductor-metal")-Modell. Die beiden Anschlüsse werden als drain und source bezeichnet. Für die an der Probe anliegende Gesamtspannung  $U$  gilt:

$$U = U_1 + U_H + U_2 \quad (3.22)$$

$U_1$  und  $U_2$  sind die Spannungen, die an den beiden Schottky-Kontakten abfallen, und  $U_H$  ist die am Halbleiter abfallende Spannung. Das Transportverhalten der beiden entgegengesetzt gepolten und im Allgemeinen nicht identischen Schottky-Kontakte wird jeweils durch die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellte Transport-Theorie beschrieben [61]. Näherungsweise lässt sich der Widerstand  $R_H$  des Halbleiters gemäß

$$R_H = \frac{\partial U}{\partial I} \quad (3.23)$$

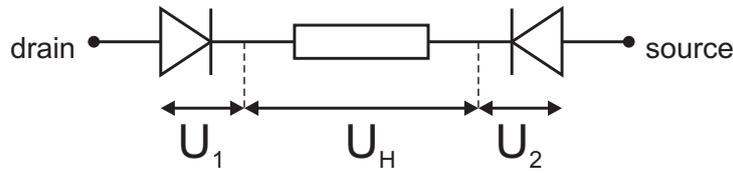


Abbildung 3.2.: Das MSM-Modell

im Bereich großer  $|U|$  bestimmen, in denen die Kennlinie näherungsweise linear sein sollte.  $I$  bezeichnet den Strom durch den Halbleiter.

Für den Spezialfall, dass die Kontakte lineares Transportverhalten aufweisen, sind die beiden Schottky-Dioden in Abb. 3.2 durch Widerstände zu ersetzen. Im Folgenden soll die Bezeichnung "MSM-Modell" aber ausschließlich für den Fall verwendet werden, dass Schottky-Kontakte vorliegen.

## 3.2. Transportmechanismen in ZnO-Nanosäulen

### 3.2.1. Grundlagen

Allgemein lässt sich der spezifische Leitwert  $\sigma$  eines Halbleiters gemäß folgender Formel berechnen:

$$\sigma = (ne\mu_n + pe\mu_p) \quad (3.24)$$

mit der Elektronen-Konzentration  $n$ , der Löcher-Konzentration  $p$ , der Elektronen-Beweglichkeit  $\mu_n$ , der Löcher-Beweglichkeit  $\mu_p$ , sowie der Elementarladung  $e$ . In vorliegender Arbeit wird die Löcherleitung vernachlässigt ( $p \approx 0$ ), da nur n-leitende ZnO-Nanosäulen untersucht werden. Im Folgenden ist im Zusammenhang mit ZnO-Nanosäulen mit der Ladungsträger-Beweglichkeit  $\mu$  stets die Elektronen-Beweglichkeit  $\mu_n$  gemeint.

### 3.2.2. Temperaturabhängige Messungen

An ZnO-Nanosäulen wurden bereits temperaturabhängige Messungen durchgeführt und verschiedene Mechanismen beobachtet. Ein thermisch aktiviertes Verhalten des spezifischen Widerstandes  $\rho$  gemäß

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(\Delta E/k_B T) \quad (3.25)$$

### 3. Grundlagen

---

wurde in Ref. [65, 66] mit den Aktivierungsenergien  $\Delta E = 89 \pm 20$  meV bzw.  $\Delta E = 100$  meV beobachtet.  $\rho_0$  ist ein Materialparameter. Es sei angemerkt, dass wegen  $\rho(T) = (\sigma(T))^{-1} = (n(T)e\mu(T))^{-1}$  und  $\mu(T) \neq \text{const.}$  Aktivierungsenergien, die für  $\rho(T)$  bestimmt wurden, im Allgemeinen nicht auch für  $n(T)$  gelten. Es jedoch problematisch, an ZnO-Nanosäulen  $n(T)$  und  $\mu(T)$  separat zu bestimmen. Dies wurde bisher nicht durchgeführt.

Es wurde auch über variable range hopping-Transport berichtet [66, 67]. Dieser lässt sich identifizieren durch die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/p} \quad (3.26)$$

$T_0$  ist ein Materialparameter und wird durch die Dichte lokalisierter Zustände in der Nähe der Fermi-Energie bestimmt. Der Parameter  $p$  hängt von der Dimensionalität des Systems ab: es gilt  $p = 2$  für eindimensionale,  $p = 3$  für zweidimensionale und  $p = 4$  für dreidimensionale Systeme [67].

Für sehr tiefe Temperaturen ( $< 70$  K) wurde Fowler-Nordheim-Tunneln beobachtet [68]. Es wird zudem vermutet, dass Oberflächen- beziehungsweise Adsorbateffekte einen Einfluss auf das temperaturabhängige Transportverhalten haben können [65, 69]. Bei Vorhandensein einer Schottky-Barriere lässt sich aus der Temperaturabhängigkeit des Leitwerts die Barrierenhöhe bestimmen [66, 68, 70], allerdings sind hierfür nicht notwendigerweise temperaturabhängige Transportmessungen erforderlich [61]. Für hochdotierte ZnO-Nanosäulen wurde nur ein schwacher Anstieg des Leitwertes bei zunehmender Temperatur beobachtet [71], für sehr hoch dotierte ZnO-Nanobänder sogar metallisches Verhalten, das an der Abnahme des Leitwertes bei zunehmender Temperatur identifiziert werden kann [72]. An Cd-dotierten ZnO-Nanosäulen wurde ebenfalls eine Abnahme des Leitwertes bei zunehmender Temperatur beobachtet [73, 74]. Die Temperaturabhängigkeit des Leitwerts hat auch Konsequenzen für den Einsatz von Nanosäulen als Sensoren, da deren Sensitivität von der Temperatur abhängen kann [75].

#### 3.2.3. Feldemission

Feldemission aus ZnO-Nanosäulen tritt auf, wenn diese nur einseitig elektrisch kontaktiert sind (in der Regel durch das Substrat, auf dem sie gezüchtet wurden) und auf der anderen Seite durch eine Lücke (meist Vakuum oder Luft unter Normaldruck) von der Gegenelektrode getrennt sind. Feldemission wurde an ZnO-Nanosäulen bereits ausgiebig untersucht [76, 77, 78, 79, 80, 81, 82]. Die Feldemissionseigenschaften werden üblicherweise mit Hilfe der FN ("Fowler-Nordheim")-Theorie beschrieben. Die Fowler-Nordheim-

Gleichung gibt die Emissions-Stromdichte  $J$  als Funktion des elektrischen Feldes  $E$  an der Emitter-Oberfläche an:

$$J = (A\beta^2 E^2 / e\phi_s) \exp(-B(e\phi_s)^{3/2} / \beta E) \quad (3.27)$$

Hierbei ist  $e\phi_s$  die Austrittsarbeit (in eV) für die Elektronenemission, und  $A$  und  $B$  sind Konstanten mit den Werten  $A = 1,56 \times 10^{-10} \text{ AV}^{-2}\text{eV}$  und  $B = 6,83 \times 10^3 \text{ (eV)}^{-3/2}\text{V}\mu\text{m}^{-1}$ .  $\beta$  ist der sogenannte Feldverstärkungsfaktor, der die Feldverstärkung einer Spitze gegenüber einer flachen Oberfläche angibt [77]. Für ZnO-Nanosäulen wurden Werte bis  $\beta = 23104$  ermittelt [82], was ihre gute Eignung als Feldemitter zeigt.

### 3.2.4. Sonstige Transportechanismen

An ZnO-Nanosäulen konnte vereinzelt ein raumladungsbegrenzter Strom (SCLC, "space charge limited current") beobachtet werden [50, 83], und auch an Nanosäulen aus anderen halbleitenden Materialien, beispielsweise CdS [84] oder GaAs [85].

An ZnO-Schichten konnte TSC ("thermally stimulated current") beobachtet werden [86]. Dieser Mechanismus ist auf das Entleeren von Ladungshaftstellen durch thermische Aktivierung zurückzuführen. Dadurch tritt ein Peak in der  $I(T)$ -Kennlinie auf. Im Allgemeinen können die Ladungshaftstellen unterschiedliche Energien besitzen, es treten dann mehrere Peaks auf, die sich überlappen können. Dies wurde an GaAs-Schottky-Dioden beobachtet [87]. Eine ausführliche theoretische Beschreibung des TSC findet sich in [88].

## 3.3. Der Feldeffekt-Transistor

Der Feldeffekt-Transistor (FET) ist ein wichtiges elektronisches Bauelement, um Ströme zu schalten oder zu regeln [59]. Das Grundprinzip besteht darin, dass die Ladungsträgerkonzentration eines halbleitenden Kanals durch ein elektrisches Feld kontrolliert wird. Die Anschlüsse des halbleitenden Kanals werden als drain und source, die Elektrode zum Erzeugen des elektrischen Feldes als gate bezeichnet. Abb. 3.3 zeigt schematisch die Kennlinien der beiden Grundtypen von FETs mit n-leitendem Kanal. Diese werden als n-channel enhancement mode FET und n-channel depletion mode FET bezeichnet. Aufgetragen ist der drain-source Strom als Funktion der gate-Spannung. Für beide Typen erkennt man einen Verarmungsbereich für kleine gate-Spannungen, und einen linearen Anstieg für größere gate-Spannungen. Die gate-Spannung,

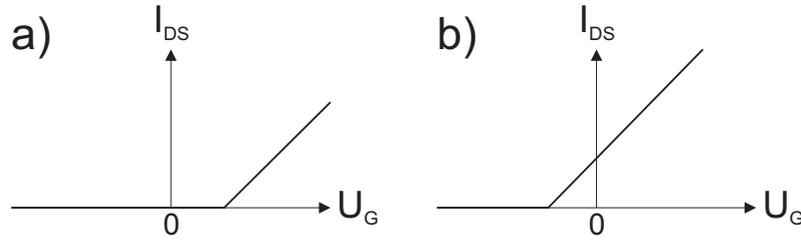


Abbildung 3.3.: Schematische  $I_{DS}(U_G)$ -Kennlinien von a) enhancement mode und b) depletion mode FETs mit n-leitendem Kanal

an der der Übergang zwischen beiden Bereichen stattfindet, wird als Schwellenspannung bezeichnet. Diese ist  $> 0$  für den n-channel enhancement mode und  $< 0$  für den n-channel depletion mode. Im Verarmungsbereich ist der Halbleiter nahezu isolierend. Abb. 5.6 zeigt schematisch, wie ein FET mittels einer ZnO-Nanosäule realisiert werden kann. Die Herstellung ist in Kapitel 5 beschrieben. Eine einzelne ZnO-Nanosäule, die zu beiden Seiten Ohmsch kontaktiert ist, liegt auf einem Silizium-Substrat, das durch thermische Oxidation mit einer 200 nm dicken Siliziumdioxid-Schicht versehen wurde. Die Nanosäule stellt den halbleitenden Kanal dar, das Substrat die gate-Elektrode, und die Siliziumdioxid-Schicht den gate-Isolator.

Ein FET bietet auch die Möglichkeit, die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  im Kanal zu bestimmen. Eine Änderung der angelegten gate-Spannung  $U_G$  ändert die Ladung  $Q$  im Kanal gemäß

$$\Delta Q = C \Delta U_G \quad (3.28)$$

$C$  bezeichnet die gate-Kapazität. Mit  $Q = neLA$  folgt

$$\Delta neLA = C \Delta U_G \quad (3.29)$$

$L$  bezeichnet die Länge des Kanals,  $A$  dessen Querschnitt,  $n$  die Elektronen-Konzentration und  $e$  die Elementarladung. Aus

$$G = \sigma \frac{A}{L} \quad (3.30)$$

mit dem Leitwert  $G$  und dem spezifischen Leitwert  $\sigma$  des Kanals, und

$$\sigma = en\mu \quad (3.31)$$

folgt

$$\Delta n = \frac{\Delta GL}{e\mu A} \quad (3.32)$$

Einsetzen von Gl. 3.32 in Gl. 3.29 und Auflösen nach  $\mu$  liefert

$$\mu = \frac{\Delta GL^2}{C\Delta U_G} \quad (3.33)$$

Mit  $G = I_{DS}/U_{DS}$  und  $U_{DS} = \text{const.}$  gilt

$$\mu = \frac{\Delta I_{DS}}{\Delta U_G} \frac{L^2}{CU_{DS}} \quad (3.34)$$

$I_{DS}$  ist der drain-source-Strom und  $U_{DS}$  die drain-source-Spannung. Wie an Gl. 3.34 zu sehen ist, ist die Beweglichkeit proportional zur Steigung der  $I_{DS}(U_G)$ -Kennlinie.

Meist versucht man, FETs mit möglichst hoher Beweglichkeit herzustellen. Die maximale Arbeitsfrequenz  $f_m$  eines FET ist gegeben durch [59]

$$f_m = \frac{\Delta I_{DS}}{\Delta U_G 2\pi C} \quad (3.35)$$

oder unter Ausnutzung von Gl. 3.34

$$f_m = \frac{\mu U_{DS}}{2\pi L^2} \quad (3.36)$$

Somit ist  $f_m$  zu  $\mu$  proportional. Analoges gilt für p-leitende FETs.

Im Folgenden wird ein Ausdruck für die gate-Kapazität  $C$  eines Nanosäulen-FET gemäß [89] hergeleitet. Der Einfachheit halber wird das ESU ("electrostatic unit")-Einheitensystem verwendet.

Die Poisson-Gleichung einer Linienladung bei  $(x_0, y_0)$  (ein langer dünner Draht, senkrecht zur  $x, y$ -Ebene, mit  $q$  Einheitsladungen pro Einheitslänge) lautet:

$$\nabla^2 \psi = -4\pi q \delta(x - x_0) \delta(y - y_0) \quad (3.37)$$

$\psi$  bezeichnet das Potential. Die Lösung dieser Gleichung für Integrationsgrenzen im Unendlichen ist:

$$\psi = -q \ln [(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2] \quad (3.38)$$

Die gate-Elektrode wird modelliert durch eine unendlich ausgedehnte leitfähige Platte bei  $y = 0$ . Unter Anwendung der Methode der Bildladungen [89] folgt

### 3. Grundlagen

---

für das Potential zwischen der Linienladung und der Platte:

$$\psi = -q \ln [(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2] + q \ln [(x - x_0)^2 + (y + y_0)^2] \quad (3.39)$$

Nun wird zunächst gezeigt, dass es sich bei den Äquipotential-Linien in der  $x, y$ -Ebene um Kreise handelt. Nach Durchführung der Substitutionen

$$\xi = x - x_0 \quad (3.40)$$

$$\eta = y - y_0 \quad (3.41)$$

sowie dem Gleichsetzen von  $\psi$  mit der zwischen Linienladung und Platte anliegenden Spannung  $U$  und anschliessendem Umformen wird Gl. 3.39 zu

$$\xi + \left( \eta - \frac{2y_0}{\exp(U/q) - 1} \right)^2 = \left( \frac{2y_0}{\exp(U/q) - 1} \right)^2 \exp(U/q) \quad (3.42)$$

Dies ist die Gleichung eines Kreises mit Radius

$$R = 2y_0 \exp(U/2q) / (\exp(U/q) - 1) \quad (3.43)$$

und dem Zentrum bei  $x_0, y_0 + [2y_0 / (\exp(U/q) - 1)]$ . Macht man die Näherung  $U \gg q$ , wird der Radius zu

$$R = 2y_0 \exp(-U/2q) \quad (3.44)$$

und das Zentrum zu  $x_0, y_0$ . Ein elektrisch leitfähiger, unendlich langer Zylinder (dessen Oberfläche natürlich eine Äquipotentialfläche ist) mit Radius  $R$  und  $q$  Einheitsladungen pro Einheitslänge hat folglich das Potential  $U$  gegenüber einer Platte bei  $y = 0$ . Auflösen von Gl. 3.44 nach  $q$  liefert:

$$q = \frac{U}{2 \ln(2y_0/R)} \quad (3.45)$$

Für die Kapazität  $C$  folgt:

$$C = \frac{q}{U} = [2 \ln(2y_0/R)]^{-1} \quad (3.46)$$

Nach Wechsel vom ESU- in das SI ("système international d'unités")-System, was einen Faktor  $4\pi\epsilon_0$  liefert, der Annahme einer Länge  $L$  des Zylinders in  $z$ -Richtung, und bei Vorhandensein eines Dielektrikums mit der relativen Permittivität  $\epsilon_{diel}$  zwischen Zylinder und Platte wird Gl. 3.46 zu:

$$C = 2\pi\epsilon_{diel}\epsilon_0 L / \ln(2y_0/R) \quad (3.47)$$

Dabei ist zu beachten, dass die Näherung  $U \gg q$  wegen Gl. 3.45 auch bedeutet, dass  $y_0 \gg R$ . Der Radius des Kanals, der in diesem Modell dem leitfähigen Zylinder entspricht, sollte also deutlich kleiner sein als sein Abstand zur gate-Elektrode. Zudem füllt in der Praxis das Dielektrikum nicht den gesamten Raum, durch den die elektrischen Feldlinien laufen, aus, was einen zusätzlichen Fehler liefert. Dennoch wird Gl. 3.47 in allen bekannten Arbeiten zum Feldeffekt an ZnO-Nanosäulen verwendet. Diese wird zur Bestimmung der Beweglichkeit  $\mu$  in Gl. 3.34 eingesetzt. Für eine präzisere Bestimmung von  $C$  wäre die Durchführung von Simulationen der elektrischen Feldverteilung notwendig, was beispielsweise zur korrekten Bestimmung der Beweglichkeit von Kohlenstoff-Nanoröhrchen durchgeführt wurde [90]. Außerdem ist zu beachten, dass auch die Qualität des Dielektrikums eine Rolle spielt [91]. Insbesondere können eingeschlossene Ladungen das elektrische Feld der gate-Elektrode abschirmen, was dazu führen kann, dass diese Methode  $\mu$  unterschätzt [61]. Falls eine Oberflächenpassivierung der Nanosäule erfolgt, durchsetzen die Feldlinien teilweise auch die Passivierungsschicht, was ebenfalls  $\mu$  verfälschen kann, insbesondere wenn die Passivierungsschicht eine sehr hohe Permittivität aufweist. In diesem Fall wird  $\mu$  überschätzt.

Die Ladungsträgerkonzentration  $n$  kann über Gl. 3.31 berechnet werden. Da im Allgemeinen die Ladungsträgerkonzentration im Kanal in radialer Richtung variieren kann, wird gelegentlich die Ladungsträgerzahl nicht pro Volumeneinheit, sondern pro Längeneinheit angegeben [92].

### Feldeffekt-Messungen an ZnO-Nanosäulen

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Arbeiten zum Feldeffekt an ZnO-Nanosäulen publiziert. Die von zahlreichen Gruppen publizierten Beweglichkeiten für ZnO-Nanosäulen-FETs reichen von  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [93] bis  $4120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [92], die höchsten ermittelten Werte wurden mit Oberflächen-Passivierung der Nanosäulen erzielt. Es wurde gezeigt, dass dadurch die Feldeffekt-Eigenschaften signifikant beeinflusst werden [92, 94, 95, 96]. Dabei ist zu beachten, dass, wie bereits erwähnt, bei Oberflächen-Passivierung die Anwendung von Gl. 3.47 zu einem großen Fehler in  $\mu$  führen kann. Zudem wäre es falsch zu sagen,  $\mu$  bezeichne die Feldeffekt-Beweglichkeit der Nanosäule "an sich", da eine Passivierungsschicht deren elektronische Eigenschaften maßgeblich beeinflusst.

Es wurden FETs sowohl im depletion- als auch im enhancement-mode hergestellt [97, 98, 99], was unter anderem den Aufbau von logischen Schaltungen ermöglicht [100]. Dünne ZnO-Nanosäulen zeigen tendenziell einen schwächeren Feldeffekt [101]. Protonen-Bestrahlung der Nanosäule auf die Feldeffekt-Eigenschaften der Nanosäule wurde ebenfalls untersucht [102]. Es wurden auch ZnO-Nanosäulen-FETs mit Top-gate [103, 104], mit seitlich angebrachten gate-Elektroden [105], mit Omega-gate [106] sowie mit speziellen Dielektrika herges-

tellt [107, 108]. Außerdem wurden Wechselstromeigenschaften [109] und der Einfluss der Rampen-Geschwindigkeit der gate-Spannung untersucht [110]. Der Potentialverlauf entlang einer in FET-Anordnung kontaktierten ZnO-Nanosäule wurde mittels SPM ("scanning probe microscopy") untersucht [111]. Eine Herstellung von FETs auf flexiblem Plastik-Substrat ist ebenfalls möglich [112].

## 3.4. Sensoren

ZnO kann als Sensor verwendet werden. Das Grundprinzip ist die Veränderung der elektronischen Eigenschaften des ZnO aufgrund von adsorbierten Molekülen an der Oberfläche. Im Folgenden soll dies für den exemplarischen Fall des Sauerstoff-Sensors erläutert werden. Abb. 3.4 zeigt schematisch die Veränderung der Bandstruktur von n-ZnO für den Fall, dass Sauerstoffmoleküle (oder auch andere elektronegative Moleküle) adsorbiert werden. Dies führt aufgrund der Elektronegativität der Sauerstoffmoleküle zu einer Verarmung an Elektronen in Oberflächennähe, da sich Sauerstoffionen bilden, und zu einer Aufwärts-Bandverbiegung. Der Leitwert nimmt dadurch ab [113]. Für p-ZnO wird nach Adsorption von Sauerstoff eine Abwärts-Bandverbiegung und somit eine Leitwertzunahme erwartet. Dies wurde an p-dotierten ZnO-Nanosäulen beobachtet [39]. Die Zeitskala der durch Adsorption und Desorption von Gas-molekülen hervorgerufenen Leitwertänderungen liegt aufgrund der Trägheit dieses Effekts typischerweise im Bereich von einigen Sekunden bis mehreren Minuten. Es wurde gezeigt, dass Textureffekte sowie Störstellen einen Einfluss auf die Sensitivität haben [114]. Besonders hoch ist die Sensitivität, wenn die Debye-Länge mindestens die Hälfte des Säulendurchmessers beträgt, da dann eine Bandverbiegung im gesamten Säulenquerschnitt erfolgt [115].

Es ist zu bedenken, dass im Allgemeinen bereits ohne Adsorbate eine Bandverbiegung im Oberflächenbereich vorliegen kann, und diese kann sich außerdem je nach kristallographischer Orientierung von Oberflächen-Facetten unterscheiden [116]. Zudem ist nachgewiesen, dass Plasma-Behandlungen [113, 117, 118, 119], geeignete Lösungen [120, 121] oder Wärmebehandlung in bestimmten Gas-Atmosphären [122] die elektronischen Eigenschaften von ZnO in Oberflächennähe beeinflussen können. Dies muss unter Umständen berücksichtigt werden, da sich die Sensitivität dadurch ändern kann. Andererseits können solche Techniken gezielt zur Änderung der Sensitivität eingesetzt werden.

Die Reaktionsgleichungen für die Adsorption von Sauerstoff lauten wie folgt [123]:

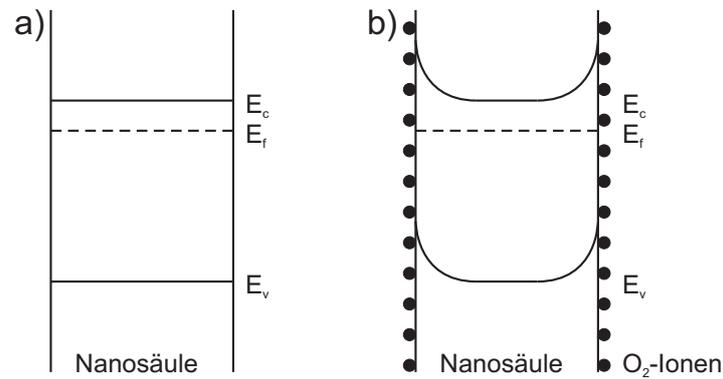


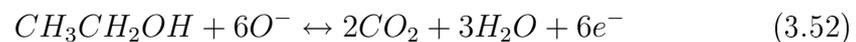
Abbildung 3.4.: Einfluss einer Sauerstoffbelegung der Nanosäulen-Oberfläche auf die Bandstruktur (schematisch). Lage der Bänder a) vor Sauerstoff-Adsorption, b) nach Sauerstoff-Adsorption und Ionisation



Die stabile Sauerstoffionen-Spezies ist  $O_2^-$  für Temperaturen unter 100 °C,  $O^-$  für Temperaturen zwischen 100 °C und 300 °C, und  $O^{2-}$  für Temperaturen über 300 °C [124]. Eine Eindiffusion von Sauerstoff ist ebenfalls möglich [125], was auch an  $SnO_2$  festgestellt wurde [126]. Sauerstoffmoleküle spielen auch eine Rolle bei der Detektion reduzierender Gase, zum Beispiel Kohlenstoffmonoxid [127]:



oder Ethanol [128]:



Analoge Reaktionen finden auch für die anderen Sauerstoffionen-Spezies ( $O_2^-$  und  $O^{2-}$ ) statt. Aufgrund der Sauerstoff-Desorption nimmt der Leitwert zu.

Es ist auch möglich, aus  $ZnO$ -Nanosäulen einen Gas-Sensor komplett anderen Typs herzustellen, der auf dem Prinzip der Feldionisation der zu detektierenden Gase beruht [129].

#### Anwendungen

Aufgrund ihres großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses lassen sich aus ZnO-Nanosäulen Sensoren mit deutlich größerer Sensitivität gegenüber Schicht-Sensoren herstellen. ZnO-Nanosäulen lassen sich beispielsweise als Druck-Sensor [69, 70, 93, 130] und zur Detektion von  $O_2$  [113, 131, 132, 133, 134], von  $NO_2$  [134, 135, 136], von  $NH_3$  (Ammoniak) [113, 115, 134, 135, 137], von Ethanol-Gas [75, 137, 138, 139], von  $NO$  und  $CH_3OH$  [136], von  $H_2S$  [137, 139] sowie von Flüssiggas, Benzin und  $HCHO$  (Formaldehyd) [137] einsetzen. Mit dem Einsatz von Platin als Katalysator lassen sich zudem  $CO$  [127] und  $H_2$  [140, 141] detektieren, mit Palladium als Katalysator ist ebenfalls die Detektion von  $H_2$  möglich [142]. Auch ohne Katalysator wurde schon über die Detektion von  $CO$  [134, 137] und  $H_2$  [143] berichtet.  $O_3$  (Ozon) lässt sich aufgrund der hohen Reaktivität noch besser als  $O_2$  detektieren [143]. Es wurden bereits ein pH-Sensor [144] und ein Milchsäure-Detektor mit ZnO-Nanosäulen [145] realisiert. Die relative Luftfeuchtigkeit beeinflusst ebenfalls den Leitwert [74, 146]. Falls die Nanosäulen-Oberfläche funktionalisiert wird, können bestimmte Biomoleküle selektiv detektiert werden. So konnte mit Biotin-funktionalisierten ZnO-Nanosäulen Streptavidin detektiert werden [147]. Die Oberflächen-Sensitivität von ZnO findet sich auch bei einigen anderen Halbleitern, zum Beispiel  $SnO_2$  [148]. Mit Si-Nanosäulen wurde bereits gezeigt, dass nach Funktionalisierung selektiv bestimmte Viren und Proteine detektiert werden können [149, 150, 151]. Eine Übersicht zur Funktionalisierung zum Zweck der Detektion von Biomolekülen findet sich in [152].

### 3.5. Photo-Detektoren

ZnO-Nanosäulen können für UV-Photo-Detektoren verwendet werden, wozu es zahlreiche Arbeiten gibt. UV-Detektoren wurden sowohl aus einzelnen [69, 73, 93, 133, 153, 154, 155, 156] als auch aus Ensembles von ZnO-Nanosäulen hergestellt [143, 146, 157, 158, 159, 160, 161], sowie aus pn-Übergängen zwischen ZnO-Nanosäulen und p-Si [54, 65] beziehungsweise p-leitendem Polymer [55]. Pt/ZnO-Nanosäulen-Schottky-Dioden wurden ebenfalls als UV-Detektor eingesetzt [162]. Bei asymmetrischen Schottky-Kontakten an einer ZnO-Nanosäule kann durch UV-Beleuchtung Photostrom erzeugt werden, ohne dass eine externe Spannung anliegt [163].

Es sind prinzipiell zwei Ursachen zu unterscheiden, die zum Auftreten eines Photostroms führen können. Zum einen ist eine Leitwerterhöhung durch zusätzliche Ladungsträger (Elektron-Loch-Paare) möglich, die durch Anregung mit Photonen, deren Energie größer als die Bandlückenenergie ist, entstehen.

Die Zeitskala der Ladungsträger-Rekombination liegt hier typischerweise im Bereich von wenigen ns und darunter [164, 165]. Deshalb ist eine sehr hohe Beleuchtungsstärke erforderlich, um eine signifikante Leitwertänderung zu erreichen, oder ein pn-Übergang, um die Elektron-Loch-Paare zu trennen, bevor sie rekombinieren können. Außerdem ist ein weiterer Mechanismus möglich, der folgendermaßen funktioniert: Nach dem Erzeugen der Elektron-Loch-Paare diffundieren die Löcher zu an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoff-Ionen (beziehungsweise anderen negativ geladenen Ionen). Die Elektronen werden, falls ein elektrisches Feld an der Nanosäule anliegt, zur Anode bewegt und tragen zur Leitfähigkeit bei. Die Lebensdauer dieser Elektronen wird außerdem dadurch erhöht, dass Sauerstoffmoleküle von der Oberfläche desorbiert werden, wenn Löcher die Sauerstoffionen neutralisieren [155]. Dann können die Elektronen nicht mehr mit den Löchern rekombinieren. Es ist somit klar, dass dieser Mechanismus in engem Zusammenhang zum im letzten Abschnitt beschriebenen Gas-Sensor-Mechanismus steht. Deshalb findet man beim Einsatz von ZnO-Nanosäulen als UV-Detektoren auch ähnliche Relaxationszeiten wie beim Einsatz als Gas-Sensor vor (einige Sekunden bis mehrere Minuten). Durch Oberflächen-Funktionalisierung der Nanosäule lassen sich die Relaxationszeiten verkürzen [166]. Von einer Arbeitsgruppe [155] konnte auch eine extrem schnelle Relaxationskomponente (ca. 20 ns) mittels Leitwertmessungen nachgewiesen werden. Der experimentelle Aufwand hierfür ist sehr groß.

Infrarot-Licht konnte ebenfalls detektiert werden [73]. Der Anstieg im Leitwert wurde erklärt durch die Zunahme der Ladungsträgerkonzentration durch thermische Aktivierung, da eine Aufheizung der Nanosäule erfolgte. Eine Gruppe berichtet über die Zunahme des Leitwertes durch Beleuchtung mit grünem Laser-Licht [133]. Dieser Effekt wurde dadurch erklärt, dass an den Adsorbaten gebundene Elektronen ins Leitungsband angeregt werden, wofür eine Photonenenergie, die kleiner ist als die Bandlückenenergie, ausreichen soll. Andererseits wird aber auch über die Insensitivität gegenüber Bestrahlung mit Photonen, die eine geringere Energie als die Bandlückenenergie aufweisen, berichtet [155, 156]. Eine Leitwertänderung, die mit der Anregung von Ladungsträgern aus Defektniveaus in der Bandlücke in Zusammenhang steht, ist jedoch prinzipiell nicht auszuschließen, auch wenn dies bisher nicht explizit an ZnO-Nanosäulen beobachtet wurde. Dies hängt im Allgemeinen auch von der Qualität der verwendeten Probe ab.

## 3.6. Ionenimplantation

### 3.6.1. Reichweiteverteilung und Energieübertrag

Die Ionenimplantation ist eine der wichtigsten Techniken in der Halbleiterindustrie, um Halbleiter zu dotieren [167]. Die Vorteil dieser Technik liegt vor allem darin, dass sich die implantierte Fläche und Tiefe sowie die implantierte Ionendosis recht genau festlegen und über viele Größenordnungen variieren lassen. Der größte Nachteil dieser Technik ist das Entstehen von zahlreichen strukturellen Defekten im Halbleiter während der Implantation. Diese können jedoch durch eine anschließende Wärmebehandlung ausgeheilt werden. Andererseits kann die Ionenimplantation aufgrund der hohen Zahl an entstehenden strukturellen Defekten auch "konstruktiv" zum Erzeugen (nahezu) isolierender Bereiche in Halbleitern genutzt werden, was von hoher technologischer Bedeutung ist. Dies wurde unter anderem auch an ZnO realisiert [168, 169]. Es gibt Apparaturen, um nahezu alle Arten von Ionen zu implantieren. Es werden Beschleunigungsspannungen bis zu mehreren MeV verwendet, um die gewünschten Implantationstiefen zu erreichen. Ein Focused Ion Beam (FIB)-System (siehe Abschnitt 4.4) stellt ebenfalls eine Möglichkeit dar, Ionen zu implantieren. Bei Verwendung einer Gallium-Quelle kann die Leitfähigkeit der ZnO-Nanosäulen durch die Implantation gesteigert werden, da Gallium in ZnO ein flacher Donator ist.

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen der Ionenimplantation beschrieben. Eine ausführlichere Darstellung ist in [170, 171] zu finden. Ein in das Target eindringendes Ionen erfährt eine Abbremsung durch Streuung an Atomkernen und an Elektronen, welche in der theoretischen Betrachtung separat behandelt werden. Die Streuung an Atomkernen führt jeweils zu einem diskreten Energieverlust und einer signifikanten Richtungsablenkung des Ions, während der Energieverlust durch Streuung an Elektronen als kontinuierlich angenommen werden kann. Die Richtungsablenkung durch Streuung an Elektronen ist vernachlässigbar gering.

#### 3.6.1.1. Abbremsung durch Streuung an Atomkernen

Streut ein Ion der Masse  $M_1$  und der kinetischen Energie  $E$  an einem in Ruhe befindlichen Targetatom der Masse  $M_2$ , so wird auf dieses die Energie  $T$  übertragen:

$$T = 4M_1M_2(M_1 + M_2)^{-2} E \cos^2(\theta/2) \quad (3.53)$$

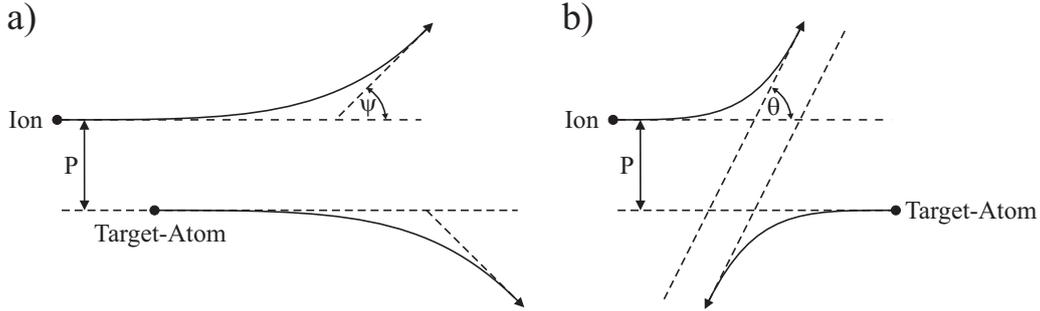


Abbildung 3.5.: Streuung von Ion und Target-Atom im a) Labor- und b) Schwerpunktsystem

$\theta$  bezeichnet dabei den Winkel, um den das Ion im Schwerpunktsystem abgelenkt wird (siehe Abb. 3.5b)). Der Streuwinkel im Laborsystem  $\psi$  (siehe Abb. 3.5a)) ist mit  $\theta$  gemäss folgender Relation verknüpft:

$$\psi = \arctan \left\{ \frac{\sin \theta}{\cos \theta + (M_1 + M_2)} \right\} \quad (3.54)$$

Um einen Wirkungsquerschnitt zu berechnen (der die Wahrscheinlichkeit einer Streuung in einen bestimmten Winkel  $\theta$  angibt), muss ein geeignetes Wechselwirkungspotential für die Wechselwirkung der Stoßpartner Ion und Targetatom angenommen werden. Üblicherweise wird das Thomas-Fermi-Potential verwendet:

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{aR} \Phi(R) \quad (3.55)$$

mit

$$\Phi(R) = 0,35 \exp(-0,3R) + 0,55 \exp(-1,2R) + 0,1 \exp(-6R) \quad (3.56)$$

der Firsov-Abschirmlänge

$$a = \frac{0,8853a_0}{(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{2/3}} \quad (3.57)$$

und

$$R = r/a \quad (3.58)$$

$Z_1$  und  $Z_2$  sind die Ordnungszahlen von Ion und Targetatom,  $e$  ist die Elementarladung,  $a_0$  der Bohr-Radius, und  $r$  bezeichnet die Distanz zwischen den wechselwirkenden Atomen. Die Berechnung des Streuwinkels  $\theta$  als Funktion des Stoßparameters  $P$  (siehe Abb. 3.5) unter Berücksichtigung des interatomaren

### 3. Grundlagen

---

Wechselwirkungspotentials 3.55 ist aufwändig. Eine Herleitung findet sich in [171]. Wenn  $\theta$  bekannt ist, lässt sich mit Hilfe von Gl. 3.53 der aus der Kernwechselwirkung resultierende Energieübertrag auf das Targetatom berechnen.

#### 3.6.1.2. Abbremsung durch Streuung an Elektronen

Der durch Elektronenstreuung verursachte Energieverlust ist gegeben durch

$$\Delta E_e = L N S_e(E) \quad (3.59)$$

mit dem elektronischen Abbremsquerschnitt  $S_e(E)$ , der Distanz  $L$  zwischen zwei Stößen mit Atomkernen und der Dichte  $N$  des Targets.

Für niedrige Ionenenergien gilt der Abbremsquerschnitt  $S_L$ :

$$S_L = k E^{1/2} \quad (3.60)$$

mit der Lindhard-Scharff-Formel

$$k = \frac{1,212 Z_1^{7/6} Z_2}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{3/2} M_1^{1/2}} (eV)^{1/2} \text{\AA}^2 \quad (3.61)$$

Für hohe Ionenenergien gilt der Abbremsquerschnitt  $S_B$ :

$$S_B = \frac{8\pi Z_1^2 e^4}{I_0 \epsilon_B} \ln(\epsilon_B + 1 + 5/\epsilon_B) \quad (3.62)$$

mit

$$\epsilon_B = \frac{2m_0 v^2}{Z_2 I_0} \quad (3.63)$$

$m_0$  ist die Elektronenmasse,  $v$  die Ionen-Geschwindigkeit, und  $I_0$  wird als Bloch-Konstante bezeichnet [170]. Um einen Übergang zwischen niedrigen und hohen Energien zu erhalten, kann  $S_e$  interpoliert werden gemäß

$$S_e = \left(S_L^{-1} + S_B^{-1}\right)^{-1} \quad (3.64)$$

Für sehr niedrige Ionenenergien ist der durch Elektronenstreuung verursachte Energieverlust mit dem Stoßparameter korreliert. Oen und Robinson haben den Ausdruck

$$\Delta E_e = \frac{0,045 k \sqrt{E}}{\pi a^2} \exp(-0,3 r_0/a) \quad (3.65)$$

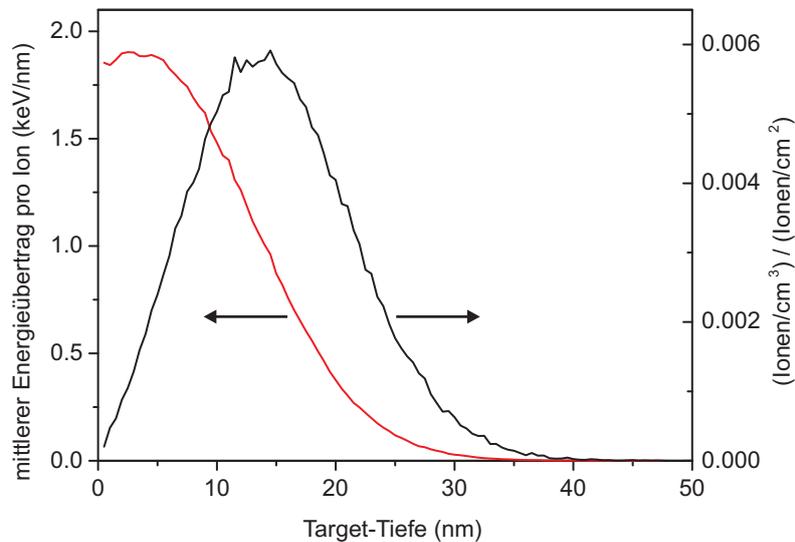


Abbildung 3.6.: Tiefenverteilung der implantierten Ionen (rechte Skala) und an das Target übertragene Energie (linke Skala) nach simuliertem Einschuss von 100.000 Gallium-Ionen der Energie 30 keV in ZnO.

vorgeschlagen.  $r_0$  bezeichnet den nächsten Abstand zwischen Ion und Targetatom und kann bei bekanntem Stoßparameter numerisch berechnet werden.

Unter Benutzung der oben genannten Formeln kann die Trajektorie eines Ions innerhalb eines Festkörpers mit Hilfe des Software-Paketes SRIM ("stopping and range of ions in matter") [172], das ein Monte-Carlo Verfahren verwendet, numerisch simuliert werden. In Abb. 3.6 ist die Verteilung der auf die Einschussrichtung projizierten Reichweite (gleichbedeutend mit der Einschuss-/Target-Tiefe) nach simuliertem Einschuss von 100.000 Gallium-Ionen der Energie 30 keV in ZnO gezeigt. 30 keV ist die Ionenenergie des für die Implantation verwendeten FIB-Systems. Zudem lässt sich das Target übertragene Energie als Funktion der projizierten Reichweite berechnen. Dies ist ebenfalls in Abb. 3.6 gezeigt. Die übertragene Energie ist für das Entstehen von Defekten im Target verantwortlich, auf die im folgenden Unterabschnitt eingegangen wird.

Es ist zu beachten, dass die tatsächliche Reichweite der Ionen deutlich höher sein kann, als die Simulation vorhersagt. Die liegt zum einen am sogenannten "channeling" der Ionen [167], sowie an der Tatsache, dass Ionenimplantation ein dynamischer Prozess ist. Insbesondere können bereits implantierte Ionen durch nachfolgende Kollisionen noch tiefer in das Target gestoßen werden [173].

#### 3.6.2. Struktur von Defekten

Der einfachste durch Ionenimplantation induzierte Defekt ist der sogenannte Frenkeldefekt, welcher durch die Versetzung eines Gitteratoms in eine Zwischengitterposition erzeugt wird. Dadurch entstehen eine Leerstelle und ein Zwischengitteratom. Leerstellen können unterschiedliche Ladungszustände besitzen, sich mit Fremdatomen zusammenlagern und deren Diffusion beeinflussen. Doppelleerstellen können gebildet werden, wenn ein auftreffendes Ion zwei nebeneinanderliegende Gitteratome versetzt. Auch ihre Bildung aus zwei einfachen Leerstellen ist möglich. Versetzungen können sich durch die Zusammenlegung einfacher Defekte bilden oder während einer Temperaturbehandlung nach der Implantation ausgehend von nichtausgeheilten Defekten in ungeschädigtes Gebiet wachsen. Versetzungslinien heilen erst bei sehr hohen Temperaturen aus, und in implantierten Schichten teilweise überhaupt nicht. Weitere Defekte können sich durch eine Anhäufung von Leerstellen oder Zwischengitteratomen sowie durch die Zusammenlagerung von Fremdatomen mit Leerstellen oder Zwischengitteratomen bilden. Werden durch ein stoßendes Ion viele Gitteratome versetzt, so entsteht, wenn dies in einem genügend kleinen Volumen geschieht, ein lokal amorphes Gebiet, meist Cluster genannt. Bei der Ionenimplantation hat man praktisch stets mit der Entstehung von Clustern zu rechnen. Entsprechend komplex und einer theoretischen Deutung schwer zugänglich sind die möglichen Prozesse während der Implantation und einer eventuell durchgeführten nachfolgenden Temperaturbehandlung [167].

#### 3.6.3. Ionenimplantation in ZnO

Bisher wurden zahlreiche Ionen-Spezies in ZnO implantiert, beispielsweise Bi, Cr, Mn [174], N, Ar, Er [175], und auch Ga [176, 177, 178]. Ga wird als besonders effizienter flacher Donator für ZnO angesehen, da der Atomradius von  $\text{Ga}^{3+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  sehr ähnlich ist und es sich deshalb gut in das Kristallgitter einbauen lässt [179, 178]. In ZnO-Nanostrukturen wurden Mn [180], Fe [181], Co [182], Cu [183] und V [184] implantiert, mit dem Ziel, sie für spintronische Anwendungen nutzbar zu machen. In der Regel wird unmittelbar nach der Ionenimplantation eine Wärmebehandlung durchgeführt, was zur Verringerung von strukturellen Defekten führt. Unter anderem wurde durch optische Untersuchungen gezeigt, dass durch Ga- und N-Ionenimplantation in ZnO-Kristallen und ZnO-Schichten erzeugte Defekte bei 800 °C ausgeheilt werden [185]. Schon bei Temperaturen von 400 °C bzw. 450 °C konnte eine deutliche Zunahme des Leitwertes von ZnO-Schichten beobachtet werden, die mit Ga- und Al-Ionen [177], sowie mit Ga-, Al- und B-Ionen [178] implantiert wurden. Man kann jedoch davon ausgehen, dass bei diesen Temperaturen nur ein geringer Anteil

der strukturellen Defekte ausgeheilt ist.

Während der Implantation selbst kann auch schon aufgrund der durch die Ionen eingebrachten Energie ein Ausheilen erfolgen, man spricht hier von "dynamischem Annealing" [186, 187].

### 3. Grundlagen

---

## 4. Experimentelle Methoden

### 4.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) ist ein Instrument zur Abbildung von Oberflächen massiver Proben [188]. Neben einer hohen Ortsauflösung (bei modernen Geräten bis etwa 1 nm) bietet es eine im Vergleich zu Lichtmikroskopen sehr hohe Tiefenschärfe sowie die Möglichkeit, die Vergrößerung stufenlos über mehrere Größenordnungen zu ändern. Voraussetzung ist eine hinreichend elektrisch leitfähige Probe, die außerdem hochvakuumtauglich sein muss. Die wesentlichen Elemente eines REM sowie eines Elektronenstrahl-Lithographie-Systems, dessen Verwendung im nächsten Abschnitt beschrieben wird, sind in Abb. 4.1 schematisch dargestellt. Die Elektronenquelle, in neueren Geräten meist eine Feldemissionsquelle, erzeugt Elektronen, die auf eine Energie von typischerweise 1-30 keV beschleunigt werden. Das Fokussieren der Elektronen auf die Probe erfolgt mittels magnetischer Linsen. Ablenkspulen rastern den Elektronenstrahl über die Probe. Das Wechselwirkungsvolumen des in die Probe eindringenden Primärstrahls hat eine Ausdehnung in der Größenordnung von 1  $\mu\text{m}$ . Die Detektion der durch die Primärelektronen aus der Probe herausgeschlagenen Sekundärelektronen kann bei dem verwendeten System (Leo Supra 55 VP) sowohl mit einem Detektor, der oberhalb der Objektivlinse im Strahlengang angebracht ist (InLens-Detektor genannt), als auch mit einem Detektor, der ausserhalb der Elektronensäule angebracht ist (SE2-Detektor genannt), erfolgen. Die beiden Detektoren liefern einen unterschiedlichen Abbildungs- und Kontrast und in einigen Fällen komplementäre Bildinformationen.

### 4.2. Elektronenstrahl-Lithographie

Die grundlegenden Herstellungsschritte von metallischen Strukturen mittels Elektronenstrahl-Lithographie sind in Abb. 4.2 zu sehen. Abb. 4.2a) zeigt den Querschnitt eines unbehandelten Substrats, wie es in vorliegender Arbeit verwendet wird (Si mit thermisch erzeugter, 200 nm dicker  $\text{SiO}_2$ -Schicht). Diese Art des Substrats bietet den Vorteil, dass die Oberfläche isolierend ist, so dass es eine Unterlage für Transportmessungen darstellen kann, aber andererseits ist

## 4. Experimentelle Methoden

---

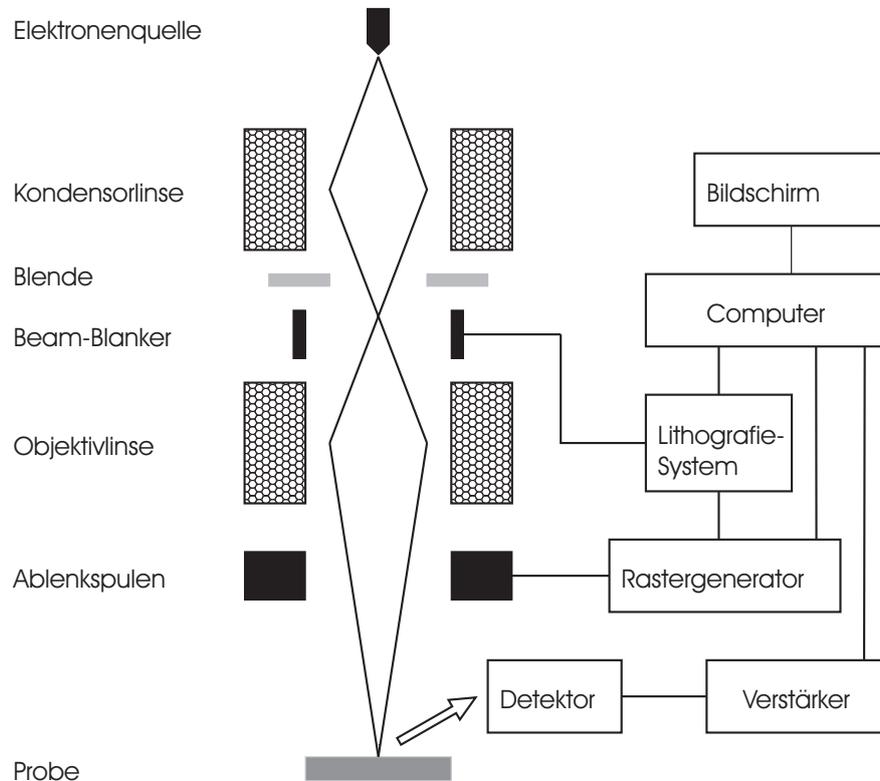


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der wesentlichen Elemente eines Rasterelektronenmikroskops mit Lithographie-System

die isolierende Schicht dünn genug, um Bildgebung und auch Elektronenstrahl-Lithographie auf dem Substrat zu ermöglichen. Das Aufbringen eines elektronenstrahlempfindlichen Lackes erfolgt mittels einer Lackschleuder (Abb. 4.2b)). Der verwendete Lack war PMMA (Polymethylmethacrylat) mit einem Molekulargewicht von 950 kg/mol, der zu 4 % in Ethyllactat gelöst ist (Fa. Allresist). Der Schleudervorgang besteht aus zwei Teilschritten:

1) dem "spread cycle", der zum Ausbreiten des Lackes auf dem Substrat dient. Die Parameter sind: 3 s Dauer, Schleuder-Drehzahl 300 rpm.

2) dem "spin cycle", der zum Erreichen der gewünschten Enddicke der Lack-schicht dient. Die Parameter sind: 90 s Dauer, Schleuder-Drehzahl 2000-6000 rpm, je nach gewünschter Lackdicke. Die Abhängigkeit der Lackdicke von der Schleuder-drehzahl im "spin cycle" ist in Abb. 4.3 gezeigt. In der Praxis können Abweichungen in der Dicke von typischerweise 20-30 nm auftreten. Im Randbereich des Substrats können diese noch stärker sein. Nach Möglichkeit sollten die Strukturen, deren Herstellung im Folgenden beschrieben wird, einen Abstand

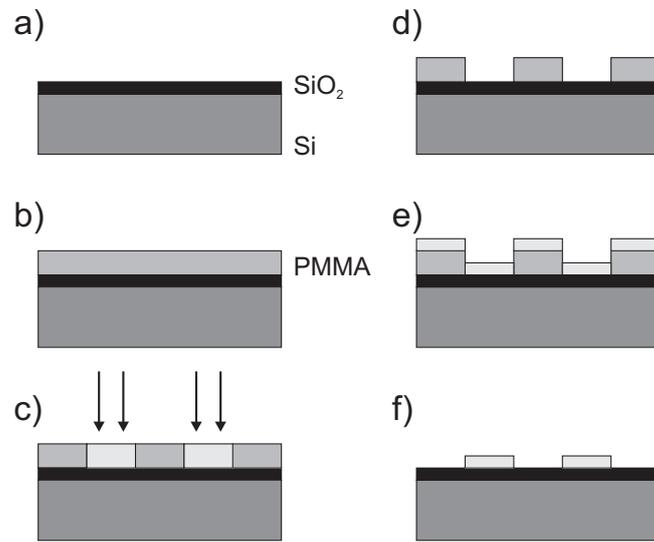


Abbildung 4.2.: Die grundlegenden Herstellungsschritte metallischer Strukturen mittels Elektronenstrahl-Lithographie: a) unbehandeltes Substrat, b) Belackung mit PMMA, c) Durchführung der Elektronenstrahl-Lithographie, d) Entwickeln, e) Metallisieren, f) Lift-off

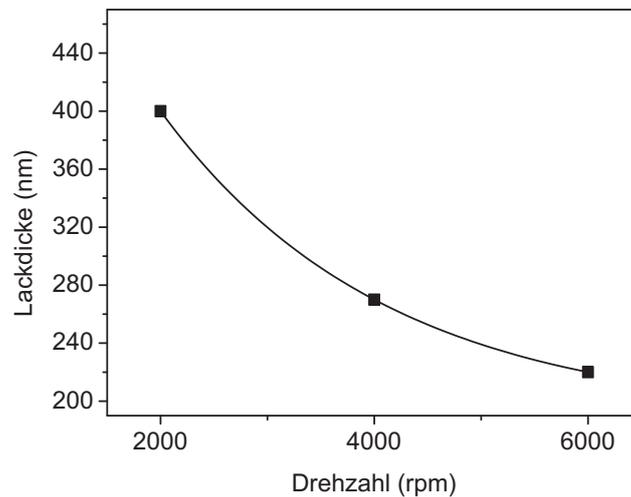


Abbildung 4.3.: Lackdicke in Abhängigkeit von der Schleuder-Drehzahl für PMMA (950 kg/mol, 4 % in Ethyllactat)

## 4. Experimentelle Methoden

---

von mindestens 2 mm vom Rand der Probe haben. Dies ist auch vorteilhaft für die spätere Handhabung.

Nach dem Belacken wird ein bake-out des Lackes auf einer Heizplatte (160 °C, 5 min Dauer) durchgeführt.

Im Belichtungsschritt (Abb. 4.2c), verwendete Belichtungsdosis: 110  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , Beschleunigungsspannung: 10 kV) werden durch den Elektronenstrahl die Polymerketten des PMMA in kürzere Fragmente aufgebrochen. Diese werden im nachfolgenden Entwicklungsschritt (Abb. 4.2d)) aus der Lackschicht herausgelöst. Dafür wurde die Probe 30 s in Methylisobutylketon (MIBK):Propyl-Alkohol (PA) im Verhältnis 1:2 geschwenkt, gefolgt von 30 s Stoppbad in PA.

Es folgt die Metallisierung (Abb. 4.2e)), die im nächsten Unterabschnitt genauer beschrieben ist. Dabei ist zu beachten, dass die Dicke der Metallschicht geringer sein muss als die der Lackschicht. Im anschließenden "Lift-off" (durchgeführt in Aceton bei 50 °C) wird der verbleibende Lack samt des darauf befindlichen Metalls abgelöst. Auf dem Substrat bleiben somit die gewünschten Strukturen zurück (Abb. 4.2f)).

Es wurde ein Elektronenstrahl-Lithographie-System der Firma Raith verwendet, das mit dem Leo Supra 55 VP verbunden ist. Die verwendete Software zur Erstellung der Lithographie-Designs und der Durchführung der Lithographie war "Elphy Plus".

### 4.3. Metallisierung

Zum Erzeugen metallischer Schichten wurde ein PVD ("physical vapor deposition")-System verwendet. Die verwendeten Metalle wurden alle mittels eines Elektronenstrahlverdampfers aus Kohlenstoff-Tiegeln verdampft, der Druck in der Prozesskammer war zu Beginn jedes Aufdampfvorganges mindestens  $10^{-5}$  mbar. Es ist möglich, das System mit bis zu vier Tiegeln zu beladen und zwischen diesen zu wechseln, ohne das System zu belüften. Dies ist hilfreich für das Erstellen von Multischichten. Die Aufdampfrate wurde mittels zwei Schwingquarz-Sensoren bestimmt, von denen einer in der Nähe der Quelle ("unterer Sensor") und ein weiterer in der Nähe des zu bedampfenden Substrats angebracht war ("oberer Sensor"). Die verwendete Aufdampfrate war immer 0,1 nm/s, gemessen am unteren Sensor. Zum Kühlen der Probe während des Aufdampfens wurde diese auf ein Kupferblech aufgeklebt, das mit dem wassergekühlten oberen Sensor verschraubt wurde. Dies war notwendig, da der verwendete PMMA-Lack auf der Probe nur eine geringe Temperaturbeständigkeit hat.

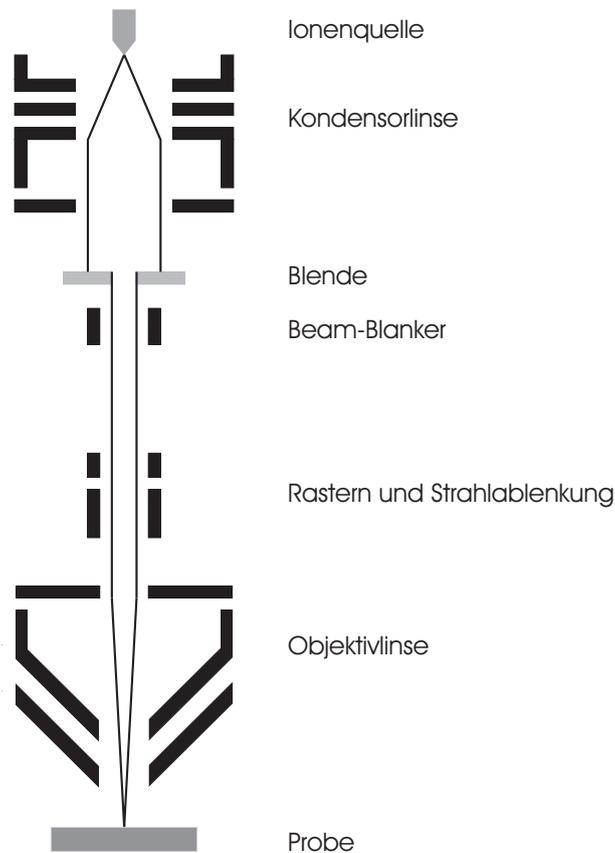


Abbildung 4.4.: Schematische Darstellung der wesentlichen Elemente eines FIB-Systems (nach Ref. [190])

#### 4.4. Fokussiertes Ionenstrahl (FIB)-System

Ein Fokussiertes Ionenstrahl (FIB)-System bietet vielfältige Möglichkeiten zum Erstellen und Untersuchen von Nanostrukturen. Abb. 4.4 zeigt eine schematische Darstellung der wesentlichen Elemente eines FIB-Systems. Die Ionenquelle ist eine Feldemissionsquelle, das Ausgangsmaterial (beispielsweise Ga, Au, Si, Be, B, As oder P [189]) ist in einem Reservoir gespeichert. Elektrostatische Linsen fokussieren den Ionenstrahl, im Gegensatz zum REM, wo der Elektronenstrahl mittels magnetischer Linsen fokussiert wird. Im verwendeten System (Zeiss Crossbeam EsB) ist neben der Ionensäule, die mit Ga-Ionen arbeitet, auch eine Elektronensäule eingebaut, was die Anwendungsmöglichkeiten erhöht: Beispielsweise ist zeitgleich zur Anwendung des Ionenstrahls eine Bildgebung mittels Elektronen möglich.

## 4. Experimentelle Methoden

---

Im Folgenden werden kurz die wichtigsten Anwendungen von FIB-Systemen beschrieben. Hierzu existieren auch Übersichtsartikel [189, 191, 192].

### **Sputtererosion**

Die Ionen sind in der Lage, aufgrund ihrer Energie Atome aus der Probenoberfläche herauszuschlagen. Dadurch ist es beispielsweise möglich, Probenquerschnitte auf der Mikro- und Nanometerskala zu erstellen oder Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zu präparieren. Es ist zusätzlich möglich, die Rate des Materialabtrags durch ein in die Probenkammer eingeleitetes Ätzgas (zum Beispiel  $I_2$ ) zu erhöhen [192, 193].

### **Bildgebung**

Wie die Primärelektronen im REM sind auch die Ionen in der Lage, Sekundärelektronen aus der Probe herauszuschlagen, die zur Bildgebung genutzt werden können. Der Hauptvorteil besteht darin, dass man aufgrund der geringen Eindringtiefe der Ionen in die Probe eine sehr oberflächennahe Bildinformation erhält. Der Nachteil ist eine im Vergleich zur Rasterelektronenmikroskopie geringere Auflösung sowie die bereits erwähnte Sputtererosion, wodurch die Probenoberfläche modifiziert wird.

### **Lithographie**

Alternativ zum Elektronenstrahl kann auch ein fokussierter Ionenstrahl zur Belichtung geeigneter Lacke verwendet werden [194, 195]. Die Herstellung von Nanostrukturen erfolgt dann analog zu den in Abb. 4.2 gezeigten Schritten.

### **Ionenimplantation**

Die Ionen können zur lokalen Ionenimplantation, vorzugsweise zur Dotierung von Halbleitern, benutzt werden. Beispielsweise ist Gallium ein flacher Donator für ZnO, was für die vorliegende Arbeit von Interesse ist. Mittels Umstellen des FIB-Stroms kann die implantierte Ionendosis über viele Größenordnungen variiert werden, außerdem kann die laterale Ausdehnung des implantierten Bereichs mit hoher Genauigkeit (ca. 10 nm) festgelegt werden.

### **Abscheidung von Metallen**

Unter Verwendung eines Gasinjektionssystems (GIS), durch welches ein Precursor-Gas in die Mikroskopkammer eingeleitet wird, können durch lokale ioneninduzierte Aufspaltung des Precursor-Gases Metalle auf der Probenoberfläche abgeschieden werden [192]. Typische Metalle, die verwendet werden, sind Platin, Wolfram und Gold. Die Abscheidungen sind üblicherweise kontaminiert mit Kohlenstoff, was dazu führt, dass der spezifische Widerstand der abgeschiedenen Metalle 2-3 Größenordnungen höher ist als der der entsprechenden Reinelemente [196]. Ausserdem ist Gallium aus dem Ionenstrahl enthalten. Typische Zusammensetzungen des abgeschiedenen Materials sind beispielsweise 40% W,

40% C und 20% Ga für eine Wolframabscheidung [197], oder 28% Pt, 47% C und 25% Ga für eine Platinabscheidung [190]. Die Zusammensetzung hängt im Allgemeinen vom verwendeten System sowie den Abscheide-Parametern ab und kann stark variieren. Die Mikrostruktur von Abscheidungen wurde mittels TEM untersucht [198]. Neben der Abscheidung selbst entsteht bei der Aufspaltung des Precursorgases auch noch eine flüchtige Komponente, die aus der Mikroskopkammer abgepumpt wird. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, dass auch durch den Elektronenstrahl eine Aufspaltung des Precursor-Gases erfolgen kann [199, 200, 201]. Der spezifische Widerstand elektronenstrahl-induzierter Abscheidungen (EBID, "electron-beam induced deposition") ist in der Regel noch höher als der FIB-induzierter Abscheidungen [196], lässt sich jedoch nachträglich durch Wärmebehandlung oder Gallium-Ionenimplantation verbessern [202]. Die Leitfähigkeit von FIB-induzierten Abscheidungen lässt sich durch eine nachträgliche elektrische Behandlung erhöhen [203].

FIB-induzierte Metallabscheidungen eignen sich auch zum Herstellen elektrischer Kontakte [204, 205], insbesondere an Nanostrukturen [206]. Falls die zu kontaktierende Nanostruktur nicht durch den Ionenstrahl strukturell geschädigt werden soll, können in einem ersten Herstellungsschritt elektronenstrahl-induzierte Metallisierungen direkt an der Nanostruktur abgeschieden werden, und in einem zweiten Herstellungsschritt FIB-induzierte Metallisierungen, welche als Zuleitungen dienen [207]. Letztere können mit einer deutlich größeren Abscheiderate und daher in kürzerer Zeit erzeugt werden.

Der Abscheidevorgang kann im Detail wie folgt beschrieben werden:

Die Precursor-Gasbedeckung  $D_g(x, y, t)$  der Probenoberfläche am Ort  $x, y$  zur Zeit  $t$  wird durch folgende Differentialgleichung beschrieben [208]:

$$\frac{\partial D_g(x, y, t)}{\partial t} = \alpha [1 - D_g(x, y, t)] - \beta j(x, y, t) D_g(x, y, t) \quad (4.1)$$

Dabei ist  $\alpha$  die Gas-Auffrischrate,  $\beta$  die Rate der Gas-Entfernung durch Sputtern und Aufspaltung, und  $j$  die Stromdichteverteilung des Ionenstroms. Spontane Desorption des Gases von der Probenoberfläche wird hier vernachlässigt. Die abgeschiedene Metalldicke  $D_m(x, y, t)$  wird dann beschrieben durch:

$$\frac{\partial D_m(x, y, t)}{\partial t} = a j(x, y, t) D_g(x, y, t) - b j(x, y, t) \quad (4.2)$$

mit der Aufspalterate des Gases  $a$  und der Rate des Metall-Abtrages durch Sputtern  $b$ . Metallabscheidung erfolgt nur für

$$\frac{\partial D_m(x, y, t)}{\partial t} > 0 \quad (4.3)$$

## 4. Experimentelle Methoden

---

Eine ausführliche Theorie der FIB-induzierten Abscheidung, insbesondere die Abhängigkeit der Abscheiderate von der "Rasterstrategie" (d.h. Scan-Frequenzen in x- und y-Richtung), findet sich in [208].

Um in der Praxis das Erfüllen von Gl. 4.3 zu erreichen, sind qualitativ folgende Dinge zu beachten:

- Der Auslass der benutzten Gasdüse sollte möglichst nahe an die Stelle der Metallabscheidung gefahren werden.
- Die Ausströmrates des Gases sollte möglichst hoch sein. Diese lässt sich indirekt über die Heiztemperatur des Gas-Reservoirs steuern. Dabei ist zu beachten, dass eine zu hohe Ausströmrates das Vakuum in der Probenkammer so weit verschlechtern kann, dass die FIB-Säule automatisch abgeschaltet wird.
- Die Rasterfläche sollte nicht zu klein und der FIB-Strom nicht zu groß gewählt werden. Beides führt dazu, dass die Sputtererosion die Abscheidung überwiegt.
- Die Rasterstrategie sollte geeignet gewählt werden. Das FIB-System bietet hierfür eine Voreinstellung ("deposition mode").

Die Richtung des Precursor-Gasflusses an der Probenoberfläche sowie die "Abschattung" des Gasflusses durch Strukturen auf der Probenoberfläche können ebenfalls einen Einfluss auf das Abscheideverhalten haben [190].

## 4.5. Elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Messungen erfolgten mit einer source measure unit vom Typ KI 6430 von Keithley Instruments, für feldabhängige Messungen wurde zusätzlich eine source measure unit vom Typ KI 2400, ebenfalls von Keithley Instruments, eingesetzt. Die Aufnahme der Kennlinien erfolgte mit dem Messprogramm LabTracer 2.0 der Firma Keithley Instruments, das auch die synchronisierte Ansteuerung beider Geräte ermöglichte. Der Datentransfer zwischen Messgeräten und Messrechner erfolgte mittels GPIB ("general purpose interface bus").

### 4.5.1. 2-Punkt- /4-Punkt-Messungen

Der Messaufbau ermöglichte die Durchführung sowohl von 2-Punkt- als auch von 4-Punkt-Messungen. Im Gegensatz zu 2-Punkt-Messungen, wo zusätzlich

zum Probenwiderstand auch Zuleitungs- und Kontaktwiderstände zum gemessenen Gesamtwiderstand beitragen, werden bei der 4-Punkt-Messung Zuleitungs- und Kontaktwiderstände eliminiert. Dafür ist das Anbringen von vier Kontakten an die Probe erforderlich. In der Literatur findet man im Vergleich zu den 2-Punkt-Messungen nur wenige 4-Punkt-Messungen an ZnO-Nanosäulen [71, 209], da der Aufwand für Kontaktierung und Messung höher ist, und zudem der Kontaktwiderstand meist gering und für viele Studien irrelevant ist. Neben der 4-Punkt-Messung gibt es mit der "transmission line method" eine weitere Möglichkeit, den Kontaktwiderstand von Nanosäulen zu bestimmen [210]. Diese Technik erfordert ebenfalls das Anbringen mehrerer Kontakte, oder es werden mehrere Proben, deren elektronische Eigenschaften als identisch angenommen werden, mit unterschiedlichen Elektrodenabständen kontaktiert.

### 4.5.2. Das Prober-Modul

Die Proben wurden in den meisten Fällen mit Hilfe eines Probermoduls ("Pico Probe" von Kammrath-Weiss) kontaktiert. Eine Schaltbox zwischen Messgeräten und Probermodul ermöglichte es, alle Messleitungen zu erden beziehungsweise auf gleiches Potential zu legen. Dies erfolgte wahlweise mittels Kippschaltern oder Feldeffekt-Transistoren. Letztere ermöglichen ein "sanftes" Erden, um die Wahrscheinlichkeit der Zerstörung der empfindlichen Nanosäulen-Proben durch Stromstöße während der Schaltvorgänge zu minimieren.

Das Probermodul ermöglicht die unabhängige Positionierung von vier Messspitzen. Wahlweise kann es im Rasterelektronenmikroskop Leo Supra 55 VP, im FIB-System oder unter einem Lichtmikroskop verwendet werden. Es ist möglich, nur eine Hälfte des Probermoduls und somit nur zwei Messspitzen zu nutzen. Im FIB-System kann es mit zwei Messspitzen im Koinzidenzpunkt unter  $54^\circ$  Kippung benutzt werden, mit vier Messspitzen bis maximal  $45^\circ$  Kippung. Abb. 4.5 zeigt eine Hälfte des Probermoduls nach dem Einbau in das Leo Supra 55 VP, Abb. 4.5 eine REM-Aufnahme einer in 4-Punkt-Anordnung kontaktierten Probe. Die Messspitzen wurden auf die metallischen, mittels PVD erzeugten Zuleitungen an der Nanostruktur aufgesetzt. Dabei bildet sich eine kleine Mulde im Metall, was eine gute elektrische Kontaktierung bewirkt. Der Kontaktwiderstand zwischen Messspitze und Metall ist im Regelfall  $< 10 \Omega$ . Es wurde im Rahmen der Arbeit auch versucht, die Messspitzen auf FIB-induzierte metallische Abscheidungen aufzusetzen. Aufgrund deren enormer Härte [190] bildet sich keine Mulde, so dass ein guter elektrischer Kontakt in den meisten Fällen nicht möglich war. Für den Fall, dass ZnO-Nanosäulen mittels FIB-induzierter metallischer Abscheidungen kontaktiert wurden, musste deshalb das Substrat vor dem Aufbringen der Nanosäulen mit

## 4. Experimentelle Methoden

---

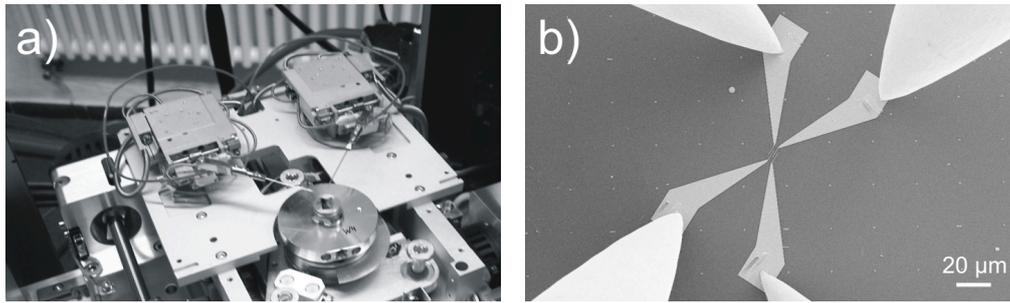


Abbildung 4.5.: a) Prober-Modul, eingebaut in die Kammer des FIB-Systems. Zu sehen sind zwei Kreuztische des Moduls mit Prober-Nadeln sowie die Probe. b) 4-Punkt-Kontaktierung einer Nanostruktur. Die Prober-Nadeln werden auf die metallischen Zuleitungen der Nanostruktur aufgesetzt.

mittels Elektronenstrahl-Lithographie und PVD hergestellter Metallschichten versehen werden, zu denen dann die FIB-induzierten Abscheidungen geführt wurden.

Die Messspitzen wurden, wenn nicht anders angegeben, aus Wolframdraht mit 0,5 mm Durchmesser geätzt. Als Ätzlösung wurde NaOH (1 mol/l) verwendet. Zwischen dem Wolframdraht und einem in der Ätzlösung befindlichen Kupferbech als Gegenelektrode wurde eine Wechselspannung (50 Hz, 0-24 V) angelegt. Beginnend bei 24 V, wurde die Spannung schrittweise reduziert, um ein immer feineres "Polieren" der Oberfläche zu erreichen. Zum Erreichen der Kegelform an der Spitze wurde das Drahtstück periodisch in die Ätzlösung eingetaucht. Nach jeweils 2-3 Mess-Sitzungen wurden die Nadeln ersetzt. Außerdem wurden sie zwischen Anätzen und Verwendung maximal wenige Wochen gelagert.

Alternativ zur Kontaktierung mit den Prober-Nadeln wurde ein geringer Anteil der Proben unter Zuhilfenahme eines Wire-Bonders kontaktiert. Dies bietet den Vorteil einer hohen mechanischen Stabilität, so dass temperaturabhängige Messungen, die aufgrund des Stickstoff-Durchflusses durch das im nächsten Unterabschnitt beschriebene Heiz-Kühl-Modul mit einer leichten Vibration der Probe verbunden waren, problemlos durchgeführt werden konnten.

### 4.5.3. Das Heiz-Kühl-Modul

Für die *in situ* Wärmebehandlungen sowie die temperaturabhängigen Transportmessungen wurde in der Probenkammer des LEO Supra 55 VP ein Heiz-Kühl-Modul der Firma Kammrath-Weiss verwendet, das sich in Kombination

mit dem Probermodul einsetzen lässt. Der Temperaturbereich reicht von 80 bis 573 Kelvin. Die Kühlung erfolgt mit Stickstoff-Durchfluss, die Temperaturstabilisierung mit der sogenannten Gegenheizmethode. Damit lässt sich die Temperatur auf  $\pm 1$  °C stabil halten. Ausserdem ist es möglich, Temperatur-Rampen mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit zu durchfahren. Für eine gute Temperaturankopplung wurden die Proben mittels Leitsilber auf die metallische Heiz-Kühl-Fläche des Moduls aufgeklebt.

## 4. Experimentelle Methoden

---

# 5. Probenpräparation

In Abschnitt 5.1 sind die einzelnen Herstellungsschritte der Proben beschrieben. In Abschnitt 5.2 werden typische Probleme angesprochen, die bei der Präparation auftreten können. Alternative Kontaktierungsmethoden sind in Abschnitt 5.3 aufgeführt.

## 5.1. Herstellungsschritte

Die Kontaktierung der ZnO-Nanosäulen erfolgt unter Verwendung von Elektronenstrahl-Lithographie und PVD. Die in Abb. 4.2 gezeigten Prozessschritte müssen dazu insgesamt zweimal durchlaufen werden. Im ersten Durchlauf werden auf dem Substrat metallische Marker erstellt, die als Orientierung im zweiten Durchlauf dienen, in dem die metallischen Kontakte an den Nanosäulen erstellt werden.

### 5.1.1. Erstellen der Marker

Folgende Schritte sind zum Erstellen der Marker erforderlich:

1. Belackten des Ausgangsmaterials (Silizium-Wafer, (100) orientiert, Bordotiert, spezifischer Widerstand  $10 \Omega\text{cm}$ , 5 cm Durchmesser, 275  $\mu\text{m}$  Dicke, 200 nm thermisch erzeugte Oxidschicht, einseitig poliert, Fa. Ma-teck), spin cycle: 4000 rpm.
2. Ausschneiden eines 16 mm $\times$ 20 mm großes Stückes mittels eines Diamantschneiders.
3. Durchführen der Elektronenstrahl-Lithographie (Blende: 30  $\mu\text{m}$ ) mit dem in Abb. 5.1 gezeigten Marker-Design. Es beinhaltet einen rechteckigen Marker (Fläche:  $(1\times 3) \mu\text{m}^2$ , links unten im Design) sowie 15 quadratische Marker (Fläche:  $(1\times 1) \mu\text{m}^2$ ). Dieses Design wird periodisch wiederholt, um makroskopische Flächen mit Markern zu bedecken. In Abb. 5.2 sind die Bereiche der Probe, die mit Markern versehen werden, grau gekennzeichnet.

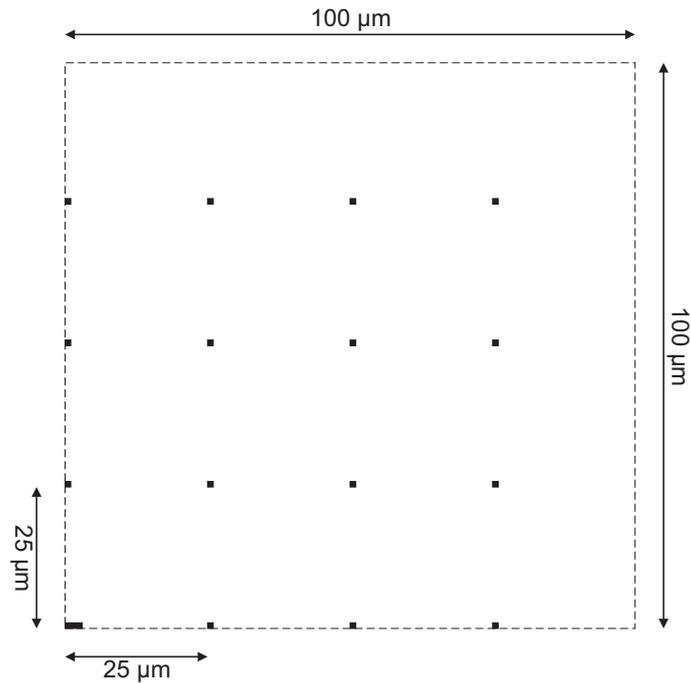


Abbildung 5.1.: Marker-Design

4. Entwickeln.
5. Aufdampfen des Metallsystems Ti/Au (10 nm/30 nm). Ti bewirkt eine gute Haftung am Substrat, und aufgrund der hohen Dichte von Au lassen sich die Marker gut in den späteren Prozessschritten mittels REM-Bildgebung erkennen.
6. Lift-off.
7. Anritzen des in Abb. 5.2 gezeigten Chips mittels einer Diamantnadel entlang der eingezeichneten gestrichelten Linien, gefolgt vom Brechen in die vier Teilstücke. Die folgenden Prozessschritte sind allesamt auf eines dieser Teilstücke bezogen.

Nun müssen die ZnO-Nanosäulen gemäß der folgenden Schritte auf das Substrat aufgebracht werden:

1. Abkratzen der Säulen vom Wachstums-Substrat mittels eines Skalpells in eine geringe Menge (ca. 1 ml) hochreinen Ethanol (Verdampfungsrückstand: 0,0002 %), das sich in einem kleinen, verschließbaren Glasgefäß befindet.
2. Ultraschallbehandlung dieser Suspension (mindestens 30 Minuten), um Verklumpungen der ZnO-Nanosäulen zu lösen und diese zu dispergieren.

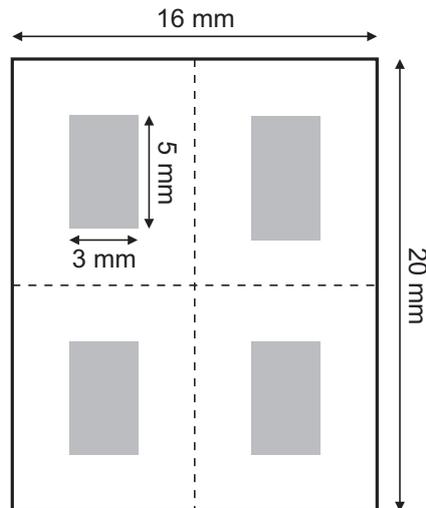


Abbildung 5.2.: Probenchip. Die Bereiche, wo metallische Marker erstellt werden, sind grau markiert.

3. Aufbringen der Suspension mittels einer Einweg-Pasteur-Pipette oder einer Mikroliter-Pipette auf das mit Markern vorstrukturierte Substrat. Unmittelbar davor ist die Suspension zu schütteln. Dies bewirkt eine homogene Konzentration der ZnO-Nanosäulen, die dazu tendieren, sich am Boden des Glasgefäßes abzusetzen. Das Aufbringen erfolgt auf einer Heizplatte (110-120 °C). Dadurch wird eine gleichmäßige Verteilung der Nanosäulen bewirkt, da die Tropfen der Suspension während des schnellen Verdampfungsvorgangs auf dem Substrat umherwandern. Unter dem Lichtmikroskop kann die Homogenität der Verteilung sowie die Dichte der Nanosäulen grob überprüft werden, da dicke Nanosäulen (Durchmesser  $> 100$  nm) sichtbar sind. Abb. 5.3 zeigt eine REM-Aufnahme der Substrat-Oberfläche nach dem Aufbringen der Nanosäulen. Neben einigen Nanosäulen sind auch vier der metallischen Marker zu sehen.

### 5.1.2. Erstellen der metallischen Kontakte

Die folgenden Schritte setzen die Kenntnis der Lithographie-Software "Elphy Plus" voraus.

1. Festlegen eines relativen U,V-Koordinatensystems auf der Probe im REM. Als Grundlage dienen die untere linke und rechte Ecke der Probe.
2. Suchen einer Nanosäule im Bereich, in dem sich die Marker befinden, bei einer geeigneten Vergrößerung (beispielsweise 2200fach für Nanosäu-

## 5. Probenpräparation

---

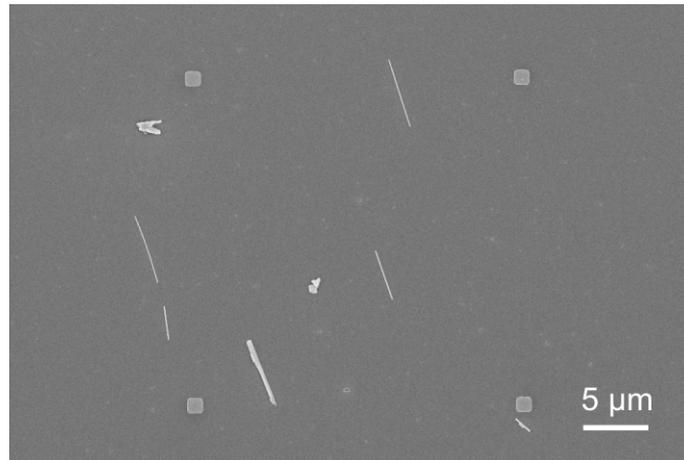
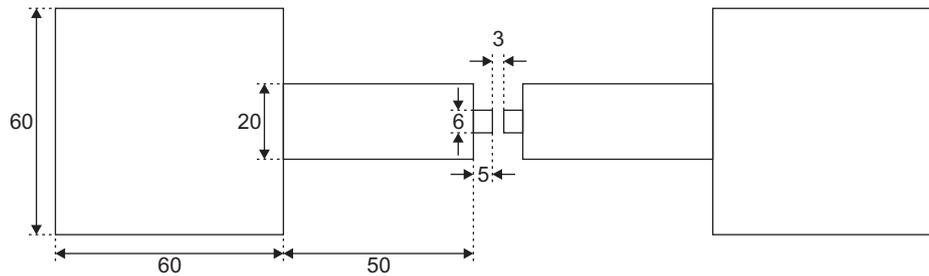


Abbildung 5.3.: REM-Aufnahme der Substrat-Oberfläche mit Markern und Nanosäulen

len mit 80-90 nm Durchmesser). Es wird die kleinste Blende ( $7,5 \mu\text{m}$ ) verwendet, um den Elektronenstrom gering zu halten und dadurch die Kontamination der Probe während der Bildgebung zu minimieren. Als Dauer einer Bildaufnahme wird eine vergleichsweise kurze Zeit von 2-3 Sekunden gewählt, ebenfalls, um die Kontamination zu minimieren. Das Verfahren der Probe erfolgt in diskreten Schritten mit Hilfe der Cursor-Tasten der Mikroskop-Tastatur. So wird gewährleistet, dass jeder Bereich der Probenoberfläche nur einmal abgerastert wird. Die ausgewählte Nanosäule sollte nicht verbogen sein und nicht Teil eines Konglomerats. Die in der Elphy-Plus Software gezeigten UV-Koordinaten der aktuell angefahrenen Position werden notiert, sowie Winkel der Säule und Abstand des Säulenmittelpunkts in U- und V-Richtung zum nächstliegenden Marker. Danach wird ein Bildeinzug bei einer groben Vergrößerung von 840fach vorgenommen, wo die relative Position des benutzten Bezugsmarkers zum nächsten Marker mit den Maßen ( $1 \times 3 \mu\text{m}^2$ ) ersichtlich wird (siehe Abb. 5.1). Diese wird ebenfalls notiert. Außerdem dient die Umgebung der Nanosäule (andere Säulen, Klumpen) ebenfalls als Orientierung für die Lithographie (siehe Schritt 5).

3. Belackten (spin cycle: 2000-4000 rpm je nach gewünschter Lackdicke, siehe Kapitel 4). Die Lackdicke sollte auf jeden Fall größer sein als die Dicke der Metallschicht, die in Schritt 7 aufgedampft wird.
4. Festlegen eines relativen U, V-Koordinatensystems in derselben Weise wie in Schritt 1.

Abbildung 5.4.: Kontakt-Design, Abmessungen in  $\mu\text{m}$ 

5. Die für die Nanosäule notierte U,V-Position wird angefahren und bei einer Vergrößerung von 840fach ein Bild aufgenommen. Die Elektronendosis sollte deutlich unterhalb der nominellen Belichtungs dosis des PMMA-Lackes liegen. Zusätzlich muss beachtet werden, dass beim Bildeinzug bei dieser groben Vergrößerung die Elektronendosis nicht homogen deponiert wird, sondern lokal an der Stelle der Rasterpunkte erhöht ist. Das aufgenommene Bild, in dem die Marker zu sehen sind, dient dazu, das Lithographie-Design an der gewünschten Stelle zu platzieren. Zur Durchführung der Lithographie wird je nach gewünschtem Lithographie-Elektronenstrom die Blende mit 10, 20 oder 30  $\mu\text{m}$  Durchmesser gewählt. Exemplarisch ist in Abb. 5.4 ein Lithographie-Design für 2-Punkt-Kontaktierung mit 3  $\mu\text{m}$  Elektrodenabstand gezeigt.
6. Entwickeln.
7. Bedampfen der Probe. Die Qualität des Vakuums im Elektronenstrahl-Verdampfer scheint hierbei keinen signifikanten Einfluss auf die Qualität der erzeugten Metallschichten mit Hinblick auf die Kontakteigenschaften zu haben. Es wurde 10 nm Ti, gefolgt von 120-150 nm Au (je nach Probe), aufgedampft. Die gesamte Metalldicke sollte auf jeden Fall größer sein als der Durchmesser der dicksten zu kontaktierenden Nanosäule, damit diese vollständig in Metall "eingebettet" wird.
8. Lift-off.
9. Lagern der Probe in einem Exsikkator, um Oxidation vorzubeugen und die Haltbarkeit zu erhöhen.

Es lassen sich auf demselben Probenchip mehrere Nanosäulen kontaktieren. Dafür sind die Schritte 2 und 5 für mehrere Nanosäulen durchzuführen.

Zwischen den Punkten 6 und 7 kann optional eine Reinigung der Kontaktbereiche mittels reaktivem Ionenätzen (RIE, "reactive ion etching") oder FIB-Sputtererosion eingefügt werden. Reaktives Ionenätzen führt außerdem zu ei-

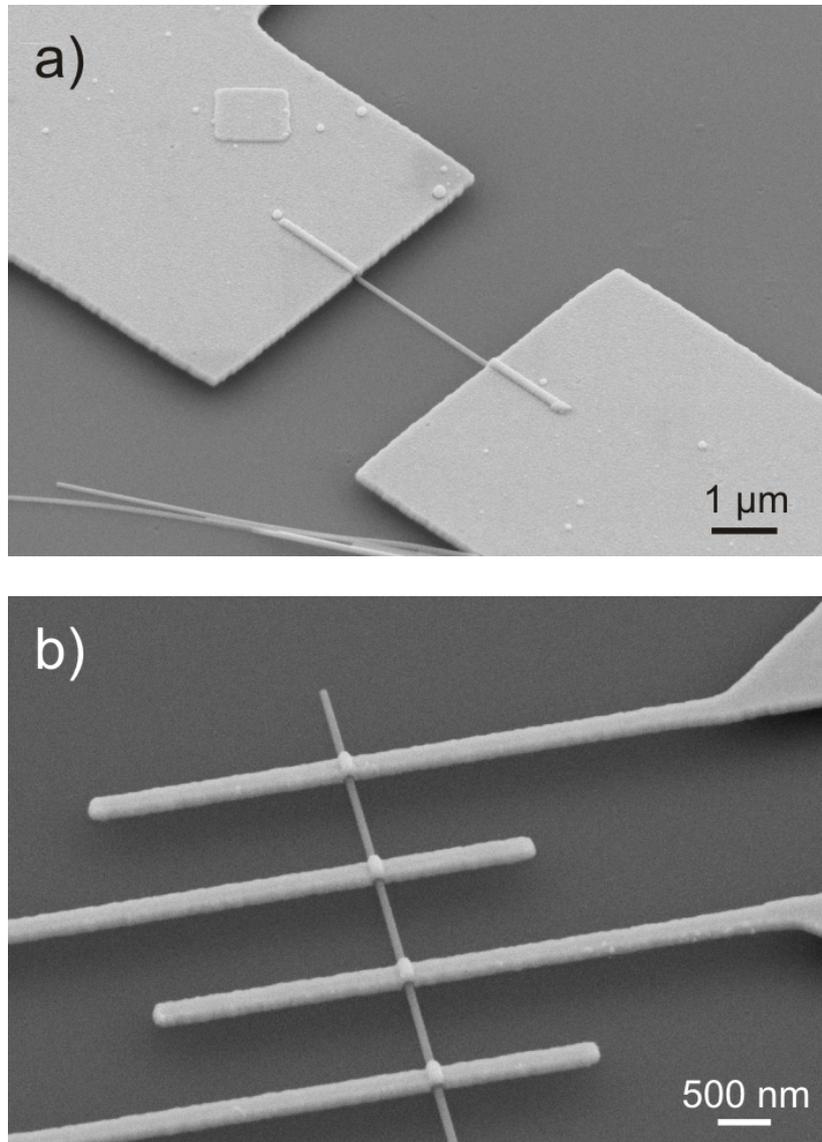


Abbildung 5.5.: REM-Bilder zweier Proben unter 45° Kippung: a) 2-Punkt-Kontaktierung, b) 4-Punkt-Kontaktierung

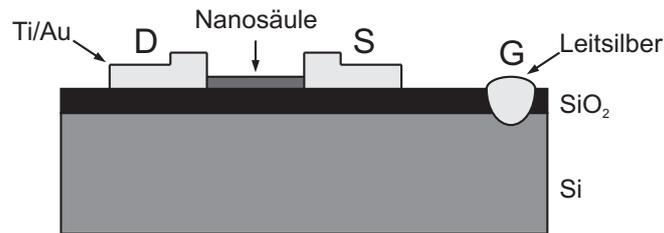


Abbildung 5.6.: Schematische Darstellung eines ZnO-Nanosäulen-FET mit den Elektroden drain (D), source (S) und gate (G)

ner Verringerung der PMMA-Dicke, da es im Gegensatz zur FIB-Sputtererosion nicht lokal durchgeführt werden kann. Es wurden sowohl mit  $O_2$ -RIE als auch mit FIB-Sputtererosion Versuche durchgeführt. Auf eine Anwendung eines ebenfalls verfügbaren  $SF_6$ -Plasmas wurde verzichtet, da es die Nanosäulen stark schädigt, was in Vorversuchen ermittelt wurde. Weder mit  $O_2$ -RIE noch mit FIB-Sputtererosion konnten Proben hergestellt werden, die am Ende lineare Kennlinien aufwiesen. Dies ist vermutlich auf eine starke Modifikation der Nanosäulen-Oberfläche durch die Behandlung und die damit verbundene Änderung der elektronischen Eigenschaften zurückzuführen, welche die Kontaktbildung zum im nachfolgenden Prozessschritt aufgebrachten Metall beeinflusst (siehe hierzu die Abschnitte 3.1 und 3.4). Eventuell lassen sich lineare Kennlinien trotz Reinigungsschritt erreichen, wenn ein anderes Kontaktmetall als Ti/Au verwendet wird. Alle in der vorliegenden Arbeit gezeigten Kennlinien wurden an Proben aufgenommen, an denen kein Reinigungsschritt durchgeführt wurde.

In Abb. 5.5 sind REM-Bilder zweier Nanosäulen in 2-Punkt- bzw. 4-Punkt-Kontaktierung unter  $45^\circ$  Kippung zu sehen.

FETs lassen sich realisieren, indem an das Si-Substrat eine gate-Elektrode angebracht wird. Dies ist möglich durch das Aufbohren der Substrat-Oberseite und anschließendes Ausfüllen der entstandenen Mulde mit Leitsilber. Die schematische Darstellung eines so hergestellten FETs ist in Abb. 5.6 zu sehen. In Gl. 3.47 hat man  $\epsilon_{diel} = 3,9$  für  $SiO_2$  zu verwenden.

## 5.2. Probleme bei der Probenherstellung

Die Qualität der Kontaktierung ist stark abhängig von der Beschaffenheit des Kontaktbereichs. Abb. 5.7 zeigt zwei Beispiele für misslungene Kontaktierungen. Bei der Probe in Abb. 5.7a) war die gesamte Nanosäule mit einer Schicht

## 5. Probenpräparation

---

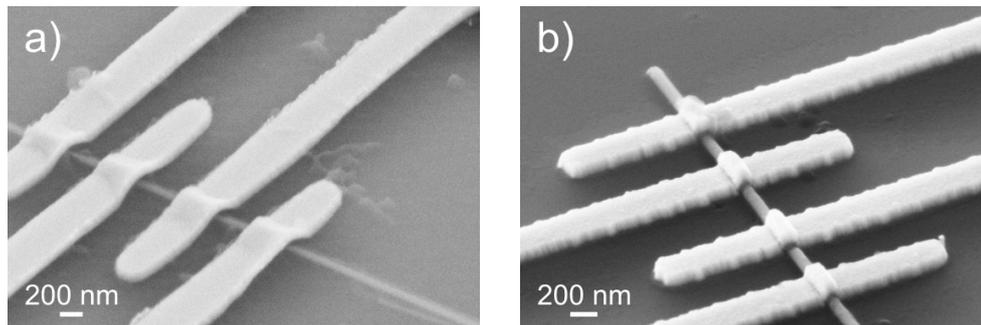


Abbildung 5.7.: Zwei Beispiele für unsaubere Kontaktbereiche. Erläuterung im Text.

aus Verunreinigungen bedeckt, so dass kein elektrischer Kontakt hergestellt werden konnte. Es lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob diese Verunreinigungen im Liftoff-Prozess herausgelöst wurden, oder ob sie aufgrund der geringen Dichte einen schlechten Abbildungscontrast liefern. Bei der Probe in Abb. 5.7b), an der ebenfalls keine Messungen möglich waren, wurde vermutlich im Entwicklungsschritt der belichtete Lack nicht vollständig entfernt, zu erkennen an einer dunklen Zwischenschicht zwischen Kontakten und Nanosäule. Es ist zu beachten, dass die Titan-Schicht aufgrund der geringen Dichte in der Abbildung ebenfalls dunkel erscheint und somit diese Art von Verunreinigung nur schwer zu identifizieren ist (vergleiche Abb. 5.5b)). Neben einer Verunreinigung im Kontaktbereich ist auch das Entstehen von  $\text{TiO}_x$  möglich, da während der Metallisierung das Titan mit Rest-Sauerstoff in der PVD-Anlage oder mit an der Nanosäulen-Oberfläche adsorbiertem Sauerstoff reagieren kann [156]. Falls eine nicht leitfähige Zwischenschicht maximal wenige nm dick ist, kann noch ein Stromfluss durch Tunneln erfolgen. Die Kennlinie kann dadurch aber nichtlinear werden [66, 156]. Verschiedene Nanosäulen, die nominell auf dieselbe Weise kontaktiert wurden, wiesen sowohl lineare als auch nichtlineare Kennlinien auf.

Um das Auftreten von Verunreinigungen im Kontaktbereich zu minimieren, ist im gesamten Herstellungsvorgang auf größtmögliche Sauberkeit zu achten. Das Skalpell zum Abkratzen der Nanosäulen wurde vor jeder Anwendung mit Aceton und Ethanol gereinigt. Das Ethanol zur Herstellung der Suspension sollte den höchstmöglichen Reinheitsgrad haben, und das Glas mit der Suspension darf immer nur kurz geöffnet werden, um das Eindringen von Feuchtigkeit aus der Atmosphäre zu minimieren. Der Entwickler sollte vor jedem Entwicklungsschritt erneuert werden. Außerdem sollte die Bildgebung der Nanosäulen im REM vor der Kontaktierung nur mit einer möglichst geringen Elektronendosis

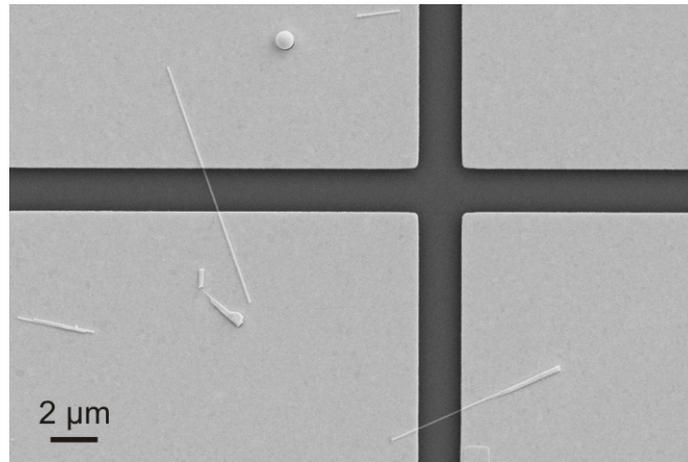


Abbildung 5.8.: Kontaktierung von ZnO-Nanosäulen mittels zufällig orientierter Kontakte

erfolgen, da sonst Kontaminationen, die in der Probenkammer immer vorhanden sind, in nennenswerter Dicke auf der Nanosäule abgeschieden werden. Dies kann zu im Extremfall zu Proben wie in Abb. 5.7a) führen.

## 5.3. Andere Kontaktierungsmethoden

### 5.3.1. Zufällig orientierte Kontakte

Im Folgenden wird eine vereinfachte Form der Probenpräparation beschrieben. Die Nanosäulen wurden auf das Substrat aufgebracht, ohne dass zuvor metallische Marker erstellt wurden. Nach dem anschließenden Belackern wurden auf einer Fläche von  $(1 \times 1) \text{ mm}^2$  mittels Elektronenstrahl-Lithographie Quadrate mit einer Seitenlänge von  $28 \text{ μm}$  und einem Abstand von  $2 \text{ μm}$  geschrieben, gefolgt von Entwickeln, Metallisierung und Lift-off. Diese Methode hat gegenüber der in Abschnitt 5.1 vorgestellten die Vorteile, dass die Probenherstellung weniger zeitaufwändig ist, und außerdem eine Bildgebung der Nanosäulen im REM vor dem Metallisierungsschritt und die damit verbundene Kontamination vermieden wird. Der Nachteil ist, dass die Bedeckungsdichte der Nanosäulen auf dem Substrat sehr hoch sein muss, damit sich am Ende des Herstellungsprozesses Nanosäulen zwischen metallischen Kontakten befinden, wie in Abb. 5.8 gezeigt. Deren Suche ist zudem sehr zeitaufwändig, da eine makroskopische Fläche nach den kontaktierten Nanosäulen abgesucht werden muss.

### 5.3.2. Weitere Kontaktierungsmethoden

Zwei weitere Kontaktierungsverfahren, nämlich die direkte Kontaktierung auf dem Wachstums-Substrat mittels einer Probernadel sowie die Kontaktierung mittels FIB-induzierter Platin-Abscheidungen, sind in den Abschnitten 6.8 und 6.9 erläutert. Außerdem gibt es noch weitere Verfahren, die in vorliegender Arbeit nicht verwendet wurden, und die im Folgenden nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden sollen.

Anstelle von elektronenstrahlolithographischen Verfahren bieten sich prinzipiell auch photolithographische an, sofern die zu erstellenden Strukturen nicht zu klein sind [92, 211]. Die Kontaktierung einzelner, stehender Nanosäulen mittels AFM-Spitze ist ebenfalls möglich, aber die Kontaktqualität ist gering [212]. Dasselbe gilt für die Kontaktierung mit Manipulatorspitzen [23, 213]. Nur im Fall hochdotierter Nanosäulen kann der Kontaktwiderstand bei direkter Kontaktierung mit Manipulatorspitzen vernachlässigbar gering sein [71]. Außerdem ist bei der Kontaktierung mittels AFM- oder Manipulatorspitzen zu beachten, dass in jeder Mess-Sitzung die Kontakte neu angebracht werden, wodurch sich die Kontaktqualität stark ändern kann. Für praktische Anwendungen ist diese Art der Kontaktierung aufgrund der sehr geringen Stabilität nicht geeignet. Die Kontaktierung in einem LEEPS ("low energy electron point source")-Mikroskop ist ebenfalls möglich [214]. Eine elegante und relativ schnelle Möglichkeit, ZnO-Nanosäulen zu kontaktieren, ist die Dielektrophorese. Dazu wird eine Nanosäulen-Suspension auf ein mit Elektroden vorstrukturiertes Substrat aufgebracht. Durch Anlegen einer geeigneten Wechselspannung zwischen den Elektroden lassen sie die Nanosäulen zwischen diesen ausrichten. In zahlreichen Arbeiten wurde diese Technik zur Kontaktierung von ZnO-Nanosäulen eingesetzt [7, 104, 158, 159, 215, 216, 217, 218, 219], sowie von ZnO-Nanobändern [220]. Die Dielektrophorese ermöglicht auch die gleichzeitige Kontaktierung einer hohen Anzahl von Nanosäulen. Eine besondere Herausforderung stellt die Anordnung und Kontaktierung von unterschiedlich funktionalisierten Nanosäulen für Biosensor-Anwendungen dar. Dies wurde mit Nanosäulen aus Rhodium realisiert [221]. Neben Wechselfeldern kann auch ein elektrostatisches Feld zur Anordnung benutzt werden [222]. Eine weiterer Ansatz stellt das direkte Wachstum von ZnO-Nanosäulen zwischen vorgefertigten Elektroden dar [160, 223, 224, 225]. Netzwerke von ZnO-Nanosäulen lassen sich mit relativ geringem Aufwand kontaktieren [226]. Bei mittels dem "top down"-Ansatz hergestellten Nanosäulen gestaltet sich die Kontaktierung einfach, da die elektrischen Zuleitungen bei der Herstellung gleich mitstrukturiert werden können, was mit Silizium-Nanodrähten demonstriert wurde [21].

## 6. Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel gliedert sich wie folgt: In Abschnitt 6.1 wird der Einfluss von Elektronenbestrahlung auf den Leitwert untersucht, in Abschnitt 6.2 der Einfluss von Licht. Die in diesen Abschnitten gewonnenen Erkenntnisse sind wichtig für die nachfolgenden Untersuchungen. Es folgen Abschnitte über 4-Punkt-Messungen, über 2-Punkt-Messungen, wo zwischen linearen und nichtlinearen Kennlinien unterschieden wird, und über feldabhängige Messungen (gelegentlich auch als "3-Punkt-Messungen" bezeichnet). Außerdem hängt der Leitwert von der Temperatur ab (Abschnitt 6.6). Mittels Ionenimplantation lassen sich die elektronischen Eigenschaften der Nanosäule nachträglich modifizieren, worüber in Abschnitt 6.7 berichtet wird. Abschließend werden zwei alternative Kontaktierungsmethoden vorgestellt, nämlich die Kontaktierung auf dem Wachstums-Substrat sowie mittels FIB-induzierter Abscheidungen.

### 6.1. Einfluss von Elektronenbestrahlung

Durch die Möglichkeit, die Transportmessungen im REM beziehungsweise im FIB-System durchzuführen, konnte *in situ* der Einfluss von Elektronenbestrahlung auf den Leitwert der Nanosäulen untersucht werden.

Abb. 6.1 zeigt den Strom durch eine nominell undotierte Nanosäule (Durchmesser: 90 nm) in der Hochvakuum-Umgebung der REM-Probenkammer (Druck: ca.  $10^{-4} - 10^{-5}$  mbar) in Abhängigkeit von der Elektronendosis  $D$  für eine Elektronenenergie von 10 keV bei  $U_{DS} = 1$  V. Die Elektronendosis  $D$  wurde aus Strahlstrom  $I$ , Größe des Rasterbereichs  $A$  und Rasterdauer  $t$  gemäß der Formel

$$D = \frac{I \cdot t}{A} \quad (6.1)$$

berechnet. Während der Aufnahme jedes Datenpunktes wurde der Elektronenstrahl jeweils für einige Sekunden unterbrochen. Die Leitfähigkeit nimmt im untersuchten Dosisbereich um einen Faktor von ungefähr 350 zu und erreicht ein Maximum für Elektronendosen oberhalb  $\approx 3$  mC/cm<sup>2</sup>. Für eine nominell In-dotierte Nanosäule desselben Durchmessers, für die diese Untersuchung durchgeführt wurde, betrug dieser Faktor nur ungefähr 10. In der folgenden

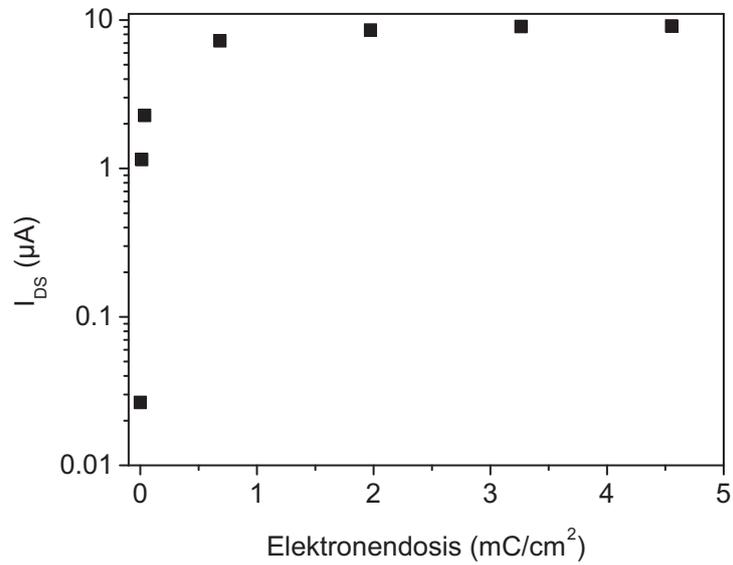


Abbildung 6.1.: Strom durch eine Nanosäule in Abhängigkeit von der Elektronendosis bei  $U_{DS} = 1$  V.

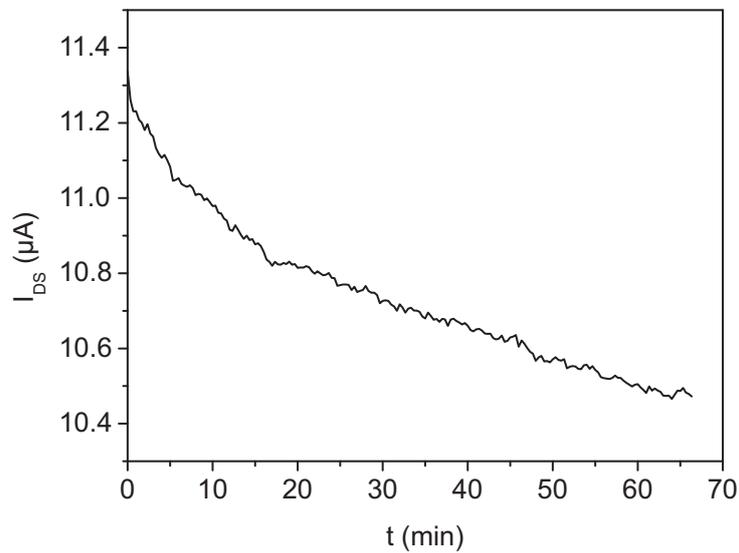


Abbildung 6.2.: Strom nach Abschalten des Elektronenstrahls bei  $U_{DS} = 1$  V.

Diskussion wird klar, dass dieser Unterschied auf eine höhere Ladungsträgerkonzentration der nominell In-dotierten Nanosäule zurückzuführen ist, was eine geringere Debye-Abschirmlänge bedeutet.

Da der Elektronenstrahl während der Messungen unterbrochen wurde, ist der Einfluss von elektroneninduzierter Elektron-Loch-Paar-Erzeugung auf den Leitwert vernachlässigbar aufgrund von Rekombinationsprozessen auf einer Zeitskala von ns und darunter [164, 165]. Das beobachtete Verhalten des Leitwerts ist konsistent mit Untersuchungen an ZnO-Einkristallen [227], ZnO-Pulver [228] und gesintertem ZnO [229], die einem Elektronenstrahl ausgesetzt wurden. Der Mechanismus, der die Leitwertänderung bewirkt, ist die elektronenstrahlinduzierte Desorption von elektronegativen Molekülen an der Nanosäulen-Oberfläche. Hierbei dürfte es sich im Wesentlichen um Sauerstoff handeln. Insbesondere gibt es in der Literatur keine Hinweise auf eine Sensitivität gegenüber Stickstoff. Desorption von Wassermolekülen könnte ebenfalls erfolgen [74, 146, 230], allerdings würde man dadurch eine Leitwert-Abnahme erwarten. Der Vergleich des Leitwertes unter Normaldruck mit dem Leitwert unter Hochvakuum unmittelbar vor der Desorption legt nahe, dass die meisten Moleküle nach dem Einbringen in das Hochvakuum noch an der Nanosäule haften. Ein präziser Vergleich ist nicht möglich, da sich die Molekülbelegung an der Oberfläche zwischen den Vergleichsmessungen ändern kann, insbesondere aufgrund der Laborbeleuchtung und einer geringfügigen Elektronenbestrahlung, die während dem Aufsetzen der Probernadeln im REM erfolgt. Die Sättigung des Leitwertes wird erreicht, wenn durch den Elektronenstrahl keine weiteren Adsorbate entfernt werden können. Dies schließt im Allgemeinen jedoch nicht aus, dass weiterhin Verunreinigungen an der Säulenoberfläche vorhanden sein können, die sich nicht mittels Elektronenstrahl desorbieren lassen und die einen Einfluss auf den Leitwert haben. Diese Verunreinigungen können im Laufe der Probenpräparation entstanden sein. Außerdem können an der Grenzfläche Nanosäule/Substrat Adsorbate eingeschlossen sein. Falls die Nanosäulen extrem hohen Elektronendosen ausgesetzt wurden, konnte nach Erreichen des Maximalleitwerts wieder eine leichte Verringerung des Stroms erfolgen. An einer Nanosäule konnte so mit einer Dosis von  $60 \text{ mC/cm}^2$  eine Verringerung des Leitwertes um 30% verglichen mit dem Maximalleitwert erzielt werden. Vermutlich ist dieser Effekt auf die elektronenstrahl-induzierte Kontamination der Nanosäule zurückzuführen. Die Stärke dieser Kontaminationen hängt von der Sauberkeit der Probenkammer ab.

Abb. 6.2 zeigt den Strom als Funktion der Zeit nach Abschalten des Elektronenstrahls. Sogar im Hochvakuum führt die Adsorption von Sauerstoff-Molekülen zu einer Leitwertreduktion von ca. 7 % innerhalb von 60 Minuten.

## 6.2. Einfluss von Licht

Im Folgenden wird der Einfluss der Halogenlampe des Lichtmikroskops, unter dem die Kontaktierung für Messungen unter Normaldruck erfolgte, sowie des Laborlichts diskutiert. Abb. 6.3 zeigt den Strom durch eine Nanosäule nach Aus- und wieder Einschalten der Halogenlampe des Lichtmikroskops. Im eingeschalteten Zustand wurde die volle Lampenleistung verwendet. Deutlich ist nach dem Ausschalten ein Leitwert-Abfall zu sehen, sowie nach dem Einschalten wieder ein Leitwert-Anstieg. Dieses Verhalten wurde bereits in früheren Untersuchungen nach Beleuchtung mit monochromatischem Licht beobachtet [133]. Die träge Relaxation des Stroms nach Aus- bzw. Einschalten ist auf die träge Adsorption bzw. Desorption von Sauerstoff-Molekülen zurückzuführen. Die Desorption erfolgt, nachdem die Adsorbate durch die Löcher der Elektron-Loch-Paare, die durch die optische Anregung entstehen, neutralisiert wurden (vergleiche Abschnitt 3.5). Mit einem kommerziellen Silizium-Photodetektor wurde der einfallene Photonenfluss zu ca.  $10^{21}$  Photonen/(s·m<sup>2</sup>) für Photonen mit einer Energie  $> 1,1$  eV bestimmt. Dies entspricht ca.  $3 \times 10^8$  Photonen/s, bezogen auf die projizierte Oberfläche einer Nanosäule. Man muss davon ausgehen, dass nur Photonen, deren Energie oberhalb der Bandlückenenergie liegt, Elektron-Loch-Paare erzeugen können, also nur ein geringer Bruchteil der genannten Photonen-Anzahl. Falls der oberflächen-bezogene Mechanismus nicht stattfinden würde, würde man bei der verwendeten Beleuchtungsstärke keine Leitwertänderung messen, weil aufgrund der schnellen Rekombination der Elektron-Loch-Paare die Ladungsträger-Konzentration in der Nanosäule nahezu unverändert wäre.

Abb. 6.4 zeigt den Einfluss der Laborbeleuchtung (Leuchtstoffröhren). Obwohl diese am Ort der Probe abgeschattet war, ist ein deutlicher Einfluss von Ein- und Ausschalten auf den Leitwert erkennbar. Zusätzlich findet ein globaler Abfall des Leitwertes über die gesamte Messdauer statt, da einige Minuten von Beginn der Messung die Mikroskoplampe abgeschaltet wurde. Die durchgezogene Linie ist kein Fit und dient lediglich der Orientierung.

## 6.3. 4-Punkt-Messungen

Das Bestimmen und Eliminieren von Zuleitungs- und Kontaktwiderständen ist mit 4-Punkt-Messungen möglich. Der Nachteil dieser Technik ist ein erhöhter Aufwand bei der Probenherstellung und der Messung, weshalb die meisten Messungen in dieser Arbeit und auch in der Literatur in 2-Punkt-Anordnung vorgenommen wurden. Abb. 6.5 zeigt Messungen, die an einer mit dem Metallsystem Ti/Au kontaktierten nominell In-dotierten Nanosäule vorgenommen

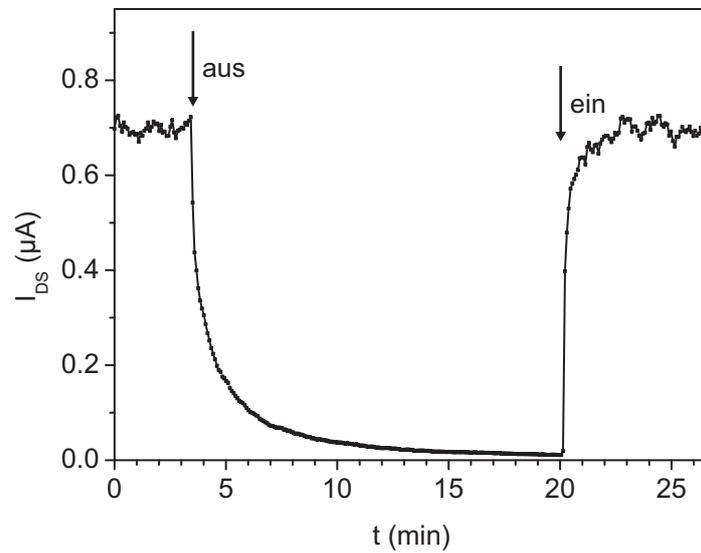


Abbildung 6.3.: Einfluss der Beleuchtung durch die Mikroskoplampe auf  $I_{DS}$ . Das Ein- und Ausschalten ist durch Pfeile markiert.  $U_{DS}$  war 1 V.

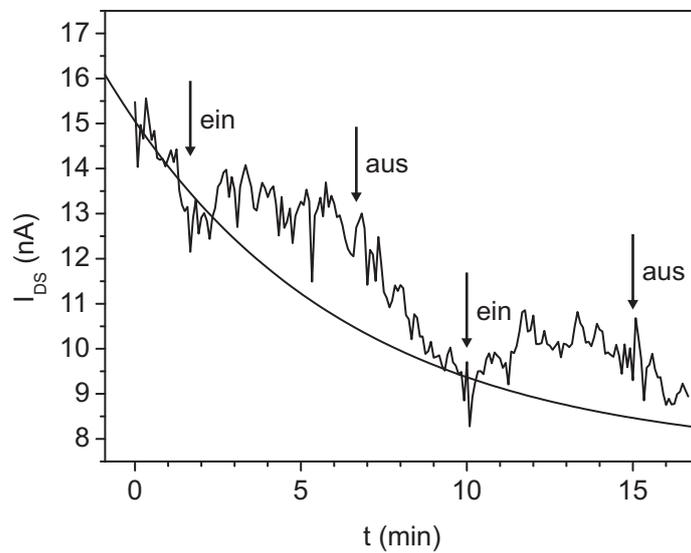


Abbildung 6.4.: Einfluss der Laborbeleuchtung auf  $I_{DS}$ . Das Ein- und Ausschalten ist durch Pfeile markiert.  $U_{DS}$  war 1 V.

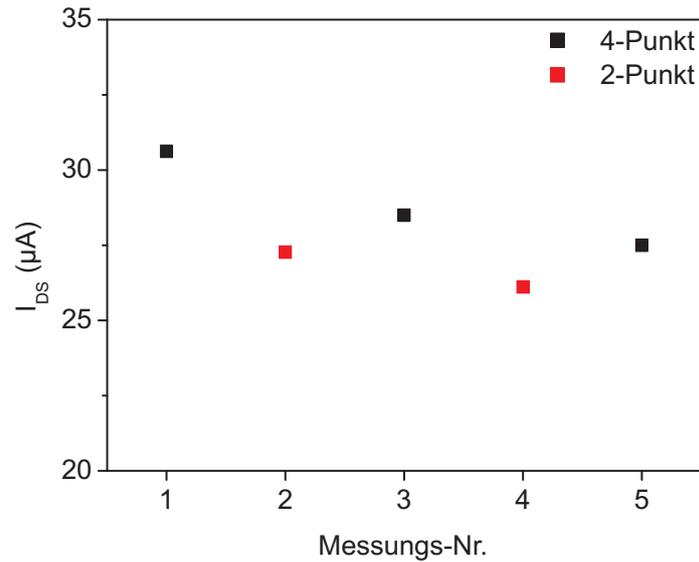


Abbildung 6.5.: Vergleich von 2-Punkt- und 4-Punkt-Messung

wurden. Da alle Kennlinien sowohl in 2-Punkt- als auch in 4-Punkt-Messung linear waren, ist nur der Strom bei  $U_{DS} = 1$  V aufgetragen. Zwischen den Messpunkten wurde jeweils zwischen 2-Punkt- und 4-Punkt-Anordnung an derselben Probe hin- und hergewechselt. Vor Beginn der ersten Messung wurden eine elektronenstrahl-induzierte Desorption vorgenommen (siehe Abschnitt 6.1). Man erkennt deutlich die Tendenz, dass im Laufe der Messungen der Strom abnimmt, was durch die allmähliche Wiederanlagerung von Adsorbaten zu erklären ist (vergleiche Abb. 6.2). Der Anteil des Kontaktwiderstands am Gesamtwiderstand kann aus den Messungen zu etwa 7 % abgeschätzt werden. Es ist zu erwarten, dass er sich bei den anderen Proben in derselben Größenordnung bewegt, und insbesondere deutlich niedriger ist als der Widerstand der Nanosäule selbst. Auf diesen Punkt wird nochmals in Abschnitt 6.7 eingegangen. Über die Fläche der Kontakte konnte der Kontaktwiderstand zu  $1,45 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$  bestimmt werden. Der Zuleitungswiderstand kann vernachlässigt werden, da er  $\ll 100 \Omega$  ist.

## 6.4. 2-Punkt-Messungen

Wie bereits in Abschnitt 5.2 erwähnt, wurden unter nominell gleichen Herstellungsbedingungen sowohl Proben mit linearen als auch mit nichtlinearen Kennlinien hergestellt. Für alle Proben wurde als Kontaktmetall Ti/Au benutzt. Alle Untersuchungen wurden, wenn nicht explizit erwähnt, in einem

Spannungsbereich von maximal  $-1 \text{ V} \leq U_{DS} \leq 1 \text{ V}$  durchgeführt, da die Kennlinien nur in diesem Bereich streng linear waren oder sich mit dem MSM-Modell (siehe Abschnitt 3.2) beschreiben ließen. Für  $|U_{DS}| > 1 \text{ V}$  gab es Abweichungen, die vermutlich auf elektrostatische Wechselwirkung mit dem Substrat zurückzuführen waren, siehe hierzu auch Abschnitt 6.5. Ein Einfluss von Hochfeld-Effekten, die zu nichtlinearem Transportverhalten des Halbleiters führen können, ist bei den vergleichsweise geringen elektrischen Feldern, die benutzt wurden, sehr unwahrscheinlich [3].

### 6.4.1. Lineare Kennlinien

Nach elektronenstrahl-induzierter Desorption wurden unter Hochvakuumbedingungen spezifische Widerstände der Nanosäulen von drei verschiedenen Chargen bestimmt. Die ermittelte Werte waren:  $1,59 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ ,  $1,25 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  und  $0,90 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  (Charge 1, nominell In-dotiert),  $1,58 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ ,  $1,16 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  und  $1,32 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  (Charge 2, ebenfalls nominell In-dotiert) und  $2,66 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  (Charge 3, nominell undotiert), jeweils bei Vernachlässigung der Kontaktwiderstände. Die Kontaktierung der Proben aus derselben Charge erfolgte jeweils auf demselben Probenchip. Der Vergleich absoluter Leitwerte verschiedener Nanosäulen ist aufgrund der vielfältigen Einflüsse kritisch zu sehen. In der Literatur wird oft keine besondere Rücksicht auf genau definierte Messbedingungen genommen. Dies ist einer der Gründe, weshalb sich die Leitwerte von ZnO-Nanosäulen verschiedener Arbeitsgruppen um mehr als sieben Größenordnungen unterscheiden [231]. Den größten Einfluss dürfte hierbei die unterschiedliche Adsorbatbelegung an der Oberfläche haben. Selbst falls nominell gleiche Mess-Bedingungen geschaffen werden, wie bei den Nanosäulen, deren Leitwerte eben aufgeführt wurden, müssen folgende Einflüsse berücksichtigt werden:

- Der Durchmesser, der für die Leitwertbestimmung bekannt sein muss, wurde aus der Breite der auf dem Substrat liegenden Nanosäulen bestimmt. Somit wird nicht berücksichtigt, dass einige Nanosäulen "abgeflacht" sein können, das heißt, einen irregulären hexagonalen Querschnitt aufweisen.
- Die Dotierung verschiedener Nanosäulen kann leicht unterschiedlich sein. Insbesondere wuchsen im Falle der In-dotierten Nanosäulen auch welche an Stellen auf dem Wachstums-Substrat, an denen kein In-Katalysator vorstrukturiert war. Hier war der Dotier-Effekt möglicherweise etwas geringer. Im Allgemeinen muss man auch von einer inhomogenen Dotierung entlang der Nanosäulen ausgehen [232].

## 6. Ergebnisse und Diskussion

- Die Kontakte zwischen Nanosäule und Zuleitungen können von unterschiedlicher Qualität sein, wodurch sich die Kontaktwiderstände unterscheiden können.
- Wie bereits in Abschnitt 6.1 erwähnt wurde, könnte an der Grenzfläche zwischen Substrat und Nanosäule eine unterschiedliche Zahl an Adsorbaten eingeschlossen sein, die sich nicht durch den Elektronenstrahl desorbieren lassen. Außerdem könnten präparationsbedingte Verunreinigungen an der Nanosäulen-Oberfläche ebenfalls eine Rolle spielen.

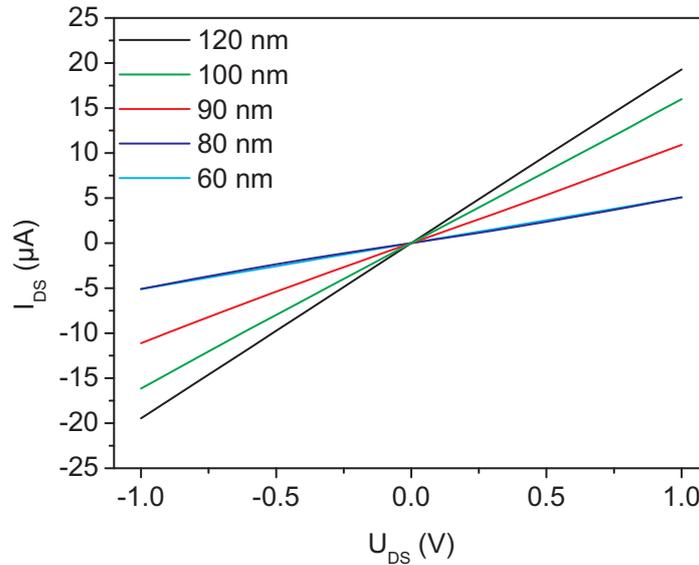


Abbildung 6.6.:  $I_{DS}(U_{DS})$ -Kennlinien von fünf verschiedenen ZnO-Nanosäulen mit den angegebenen Durchmessern

Abb. 6.6 zeigt Kennlinien von Nanosäulen (alle nominell In-dotiert) mit unterschiedlichen Durchmessern. Vor der Durchführung der Messungen wurden REM-Bilder aufgenommen. Deshalb wird angenommen, dass aufgrund der Elektronenbestrahlung ein Großteil der Adsorbate abgelöst wurde. Es ist aber nicht sichergestellt, dass eine vollständige Desorption erfolgte, da dieser Mechanismus zum Zeitpunkt der Messungen noch nicht bekannt war. Auffällig ist jedoch, dass der Leitwert näherungsweise proportional zum Querschnitt ist, was eine nahezu vollständige Desorption nahelegt. Die spezifischen Leitwerte sind  $2,1 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$  (60 nm),  $3,8 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$  (80 nm),  $2,2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$  (90 nm),  $2,0 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$  (100 nm) und  $2,2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$  (120 nm).

Nr.	$\phi_1(V)$	$\phi_2(V)$	$N_d(10^{17}/cm^3)$	$\sigma(10^3 S/m)$	$\mu(cm^2/Vs)$	$\chi^2(10^{-5})$
1	0,31	0,32	$6,07 \pm 0,36$	$2,33 \pm 0,13$	$240 \pm 19$	2,52
2	0,32	0,32	$4,34 \pm 0,43$	$2,53 \pm 0,52$	$363 \pm 82$	8,65
3	0,34	0,33	$3,77 \pm 0,49$	$1,80 \pm 0,89$	$299 \pm 152$	15,4

Tabelle 6.1.: Ermittelte Eigenschaften von verschiedenen Proben nach dem MSM-Modell

### 6.4.2. Nichtlineare Kennlinien

Für praktische Anwendungen sind Metall-Halbleiter-Kontakte mit nichtlinearen Kennlinien bis auf wenige Ausnahmen (z.B. Schottky-Dioden) unerwünscht. Jedoch bieten sie mittels der in Abschnitt 3.1 vorgestellten Transport-Theorie die Möglichkeit, einige charakteristische elektronische Eigenschaften der Probe unter Benutzung des MSM-Modells (siehe Unterabschnitt 3.1.3) zu bestimmen [61]. Hierfür wurden Fitkurven an die gemessenen Kennlinien mit dem Verfahren der Simulierten Abkühlung (SA) berechnet. Es wurde davon ausgegangen, dass der elektrische Transport durch den Kontakt durch thermionische Feldemission (Gl. 3.17) erfolgt. Die Software wurde freundlicherweise von Prof. Lian-Mao Peng (Peking University, China) zur Verfügung gestellt.

Tab. 6.1 zeigt die Eigenschaften von drei verschiedenen Proben. Dabei befand sich die Probe Nr. 1 auf einem anderen Probenchip als die Proben Nr. 2 und Nr. 3. Alle Nanosäulen waren nominell undotiert. Angegeben sind die beiden Kontakt-Barrieren  $\phi_1$  und  $\phi_2$ , die Donatorkonzentration  $N_d$ , der spezifische Leitwert  $\sigma$ , die Beweglichkeit  $\mu$  sowie die mittlere quadratische Abweichung  $\chi^2$  zwischen Fit und Experiment, die mit Hilfe der Formel

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N [(I_{exp}(U_k) - I_{fit}(U_k))/I_{exp}(1V)]^2 \quad (6.2)$$

für jede der drei Proben berechnet wurde.  $N$  bezeichnet die Anzahl der Messpunkte (es gilt  $N = 81$ ),  $I_{exp}(U_k)$  den  $k$ -ten experimentellen Datenpunkt und  $I_{fit}(U_k)$  den  $k$ -ten Fit-Datenpunkt. Um  $\chi^2$  für verschiedene Proben vergleichen zu können, erfolgte eine Normierung auf  $I_{exp}(1V)$  der jeweiligen Probe. Für die Auswertung wurde die Näherung  $N_d \approx n$  [233] verwendet.

Abb. 6.7 zeigt die gemessenen Kennlinien zu den Proben Nr. 1 und Nr. 3. Eingefügt sind zudem die Fitkurven. Aus Tab. 6.1 ist die Tendenz ersichtlich, dass für Fits mit geringem  $\chi^2$  die Fehler für  $N_d$ ,  $\sigma$  und  $\mu$  kleiner sind. Auffällig ist außerdem, dass der Fehler für  $N_d$  auch für großes  $\chi^2$  relativ gering ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass  $N_d$  direkt mit Hilfe der Transport-Theorie

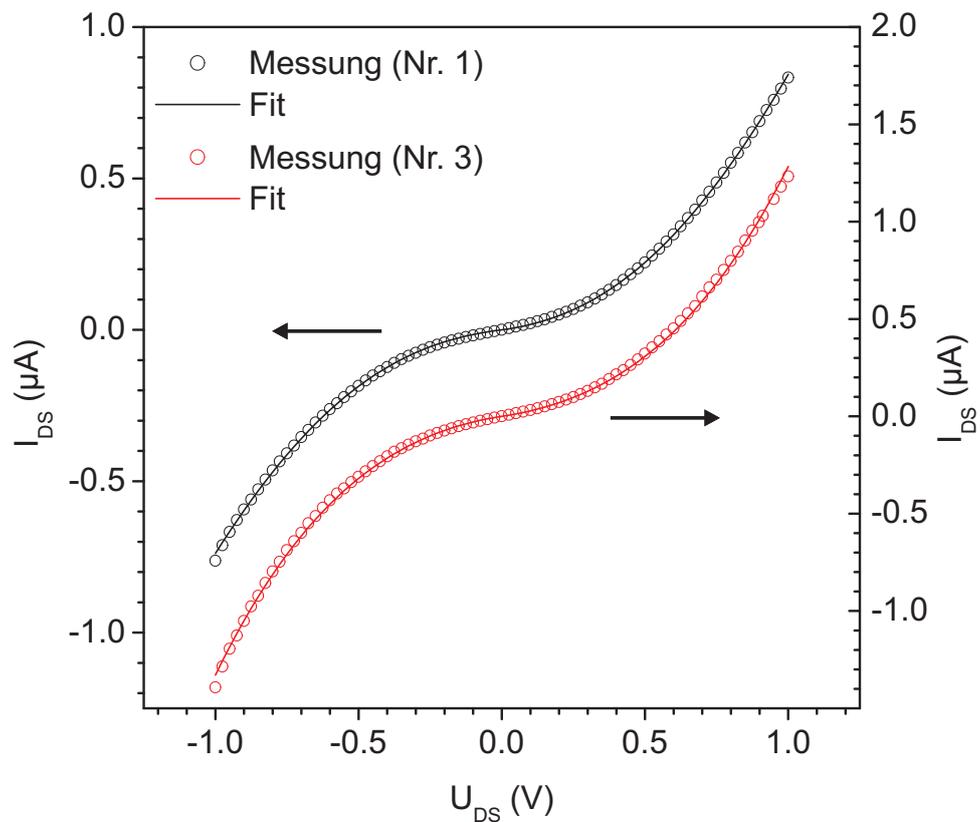


Abbildung 6.7.: Nichtlineare Kennlinien mit Fit gemäß dem MSM-Modell

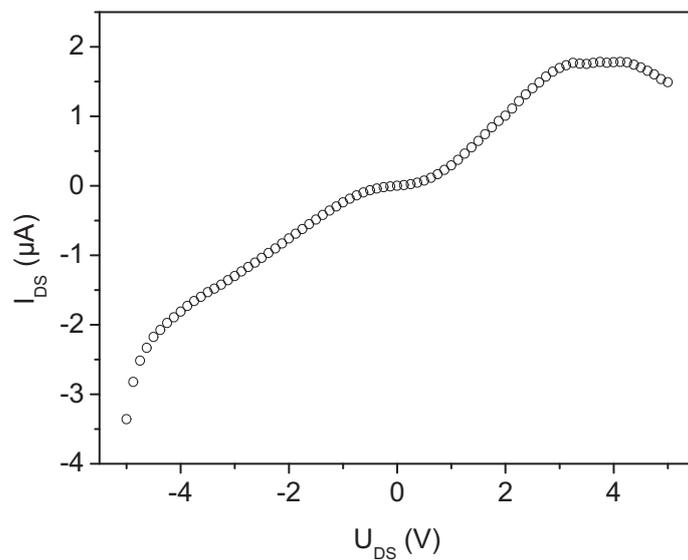
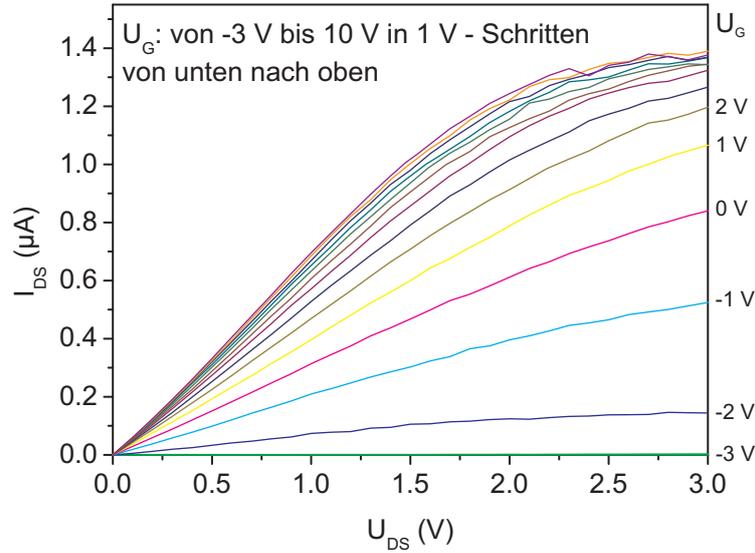


Abbildung 6.8.: Nichtlineare Kennlinie im Bereich  $-5 \text{ V} \leq U_{DS} \leq 5 \text{ V}$

bestimmt wird (siehe Gl. 3.19). Die Bestimmung von  $\sigma$  und  $\mu$  ist kritischer, weil dafür der lineare Anteil der Kennlinie absepariert werden muss, unter Ausnutzung von Gl. 3.22. Dieser Vorgang ist fehlerbehaftet. Es wäre hilfreich, Kennlinien über einen größeren Spannungsbereich aufnehmen zu können. Dies scheitert daran, dass für  $|U_{DS}| > 1$  V deutliche Abweichungen von der MSM-Theorie auftreten (siehe Abb. 6.8). Solche Abweichungen können, wenn auch in deutlich geringerem Maße, auch schon für Spannungen  $|U_{DS}| < 1$  V eine Rolle spielen, so dass die ermittelten Parameter verfälscht werden. Als Ursache wird, wie bereits erwähnt, eine elektrostatische Wechselwirkung mit dem Substrat angenommen. Um dieses Problem zu umgehen, müssten die Nanosäulen freitragend kontaktiert werden, was eine experimentelle Herausforderung darstellt [233, 234]. Die ermittelten Parameter der drei Nanosäulen sind aber physikalisch sinnvoll. Die Werte von  $N_d$  weisen unter der Annahme  $N_d \approx n$  [233] darauf hin, dass der Halbleiter noch nicht entartet ist (siehe Abschnitt 2.4), und die Werte von  $\mu$  sind vergleichbar mit den Werten, die mittels Hall-Messungen an diversen ZnO-Volumenproben ermittelt wurden ( $\mu = 120\text{-}440$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  [3]). In bisherigen Arbeiten, die das MSM-Modell zur Extraktion der Beweglichkeit verwendet haben, wurden dagegen deutlich niedrigere Werte für  $\mu$  ermittelt:  $\mu = 8,85$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  [233] beziehungsweise  $\mu < 0,2$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  [234].

Abbildung 6.9.:  $I_{DS}(U_{DS})$  für verschiedene  $U_G$  unter Normaldruck

## 6.5. Feldabhängige Transportmessungen

Die Kontaktierung aller in diesem Abschnitt untersuchten Proben erfolgt gemäß Abb. 5.6. Abb. 6.9 zeigt den drain-source-Strom  $I_{DS}$  als Funktion der drain-source-Spannung  $U_{DS}$  für verschiedene gate-Spannungen  $U_G$  unter Normaldruck. Die Abweichung vom linearen Verhalten für große Spannungen (hier:  $U_{DS} \gtrsim 1 \text{ V}$ ) ist typisch für FETs [59] und ist auf die elektrostatische Wechselwirkung mit dem Substrat zurückzuführen. Dieser Effekt wurde auch an ZnO-Nanosäulen-FETs in einer früheren Arbeit beobachtet [110].

Abb. 6.10 zeigt  $I_{DS}(U_G)$  für vier verschiedene gate-Spannungsbereiche (von -60 bis 60 V, von -40 bis 40 V, von -20 bis 20 V und von -10 bis 10 V) für eine In-dotierte Nanosäule. Alle Rampen wurden aufsteigend (d.h. beginnend bei der niedrigsten gate-Spannung) durchgeführt, und bei  $U_{DS} = 1 \text{ V}$ . Es ist eine deutliche Abhängigkeit der Schwellenspannung vom gate-Spannungsbereich zu erkennen. Je größer der gate-Spannungsbereich, desto stärker ist der Effekt der feldinduzierten Sauerstoff-Desorption durch die negative gate-Spannung zu Beginn der Rampe, was die Schwellenspannung in Richtung größerer negativer Werte von  $U_G$  verschiebt. Das Zeitintervall für die Aufnahme der Rampen war 12 s für jede der vier Messungen. Der grundlegende Effekt der feldinduzierten Adsorbat-Desorption wurde in einer früheren Arbeit gezeigt [135].

Die Abhängigkeit der Schwellenspannung von der Rampen-Geschwindigkeit für einen konstanten gate-Spannungsbereich ( $-10 \text{ V} \leq U_G \leq 10 \text{ V}$ ) für eine In-

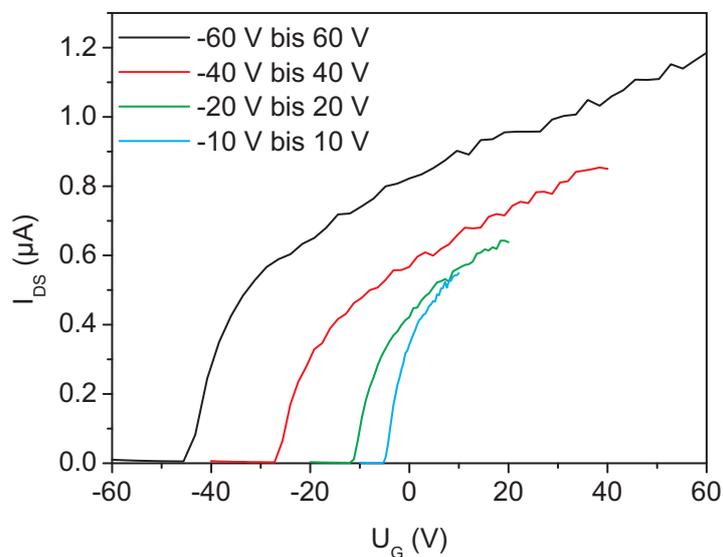


Abbildung 6.10.:  $I_{DS}(U_G)$  unter Normaldruck in Abhängigkeit des gate-Spannungsbereichs

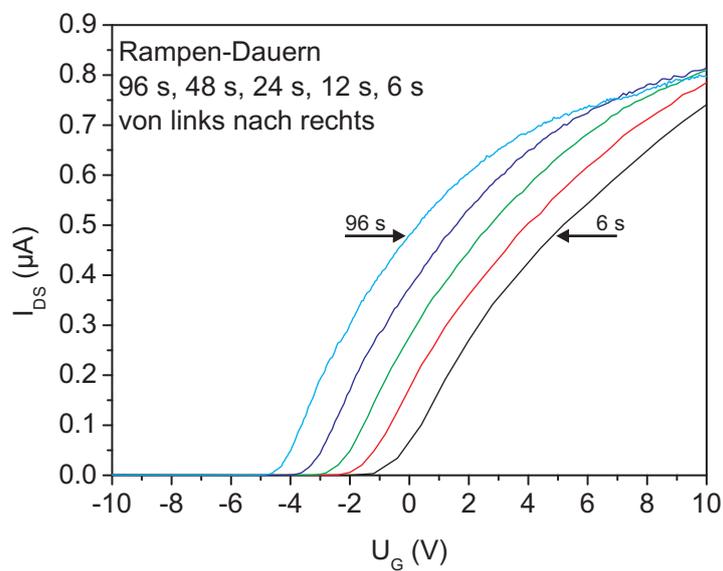


Abbildung 6.11.:  $I_{DS}(U_G)$  unter Normaldruck in Abhängigkeit der Rampen-Dauer

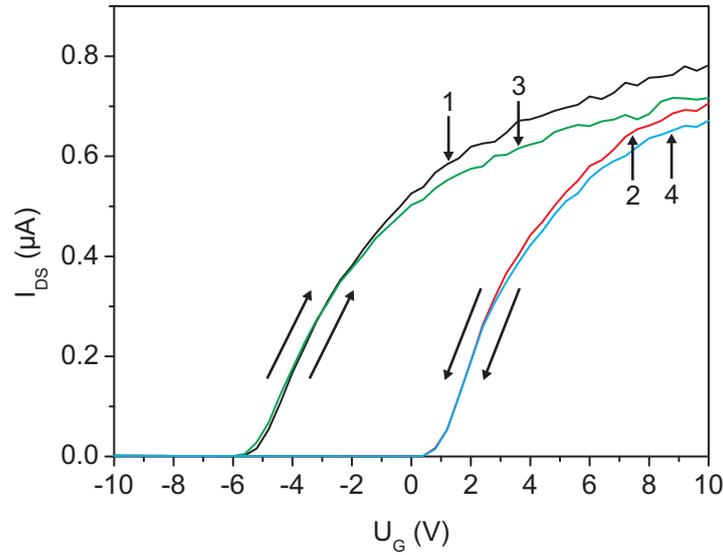


Abbildung 6.12.:  $I_{DS}(U_G)$  unter Normaldruck für beide Rampenrichtungen, für eine nominell In-dotierte Nanosäule. Jede Rampenrichtung wurde zweimal durchfahren, die Reihenfolge der Messungen ist angegeben. gate-Spannungsbereich:  $-10 \text{ V} \leq U_G \leq 10 \text{ V}$

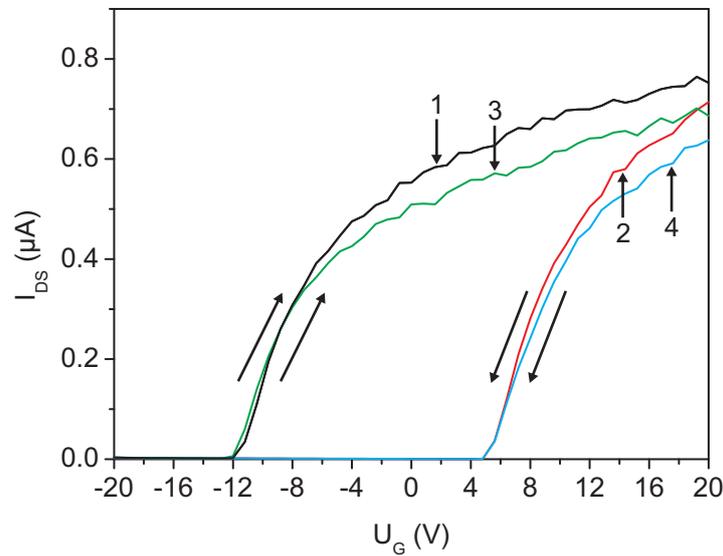


Abbildung 6.13.:  $I_{DS}(U_G)$  unter Normaldruck für beide Rampenrichtungen, für eine nominell In-dotierte Nanosäule. Jede Rampenrichtung wurde zweimal durchfahren, die Reihenfolge der Messungen ist angegeben. gate-Spannungsbereich:  $-20 \text{ V} \leq U_G \leq 20 \text{ V}$

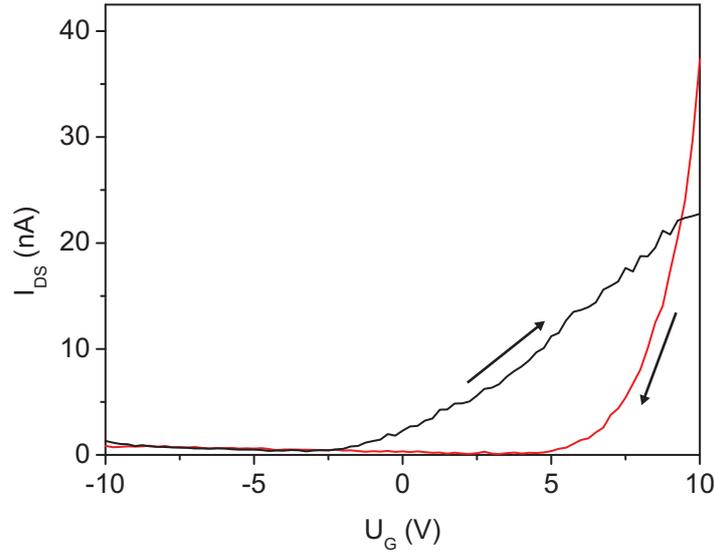


Abbildung 6.14.:  $I_{DS}(U_G)$  unter Normaldruck für beide Rampenrichtungen, für eine nominell undotierte Nanosäule. gate-Spannungsbereich:  $-10 \text{ V} \leq U_G \leq 10 \text{ V}$

dotierte Nanosäule ist in Abb. 6.11 gezeigt. Als Rampen-Dauern wurden 6 s, 12 s, 24 s, 48 s und 96 s gewählt. Je länger die Rampen-Dauer, desto mehr Sauerstoff kann zu Beginn der Rampe desorbiert werden, was die Schwellenspannung in Richtung größerer negativer Werte von  $U_G$  verschiebt. Diese Verschiebung wurde kürzlich auch von einer anderen Gruppe nachgewiesen [110].

Um den Einfluss der Rampen-Richtung von  $U_G$  zu verdeutlichen, sind die  $I_{DS}(U_G)$ -Kennlinien für eine In-dotierte Nanosäule (Abb. 6.12 bzw. 6.13, gate-Spannungsbereiche:  $-10 \text{ V} \leq U_G \leq 10 \text{ V}$  bzw.  $-20 \text{ V} \leq U_G \leq 20 \text{ V}$ ) sowie eine nominell undotierte Nanosäule (Abb. 6.14, gate-Spannungsbereich:  $-10 \text{ V} \leq U_G \leq 10 \text{ V}$ ) für Aufwärts- und Abwärts-Rampen von  $U_G$  gezeigt, alle unter Normaldruck. In Abb. 6.12, 6.13 wurden für jede Rampenrichtung zwei Kurven gemessen, die Abfolge ist durch Ziffern angegeben. Das Zeitintervall für die Aufnahme der Rampen war jeweils 12 s. Ein signifikanter Unterschied der Schwellenspannungen für beide Rampen-Richtungen ist erkennbar. Außerdem ist offensichtlich, dass die Beweglichkeit  $\mu$ , die sich gemäß Gl. 3.34 in Abhängigkeit von  $U_G$  bestimmen lässt, verschieden für beide Rampenrichtungen ist (siehe Abb. 6.15). Dies ist besonders auffällig für die nominell undotierte Nanosäule, wo die maximale Beweglichkeit innerhalb des untersuchten gate-Spannungsbereichs für die Aufwärts-Rampe ungefähr  $0,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei  $U_G = 7,2 \text{ V}$  beträgt, und für die Abwärts-Rampe ungefähr  $9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei  $U_G = 10 \text{ V}$  (siehe Abb. 6.16). Dieser Effekt kann erklärt werden durch Sauerstoff-Desorption

## 6. Ergebnisse und Diskussion

---

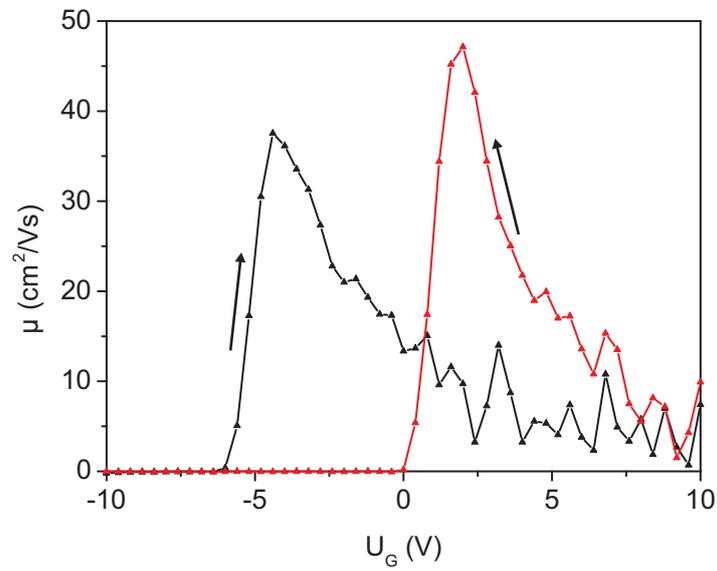


Abbildung 6.15.:  $\mu(U_G)$  unter Normaldruck für die Messungen Nr. 1 und Nr. 2 in Abb. 6.12

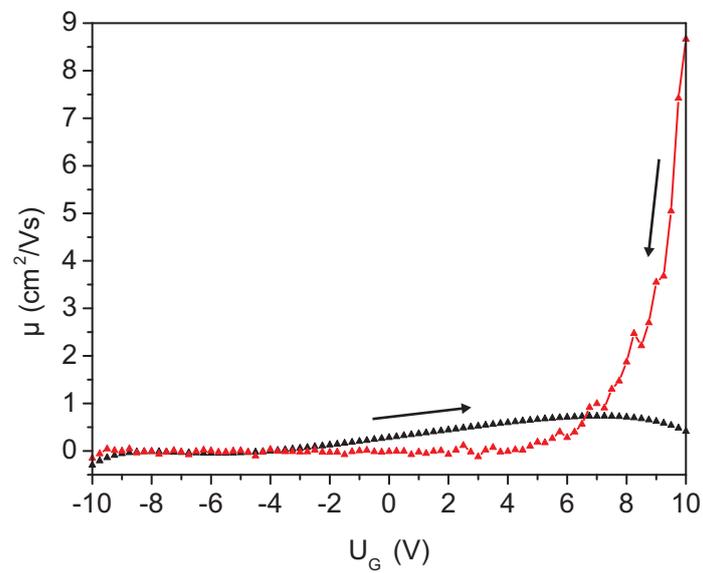
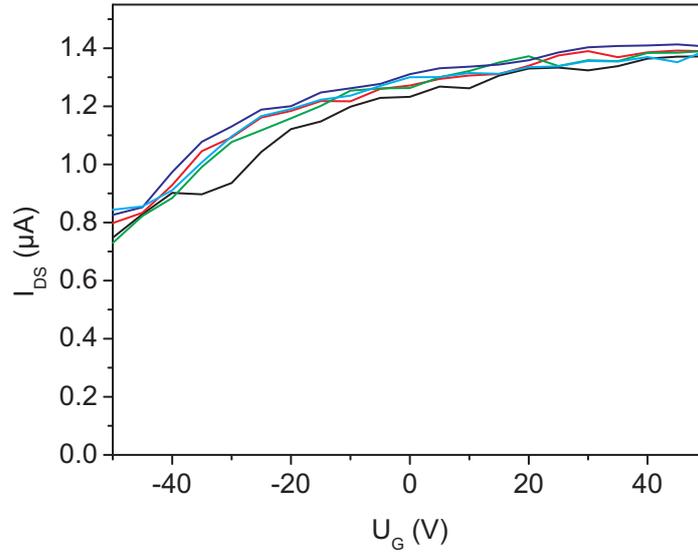


Abbildung 6.16.:  $\mu(U_G)$  unter Normaldruck für die Messungen in Abb. 6.14

Abbildung 6.17.:  $I_{DS}(U_G)$  bei eingeschalteter Mikroskopbeleuchtung

bei negativer gate-Spannung zu Beginn der Aufwärts-Rampe und die Begünstigung von Sauerstoff-Adsorption bei positiver gate-Spannung zu Beginn der Abwärts-Rampe. Letzteres führt dazu, dass der Leitwert schnell absinkt. In Abb. 6.14 ist zudem auffällig, dass für gate-Spannungen weit unterhalb der Schwellen-Spannung ein finites  $I_{DS}$  beobachtet wird. Dies wird Löcherleitung und starker Verarmung an Elektronen zugeschrieben und wurde schon früher beobachtet [92, 235].

Der Unterschied zwischen Abb. 6.12, 6.13 und Abb. 6.14 kann erklärt werden, indem für die nominell undotierte Nanosäule eine niedrigere Ladungsträger-Konzentration als für die In-dotierte angenommen wird. Dies führt zu einer größeren Debye-Abschirmlänge für die nominell undotierte Nanosäule, was in einer stärkeren Reduktion des Radius des leitfähigen Kanals im Inneren der Nanosäule nach der Adsorption von Sauerstoff-Molekülen führt. Diese Annahme wird unterstützt durch die Tatsache, dass der Leitwert der nominell undotierten Nanosäule unter Normaldruck bei  $U_G = 0$  V einige hundert Mal niedriger ist als unter Hochvakuum, nachdem die Moleküle mittels Elektronenstrahl desorbiert wurden. Der Leitwert für eine In-dotierte Nanosäule mit etwa demselben Durchmesser wird nur um einen Faktor von ca. 20 reduziert. Somit wird erwartet, dass die nominell undotierte Nanosäule sensitiver auf eine sich ändernde Konzentration von adsorbierten elektronegativen Molekülen an der Nanosäulen-Oberfläche ist. Es sollte auch erwähnt werden, dass Gl. 3.47 für eine präzisere Bestimmung der Beweglichkeit modifiziert werden muss, falls der effektive leitfähige Radius des leitfähigen Kanals und der geometrische Radius der Nanosäule nicht derselbe sind.

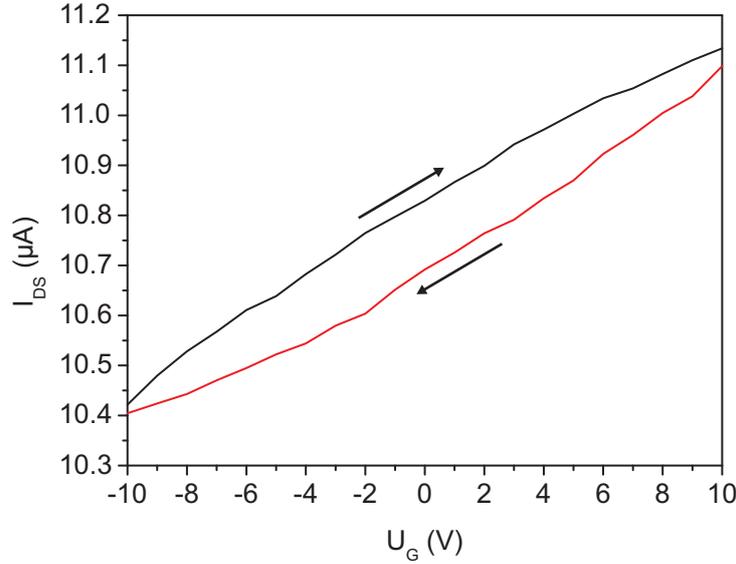


Abbildung 6.18.:  $I_{DS}(U_G)$  im Hochvakuum für beide Rampen-Richtungen

Abb. 6.17 zeigt  $I_{DS}(U_G)$  bei eingeschalteter Mikroskoplampe (volle Lampenleistung). Aufgrund der permanenten Anregung von Elektron-Loch-Paaren und der daraus resultierenden Sauerstoff-Desorption ist es nicht möglich, den Sperrbereich zu erreichen. Die Kennlinie wurde aufgrund des Rauschens fünf Mal aufgenommen.

Abb. 6.18 zeigt den Einfluss der Rampenrichtung im Hochvakuum, im Bereich  $-10 \text{ V} \leq U_G \leq 10 \text{ V}$ . Qualitativ wird dasselbe Verhalten der  $I_{DS}(U_G)$ -Kennlinie unter Umkehr der gate-Spannungs-Rampenrichtung beobachtet wie unter Normaldruck, allerdings weit weniger stark ausgeprägt. Vor der Durchführung der Messung wurden Adsorbate an der Nanosäule mittels Elektronenstrahl desorbiert. Im Hochvakuum war es für keine der untersuchten Nanosäulen möglich, eine vollständige Verarmung an Ladungsträgern zu erreichen, nicht einmal im größten benutzten gate-Spannungsbereich (von  $-60 \text{ V}$  bis  $60 \text{ V}$ ). Die an mehreren Proben im Vakuum über den Feldeffekt bestimmte Beweglichkeit wurde zu  $20\text{-}47 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ermittelt, was gering ist verglichen mit Hall-Messungen an ausgedehnten ZnO-Proben [3], aber innerhalb des weiten Bereiches liegt, der von verschiedenen Gruppen für ZnO-Nanosäulen-FETs bestimmt wurde (siehe Abschnitt 3.3). Die über die Beziehung  $n = \sigma/\mu e$  berechnete Ladungsträgerkonzentration liegt im Bereich von  $7 \times 10^{18} - 2 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ . Die würde bedeuten, dass die Nanosäulen entartet sind (vergleiche Abschnitt 2.4), was darauf hindeutet, dass dieses Verfahren  $\mu$  stark unterschätzt. Zudem wurde an einigen Proben ein noch schwächerer Feldeffekt mit starkem Rauschen beobachtet, der nicht ausgewertet wurde.

Das Phänomen der Hysterese wurde auch bei FETs aus Kohlenstoff-Nanoröhrchen beobachtet [236, 237, 238, 239]. Es gibt starke Hinweise darauf, dass in diesem System Wasser-Adsorbate für das Auftreten der Hysterese verantwortlich sind, und keine Substrat-Effekte wie beispielsweise der Einfluss von Ladungshaftstellen im Substrat oder an der Substrat-Nanoröhrchen-Grenzfläche [240]. Für ZnO-Nanosäulen-FETs wurde gezeigt, dass unter N-Atmosphäre der in Abb. 6.11 demonstrierte Effekt verschwindet [110]. Somit wird er in diesem Fall ebenfalls nicht durch das Substrat verursacht. Man kann davon ausgehen, dass in der vorliegenden Arbeit aufgrund derselben Präparationsweise wie in Ref. [110] Substrat-Effekte keine Rolle für das Auftreten einer Hysterese spielen.

Es sollte noch erwähnt werden, dass die ZnO-Nanosäulen im Allgemeinen nicht als homogen hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und damit auch ihrer elektrischen Eigenschaften angenommen werden können, was durch CL-Untersuchungen gezeigt wurde [232, 241]. Elektrische Eigenschaften, die integral für die gesamte Nanosäule bestimmt werden, sind somit als Mittelwerte zu sehen.

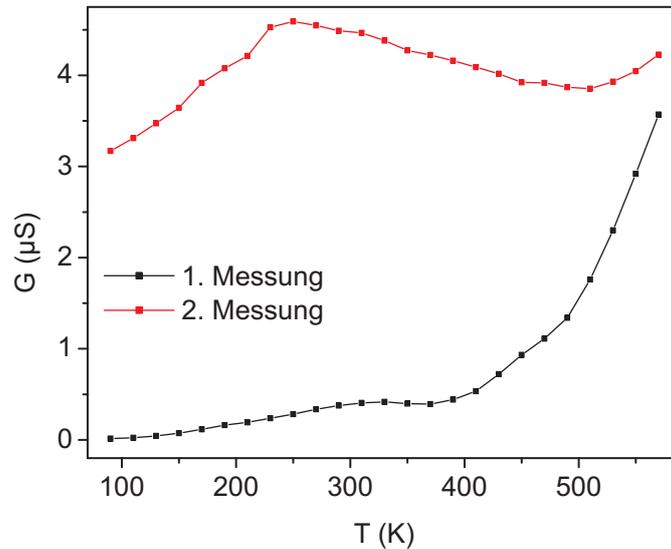


Abbildung 6.19.: Temperaturabhängigkeit des Leitwerts. Beide Messkurven stammen von derselben Nanosäule. Die Vorgehensweise der Durchführung ist im Text beschrieben.

## 6.6. Temperaturabhängige Transportmessungen

Unter Benutzung des *in situ* Heiz/Kühlmoduls wurden im REM temperaturabhängige Transportmessungen durchgeführt. Die elektrischen Zuleitungen wurden unter Zuhilfenahme eines Wire-Bonders angebracht. Abb. 6.19 zeigt den Leitwert einer ZnO-Nanosäule als Funktion der Temperatur. Für die 1. Messung wurde die Probe unmittelbar nach dem Einbringen in das REM auf die Basistemperatur gekühlt, die Messpunkte wurden während der darauffolgenden Aufwärts-Rampe (Rampensteigung: 10 K/min) aufgenommen. Dann wurde die Probe von der Spitztemperatur auf Raumtemperatur abgekühlt, wo eine Desorption von adsorbierten Molekülen mit dem Elektronenstrahl vorgenommen wurde, und danach nochmals auf die Basistemperatur abgekühlt. Dann wurde eine 2. Messung während einer weiteren Aufwärts-Rampe (Rampensteigung: 10 K/min) durchgeführt. Aus dem Unterschied der beiden Messkurven wird der Einfluss der Adsorbate deutlich. Außerdem muss man davon ausgehen, dass sich während der Messungen weitere Moleküle anlagern (siehe Abschnitt 6.1) oder aufgrund thermischer Aktivierung entfernen können, oder diese die Ionisierungsstufe ändern (siehe Abschnitt 3.4). Es hat sich zudem gezeigt, dass bei tiefen Temperaturen eine starke Kontaminati-

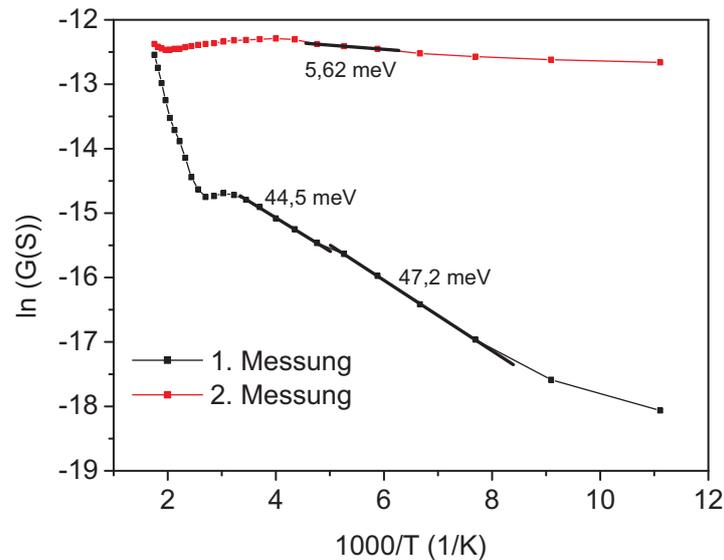


Abbildung 6.20.: Temperaturabhängigkeit des Leitwerts, Arrhenius-Auftragung

on der Probe erfolgt. Der Einfluss dieses Effektes auf den Leitwert ist unbekannt. Im Arrhenius-Plot (Abb. 6.20) lassen sich lineare Bereiche erkennen, die durch schwarze Geraden markiert sind. Die zugehörigen Aktivierungsenergien ( $47,2 \pm 0,2$  meV,  $44,5 \pm 0,7$  meV und  $5,62 \pm 0,03$  meV) lassen sich keinen bekannten Donator-Niveaus von ZnO zuordnen. Allerdings ist zu beachten, dass die Aktivierungsenergien für  $G(T)$  nicht notwendigerweise mit den Aktivierungsenergien für  $n(T)$  übereinstimmen (vgl. Abschnitt 3.2.2). Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass Photolumineszenz (PL)-Untersuchungen wesentlich besser zum Bestimmen der Energien von Störstellen-Niveaus geeignet sind, und zudem der experimentelle Aufwand geringer ist.

## 6.7. Ionenimplantation im FIB-System

### 6.7.1. Elektrische Messungen

#### 6.7.1.1. Ohne Wärmebehandlung

Zur Durchführung der Gallium-Ionenimplantation wurde die Probe im FIB-System im Koinzidenzpunkt unter  $54^\circ$  Kippung positioniert. Die elektrischen Messungen wurden *in situ* vorgenommen. Während der Durchführung der elektrischen Messungen wurde die Implantation jeweils unterbrochen.

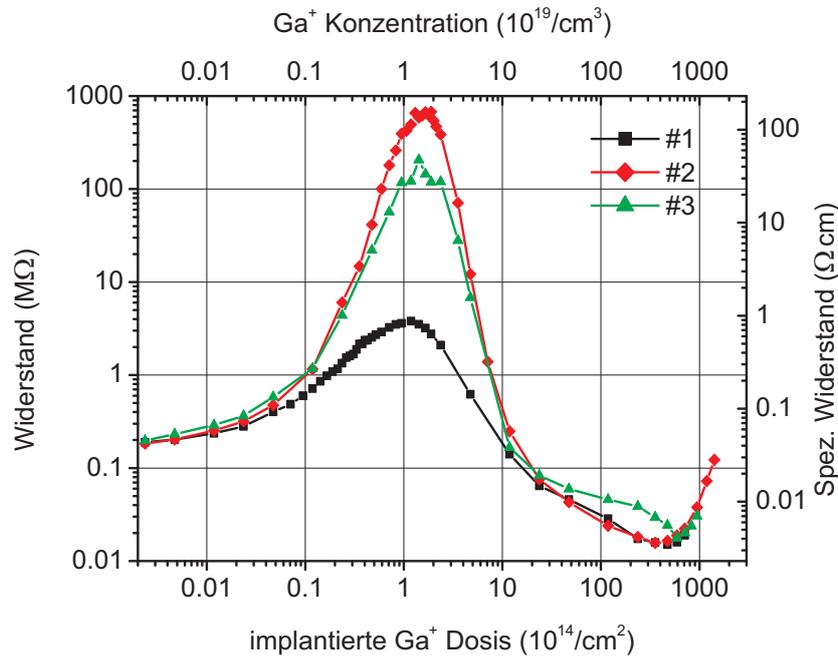


Abbildung 6.21.: Widerstand als Funktion der implantierten Gallium-Ionendosis für drei verschiedene Nanosäulen. Die rechte Skala zeigt den berechneten spezifischen Widerstand für eine Nanosäule mit 90 nm Durchmesser, die obere Skala die berechnete mittlere implantierte Gallium-Ionenkonzentration für eine angenommene Eindringtiefe der Gallium-Ionen von 100 nm. Die anliegende Spannung war 1 V.

Der elektrische Widerstand als Funktion der implantierten Dosis ist in Abb. 6.21 für drei verschiedene Nanosäulen an der linken Skala des Graphen aufgetragen. Die rechte Skala zeigt den berechneten spezifischen Widerstand für eine Nanosäule mit 90 nm Durchmesser, bei vernachlässigtem Kontaktwiderstand, die obere Skala die berechnete mittlere implantierte Gallium-Ionenkonzentration für eine angenommene Eindringtiefe der Gallium-Ionen von 100 nm. Die anliegende Spannung war 1 V. Der Durchmesser aller drei Nanosäulen lag im Bereich von 80-90 nm. Man sieht, dass der sich der Widerstand als Funktion der implantierten Dosis stark ändert. Bei niedrigen Dosen beobachtet man einen Anstieg des Widerstandes bis zu einer Dosis von  $1 \times 10^{14} - 2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ . Eine weitere Erhöhung der Dosis führt zu einer Reduktion des Widerstandes. Die erreichten Werte für Dosen zwischen  $3 \times 10^{16}$  und  $6 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  sind ungefähr eine Größenordnung niedriger als die Anfangswiderstände für alle Proben. Dieser starke Abfall des Widerstandes deutet an, dass die Kontaktwiderstände

relativ niedrig sein müssen und am Widerstand der Säule vor der Implantation nur einen geringen Anteil haben. Bei noch höheren Dosen wird die Nanosäule vom Ionenstrahl abgesputtert, wodurch der Widerstand wieder erhöht wird, bis die Nanosäule bei einer Dosis von ungefähr  $1,6 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  komplett zerstört ist. Dies führt zu einer Unterbrechung des Stromflusses, wie für Nanosäule Nr. 2 gezeigt wurde. Berechnungen der projizierten Reichweiteverteilung für die Implantation von Gallium-Ionen in ZnO mit Hilfe des Software-Pakets SRIM ergeben eine mittlere projizierte Reichweite der Gallium-Ionen von nur ungefähr 15 nm für eine Ionenenergie von 30 keV, die maximale Reichweite liegt bei ungefähr 40 nm (siehe Abschnitt 3.6). Jedoch können starke Diskrepanzen zwischen Simulation und Experiment auftreten. Zum einen muss beachtet werden, dass Ionenimplantation ein dynamischer Prozess ist. Insbesondere können implantierte Atome durch nachfolgende Kollisionen mit Ionen noch weiter in die Probe gestoßen werden. Ausserdem kann Channeling die Reichweite der Ionen deutlich erhöhen, da die Implantation senkrecht zur [0001]-Richtung der Nanosäulen erfolgte. Die Variation im Anstieg des Widerstands für die drei Nanosäulen kann erklärt werden durch unterschiedliche implantierte Dosen von Gallium-Ionen und unterschiedliche Grade der Defektformation, da die Orientierung der Nanosäulen relativ zum einfallenden Ionenstrahl nicht notwendigerweise identisch ist. Man kann jedoch davon ausgehen, dass die meisten Ionen in der Nanosäule enthalten sind, wenn auch mit inhomogener Verteilung. Um die implantierte Flächendosis mit der Dichte von implantierten Gallium-Ionen vergleichen zu können, wird als grobe Abschätzung eine Eindringtiefe von 100 nm angenommen, was eine implantierte Gallium-Konzentration von  $10^{19}/\text{cm}^3$  für eine Flächendosis von  $10^{14}/\text{cm}^2$  am Widerstandsmaximum bedeutet. Dieser Wert überschreitet die typischen Elektronenkonzentrationen von ZnO von  $< 10^{18}/\text{cm}^3$  um mehr als eine Größenordnung. Man kann jedoch annehmen, dass die meisten Ionen elektrisch inaktiv sind, wie es unmittelbar nach der Implantation ohne nachfolgende Wärmebehandlung erwartet wird. Der Widerstand nimmt nach weiterer Erhöhung der Ionendosis um mehrere Größenordnungen ab (beinahe fünf Größenordnungen für Nanosäule Nr. 2 in Abb. 6.21). Ein Minimum wird für Ionendosen zwischen  $3 \times 10^{16}$  und  $6 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  erreicht. Der zugehörige spezifische Widerstand ist ungefähr  $3 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ . Diese Widerstandsabnahme kann durch zwei Gründe erklärt werden:

- 1) Durch die Erhöhung der implantierten Dosis wird die Konzentration der elektrisch aktiven Gallium-Donatoren auf den Zink-Gitterplätzen die ursprüngliche Elektronenkonzentration überschreiten und sogar die Reduktion der Beweglichkeit kompensieren.
- 2) Abgesehen von der Gallium-Dotierung kann außerdem eine Zunahme von Sauerstoff-Leerstellen erfolgen, die in ZnO Donatoren darstellen. Sauerstoff-Leerstellen könnten sich während der Ionen-Implantation bilden, was zusätz-

lich gefördert wird durch die sauerstoffarme Umgebung in der Probenkammer des FIB-Systems. Dieser Effekt dürfte in ZnO-Nanostrukturen besonders ausgeprägt sein, verglichen mit Bulk-Material.

### 6.7.1.2. Mit Wärmebehandlung

Unter Verwendung des *in situ* Heiz/Kühlmoduls konnte der Einfluss einer Wärmebehandlung auf die Leitfähigkeit der Gallium-implantierten ZnO-Nanosäulen untersucht werden. Abb. 6.22 zeigt Messungen an drei verschiedenen ZnO-Nanosäulen. Der Abstand der Ohmschen Kontakte betrug jeweils 1,9  $\mu\text{m}$ . Die Säulendurchmesser waren 80 nm ( $10^{14}/\text{cm}^2$ ), 83 nm ( $10^{15}/\text{cm}^2$ ) und 90 nm ( $10^{16}/\text{cm}^2$ ). Die Messungen 1, 2 und 3 wurden im FIB-System durchgeführt, die Messungen 4 und 5 am darauffolgenden Tag im REM unter Verwendung des Heiz/Kühlmoduls. Die Messungs-Nummern sind wie folgt bezeichnet: 1) Leitwert vor der Implantation, 2) unmittelbar nach der Implantation mit der angegebenen Dosis, 3) nach Adsorbat-Desorption mittels Elektronenstrahl, 4) Messung am nächsten Tag, 5) nach *in situ* Wärmebehandlung bei 300 °C für 1 h und anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur. Außer bei Punkt 3) wurde auch bei den Punkten 1), 4) und 5) vor der jeweiligen Messung eine Adsorbat-Desorption mittels Elektronenstrahl durchgeführt. Die Leitwertzunahme zwischen den Messungen 3) und 4) ist durch die hohe Beweglichkeit von durch die Implantation induzierten Punktdefekten selbst bei Raumtemperatur zu erklären, was zu einem partiellen Ausheilen von Defekten führt [175]. Durch die Wärmebehandlung bei 300 °C nimmt der Leitwert weiter zu. Wie die in Unterabschnitt 6.7.2 gezeigten TEM-Untersuchungen ergeben haben, reicht eine Temperatur von 300 °C allerdings bei weitem nicht aus, um die durch die Implantation induzierten ausgedehnten Defekte vollständig auszuheilen.

Abb. 6.23 zeigt die Beobachtung des Leitwerts bei einer *in situ* Wärmebehandlung. Alle Messungen wurden am Tag nach der Implantation mit  $10^{14}/\text{cm}^2$  durchgeführt. Der Kontaktabstand war 1,9  $\mu\text{m}$ , und der Säulendurchmesser 74 nm. Die Messungs-Nummern sind wie folgt bezeichnet: 1) Leitwert vor der Wärmebehandlung, 2) Leitwert nach 100 °C, 3) 150 °C, 4) 200 °C, 5) 250 °C und 6) 300 °C Wärmebehandlung, jeweils unmittelbar nach dem Aufheizen auf die jeweilige Temperatur gemessen, 7) nach 300 °C Wärmebehandlung mit 1 h Dauer, 8) nach Abkühlen auf Raumtemperatur. Vor jeder Messung wurde eine Adsorbat-Desorption mittels Elektronenstrahl durchgeführt.

Die Untersuchungen zeigen, dass für niedrige implantierte Dosen schon durch eine Wärmebehandlung bei 300 °C eine Leitwertzunahme von mehr als zwei Größenordnungen erreicht werden kann. Für höhere implantierte Dosen ist diese Steigerung geringer.

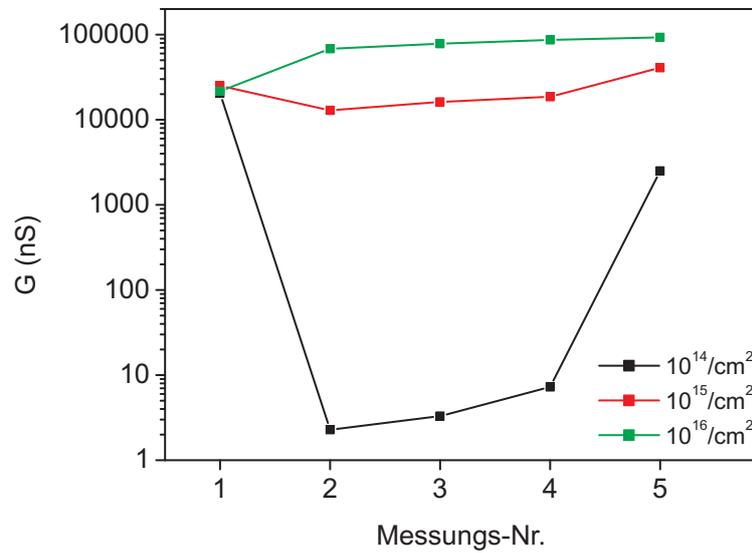


Abbildung 6.22.: Einfluss einer Wärmebehandlung auf den Leitwert von Gallium-implantierten ZnO-Nanosäulen. Erläuterung siehe Text.

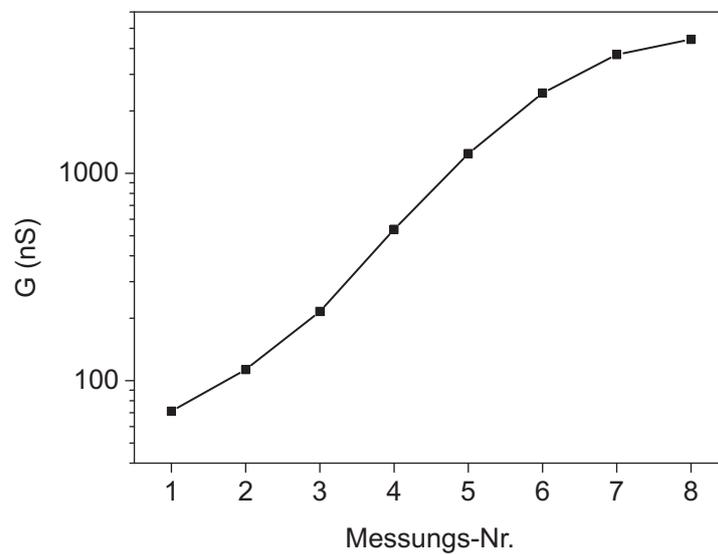


Abbildung 6.23.: Beobachtung des Leitwerts bei schrittweiser *in situ* Wärmebehandlung. Erläuterung siehe Text.

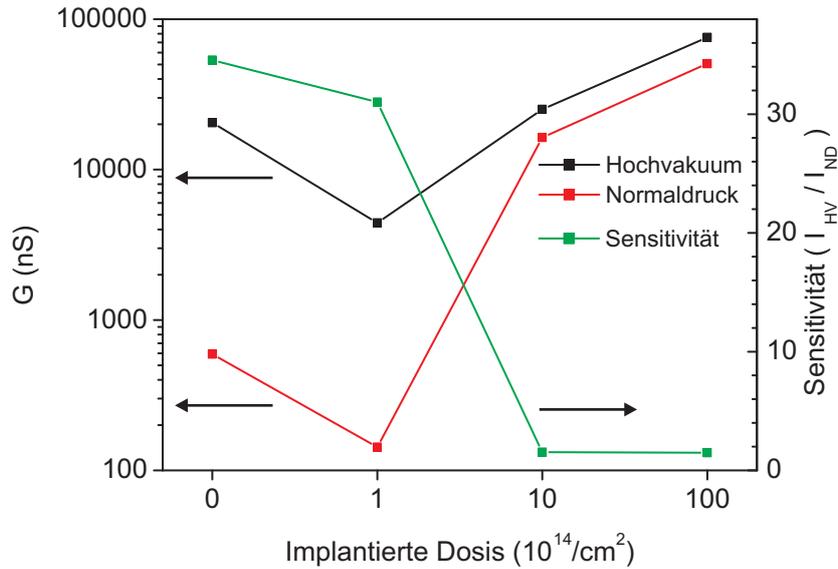


Abbildung 6.24.: Leitwert in Abhängigkeit der implantierten Ionendosis im Hochvakuum und unter Normaldruck (linke Skala). Sensor-Empfindlichkeit als Funktion der implantierten Ionendosis (rechte Skala).

### 6.7.1.3. Änderung der Gas-Sensitivität

Die Ionenimplantation kann benutzt werden, um die Gas-Sensitivität zu verändern. Abb. 6.24 zeigt den Leitwert von vier verschiedenen Nanosäulen (implantierte Ionendosen:  $0/\text{cm}^2$ ,  $10^{14}/\text{cm}^2$ ,  $10^{15}/\text{cm}^2$ ,  $10^{16}/\text{cm}^2$ , Wärmebehandlung:  $300\text{ °C}$  für 1 h im Hochvakuum) sowohl im Hochvakuum nach Adsorbat-Desorption mittels Elektronenstrahl als auch unter Normaldruck. Der Kontaktabstand war jeweils  $1,9\text{ }\mu\text{m}$ , und die Säulendurchmesser waren  $80\text{ nm}$  ( $0/\text{cm}^2$ ),  $74\text{ nm}$  ( $10^{14}/\text{cm}^2$ ),  $80\text{ nm}$  ( $10^{15}/\text{cm}^2$ ) und  $82\text{ nm}$  ( $10^{16}/\text{cm}^2$ ). Um die Messungen unter Normaldruck für alle vier Nanosäulen unter gleichen Bedingungen durchzuführen, wurde das Aufsetzen der Probernadeln in allen vier Fällen bei gleicher Beleuchtungsstärke der Mikroskoplampe durchgeführt. Die Messung erfolgte dann exakt fünf Minuten nach Abschalten von Mikroskop- und Laborbeleuchtung. Die Sensitivität ( $I_{\text{Hochvakuum}}/I_{\text{Normaldruck}}$ ) ist ebenfalls aufgetragen. Sie beträgt  $34,56$  für die unimplantierte Nanosäule,  $31,02$  für die mit  $10^{14}/\text{cm}^2$  implantierte,  $1,539$  für die mit  $10^{15}/\text{cm}^2$  implantierte sowie  $1,495$  für die mit  $10^{16}/\text{cm}^2$  implantierte Nanosäule. Es ist eine starke Tendenz der Abnahme der Sensitivität mit zunehmender Implantationsdosis erkennbar, was sich durch eine Abnahme der Debye-Abschirmlänge mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration erklären lässt. Die sehr geringe Abnahme der

Sensitivität zwischen den Dosen  $10^{15}/\text{cm}^2$  und  $10^{16}/\text{cm}^2$  könnte durch eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit mit zunehmender Implantationsdosis erklärt werden, was durch TEM ("transmission electron microscopy")-Untersuchungen ermittelt wurde. Die effektiv vergrößerte Oberfläche könnte unter Normaldruck zu einer vermehrten Anzahl von Adsorbaten führen, was der Abnahme der Sensitivität aufgrund der Abnahme der Debye-Abschirmlänge entgegenwirkt.

In einer früheren Arbeit konnte die Sensitivität von ZnO-Nanosäulen-Gas-Sensoren mittels He-Ionenimplantation moduliert werden [242].

### 6.7.2. Vergleich mit TEM-Untersuchungen

Begleitend zu den Transportmessungen an implantierten Nanosäulen wurden TEM-/HRTEM ("high-resolution transmission electron microscopy")-Untersuchungen von M. Dürrschnabel und L. Yao am Laboratorium für Elektronenmikroskopie durchgeführt. Verwendet wurde ein Gerät vom Typ CM 200 FEG/ST der Firma Philips. Die Dunkelfeld-TEM-Aufnahme Abb. 6.25a), die im Zweistrahl-Fall mit  $\mathbf{g}=(0002)$  an einer unimplantierten Nanosäule aufgenommen wurde, zeigt nur Helligkeitsvariationen aufgrund der Dickenänderungen und keine ausgedehnten Defekte. Eine repräsentative HRTEM-Aufnahme (Abb. 6.26a)), die an der Kante einer dünnen Nanosäule aufgenommen wurde, zeigt ebenfalls keine ausgedehnten Defekte wie zum Beispiel Stapelfehler.

Abb. 6.25b) zeigt eine (0002) Dunkelfeld-TEM-Aufnahme nach der Implantation mit einer Dosis von  $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ . Eine hohe Anzahl kleiner heller Bereiche mit Größen von unter 5 nm und einer mittleren Dichte von  $0,0062 (\pm 0,0007) \text{ nm}^{-2}$  ist zu erkennen. Diese Kontraste werden durch eine lokale Verzerrung des Gitters verursacht. Die HRTEM-Abbildung Abb. 6.26b) zeigt in der Tat starke Gitterverzerrungen durch die Modulation des Hintergrundkontrasts (durch Pfeile gezeigt) und die Verbiegung einzelner (0002)-Ebenen. Die Größe der verzerrten Bereiche liegt im Bereich weniger nm, was konsistent ist mit den hellen Regionen der Dunkelfeld-Abbildung 6.25b). Die Interpretation der beobachteten Kontraste ist nicht einfach. Die naheliegendste Erklärung ist eine hohe lokale Konzentration von Punktdefekten (Leerstellen und Zwischengitteratomen), wie sie für Kollisionskaskaden erwartet werden, die durch die Implantation entstehen. Alternativ könnten sich Punktdefekte agglomeriert haben, um kleine Stapelfehler zu bilden, die jedoch nicht durch die gesamte Nanosäule verlaufen und deshalb keine klar erkennbaren, zusätzlichen Gitterebenen in HRTEM-Aufnahmen erzeugen. Mit zunehmender Implantationsdosis erhöht sich die Dichte der Defekte, und die Kontraste der Punktdefekt-Cluster überlappen zunehmend.

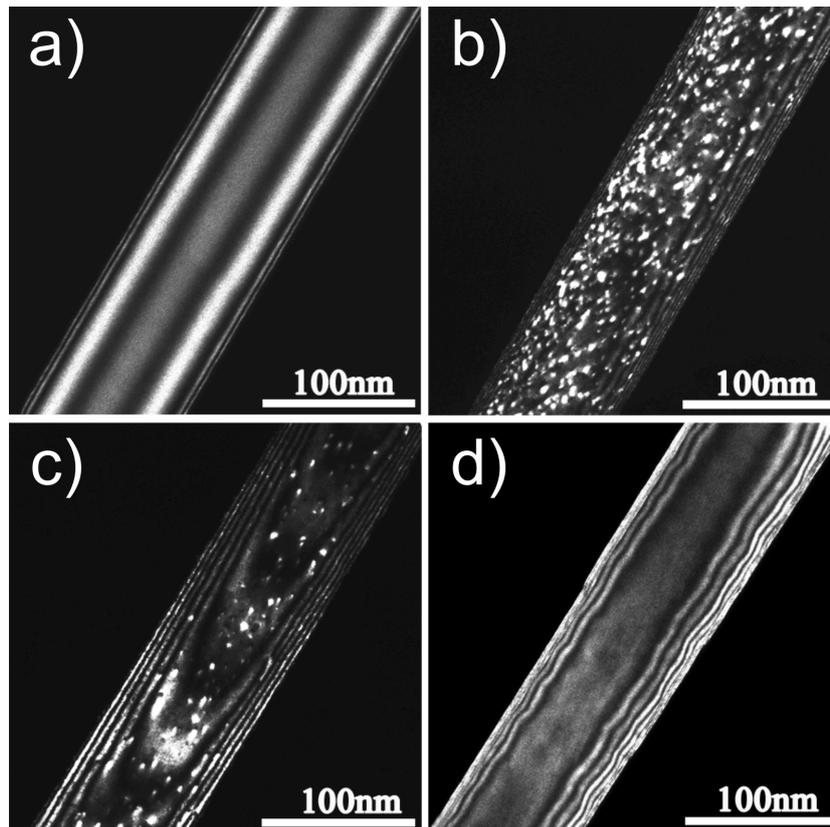


Abbildung 6.25.: Dunkelfeld-TEM-Aufnahmen (Zweistrahl-Fall,  $\mathbf{g}=(0002)$ ) einer a) unimplantierten Nanosäule, b) einer mit  $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  implantierten Nanosäule, c) einer mit  $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  implantierten Nanosäule mit anschließender Wärmebehandlung bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , d) einer mit  $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  implantierten Nanosäule mit anschließender Wärmebehandlung bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$

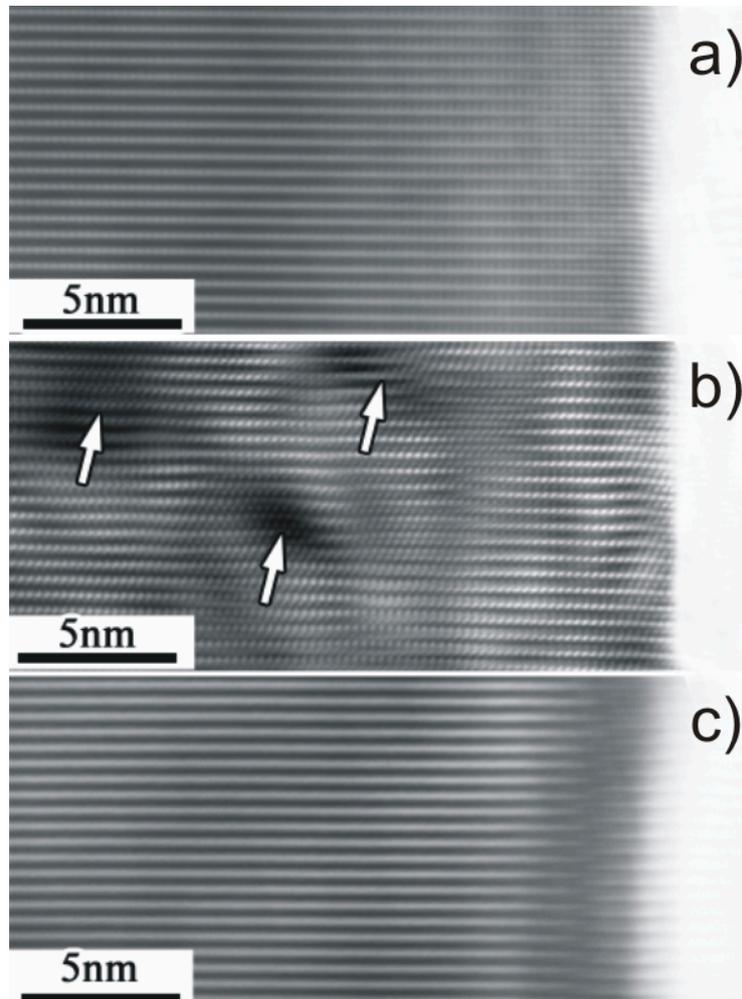


Abbildung 6.26.: HRTEM-Bilder, aufgenommen am dünnen Rand einer a) unimplantierten Nanosäule, b) einer mit  $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  implantierten Nanosäule, c) einer mit  $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  implantierten Nanosäule mit anschließender Wärmebehandlung bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Dichte und Struktur der Defekte nach Wärmebehandlungen wurde systematisch für verschiedene Implantationsdosen untersucht. Dunkelfeld-TEM-Aufnahmen zeigen, dass die Dichte der Defekte nach einer Wärmebehandlung bei 450 °C leicht abnimmt. Abb. 6.25c), die unter den gleichen Bedingungen wie Abb. 6.25b) aufgenommen wurde, zeigt eine mit einer Dosis von  $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  implantierte Nanosäule nach einer Wärmebehandlung bei 600 °C. Offensichtlich ist der Großteil der implantationsinduzierten Verzerrungen durch die Wärmebehandlung beseitigt worden. Zurück bleibt eine Defektdichte von ungefähr  $0,002 (\pm 0,0005) \text{ nm}^{-2}$ , was eine Reduktion auf 30 % verglichen mit dem Zustand unmittelbar nach der Implantation bedeutet. Nach einer Wärmebehandlung bei 700 °C verschwinden alle ausgedehnten Defekte in Nanosäulen, die mit einer Dosis von  $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  implantiert wurden, wie in Abb. 6.25d) gezeigt. Die HRTEM-Aufnahme derselben Probe (Abb. 6.26c) bestätigt das Verschwinden von Gitterverzerrungen, was auf die Rekombination einer signifikanten Zahl von Punktdefekten hindeutet. Die Konzentration der implantations-induzierten Defekte verringert sich auch für Nanosäulen, die mit Dosen von  $5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  und  $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  implantiert wurden, um mehrere Größenordnungen, die Defekte verschwinden bei dieser Temperatur allerdings nicht vollständig. Details zu den TEM-/HRTEM-Untersuchungen sind in Ref. [243] nachzulesen. Dort finden sich auch Kathodolumineszenz (CL, "cathodoluminescence")-Studien, die an mit unterschiedlichen Dosen implantierten ZnO-Nanosäulen am Institut für Halbleiterphysik der Universität Ulm durchgeführt wurden.

### 6.8. Kontaktierung auf Wachstums-Substrat

Eine naheliegende und vergleichsweise einfache Kontaktierungsmethode ist in Abb. 6.27 gezeigt. Eine Probernapel wird auf ein Nanosäulen-Ensemble gedrückt, das auf einem leitfähigen Substrat gezüchtet wurde, in diesem Fall ITO ("indium tin oxide"). Das Substrat dient als Gegenelektrode. Die Probernapel wurde mit Hilfe des in Kapitel 4 beschriebenen Verfahrens aus Aluminium geätzt, was aufgrund der Austrittsarbeit von 4,3 eV [59] gemäß der Theorie (siehe Gl. 3.2) einen Ohmschen Kontakt zu ZnO bilden sollte (Elektronenaffinität von ZnO: 4,3 eV [63]). Dies kann jedoch in der Praxis nicht garantiert werden (vgl. Abschnitt 3.1). Abb. 6.28 zeigt eine repräsentative Kennlinie für auf ITO gezüchtete Nanosäulen. Auf GaN-Substrat wurde qualitativ dasselbe Transportverhalten beobachtet. Im Bereich  $-5 \text{ V} < U < 5 \text{ V}$  wurde nach dem in Kapitel 3 vorgestellten MSM-Modell ein Fit vorgenommen, der eine relativ gute Übereinstimmung mit der Messung zeigt. Die Barrierenhöhen wurden zu 0,26 eV und 0,25 eV bestimmt und dürften an den Übergängen Substrat/Nanosäule

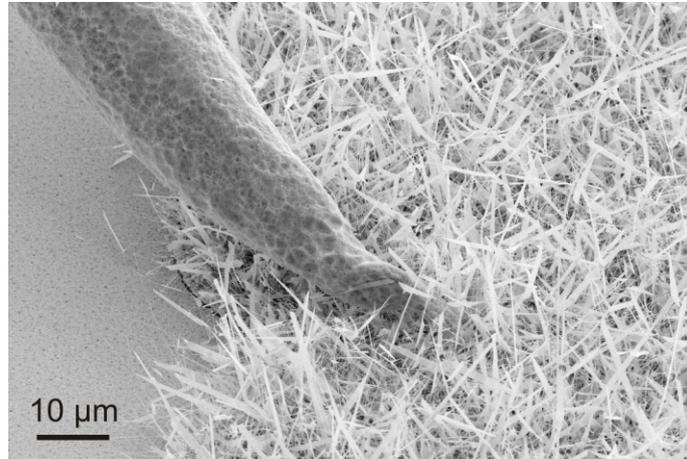


Abbildung 6.27.: Kontaktierung von ZnO-Nanosäulen auf dem Wachstums-Substrat (ITO).

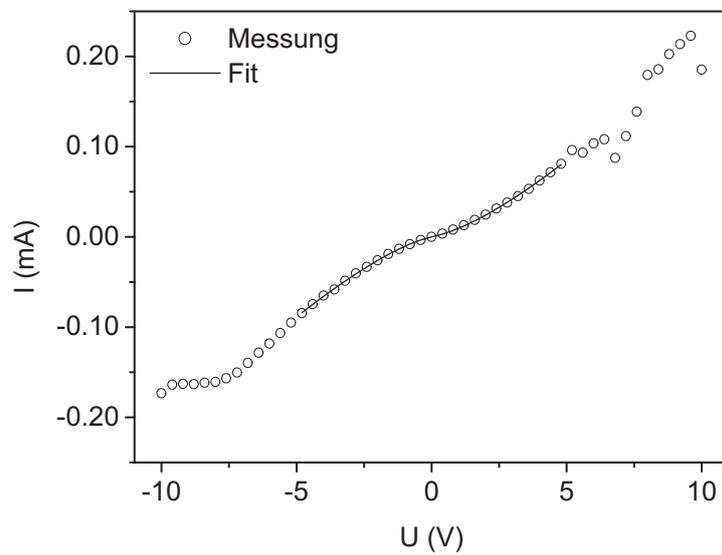


Abbildung 6.28.: Typische Kennlinie zur Messung gemäß Abb. 6.27

und Nanosäule/Proberndel auftreten. Außerdem konnte  $N_D = 1,0 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  ermittelt werden. Der Wert von  $N_D$  ist niedriger als von den in Unterabschnitt 6.4.2 untersuchten Nanosäulen. Dies kann vor allem zwei Gründe haben: Die Nanosäulen stammten aus einem anderen Wachstums-Vorgang, und außerdem könnten noch Adsorbate an der Nanosäulen-Oberfläche vorhanden gewesen sein, welche die Zahl der Ladungsträger reduzierten. Die Berechnung von  $\sigma$  und  $\mu$  ist nicht möglich, weil dafür die Länge sowie die Gesamt-Querschnittsfläche aller stromführenden Nanosäulen bekannt sein müsste. Es fällt auf, dass im gesamten Spannungsbereich  $-5 \text{ V} < U < 5 \text{ V}$  keine Abweichungen der Kennlinie vom MSM-Modell auftreten, im Gegensatz zu Kennlinien von Nanosäulen, die auf dem Substrat liegend kontaktiert wurden (vgl. Unterabschnitt 6.4.2). Ein Beitrag von Fowler-Nordheim-Tunneln gemäß Gl. 3.27 zum Transport, welcher sich aufgrund des exponentiellen Verhaltens nur schwer abseparieren lässt, ist nicht auszuschließen, da die Kontaktbereiche zwischen Nanosäulen und Proberndel meist nicht flächig, sondern eher linien- oder punktförmig sind, so dass möglicherweise ein Teil des Ladungstransports nicht über die direkten Kontakte, sondern in der Nähe der Kontakte durch das Vakuum erfolgte. Für  $|U| > 5 \text{ V}$  treten in der Kennlinie Störungen auf, die vermutlich durch die mechanische Instabilität des Kontaktes bedingt sind. Hierbei könnten auch elektrostatische Effekte, wie die Abstoßung der Nanosäulen untereinander, eine Rolle spielen.

### 6.9. Kontaktierung mittels FIB-induzierter Platin-Abscheidungen

Der Einsatz FIB-induzierter metallischer Abscheidungen stellt ebenfalls eine Möglichkeit der elektrischen Kontaktierung von Nanostrukturen dar. Vor der Kontaktierung einzelner Nanosäulen mit Hilfe dieser Technik wurde zunächst das abgeschiedene Material untersucht.

Abb. 6.29a) und b) zeigen eine FIB-induzierte Platin-Abscheidung (Abscheide-Strom: 10 pA) über zwei Gold-Kontakte, die vor der Abscheidung mit Hilfe von Elektronenstrahl-Lithographie und PVD erstellt wurden. Die Transportmessung erfolgte nach Aufsetzen der Proberndeln auf diese Gold-Kontakte. Als Substrat wurde Si mit 200 nm  $\text{SiO}_2$ -Schicht verwendet. Gezeigt sind jeweils eine Aufnahme mit SE2-Detektor (Abb. 6.29a)) und mit InLens-Detektor (Abb. 6.29b)) von derselben Abscheidung. Auf der InLens-Aufnahme ist ein "Schleier" um den abgeschiedenen Platin-Streifen zu sehen. In diesem Bereich wurde ebenfalls Metall abgeschieden. Zum Entstehen dieser delokalisierten Platin-Verteilung können verschiedene Einflüsse beitragen:

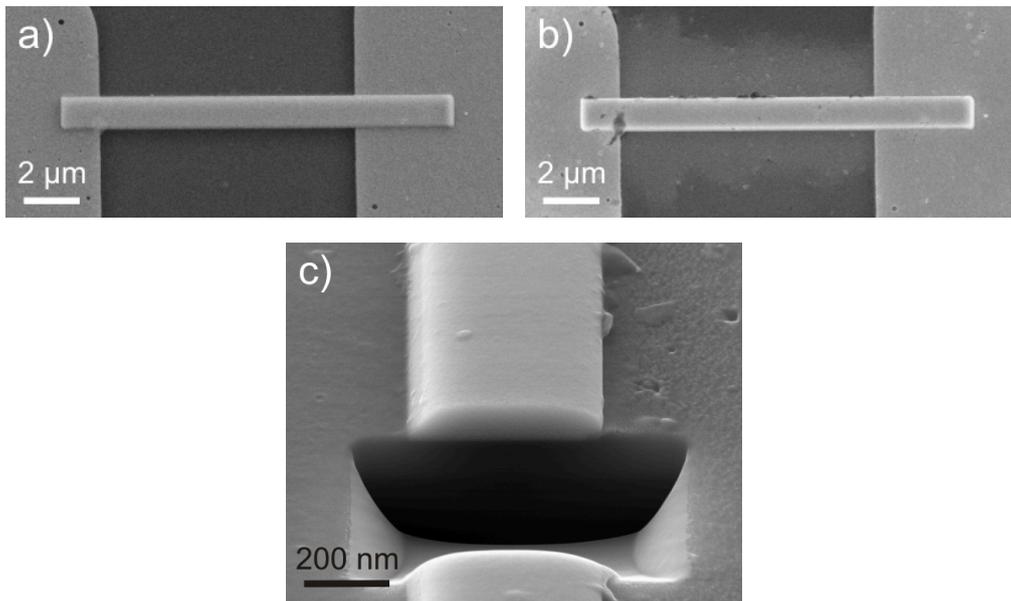


Abbildung 6.29.: a) REM-Aufnahme einer Platin-Abscheidung mit SE2-Detektor, b) REM-Aufnahme derselben Platin-Abscheidung mit InLens-Detektor, c) REM-Aufnahme des Querschnitts einer Platin-Abscheidung (SE2-Detektor)

- Aufspaltung des Precursor-Gases durch Sekundärelektronen [190, 244]. Dieser Effekt wurde auch für EBID beobachtet [199]. Eine besonders hohe Reichweite können Sekundärelektronen haben, die seitlich aus bereits auf dem Substrat erstellten Strukturen austreten [199].
- Thermisch aktivierte Diffusion von abgeschiedenem Material durch lokale Aufheizung während der Abscheidung [196]. Es hat sich im Rahmen der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass sich durch Wahl eines geringen Ionenstroms für die Abscheidung diese Delokalisierung tendenziell verringert. Dies lässt sich durch eine geringere lokale Aufheizung durch den geringen Ionenstrom erklären. Für EBID wurden ausführliche Studien zu diesem Effekt durchgeführt [200].
- Wiederanlagerung von mittels Sputtererosion abgetragenen Material [245].

Für EBID ist der Effekt der Delokalisierung tendenziell noch stärker ausgeprägt. Es konnten elektrische Kurzschlüsse zwischen Abscheidungen mit 20 µm Abstand beobachtet werden [196].

Der spezifische Widerstand der in Abb. 6.29 gezeigten Abscheidung beträgt

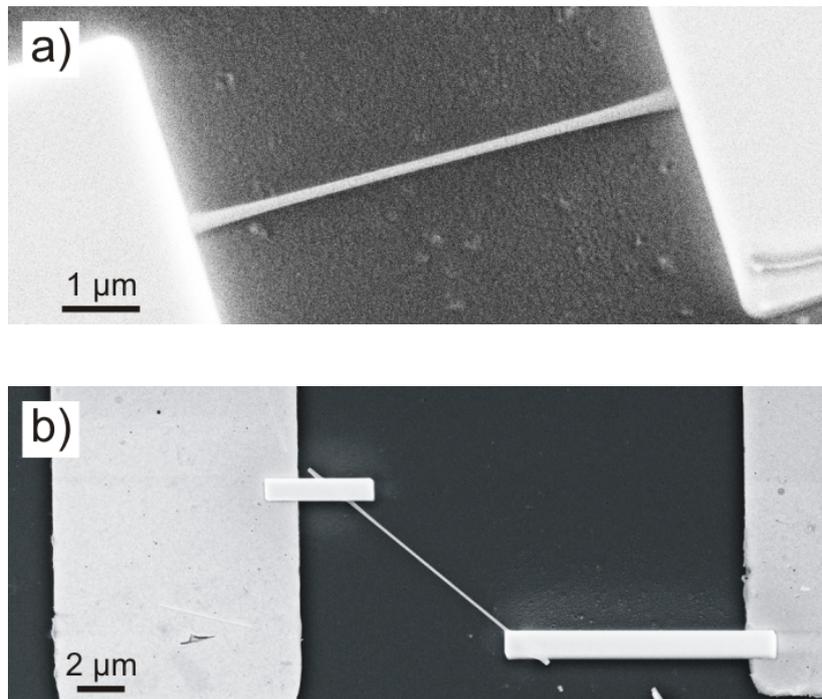


Abbildung 6.30.: Kontaktierung von ZnO-Nanosäulen mittels FIB-induzierter Platin-Abscheidungen

$9,5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ , was verglichen mit dem spezifischen Leitwert von reinem Platin um etwa den Faktor 90 niedriger ist. Der Grund hierfür sind die bereits in Abschnitt 4.4 erwähnten Verunreinigungen. Die  $I(U)$ -Kennlinie des abgeschiedenen Materials ist linear. Zur Bestimmung des spezifischen Leitwertes war es nötig, den Querschnitt zu bestimmen. Dies erfolgte mittels eines Schnittes, der durch Sputtererosion mit dem FIB erzeugt wurde (siehe Abb. 6.29c)). Die Abscheiderate konnte damit ebenfalls bestimmt werden, sie betrug  $4,7 \times 10^{-10} \text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{A})$ , mit dem FIB-Strom in Ampere.

Abb. 6.30 zeigt zwei Nanosäulen, die mittels FIB-induzierter Platin-Abscheidungen kontaktiert wurden. Es wurde darauf geachtet, dass in die Nanosäule im Bereich zwischen den Abscheidungen kein Gallium implantiert wurde. Außerdem wurde keine REM-Bildgebung der Nanosäule bei geöffnetem Gas-Ventil vorgenommen, um elektronenstrahl-induzierte Abscheidungen zu vermeiden. Die Platin-Abscheidungen verlaufen zu Gold-Kontakten, die zuvor mittels Elektronenstrahl-Lithographie und PVD erstellt wurden. In Abb. 6.30b) sind diese zu sehen. Die Transportmessungen erfolgten durch Aufsetzen der Probernadeln auf diese Gold-Kontakte.

In Abb. 6.30a) betrug der FIB-Abscheidestrom 200 pA, und der Elektrodenabstand 6,44  $\mu\text{m}$ . Es wurde eine lineare Kennlinie gemessen (Widerstand: 14470  $\Omega$ ), nach mechanischer Zerstörung der Nanosäule mit Hilfe einer Nadel des Probermoduls wurde ebenfalls eine lineare Kennlinie, aber mit einem geringfügig höheren Widerstand von 15730  $\Omega$ , gemessen. Daraus folgt, dass vor der Zerstörung der Nanosäule der größte Anteil des Stroms nicht durch die Nanosäule selbst, sondern durch unerwünschte metallische Abscheidungen im Bereich zwischen den Kontakten beziehungsweise auf der Nanosäule geflossen ist. Letztere sind durch die Verdickung der Nanosäule in der Nähe der Kontakte deutlich zu erkennen.

In Abb. 6.30b) war der FIB-Abscheidestrom 10 pA, und der Elektrodenabstand 8,65  $\mu\text{m}$ . Wie bereits erwähnt, lässt sich die "Ausbreitung" des abgeschiedenen Materials durch Anwendung eines geringen Abscheidestroms verringern. Es wurde ebenfalls eine lineare Kennlinie gemessen, mit einem Widerstand von 1467 k $\Omega$ , nach elektronenstrahl-induzierter Desorption von Adsorbaten, wie in Abschnitt 6.1 beschrieben. Daraus lässt sich bei Vernachlässigung von Kontaktwiderständen ein spezifischer Widerstand der Nanosäule von  $2,85 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$  bestimmen. Dies ist deutlich höher als der spezifische Widerstand von typischerweise  $1-2 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ , der an mehreren Nanosäulen desselben Wachstumsvorgangs nach Kontaktierung mittels Elektronenstrahl-Lithographie und PVD ermittelt wurde. Dies bietet die Möglichkeit, die Kontaktwiderstände der mittels FIB-induzierter Metallabscheidung kontaktierten Proben abzuschätzen. Unter Annahme eines spezifischen Widerstandes von  $2 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  der Nanosäule ergibt sich so ein Kontaktwiderstand von  $10^{-2} \Omega\text{cm}^2$ . Dies ist noch höher als der Kontaktwiderstand von FIB-induzierten Platin-Abscheidungen zu ZnO-Schichten, der in einer früheren Arbeit zu  $4,1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}^2$  bestimmt wurde [205]. Unter der Annahme, dass aufgrund der "Einbettung" der Nanosäule in abgeschiedenes Material in der Nähe der nominellen Abscheidungen auch adsorbierte Sauerstoffionen eingeschlossen wurden, die nicht durch den Elektronenstrahl desorbiert werden können, ist der Kontaktwiderstand von  $10^{-2} \Omega\text{cm}^2$  überschätzt. Andererseits können diese "Einbettungen" aber auch dazu führen, dass der effektive Elektrodenabstand kleiner wird, so dass der Kontaktwiderstand unterschätzt ist. Auf jeden Fall ist ein hoher Kontaktwiderstand zu erwarten, da zum einen die Platin-Abscheidungen stark verunreinigt sind (siehe Abschnitt 4.4) und zum anderen die Nanosäule im Bereich der nominellen Abscheidungen durch die Gallium-Bestrahlung stark strukturell geschädigt ist.

## 6. Ergebnisse und Diskussion

---

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die elektronischen Transporteigenschaften von ZnO-Nanosäulen untersucht. Zunächst wurde ein auf Elektronenstrahl-Lithographie basierendes Verfahren entwickelt, um einzelne ZnO-Nanosäulen elektrisch zu kontaktieren. Es konnten Proben sowohl mit Ohmschen als auch mit Schottky-Kontakten hergestellt werden. Der Vergleich von 2-Punkt- und 4-Punkt-Messungen an einer Nanosäule mit Ohmschen Kontakten ergab, dass der Kontaktwiderstand klein verglichen mit dem Nanosäulen-Widerstand ist. Durch Auswertung der Kennlinien von Proben mit Schottky-Kontakten konnten Donator-Konzentration sowie Ladungsträger-Beweglichkeit der Nanosäulen bestimmt werden. Feldeffekt-Transistoren (FETs) aus einzelnen ZnO-Nanosäulen wurden ebenfalls hergestellt. Der Messaufbau erlaubte es, sowohl Messungen im Hochvakuum in der Probenkammer eines Rasterelektronenmikroskops (REM) oder eines Focused Ion Beam (FIB)-Systems als auch unter Normaldruck im Labor durchzuführen.

Die elektrischen Messungen ergaben, dass nach Einbringen der Probe in das Hochvakuum noch Sauerstoff-Adsorbate an der Nanosäulen-Oberfläche anhaften, die den Leitwert signifikant beeinflussen. Diese lassen sich durch einen Elektronenstrahl desorbieren. Durch Vergleichsmessungen im Hochvakuum nach elektronenstrahl-induzierter Desorption der Adsorbate und unter Normaldruck konnte gezeigt werden, dass sich in Abhängigkeit der Adsorbatbelegung an der Nanosäulen-Oberfläche der Leitwert um mehr als zwei Größenordnungen ändern kann. Außerdem können sich selbst im Hochvakuum wieder Adsorbate an der Nanosäulen-Oberfläche anlagern, was durch Leitwertmessungen verfolgt werden kann. Zudem wurde festgestellt, dass der Leitwert der Nanosäulen sehr sensitiv sowohl auf Halogenlicht als auch auf die Leuchtstoffröhren-Beleuchtung des Labors ist. Die Leitwertänderung steht in Zusammenhang mit der Änderung der Adsorbatbelegung an der Nanosäulen-Oberfläche.

Die Untersuchung von Nanosäulen-FETs ergab, dass die  $I_{DS}(U_G)$ -Kennlinie von der Richtung der  $U_G$ -Rampe, von der Rampen-Geschwindigkeit und dem  $U_G$ -Spannungsbereich abhängt. Diese Effekte werden durch die feldinduzierte Adsorption bzw. Desorption von Sauerstoff an der Nanosäulen-Oberfläche

verursacht. Selbst im Hochvakuum konnte der Einfluss der Adsorbate auf die Feldeffekt-Eigenschaften beobachtet werden. Die Analyse der  $I_{DS}(U_G)$ -Kennlinien ermöglichte außerdem die Bestimmung der Ladungsträger-Beweglichkeit, die bei diesem Verfahren höchstwahrscheinlich unterschätzt wird. Der starke Einfluss der Adsorbate auf das Transportverhalten wurde auch in temperaturabhängigen Messungen deutlich.

Um die elektrischen Eigenschaften der ZnO-Nanosäulen zu modifizieren, wurden unter Verwendung eines FIB-Systems Gallium-Ionen in einzelne ZnO-Nanosäulen implantiert. Gallium ist in ZnO ein flacher Donator. Der Messaufbau erlaubte *in situ* sowohl die Ionenimplantation als auch elektrische Messungen. Für eine niedrige implantierte Dosis verringerte sich der Leitwert zunächst, was auf das Entstehen struktureller Defekte zurückzuführen ist. Diese wirken als Streuzentren für die Ladungsträger und setzen deren Beweglichkeit herab. Für eine hohe implantierte Dosis konnte aufgrund der Donatorwirkung des Galliums ein starker Anstieg des Leitwerts beobachtet werden, trotz der strukturellen Defekte. Durch eine Wärmebehandlung nach der Implantation konnte aufgrund des partiellen Ausheilens von Defekten eine Leitwertsteigerung beobachtet werden. Den elektrischen Messungen wurden Untersuchungen an implantierten ZnO-Nanosäulen in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) gegenübergestellt. Diese zeigen ein komplettes Verschwinden von implantationsbedingten ausgedehnten strukturellen Defekten nach einer Wärmebehandlung bei 700 °C für implantierte Dosen von  $\leq 5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ . Die Ionenimplantation ermöglichte außerdem die Veränderung der Empfindlichkeit der ZnO-Nanosäulen bei der Anwendung als Gas-Sensor.

Als alternatives Kontaktierungsverfahren wurde mittels einer Messspitze des Prober-Moduls ein auf dem Wachstums-Substrat stehendes Nanosäulen-Ensemble kontaktiert. Außerdem wurde die Möglichkeit untersucht, FIB-induzierte Platin-Abscheidungen zur Kontaktierung einzusetzen. Nachteile dieses Verfahrens sind ein hoher Kontaktwiderstand sowie eine schlechte Lokalisierung des abgeschiedenen Materials. Letzteres führt dazu, dass die Kontakte einen Mindestabstand von mehreren Mikrometern haben müssen, damit das Auftreten von Kurzschlüssen vermieden wird.

In zukünftigen Arbeiten sollen ZnO-Nanosäulen funktionalisiert werden, um beispielsweise bestimmte Biomoleküle selektiv detektieren zu können. Der Einsatz des FIB-Systems für die lokale Ionenimplantation bietet das Potential, axiale pn-Übergänge herzustellen, falls p-dotierte ZnO-Nanosäulen zur Verfügung stehen.

# A. Abkürzungen und Bezeichnungen

## A.1. Abkürzungen

ACG	aqueous chemical growth
AFM	atomic force microscopy
CCD	charge-coupled device
CL	cathodoluminescence
CVD	chemical vapor deposition
EBID	electron beam induced deposition
ECD	electrochemical deposition
EELS	electron energy loss spectroscopy
ESU	electrostatic unit
FET	Feldeffekt-Transistor
FIB	focused ion beam
FN	Fowler-Nordheim
GIS	Gasinjektionssystem
GPIB	general purpose interface bus
HRTEM	high-resolution transmission electron microscopy
ITO	indium tin oxide
LEEPS	low electron energy point source
MBE	molecular beam epitaxy
MIBK	Methylisobutylketon
MOCVD	metalorganic chemical vapor deposition
MOVPE	metalorganic vapor phase epitaxy
MSM	metal-semiconductor-metal
PA	Propyl-Alkohol
PL	Photolumineszenz
PLD	pulse laser deposition
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVD	physical vapor deposition
REM	Rasterelektronenmikroskop

## A. Abkürzungen und Bezeichnungen

---

RIE	reactive ion etching
SA	Simulierte Abkühlung
SCLC	space charge limited current
SI	système international d'unités
SPM	scanning potential microscopy
SRIM	stopping and range of ions in matter
TCO	transparent conducting oxide
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TSC	thermally stimulated current
UV	Ultraviolett
VLS	vapor liquid solid
VS	vapor solid

### A.2. Bezeichnungen

Manche Bezeichnungen sind mehrfach vertreten. Die Bedeutung geht aus dem Zusammenhang hervor. Im Folgenden sind lateinische und griechische Bezeichnungen getrennt aufgeführt.

Lateinische Bezeichnungen:

$a$	Firsov-Abschirmlänge
$a$	Aufspalterate des Precursor-Gases
$a$	Gitterparameter von ZnO
$a_0$	Bohr-Radius
$A$	Konstante (Feldemission)
$A$	Kanal-Querschnitt (Feldeffekt-Transistor)
$A$	Fläche des Rasterbereichs
$A^*$	Richardson-Konstante
$A^{**}$	modifizierte Richardson-Konstante
$b$	Rate des Metall-Abtrages durch Sputtern
$B$	Konstante (Feldemission)
$c$	Gitterparameter von ZnO
$C$	gate-Kapazität
$D$	Elektronendosis
$D$	drain
$D_g$	Precursor-Gasbedeckung
$D_m$	abgeschiedene Metalldicke
$e$	Elementarladung
$E$	Betrag des elektrischen Feldes
$E$	kinetische Energie

---

$\Delta E$	Aktivierungsenergie
$E_0$	Hilfsgröße (siehe Abschnitt 3.1)
$E_{00}$	Hilfsgröße (siehe Abschnitt 3.1)
$E_c$	Energie an Leitungsband-Unterkante
$E_f$	Fermi-Energie
$E_g$	Bandlücken-Energie
$E_v$	Energie an Valenzband-Oberkante
$f_m$	maximale Arbeitsfrequenz
$\mathbf{g}$	Beugungsvektor
$G$	Leitwert
$G$	gate
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum
$\hbar$	reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum
$I$	Strom
$I_0$	Bloch-Konstante
$I_{DS}$	drain-source-Strom
$I_{exp}$	experimentell bestimmter Strom
$I_{fit}$	durch Fit bestimmter Strom
$I_m$	Hilfsgröße (siehe Abschnitt 3.1)
$I_s$	Hilfsgröße (siehe Abschnitt 3.1)
$j$	Stromdichteverteilung des Ionenstroms
$J$	Emissionsstromdichte (Feldemission)
$k$	Hilfsgröße (siehe Abschnitt 3.6)
$k$	Index (Summation)
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$L$	Kanal-Länge
$L$	Distanz zwischen zwei Stößen
$m_0$	Ruhemasse des Elektrons
$m_e^*$	effektive Elektronenmasse im Leitungsband
$M_1$	Ionen-Masse
$M_2$	Targetatom-Masse
$n$	Idealitätsfaktor
$n$	Elektronen-Konzentration
$N$	Target-Dichte
$N$	Anzahl der Messpunkte
$N_c$	Zustandsdichte an der Leitungsband-Unterkante
$N_d$	Donatorkonzentration
$p$	Löcher-Konzentration
$p$	Parameter (hopping-Transport)
$P$	Stoßparameter
$q$	Anzahl der Einheitsladungen
$Q$	Ladung

## A. Abkürzungen und Bezeichnungen

---

$r$	Distanz zwischen Ion und Targetatom
$r_0$	nächste Distanz zwischen Ion und Targetatom
$R$	Radius
$R$	Hilfsgröße ( $R = r/a$ )
$R_H$	Widerstand des Halbleiters
$S$	source
$S_B$	elektronischer Abbremsquerschnitt für hohe Energien
$S_L$	elektronischer Abbremsquerschnitt für niedrige Energien
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$T$	übertragene Energie
$T_0$	Materialparameter
$U$	Spannung
$U_1$	an Metall-Halbleiter-Kontakt Nr. 1 anliegende Spannung
$U_2$	an Metall-Halbleiter-Kontakt Nr. 2 anliegende Spannung
$U_{DS}$	drain-source-Spannung
$U_G$	gate-Spannung
$U_H$	am Halbleiter anliegende Spannung
$U_k$	Spannung am $k$ -ten Datenpunkt
$v$	Ionengeschwindigkeit
$V$	Thomas-Fermi-Potential
$W$	Breite der Verarmungszone
$Z_1$	Ordnungszahl des Ions
$Z_2$	Ordnungszahl des Targetatoms

Griechische Bezeichnungen:

$\alpha$	Exponent (raumladungsbegrenzter Strom)
$\alpha$	Gas-Auffrisch-Rate
$\beta$	positiver Koeffizient (Schottky-Theorie)
$\beta$	Feldverstärkungsfaktor (Feldemission)
$\beta$	Gas-Entfernungs-Rate
$\delta$	Dicke einer isolierenden Zwischenschicht
$\epsilon_B$	Hilfsgröße (siehe Abschnitt 3.6)
$\epsilon_0$	elektrische Feldkonstante
$\epsilon_{diel}$	relative Permittivität des Dielektrikums
$\epsilon_s$	relative Permittivität des Halbleiters
$\eta$	Hilfsgröße (siehe Abschnitt 3.3)
$\theta$	Streuungswinkel des Ions im Schwerpunktsystem
$\mu$	Ladungsträger-Beweglichkeit
$\mu_n$	Elektronen-Beweglichkeit

---

$\mu_p$	Löcher-Beweglichkeit
$\xi$	Hilfsgröße (siehe Abschnitt 3.3)
$e\xi$	Differenz zwischen $E_c$ und $E_f$
$\rho$	spezifischer Widerstand
$\rho_0$	Materialparameter
$\sigma$	spezifischer Leitwert
$\phi_1$	Barrierrhöhe Nr. 1 (in V)
$\phi_2$	Barrierrhöhe Nr. 2 (in V)
$\phi_b$	Barrierrhöhe (in V)
$\phi_{b0}$	Barrierrhöhe bei $U = 0$ (in V)
$\phi_e$	effektive Barrierrhöhe (in V)
$e\phi_m$	Austrittsarbeit des Metalls
$e\phi_s$	Austrittsarbeit des Halbleiters
$\Delta\phi_{bild}$	Bildkraft
$(\Delta\phi_{bild})_0$	Bildkraft bei $U = 0$
$e\chi$	Elektronenaffinität des Halbleiters
$\chi^2$	mittlere quadratische Abweichung
$\chi_i$	mittlere Barrierrhöhe einer isolierenden Zwischenschicht
$\psi$	elektrostatisches Potential
$\psi$	Streuwinkel des Ions im Laborsystem
$\psi_{bi}$	<i>built-in</i> Potential
$\Phi$	Hilfsgröße (siehe Abschnitt 3.6)

## A. Abkürzungen und Bezeichnungen

---

# B. Physikalische Konstanten und Materialparameter

## B.1. Physikalische Konstanten

Konstante	Symbol	Wert
Elementarladung	$e$	$-1,6021892 \times 10^{-19} \text{ C}$
Planck'sches Wirkungsquantum	$h$	$6,62606896 \times 10^{-34} \text{ Js}$
reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum	$\hbar$	$1,054571628 \times 10^{-34} \text{ Js}$
Boltzmann-Konstante	$k_B$	$1,3806505 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
Elektronen-Ruhemasse	$m_0$	$9,10938188 \times 10^{-31} \text{ kg}$
elektrische Feldkonstante	$\epsilon_0$	$8,854187817 \times 10^{-12} \text{ C/Vm}$

## B.2. Materialparameter

Materialparameter	Symbol	Wert
Gitterparameter von ZnO	$a$	0,325 nm [3]
Gitterparameter von ZnO	$c$	0,521 nm [3]
Bandlückenenergie von ZnO	$E_g$	3,4 eV [3]
relative effektive Elektronenmasse von ZnO	$m_e^*/m_0$	0,24 [58]
relative Permittivität von ZnO	$\epsilon_s$	7,4 [58]
Elektronenaffinität von ZnO	$e\chi$	4,3 eV [63]
relative Permittivität von SiO <sub>2</sub>	$\epsilon_{diel}$	3,9 [95]
Austrittsarbeit von Ti	$e\phi_m$	4,3 eV [59]
Austrittsarbeit von Al	$e\phi_m$	4,3 eV [59]

## B. Physikalische Konstanten und Materialparameter

---

# Literaturverzeichnis

- [1] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer, and A. Waag, "Zinkoxid – ein alter, neuer Halbleiter," *Physik Journal* **5**, 33 (2005).
- [2] C. Klingshirn, "ZnO: From basics towards applications," *Phys. stat. sol. (b)* **244**, 3027 (2007).
- [3] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- [4] Z. L. Wang, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications," *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, R829 (2004).
- [5] G.-C. Yi, C. Wang, and W. I. Park, "ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications," *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S22 (2005).
- [6] L. Schmidt-Mende and J. L. MacManus-Driscoll, "ZnO-nanostructures, defects, and devices," *Materials today* **10**, 40 (2007).
- [7] D. Wang, R. Zhu, Z. Zhou, and X. Ye, "Controlled assembly of zinc oxide nanowires using dielectrophoresis," *Appl. Phys. Lett.* **90**, 103110 (2007).
- [8] J. G. Lu, P. Chang, and Z. Fan, "Quasi-one-dimensional metal oxide materials-Synthesis, properties and applications," *Materials Science and Engineering* **R52**, 49 (2006).
- [9] Y. W. Heo, V. Varadarajan, M. Kaufman, K. Kim, D. P. Norton, F. Ren, and P. H. Fleming, "Site-specific growth of ZnO nanorods using catalysis-driven molecular-beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3046 (2002).
- [10] J.-H. Park, I.-S. Hwang, Y.-J. Choi, and J.-G. Park, "Synthesis of ZnO nanorods by a hot-wall high-temperature laser deposition process," *J. Cryst. Growth* **276**, 171 (2005).
- [11] W. I. Park, D. H. Kim, S.-W. Jung, and G.-C. Yi, "Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods," *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4232 (2002).
- [12] R. Kling, C. Kirchner, T. Gruber, F. Reuss, and A. Waag, "An analysis of ZnO and ZnMgO nanopillars grown by self-organization," *Nanotechnology* **15**, 1043 (2004).

- [13] S. Muthukumar, H. Sheng, J. Zhong, Z. Zhang, N. W. Emanetoglu, and Y. Lu, "Selective MOCVD growth of ZnO nanotips," *IEEE Transactions on Nanotechnology* **2**, 50 (2003).
- [14] Y. Leprince-Wang, G. Y. Wang, X. Z. Zhang, and D. P. Yu, "Study on the microstructure and growth mechanism of electrochemical deposited ZnO nanowires," *J. Cryst. Growth* **287**, 89 (2006).
- [15] L. Vayssieres, "Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions," *Adv. Mater.* **15**, 464 (2003).
- [16] M. Kreye, B. Postels, H.-H. Wehmann, D. Fuhrmann, A. Hangleiter, and A. Waag, "Aqueous chemical growth and patterning of ZnO nanopillars on different substrate materials," *phys. stat. sol. (c)* **3**, 992 (2006).
- [17] Z. Zhu, L. Zhang, J. Y. Howe, Y. Liao, J. T. Speidel, S. Smith, and H. Fong, "Aligned electrospun ZnO nanofibers for simple and sensitive ultraviolet nanosensors," *Chem. Commun.* pp. 2568–2570 (2009).
- [18] I.-D. Kim, J.-M. Hong, B. H. Lee, D. Y. Kim, E.-K. Jeon, D.-K. Choi, and D.-J. Yang, "Dye-sensitized solar cells using network structure of electrospun ZnO nanofiber mats," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 163109 (2007).
- [19] J.-J. Wu and S.-C. Liu, "Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition," *Adv. Mater.* **14**, 215 (2002).
- [20] A. Reiser, A. Ladenburger, G. M. Prinz, M. Schirra, M. Feneberg, A. Langlois, R. Enchelmaier, Y. Li, R. Sauer, and K. Thonke, "Controlled catalytic growth and characterization of zinc oxide nanopillars on a-plane sapphire," *J. Appl. Phys.* **101**, 054319 (2007).
- [21] E. Stern, J. F. Klemic, D. A. Routenberg, P. N. Wyrembak, D. B. Turner-Evans, A. D. Hamilton, D. A. LaVan, T. M. Fahmy, and M. A. Reed, "Label-free immunodetection with CMOS-compatible semiconducting nanowires," *Nature* **445**, 519 (2007).
- [22] H. Zhou, J. Fallert, J. Sartor, R. J. B. Dietz, C. Klingshirn, H. Kalt, D. Weissenberger, D. Gerthsen, H. Zeng, and W. Cai, "Ordered n-type ZnO nanorod arrays," *Appl. Phys. Lett.* **92**, 132112 (2008).
- [23] K. Subannajui, D. S. Kim, and M. Zacharias, "Electrical analysis of individual ZnO nanowires," *J. Appl. Phys.* **104**, 014308 (2008).
- [24] J. Fallert, *Stimulierte Emission in Zinkoxid-Nanostrukturen*, Ph.D. thesis, Universität Karlsruhe (2009).
- [25] R. Hauschild, *ZnO-Nanosäulen als Laseremitter*, Ph.D. thesis, Universität Karlsruhe (2006).

- 
- [26] J. Wang, X. An, Q. Li, and R. F. Egerton, "Size-dependent electronic structures of ZnO nanowires," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 201911 (2005).
- [27] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hoffmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, and A. V. Rodina, "Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO," *Phys. stat. sol. (b)* **241**, 231 (2004).
- [28] C. Xu, J. Chun, D. Kim, B. Chon, and T. Joo, "Structural characterization and low temperature growth of ferromagnetic Bi-Cu codoped ZnO bicrystal nanowires," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 153104 (2007).
- [29] H. L. Yan, J. B. Wang, X. L. Zhong, and Y. C. Zhou, "Spatial distribution of manganese and room temperature ferromagnetism in manganese-doped ZnO nanorods," *Appl. Phys. Lett.* **93**, 142502 (2008).
- [30] W. Lu and C. M. Lieber, "Semiconductor nanowires," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, R387 (2006).
- [31] O. Hayden, R. Agarwal, and W. Lu, "Semiconductor nanowire devices," *Nano today* **3**, 12 (2008).
- [32] C. Thelander, T. Mårtensson, M. T. Björk, B. J. Ohlsson, M. W. Larsson, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson, "Single-electron transistors in heterostructure nanowires," *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2052 (2003).
- [33] Y.-J. Doh, J. A. van Dam, A. L. Roest, E. P. A. M. Bakkers, L. P. Kouwenhoven, and S. D. Franceschi, "Tunable supercurrent through semiconductor nanowires," *Science* **309**, 272 (2005).
- [34] K. Ellmer, "Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 3097 (2001).
- [35] H. Qiu, B. Meyer, Y. Wang, and C. Wöll, "Ionization energies of shallow donor states in ZnO created by reversible formation and depletion of H interstitials," *Phys. Rev. Lett.* **101**, 236401 (2008).
- [36] C. G. van de Walle, "Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide," *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1012 (2000).
- [37] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, "Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO," *Nature Materials* **4**, 42 (2005).
- [38] B. Xiang, P. Wang, X. Zhang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, C. Soci, D. Yu, and D. Wang, "Rational synthesis of p-type zinc oxide nanowire arrays using simple chemical vapor deposition," *Nano Lett.* **7**, 323 (2007).

- [39] G. D. Yuan, W. J. Zhang, J. S. Jie, X. Fan, J. A. Zapien, Y. H. Leung, L. B. Luo, P. F. Wang, C. S. Lee, and S. T. Lee, “p-type ZnO nanowire arrays,” *Nano Lett.* **8**, 2591 (2008).
- [40] J.-Y. Zhang, P.-J. Li, H. Sun, X. Shen, T.-S. Deng, K.-T. Zhu, Q.-F. Zhang, and J.-L. Wu, “Ultraviolet electroluminescence from controlled arsenic-doped ZnO nanowire homojunctions,” *Appl. Phys. Lett.* **93**, 021116 (2008).
- [41] Y. Yang, X. W. Sun, B. K. Tay, G. F. You, S. T. Tan, and K. L. Teo, “A p-n homojunction ZnO nanorod light-emitting diode formed by As ion implantation,” *Appl. Phys. Lett.* **93**, 253107 (2008).
- [42] B. Q. Cao, M. Lorenz, M. Brandt, H. von Wenckstern, J. Lenzner, G. Biehne, and M. Grundmann, “P-type conducting ZnO:P microwires prepared by direct carbothermal growth,” *Phys. stat. sol. (RRL)* **2**, 37 (2008).
- [43] J. H. He and C. H. Ho, “The study of electrical characteristics of heterojunction based on ZnO nanowires using ultrahigh-vacuum conducting atomic force microscopy,” *Appl. Phys. Lett.* **91**, 233105 (2007).
- [44] N. K. Reddy, Q. Ahsanulhaq, J. H. Kim, and Y. B. Hahn, “Behavior of n-ZnO nanorods/p-Si heterojunction devices at higher temperatures,” *Appl. Phys. Lett.* **92**, 043127 (2008).
- [45] W. Q. Yang, H. B. Huo, L. Dai, R. M. Ma, S. F. Liu, G. Z. Ran, B. Shen, C. L. Lin, and G. G. Qin, “Electrical transport and electroluminescence properties of n-ZnO single nanowires,” *Nanotechnology* **17**, 4868 (2006).
- [46] A. C. Mofor, A. Bakin, U. Chejarla, E. Schlenker, A. El-Shaer, G. Wagner, N. Boukos, A. Travlos, and A. Waag, “Fabrication of ZnO nanorod-based p-n heterojunction on SiC substrate,” *Superlattices and Microstructures* **42**, 415 (2007).
- [47] H. Seong, K. Cho, and S. Kim, “A pn heterojunction diode constructed with a n-type ZnO nanowire and a p-type HgTe nanoparticle thin film,” *Appl. Phys. Lett.* **94**, 043102 (2009).
- [48] M. A. Zimmler, D. Stichtenoth, C. Ronning, W. Yi, V. Narayanamurti, T. Voss, and F. Capasso, “Scalable fabrication of nanowire photonic and electronic circuits using spin-on glass,” *Nano Lett.* **8**, 1695 (2008).
- [49] R. Könenkamp, R. C. Word, and C. Schlegel, “Vertical nanowire light-emitting diode,” *Appl. Phys. Lett.* **85**, 6004 (2004).
- [50] A. Nadarajah, R. C. Word, J. Meiss, and R. Könenkamp, “Flexible inorganic nanowire light-emitting diode,” *Nano Lett.* **8**, 534 (2008).

- 
- [51] X. W. Sun, J. Z. Huang, J. X. Wang, and Z. Xu, "A ZnO nanorod inorganic/organic heterostructure light-emitting diode emitting at 342 nm," *Nano Lett.* **8**, 1219 (2008).
- [52] W. I. Park and G.-C. Yi, "Electroluminescence in n-ZnO nanorod arrays vertically grown on p-GaN," *Adv. Mater.* **16**, 87 (2004).
- [53] J. H. He, S. T. Ho, T. B. Wu, L. J. Chen, and Z. L. Wang, "Electrical and photoelectrical performances of nano-photodiode based on ZnO nanowires," *Chem. Phys. Lett.* **435**, 119 (2007).
- [54] L. Luo, Y. Zhang, S. S. Mao, and L. Lin, "Fabrication and characterization of ZnO nanowires based UV photodiodes," *Sensors and Actuators A* **127**, 201 (2006).
- [55] Y.-Y. Lin, C.-W. Chen, W.-C. Yen, W.-F. Su, C.-H. Ku, and J.-J. Wu, "Near-ultraviolet photodetector based on hybrid polymer/zinc oxide nanorods by low-temperature solution process," *Appl. Phys. Lett.* **92**, 233301 (2008).
- [56] W. B. Joyce and R. W. Dixon, "Analytic approximations for the Fermi energy of an ideal Fermi gas," *Appl. Phys. Lett.* **31**, 354 (1977).
- [57] H. Morkoç, *Nitride semiconductors and devices* (Springer, 1999).
- [58] W. Xiong and S.-S. Li, "Low-energy exciton states in a ZnO cylindrical nanodisk," *J. Appl. Phys.* **104**, 094310 (2008).
- [59] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices* (Wiley, 2006).
- [60] E. H. Rhoderick and R. H. Williams, *Metal-semiconductor contacts* (Clarendon Press, Oxford, 1988).
- [61] Z. Zhang, K. Yao, Y. Liu, C. Jin, X. Liang, Q. Chen, and L.-M. Peng, "Quantitative analysis of current-voltage characteristics of semiconducting nanowires: decoupling of contact effects," *Adv. Funct. Mater.* **17**, 2478 (2007).
- [62] K. Ip, G. T. Thaler, H. Yang, S. Y. Han, Y. Li, D. P. Norton, S. J. Pearton, S. Jang, and F. Ren, "Contacts to ZnO," *J. Cryst. Growth* **287**, 149 (2006).
- [63] M. Nakano, A. Tsukazaki, R. Y. Gunji, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, and M. Kawasaki, "Schottky contact on a ZnO (0001) single crystal with conducting polymer," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 142113 (2007).
- [64] S. Y. Kim, H. W. Jang, J. K. Kim, C. M. Jeon, W. I. Park, G.-C. Yi, and J.-L. Lee, "Low-resistance Ti/Al Ohmic contact on undoped ZnO," *Journal of Electronic Materials* **31**, 868 (2002).

- [65] Y. W. Heo, L. C. Tien, D. P. Norton, B. S. Kang, F. Ren, B. P. Gila, and S. J. Pearton, "Electrical transport properties of single ZnO nanorods," *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2002 (2004).
- [66] Y.-F. Lin, W.-B. Jian, C. P. Wang, Y.-W. Suen, Z.-Y. Wu, F.-R. Chen, J.-J. Kai, and J.-J. Lin, "Contact to ZnO and intrinsic resistances of individual ZnO nanowires with a circular cross section," *Appl. Phys. Lett.* **90**, 223117 (2007).
- [67] Y.-J. Ma, Z. Zhang, F. Zhou, L. Lu, A. Jin, and C. Gu, "Hopping conduction in single ZnO nanowires," *Nanotechnology* **16**, 746 (2005).
- [68] J. Y. Park, H. Oh, J.-J. Kim, and S. S. Kim, "The temperature-dependent electrical transport mechanism of single ZnO nanorods," *Nanotechnology* **17**, 1255 (2006).
- [69] Q. H. Li, Q. Wan, Y. X. Liang, and T. H. Wang, "Electronic transport through individual ZnO nanowires," *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4556 (2004).
- [70] J. Y. Park, H. Oh, J.-J. Kim, and S. S. Kim, "Growth of ZnO nanorods via metalorganic chemical vapor deposition and their electrical properties," *J. Crystal Growth* **287**, 145 (2006).
- [71] X. Lin, X. B. He, T. Z. Yang, W. Guo, D. X. Shi, H.-J. Gao, D. D. D. Ma, S. T. Lee, F. Liu, and X. C. Xie, "Intrinsic current-voltage properties of nanowires with four-probe scanning tunneling microscopy: A conductance transition of ZnO nanowire," *Appl. Phys. Lett.* **89**, 043103 (2006).
- [72] Q. Wan, J. Huang, A. Lu, and T. Wang, "Degenerate doping induced metallic behaviors in ZnO nanobelts," *Appl. Phys. Lett.* **93**, 103109 (2008).
- [73] Q. H. Li, Q. Wan, Y. G. Wang, and T. H. Wang, "Abnormal temperature dependence of conductance of single Cd-doped ZnO nanowires," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 263101 (2005).
- [74] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, X. G. Gao, and J. P. Li, "Positive temperature coefficient resistance and humidity sensing properties of Cd-doped ZnO nanowires," *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3085 (2004).
- [75] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, and C. L. Lin, "Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors," *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3654 (2004).
- [76] Y. Kojima, K. Kasuya, T. Ooi, K. Nagato, K. Takayama, and M. Nakao, "Effects of oxidation during synthesis on structure and field-emission property of tungsten oxide nanowires," *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 6250 (2007).

- 
- [77] J. Chen, W. Lei, W. Chai, Z. Zhang, C. Li, and X. Zhang, "High field emission enhancement of ZnO-nanorods via hydrothermal synthesis," *Solid-State Electronics* **52**, 294 (2008).
- [78] S. W. Kang, S. K. Mohanta, Y. Y. Kim, and H. K. Cho, "Realization of vertically well-aligned ZnO:Ga nanorods by magnetron sputtering and their field emission behavior," *Crystal Growth and Design* **8**, 1458 (2008).
- [79] C.-C. Lin, W.-H. Lin, C.-Y. Hsiao, K.-M. Lin, and Y.-Y. Li, "Synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures and their field emission properties," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 045301 (2008).
- [80] L. L. Xu, X. L. Wu, X. Xiong, J. Zhu, H. T. Chen, G. S. Huang, and P. K. Chu, "Synthesis and field-emission properties of roselike ZnO nanostructures," *Appl. Phys. A* **91**, 247 (2008).
- [81] L. Yuan, G. Fang, C. Li, J. Li, M. Wang, N. Liu, and X. Zhao, "Field emission enhancement of ZnO nanorod arrays with hafnium nitride coating," *Surface and Coatings Technology* **202**, 3480 (2008).
- [82] D. Pradhan, M. Kumar, Y. Ando, and K. T. Leung, "One-dimensional and two-dimensional ZnO nanostructured materials on a plastic substrate and their field emission properties," *J. Phys. Chem. C* **112**, 7093 (2008).
- [83] Z.-M. Liao, Z.-K. Lv, Y.-B. Zhou, J. Xu, J.-M. Zhang, and D.-P. Yu, "The effect of adsorbates on the space-charge-limited current in single ZnO nanowires," *Nanotechnology* **19**, 335204 (2008).
- [84] Y. Gu and L. J. Lauhon, "Space-charge-limited current in nanowires depleted by oxygen adsorption," *Appl. Phys. Lett.* **89**, 143102 (2006).
- [85] A. D. Schricker, F. M. D. III, R. J. Wiacek, and B. A. Korgel, "Space charge limited currents and trap concentrations in GaAs nanowires," *Nanotechnology* **17**, 2681 (2006).
- [86] Y. Caglar, M. Caglar, S. Ilican, and F. Yakuphanoglu, "Thermally stimulated current and space charge limited current mechanism in film of the gold/zinc oxide/gold type," *Physica B* **392**, 99 (2007).
- [87] G. Kavaliauskienė, V. Kažukauskas, V. Rinkevičius, J. Storasta, J. V. Vaitkus, R. Bates, V. O'Shea, and K. M. Smith, "Thermally stimulated currents in semi-insulating GaAs schottky diodes and their simulation," *Appl. Phys. A* **69**, 415 (1999).
- [88] J. G. Simmons and G. W. Taylor, "High-field isothermal currents and thermally stimulated currents in insulators having discrete trapping levels," *J. Appl. Phys.* **51**, 710 (1980).

- [89] P. M. Morse and H. Feshbach, *Methods of theoretical physics* (McGraw-Hill, 1953).
- [90] T. Dürkop, S. A. Getty, E. Cobas, and M. S. Fuhrer, "Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes," *Nano Lett.* **4**, 35 (2004).
- [91] S. M. Sze, *Semiconductor devices, physics and technology* (Wiley, 2001).
- [92] P.-C. Chang, Z. Fan, C.-J. Chien, D. Stichtenoth, C. Ronning, and J. G. Lu, "High-performance ZnO nanowire field effect transistors," *Appl. Phys. Lett.* **89**, 133113 (2006).
- [93] A. Umar, B.-K. Kim, J.-J. Kim, and Y. B. Hahn, "Optical and electrical properties of ZnO nanowires grown on aluminum foil by non-catalytic thermal evaporation," *Nanotechnology* **18**, 175606 (2007).
- [94] W.-K. Hong, B.-J. Kim, T.-W. Kim, G. Jo, S. Song, S.-S. Kwon, A. Yoon, E. A. Stach, and T. Lee, "Electrical properties of ZnO nanowire field effect transistors by surface passivation," *Colloids and Surfaces A* **313-314**, 378 (2008).
- [95] W. I. Park, J. S. Kim, G.-C. Yi, M. H. Bae, and H.-J. Lee, "Fabrication and electrical characteristics of high-performance ZnO nanorod field-effect transistors," *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5052 (2004).
- [96] S. Song, W.-K. Hong, S.-S. Kwon, and T. Lee, "Passivation effects on ZnO nanowire field effect transistors under oxygen, ambient, and vacuum environments," *Appl. Phys. Lett.* **92**, 263109 (2008).
- [97] W.-K. Hong, S. Song, D.-K. Hwang, S.-S. Kwon, G. Jo, S.-J. Park, and T. Lee, "Effects of surface roughness on the electrical characteristics of ZnO nanowire field effect transistors," *Applied Surface Science* **254**, 7559 (2008).
- [98] W.-K. Hong, D.-K. Hwang, I.-K. Park, G. Jo, S. Song, S.-J. Park, T. Lee, B.-J. Kim, and E. A. Stach, "Realization of highly reproducible ZnO nanowire field effect transistors with n-channel depletion and enhancement modes," *Appl. Phys. Lett.* **90**, 243103 (2007).
- [99] W.-K. Hong, J. I. Sohn, D.-K. Hwang, S.-S. Kwon, G. Jo, S. Song, S.-M. Kim, H.-J. Ko, S.-J. Park, M. E. Welland, and T. Lee, "Tunable electronic transport characteristics of surface-architecture-controlled ZnO nanowire field effect transistors," *Nano Lett.* **8**, 950 (2008).
- [100] G. Jo, W.-K. Hong, J. Maeng, M. Choe, W. Park, and T. Lee, "Logic inverters composed of controlled depletion-mode and enhancement-mode ZnO nanowire transistors," *Appl. Phys. Lett.* **94**, 173118 (2009).
- [101] P.-C. Chang, C.-J. Chien, D. Stichtenoth, C. Ronning, and J. G. Lu, "Finite size effect in ZnO nanowires," *Appl. Phys. Lett.* **90**, 113101 (2007).

- 
- [102] W.-K. Hong, S.-S. Kwon, G. Jo, S. Song, B. S. Choi, and T. Lee, "Effect of high-energy proton irradiation of ZnO-nanowire field-effect transistors," *Journal of the Korean Physical Society* **52**, 848 (2008).
- [103] K. Keem, J. Kang, C. Yoon, D. Yeom, D.-Y. Jeong, B.-M. Moon, and S. Kim, "A fabrication technique for top-gate ZnO nanowire field-effect transistors by a photolithography process," *Microelectronic Engineering* **84**, 1622 (2007).
- [104] A. Yoon, W.-K. Hong, and T. Lee, "Fabrication and characterization of directly-assembled ZnO nanowire field effect transistors with polymer gate dielectrics," *J. Nanosci. Nanotechnol.* **7**, 4101 (2007).
- [105] S. N. Cha, J. E. Jang, Y. Choi, G. A. J. Amaratunga, G. W. Ho, M. E. Welland, D. G. Hasko, D.-J. Kang, and J. M. Kim, "High performance ZnO nanowire field effect transistor using self-aligned nanogap gate electrodes," *Appl. Phys. Lett.* **89**, 263102 (2006).
- [106] K. Keem, D.-Y. Jeong, S. Kim, M.-S. Lee, I.-S. Yeo, U.-I. Chung, and J.-T. Moon, "Fabrication and device characterization of omega-shaped-gate ZnO nanowire field-effect-transistors," *Nano Lett.* **6**, 1454 (2006).
- [107] W. Fu, Z. Xu, K. Liu, W. Wang, X. Bai, and E. Wang, "Nanowire field-effect transistor with  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$  dielectric," *Appl. Phys. Lett.* **93**, 213107 (2008).
- [108] S. Ju, K. Lee, D. B. Janes, M.-H. Yoon, A. Faccetti, and T. J. Marks, "Low operating voltage single ZnO nanowire field-effect transistors enabled by self-assembled organic gate nanodielectrics," *Nano Lett.* **5**, 2281 (2005).
- [109] W. Wang, H. D. Xiong, M. D. Edelstein, D. Gundlach, J. S. Suehle, C. A. Richter, W.-K. Hong, and T. Lee, "Low frequency noise characterisation of ZnO nanowire field effect transistors," *J. Appl. Phys.* **101**, 044313 (2007).
- [110] J. Maeng, G. Jo, S.-S. Kwon, S. Song, J. Seo, S.-J. Kang, D.-Y. Kim, and T. Lee, "Effect of gate bias sweep rate on the electronic properties of ZnO nanowire field-effect transistors under different environments," *Appl. Phys. Lett.* **92**, 233120 (2008).
- [111] Z. Fan and J. G. Lu, "Electrical properties of ZnO nanowire field effect transistors characterized with scanning probes," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 032111 (2005).
- [112] J. Kang, K. Keem, D.-Y. Jeong, and S. Kim, "Electrical characteristics of ZnO nanowire-based field-effect transistors on flexible plastic substrates," *Jpn. J. Appl. Phys* **46**, 6227 (2007).

- [113] J. B. K. Law and J. T. L. Thong, "Improving the  $\text{NH}_3$  gas sensitivity of ZnO nanowire sensors by reducing the carrier concentration," *Nanotechnology* **19**, 205502 (2008).
- [114] S. Polarz, A. Roy, M. Lehmann, M. Driess, F. E. Kruis, A. Hoffmann, and P. Zimmer, "Structure-property-function relationships in nanoscale oxide sensors: A case study based on zinc oxide," *Adv. Funct. Mat.* **17**, 1385 (2007).
- [115] C. C. Li, Z. F. Du, L. M. Li, H. C. Yu, Q. Wan, and T. H. Wang, "Surface-depletion controlled gas sensing of ZnO nanorods grown at room temperature," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 032101 (2007).
- [116] S. A. Chevtchenko, J. C. Moore, U. Özgür, X. Gu, A. A. Baski, H. Morog, B. Nemeth, and J. E. Nause, "Comparative study of the (0001) and (000 $\bar{1}$ ) surfaces of ZnO," *Appl. Phys. Lett.* **89**, 182111 (2006).
- [117] B. J. Coppa, C. C. Fulton, S. M. Kiesel, R. F. Davis, C. Pandarinath, J. E. Burnette, R. J. Nemanich, and D. J. Smith, "Structural, microstructural, and electrical properties of gold films and Schottky contacts on remote plasma-cleaned, n-type ZnO{0001} surfaces," *J. Appl. Phys.* **97**, 103517 (2005).
- [118] C.-C. Lin, H.-P. Chen, H.-C. Liao, and S.-Y. Chen, "Enhanced luminescent and electrical properties of hydrogen-plasma ZnO nanorods grown on wafer-scale flexible substrates," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 183103 (2005).
- [119] H. L. Mosbacker, Y. M. Strzhemechny, B. D. White, P. E. Smith, D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, and L. J. Brillson, "Role of near-surface states in Ohmic-Schottky conversion of Au contacts to ZnO," *Radiat. Phys. Chem.* **87**, 012102 (2005).
- [120] Y. Hu, Y. Liu, H. Xu, X. Liang, L.-M. Peng, N. Lam, K. Wong, and Q. Li, "Quantitative study on the effect of surface treatments on the electric characteristics of ZnO nanowires," *J. Phys. Chem. C* **112**, 14225 (2008).
- [121] Y.-J. Lin and C.-L. Tsai, "Changes in surface band bending, surface work function, and sheet resistance of undoped ZnO films due to  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  treatment," *J. Appl. Phys.* **100**, 113721 (2006).
- [122] M.-W. Ahn, K.-S. Park, J.-H. Heo, J.-G. Park, D.-W. Kim, K. J. Choi, J.-H. Lee, and S.-H. Hong, "Gas sensing properties of defect-controlled ZnO nanowire gas sensor," *Appl. Phys. Lett.* **93**, 263103 (2008).
- [123] F. Chaabouni, M. Abaab, and B. Rezig, "Metrological characteristics of ZnO oxygen sensor at room temperature," *Sensors and Actuators B* **100**, 200 (2004).

- 
- [124] D. H. Yoon and G. M. Choi, "Microstructure and CO gas sensing properties of porous ZnO produced by starch addition," *Sensors and Actuators B* **45**, 251 (1997).
- [125] Z. L. Wang, "Oxide nanobelts and nanowires - growth, properties and applications," *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 27 (2008).
- [126] F. Hernandez-Ramirez, J. D. Prades, A. Tarancon, S. Barth, O. Casals, R. Jimenez-Diaz, E. Pellicer, J. Rodriguez, J. R. Morante, M. A. Juli, S. Mathur, and A. Romano-Rodriguez, "Insight into the role of oxygen diffusion in the sensing mechanisms of SnO<sub>2</sub> nanowires," *Adv. Funct. Mater.* **18**, 2990 (2008).
- [127] S.-J. Chang, T.-J. Hsueh, I.-C. Chen, and B.-R. Huang, "Highly sensitive ZnO nanowire CO sensors with the adsorption of Au nanoparticles," *Nanotechnology* **19**, 175502 (2008).
- [128] T.-J. Hsueh, S.-J. Chang, C.-L. Hsu, Y.-R. Lin, and I.-C. Chen, "ZnO nanotube ethanol gas sensors," *Journal of the Electrochemical Society* **155**, K152 (2008).
- [129] L. Liao, H. B. Lu, M. Shuai, J. C. Li, Y. L. Liu, C. Liu, Z. X. Shen, and T. Yu, "A novel gas sensor based on field ionization from ZnO nanowires: moderate working voltage and high stability," *Nanotechnology* **19**, 175501 (2008).
- [130] S.-J. Chang, T.-J. Hsueh, C.-L. Hsu, Y.-R. Lin, I.-C. Chen, and B.-R. Huang, "A ZnO nanowire vacuum pressure sensor," *Nanotechnology* **19**, 095505 (2008).
- [131] Z. Fan, D. Wang, P.-C. Chang, W.-Y. Tseng, and J. G. Lu, "ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property," *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5923 (2004).
- [132] Q. H. Li, Y. X. Liang, Q. Wan, and T. H. Wang, "Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors," *Appl. Phys. Lett.* **85**, 6389 (2004).
- [133] Q. H. Li, T. Gao, Y. G. Wang, and T. H. Wang, "Adsorption and desorption of oxygen probed from ZnO nanowire films by photocurrent measurements," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 123117 (2005).
- [134] Z. Fan and J. G. Lu, "Chemical sensing with ZnO nanowire field-effect transistor," *IEEE Trans. Nano.* **5**, 393 (2006).
- [135] Z. Fan and J. G. Lu, "Gate-refreshable nanowire chemical sensors," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 123510 (2005).

- [136] P. M. Parthangal, R. E. Cavicchi, and M. R. Zachariah, "A universal approach to electrically connecting nanowire arrays using nanoparticles-application to a novel gas sensor architecture," *Nanotechnology* **17**, 3786 (2006).
- [137] J. Q. Xu, Y. P. Chen, Y. D. Li, and J. N. Shen, "Gas sensing properties of ZnO nanorods prepared by hydrothermal method," *J. Mat. Sci.* **40**, 2919 (2005).
- [138] N. V. Hieu and N. D. Chien, "Low-temperature growth and ethanol-sensing characteristics of quasi-one-dimensional ZnO nanostructures," *Physica B* **403**, 50 (2008).
- [139] C. H. Wang, X. F. Chu, and M. W. Wu, "Detection of H<sub>2</sub>S down to ppb levels at room temperature using sensors based on ZnO nanorods," *Sensors and Actuators B* **113**, 320 (2006).
- [140] L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, L. F. Voss, S. J. Pearton, H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, J. Jun, and J. Lin, "Hydrogen sensing at room temperature with Pt-coated ZnO thin films and nanorods," *Appl. Phys. Lett.* **87**, 222106 (2005).
- [141] L. C. Tien, H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton, and J. Lin, "Room-temperature hydrogen-selective sensing using single Pt-coated ZnO nanowires at microwatt power levels," *Electrochemical and Solid-State Letters* **8**, G233 (2005).
- [142] H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton, and J. Lin, "Hydrogen-selective sensing at room temperature with ZnO nanorods," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 243503 (2005).
- [143] B. S. Kang, Y. W. Heo, L. C. Tien, D. P. Norton, F. Ren, B. P. Gila, and S. J. Pearton, "Hydrogen and ozone gas sensing using multiple ZnO nanorods," *Appl. Phys. A* **80**, 1029 (2005).
- [144] B. S. Kang, F. Ren, Y. W. Heo, L. C. Tien, D. P. Norton, and S. J. Pearton, "pH measurements with single ZnO nanorods integrated with an microchannel," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 112105 (2005).
- [145] B. H. Chu, B. S. Kang, F. Ren, C. Y. Chang, Y. L. Wang, S. J. Pearton, A. V. Glushakov, D. M. Dennis, J. W. Johnson, P. Rajagopal, J. C. Roberts, E. L. Piner, and K. J. Linthicum, "Enzyme-based lactic acid detection using AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> high electron mobility transistors with ZnO nanorods grown on the gate region," *Appl. Phys. Lett.* **93**, 042114 (2008).
- [146] Y. Li, F. D. Valle, M. Simonnet, I. Yamada, and J.-J. Delaunay, "Competitive surface effects of oxygen and water on UV photoresponse of ZnO nanowires," *Appl. Phys. Lett.* **94**, 023110 (2009).

- 
- [147] J. S. Kim, W. I. Park, C.-H. Lee, and G.-C. Yi, "ZnO nanorod biosensor for highly sensitive detection of specific protein binding," *J. Korean Phys. Soc.* **49**, 1635 (2006).
- [148] S. Kaciulis, L. Pandolfi, E. Comini, G. Faglia, M. Ferroni, G. Sberveglieri, S. Kandasamy, M. Shafiei, and W. Wlodarski, "Nanowires of metal oxides for gas sensing applications," *Surf. Interface Anal.* **40**, 575 (2008).
- [149] F. Patolsky, G. F. Zheng, and C. M. Lieber, "Nanowire-based biosensors," *Analytical Chemistry* **78**, 4260 (2006).
- [150] F. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang, and C. M. Lieber, "Electrical detection of single viruses," *PNAS* **101**, 14017 (2004).
- [151] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber, "Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species," *Science* **293**, 1289 (2001).
- [152] L. Nicu and T. Leichle, "Biosensors and tools for surface functionalization from the macro- to the nanoscale: The way forward," *J. Appl. Phys.* **104**, 111101 (2008).
- [153] J. Y. Park, Y. S. Yun, Y. S. Hong, H. Oh, J.-J. Kim, and S. S. Kim, "Synthesis, electrical and photoresponse properties of vertically well-aligned and epitaxial ZnO nanorods on GaN-buffered sapphire substrates," *Appl. Phys. Lett.* **87**, 123108 (2005).
- [154] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, and P. Yang, "Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches," *Adv. Mater.* **14**, 158 (2002).
- [155] C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, J. Park, X. Y. Bao, Y. H. Lo, and D. Wang, "ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain," *Nano Lett.* **7**, 1003 (2007).
- [156] E. Schlenker, A. Bakin, H.-H. Wehmann, A. C. Mofor, A. Behrends, A. Waag, T. Weimann, P. Hinze, A. Melnikov, and A. D. Wieck, "Electrical properties of ZnO-based nanostructures," *Journal of the Korean Physical Society* **53**, 119 (2008).
- [157] A. Bera and D. Basak, "Carrier relaxation through two-electron process during photoconduction in highly UV sensitive quasi-one-dimensional ZnO nanowires," *Appl. Phys. Lett.* **93**, 053102 (2008).
- [158] J. Suehiro, N. Nakagawa, S.-I. Hidaka, M. Ueda, K. Imasaka, M. Higashihata, T. Okada, and M. Hara, "Dielectrophoretic fabrication and characterization of a ZnO nanowire-based UV photosensor," *Nanotechnology* **17**, 2567 (2006).

- [159] T. Okada and J. Suehiro, "Synthesis of nano-structured materials by laser-ablation and their application to sensors," *Appl. Surf. Sci.* **253**, 7840 (2007).
- [160] J. S. Lee, M. S. Islam, and S. Kim, "Direct formation of catalyst-free ZnO nanobridge devices on an etched Si substrate using a thermal evaporation method," *Nano Lett.* **6**, 1487 (2006).
- [161] B. Postels, A. Bakin, H.-H. Wehmann, M. Suleiman, T. Weimann, P. Hinze, and A. Waag, "Electrodeposition of ZnO nanorods for device application," *Appl. Phys. A* **91**, 595 (2008).
- [162] Y. W. Heo, L. C. Tien, D. P. Norton, S. J. Pearton, B. S. Kang, F. Ren, and J. R. LaRoche, "Pt/ZnO nanowire Schottky diodes," *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3107 (2004).
- [163] Z.-M. Liao, J. Xu, J.-M. Zhang, and D.-P. Yu, "Photovoltaic effect and charge storage in single ZnO nanowires," *Appl. Phys. Lett.* **93**, 023111 (2008).
- [164] J. B. Baxter and C. A. Schmuttenmaer, "Conductivity of ZnO nanowires, nanoparticles, and thin films using time-resolved terahertz spectroscopy," *J. Phys. Chem. B* **110**, 25229 (1973).
- [165] J. Fallert, R. Hauschild, F. Stelzl, A. Urban, M. Wissinger, H. Zhou, C. Klingshirn, and H. Kalt, "Surface-state related luminescence in ZnO nanocrystals," *J. Appl. Phys.* **101**, 073506 (2007).
- [166] J. Zhou, Y. Gu, Y. Hu, W. Mai, P.-H. Yeh, G. Bao, A. K. Sood, D. L. Polla, and Z. L. Wang, "Gigantic enhancement in response and reset time of ZnO UV nanosensor by utilizing Schottky contact and surface functionalization," *Appl. Phys. Lett.* **94**, 191103 (2009).
- [167] H. Ryssel and I. Ruge, *Ionenimplantation* (Teubner, Stuttgart, 1978).
- [168] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, "Recent advances in processing of ZnO," *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**, 932 (2004).
- [169] S. O. Kucheyev, C. Jagadish, J. S. Williams, P. N. K. Deenapanray, M. Yano, K. Koike, S. Sasa, M. Inoue, and K. Ogata, "Implant isolation of ZnO," *J. Appl. Phys.* **93**, 2972 (2003).
- [170] J. P. Biersack and L. G. Haggmark, "A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets," *Nucl. Instr. and Meth.* **174**, 257 (1980).
- [171] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The stopping and range of ions in solids* (Pergamon Press, 1985).
- [172] SRIM Software-Paket, <http://www.srim.org> (Stand: 2008).

- 
- [173] C.-M. Park, J. A. Bain, T. W. Clinton, P. A. A. van der Heijden, and T. J. Klemmer, "Measurement of Ga implantation profiles in the sidewall and bottom of focused-ion-beam-etched structures," *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3331 (2004).
- [174] E. Sonder, R. A. Zuhr, and R. E. Valiga, "Annealing of damage and stability of implanted ions in ZnO crystals," *J. Appl. Phys.* **64**, 1140 (1988).
- [175] K. Lorenz, E. Alves, E. Wendler, O. Bilani, W. Wesch, and M. Haynes, "Damage formation and annealing at low temperatures in ion implanted ZnO," *Appl. Phys. Lett.* **87**, 191904 (2005).
- [176] I. Sakaguchi, S. Hishita, H. Ryoken, Y. Sato, and H. Haneda, "Effects of annealing on the surface structure of Ga-isotope-implanted single-crystal ZnO," *Surf. Interface Anal.* **37**, 332 (2005).
- [177] T. Matsuda, M. Furuta, T. Hiramatsu, H. Furuta, and T. Hirao, "Sheet resistance and crystallinity of Ga- and Al-implanted zinc oxide thin films with postannealing," *J. Vac. Sci. Technol. A* **25**, 706 (2007).
- [178] S. Kohiki, M. Nishitani, and T. Wada, "Enhanced electrical conductivity of zinc oxide thin films by ion implantation of gallium, aluminum, and boron atoms," *J. Appl. Phys.* **75**, 2069 (1994).
- [179] V. Khranovskyy, U. Grossner, V. Lazorenko, G. Lashkarev, B. G. Svensson, and R. Yakimova, "Conductivity increase of ZnO:Ga films by rapid thermal annealing," *Superlattices and Microstructures* **42**, 379 (2007).
- [180] C. Ronning, P. X. Gao, Y. Ding, Z. L. Wang, and D. Schwen, "Manganese-doped ZnO nanobelts for spintronics," *Appl. Phys. Lett.* **84**, 783 (2004).
- [181] P. Wu, G. Saraf, Y. Lu, D. H. Hill, D. A. Arena, R. A. Bartynski, F. Co-sandey, J. F. Al-Sharab, L. Wielunski, R. Gareau, J. Dvorak, A. Mooden-baugh, J. A. Raley, and Y. K. Yeo, "Magnetic properties of Fe-implanted ZnO nanotips grown by metal-organic chemical vapor deposition," *Journal of Electronic Materials* **36**, 529 (2007).
- [182] L. Liao, J. C. Li, D. F. Wang, C. Liu, M. Z. Peng, and J. M. Zhou, "Size dependence of Curie temperature in Co<sup>+</sup> ion implanted ZnO nanowires," *Nanotechnology* **17**, 830 (2006).
- [183] M. Shuai, L. Liao, H. B. Lu, L. Zhang, J. C. Li, and D. J. Fu, "Room-temperature ferromagnetism in Cu<sup>+</sup> implanted ZnO nanowires," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 135010 (2008).
- [184] E. Schlenker, A. Bakin, H. Schmid, W. Mader, S. Sievers, M. Albrecht, C. Ronning, S. Müller, M. Al-Suleimann, B. Postels, H.-H. Wehmann,

- U. Siegner, and A. Waag, "Properties of V-implanted ZnO nanorods," *Nanotechnology* **18**, 125609 (2007).
- [185] F. Reuss, C. Kirchner, T. Gruber, R. Kling, S. Maschek, W. Limmer, A. Waag, and P. Ziemann, "Optical investigations on the annealing behavior of gallium- and nitrogen-implanted ZnO," *J. Appl. Phys.* **95**, 3385 (2004).
- [186] S. O. Kucheyev, J. S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, C. Evans, A. J. Nelson, and A. V. Hamza, "Ion-beam-produced structural defects in ZnO," *Phys. Rev. B* **67**, 094115 (2003).
- [187] S. Dhara, A. Datta, C. T. Wu, Z. H. Lan, K. H. Chen, Y. L. Wang, L. C. Chen, C. W. Hsu, H. M. Lin, and C. C. Chen, "Enhanced dynamic annealing in Ga<sup>+</sup> ion-implanted GaN nanowires," *Appl. Phys. Lett.* **82**, 451 (2003).
- [188] P. J. Goodhew and F. J. Humphreys, *Elektronenmikroskopie: Grundlagen und Anwendung* (McGraw-Hill, 1990).
- [189] J. Melngailis, "Focused ion beam technology and applications," *J. Vac. Sci. Technol. B* **5**, 469 (1987).
- [190] S. Lipp, *Untersuchungen von Ätz- und Abscheideprozessen im fokussierten Ionenstrahl*, Ph.D. thesis, Universität Erlangen-Nürnberg (1998).
- [191] S. Reyntjens and R. Puers, "A review of focused ion beam applications in microsystem technology," *J. Micromech. Microeng.* **11**, 287 (2001).
- [192] A. A. Tseng, "Recent developments in nanofabrication using focused ion beams," *Small* **1**, 924 (2005).
- [193] G. C. Gazzadi, E. Angeli, P. Facci, and S. Frabboni, "Electrical characterisation and Auger depth profiling of nanogap electrodes fabricated by I<sub>2</sub>-assisted focused ion beam," *Appl. Phys. Lett.* **89**, 173112 (2006).
- [194] J. S. Huh, M. I. Shepard, and J. Melngailis, "Focused ion beam lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 173 (1991).
- [195] J. Melngailis, D. J. Ehrlich, S. W. Pang, and J. N. Randall, "Cermet as an inorganic resist for ion lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B* **5**, 379 (1987).
- [196] V. Gopal, V. R. Radmilovic, C. Daraio, S. Jin, P. Yang, and E. A. Stach, "Rapid prototyping of site-specific nanocontacts by electron and ion beam assisted direct-write nanolithography," *Nano Lett.* **4**, 2059 (2004).
- [197] E. S. Sadki, S. Ooi, and K. Hirata, "Focused-ion-beam-induced deposition of superconducting nanowires," *Appl. Phys. Lett.* **85**, 6206 (2004).

- 
- [198] D. Tham, C.-Y. Nam, and J. E. Fischer, "Microstructure and composition of focused-ion-beam-deposited Pt contacts to GaN nanowires," *Adv. Mater.* **18**, 290 (2006).
- [199] W. F. van Dorp and C. W. Hagen, "A critical literature review of focused electron beam induced deposition," *J. Appl. Phys.* **104**, 081301 (2008).
- [200] V. Gopal, E. A. Stach, V. R. Radmilovic, and I. A. Mowat, "Metal delocalisation and surface decoration in direct-write nanolithography by electron beam induced deposition," *Appl. Phys. Lett.* **85**, 49 (2004).
- [201] S. J. Randolph, J. D. Fowlkes, and P. D. Rack, "Focused, nanoscale electron-beam-induced deposition and etching," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **31**, 55 (2006).
- [202] R. M. Langford, T.-X. Wang, and D. Ozkaya, "Reducing the resistivity of electron and ion beam assisted deposited Pt," *Microelectronic Engineering* **84**, 784 (2007).
- [203] M. Prestigiacomo, F. Bedu, F. Janard, D. Tonneau, H. Dallaporta, L. Roussel, and P. Sudraud, "Purification and crystallization of tungsten wires fabricated by focused-ion-beam-induced deposition," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 192112 (2005).
- [204] A. A. Iliadis, R. D. Vispute, T. Venkatesan, and K. A. Jones, "Ohmic metallization technology for wide-gap semiconductors," *Thin Solid Films* **420-421**, 478 (2002).
- [205] A. Inumpudi, A. A. Iliadis, S. Krishnamoorthy, S. Choopun, R. D. Vispute, and T. Venkatesan, "Pt-Ga Ohmic contacts to n-ZnO using focused ion beams," *Solid-State Electronics* **46**, 1665 (2002).
- [206] C. Y. Nam, J. Y. Kim, and J. E. Fischer, "Focused-ion-beam platinum nanopatterning for GaN nanowires: Ohmic contacts and patterned growth," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 193112 (2005).
- [207] A. Vilà, F. Hernández-Ramírez, J. Rodríguez, O. Casals, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante, and M. Abid, "Fabrication of metallic contacts to nanometre-sized materials using a focused ion beam (FIB)," *Materials Science and Engineering C* **26**, 1063 (2006).
- [208] M. H. F. Overwijk and F. C. van den Heuvel, "A macroscopic model for focused-ion-beam-induced deposition," *J. Appl. Phys.* **74**, 1762 (1993).
- [209] J. Goldberger, D. J. Sirbully, M. Law, and P. Yang, "ZnO nanowire transistors," *J. Phys. Chem. B* **109**, 9 (2005).
- [210] T. Weimann, P. Hinze, E. Schlenker, A. Bakin, A. C. Mofor, A. Behrends, and A. Waag, "Electrical and structural characterization of single ZnO nanorods," *Microelectronic Engineering* **85**, 1248 (2008).

- [211] K.-W. Kim, W.-S. Oh, G.-E. Jang, D.-W. Park, J.-O. Lee, and B.-S. Kim, "Field effect transistor properties of ZnO nanowires," *Journal of Ceramic Processing Research* **9**, 282 (2008).
- [212] E. Schlenker, A. Bakin, B. Postels, A. C. Mofor, H.-H. Wehmann, T. Weimann, P. Hinze, and A. Waag, "Electrical characterization of ZnO nanorods," *Phys. stat. sol. (b)* **244**, 1473 (2007).
- [213] M. Gao, W. Li, Y. Liu, Q. Li, Q. Chen, and L.-M. Peng, "Microphotoluminescence study of individual suspended ZnO nanowires," *Appl. Phys. Lett.* **92**, 113112 (2008).
- [214] D. H. Weber, A. Beyer, B. Völkel, A. Gölzhäuser, E. Schlenker, A. Bakin, and A. Waag, "Determination of the specific resistance of individual freestanding ZnO nanowires with the low energy electron point source microscope," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 253126 (2007).
- [215] O. Harnack, C. Pacholski, H. Weller, A. Yasuda, and J. M. Wessels, "Rectifying behavior of electrically aligned ZnO nanorods," *Nano Lett.* **3**, 1097 (2003).
- [216] C. S. Lao, J. Liu, P. Gao, L. Zhang, D. Davidovic, R. Tummala, and Z. L. Wang, "ZnO nanobelt/nanowire Schottky diodes formed by dielectrophoresis alignment across Au electrodes," *Nano Lett.* **6**, 263 (2006).
- [217] S.-Y. Lee, A. Umar, D.-I. Suh, J.-E. Park, Y.-B. Hahn, J.-Y. Ahn, and S.-K. Lee, "The synthesis of ZnO nanowires and their subsequent use in high current field-effect transistors formed by dielectrophoresis alignment," *Physica E* **40**, 866 (2008).
- [218] R. Q. Guo, J. Nishimura, M. Matsumoto, M. Higashihata, D. Nakamura, J. Suehiro, and T. Okada, "Aligned growth of ZnO nanowires and lasing in single ZnO nanowire optical cavities," *Appl. Phys. B* **90**, 539 (2008).
- [219] D.-I. Suh, S.-Y. Lee, J.-H. Hyung, T.-H. Kim, and S.-K. Lee, "Multiple ZnO nanowires field-effect transistors," *J. Phys. Chem. C* **112**, 1276 (2008).
- [220] C. Xu, S. Youkey, J. Wu, and J. Jiao, "Electrical behavior of ferromagnetic BiMn-codoped ZnO bicrystal nanobelts to Pt contacts," *J. Phys. Chem. C* **111**, 12490 (2007).
- [221] T. J. Morrow, M. Li, J. Kim, T. S. Mayer, and C. D. Keating, "Programmed assembly of DNA-coated nanowire devices," *Science* **323**, 352 (2009).
- [222] J. Kang, S. Myung, B. Kim, D. Oh, G. T. Kim, and S. Hong, "Massive assembly of ZnO nanowire-based integrated devices," *Nanotechnology* **19**, 095303 (2008).

- [223] J. F. C. Jr., L. Stecker, and Y. Ono, "Directed integration on ZnO nano-bridge devices on a Si substrate," *Appl. Phys. Lett.* **87**, 223114 (2005).
- [224] P.-X. Gao, J. Liu, B. A. Buchine, B. Weintraub, Z. L. Wang, and J. L. Lee, "Bridged ZnO nanowires across trenched electrodes," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 142108 (2007).
- [225] M.-W. Ahn, K.-S. Park, J.-H. Heo, D.-W. Kim, K. J. Choi, and J.-G. Park, "On-chip fabrication of ZnO nanowire gas sensor with high gas sensitivity," *Sensors and Actuators B* **138**, 168 (2009).
- [226] H. E. Unalan, Y. Zhang, P. Hiralal, S. Dalal, D. Chu, G. Eda, K. B. K. Teo, M. Chhowalla, W. I. Milne, and G. A. J. Amaratunga, "Zinc oxide nanowire networks for macroelectronic devices," *Appl. Phys. Lett.* **94**, 163501 (2009).
- [227] G. Heiland, "Die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche von Zinkoxydkristallen," *Z. Physik* **142**, 415 (1955).
- [228] Y. Shapira and A. Friedenber, "Phase-sensitive detection of electron-beam-induced desorption from ZnO," *J. Appl. Phys.* **51**, 710 (1980).
- [229] M. Mieńska, H. Sugier, L. Mazurek, and S. Wysocki, "Conductive properties of sintered zinc oxide surface. The influence of electron irradiation and oxygen desorption," *Radiat. Phys. Chem.* **33**, 47 (1989).
- [230] R. Xie, T. Sekiguchi, T. Ishigaki, N. Ohashi, D. Li, D. Yang, B. Liu, and Y. Bando, "Enhancement and patterning of ultraviolet emission in ZnO with an electron beam," *Appl. Phys. Lett.* **88**, 134103 (2006).
- [231] E. Schlenker, A. Bakin, T. Weimann, P. Hinze, D. H. Weber, A. Gölhäuser, H.-H. Wehmann, and A. Waag, "On the difficulties in characterizing ZnO nanowires," *Nanotechnology* **19**, 365707 (2008).
- [232] M. Schirra, A. Reiser, G. M. Prinz, A. Ladenburger, K. Thonke, and R. Sauer, "Cathodoluminescence study of single zinc oxide nanopillars with high spatial and spectral resolution," *J. Appl. Phys.* **101**, 113509 (2007).
- [233] Z. Y. Zhang, C. H. Jin, X. L. Liang, Q. Chen, and L.-M. Peng, "Current-voltage characteristics and parameter retrieval of semiconducting nanowires," *Appl. Phys. Lett.* **88**, 073102 (2006).
- [234] K. H. Liu, P. Gao, Z. Xu, X. D. Bai, and E. G. Wang, "*In situ* probing electrical response on bending of ZnO nanowires inside transmission electron microscope," *Appl. Phys. Lett.* **92**, 213105 (2008).
- [235] C.-Y. Wong, L.-M. Lai, S.-L. Leung, V. A. L. Roy, and E. Y.-B. Pun, "Ambipolar charge transport and electroluminescence properties of ZnO nanorods," *Appl. Phys. Lett.* **93**, 023502 (2008).

- [236] J. B. Cui, R. Sordan, M. Burghard, and K. Kern, "Carbon nanotube memory devices of high charge storage stability," *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3260 (2002).
- [237] M. S. Fuhrer, B. M. Kim, T. Dürkop, and T. Brintlinger, "High-mobility nanotube transistor memory," *Nano Lett.* **2**, 755 (2002).
- [238] M. Radosavljević, M. Freitag, K. V. Thadani, and A. T. Johnson, "Non-volatile molecular memory elements based on ambipolar nanotube field effect transistors," *Nano Lett.* **2**, 761 (2002).
- [239] R. T. Weitz, *Electrical Properties of functionalized nanowire field effect transistors*, Ph.D. thesis, École polytechnique fédérale de Lausanne (2008).
- [240] W. Kim, A. Javey, O. Vermesh, Q. Wang, Y. Li, and H. Dai, "Hysteresis caused by water molecules in carbon nanotube field-effect transistors," *Nano Lett.* **3**, 193 (2003).
- [241] M. Foley, C. Ton-That, and M. R. Phillips, "Cathodoluminescence inhomogeneity in ZnO nanorods," *Appl. Phys. Lett.* **93**, 243104 (2008).
- [242] L. Liao, H. B. Lu, J. C. Li, C. Liu, D. J. Fu, and Y. L. Liu, "The sensitivity of gas sensor based on single ZnO nanowire modulated by helium ion radiation," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 173110 (2007).
- [243] L. D. Yao, D. Weissenberger, M. Dürschnabel, D. Gerthsen, I. Tischer, M. Wiedenmann, M. Feneberg, A. Reiser, and K. Thonke, "Structural and cathodoluminescence properties of ZnO nanorods after Ga-implantation and annealing," *J. Appl. Phys.* **105**, 103521 (2009).
- [244] S. Lipp, L. Frey, C. Lehrer, E. Demm, S. Pauthner, and H. Ryssel, "A comparison of focused ion beam and electron beam induced deposition processes," *Microelectron. Reliab.* **36**, 1779 (1996).
- [245] C. R. Musil, J. L. Bartelt, and J. Melngailis, "Focused Ion Beam microsurgery for electronics," *IEEE electron device letters* **EDL-7**, 285 (1986).

# Abbildungsverzeichnis

2.1. Das Kristallgitter von ZnO (Wurtzitstruktur) . . . . .	12
2.2. Schematischer Aufbau zum Wachstum von ZnO-Nanosäulen . .	13
2.3. Die Einzelschritte des VLS-Wachstums von ZnO-Nanosäulen . .	14
2.4. PL-Spektrum . . . . .	15
3.1. Der Schottky-Kontakt . . . . .	20
3.2. Das MSM-Modell . . . . .	25
3.3. Schematische $I_{DS}(U_G)$ -Kennlinien von FETs . . . . .	28
3.4. Einfluss einer Sauerstoffbelegung der Nanosäulen-Oberfläche auf die Bandstruktur . . . . .	33
3.5. Streuung von Ion und Target-Atom . . . . .	37
3.6. Tiefenverteilung und Energieübertrag für Gallium-Implantation in ZnO . . . . .	39
4.1. Schematische Darstellung der wesentlichen Elemente eines Ra- sterelektronenmikroskops mit Lithographie-System . . . . .	44
4.2. Herstellungsschritte metallischer Strukturen mittels Elektronen- strahl-Lithographie . . . . .	45
4.3. Lackdicke in Abhängigkeit von der Schleuder-Drehzahl . . . . .	45
4.4. Schematische Darstellung der wesentlichen Elemente eines FIB- Systems . . . . .	47
4.5. Prober-Modul und 4-Punkt-Kontaktierung . . . . .	52
5.1. Marker-Design . . . . .	56
5.2. Probenchip . . . . .	57
5.3. REM-Aufnahme der Substrat-Oberfläche mit Markern und Na- nosäulen . . . . .	58
5.4. Kontakt-Design . . . . .	59
5.5. REM-Bilder zweier Proben unter 45° Kippung . . . . .	60
5.6. Schematische Darstellung eines ZnO-Nanosäulen-FET . . . . .	61
5.7. Zwei Beispiele für unsaubere Kontaktbereiche . . . . .	62
5.8. Kontaktierung von ZnO-Nanosäulen mittels zufällig orientierter Kontakte . . . . .	63

---

6.1. Strom durch eine Nanosäule in Abhängigkeit von der Elektroendosis . . . . .	66
6.2. Strom nach Abschalten des Elektronenstrahls . . . . .	66
6.3. Einfluss der Beleuchtung durch die Mikroskoplampe auf $I_{DS}$ . .	69
6.4. Einfluss der Laborbeleuchtung auf $I_{DS}$ . . . . .	69
6.5. Vergleich von 2-Punkt- und 4-Punkt-Messung . . . . .	70
6.6. $I_{DS}(U_{DS})$ -Kennlinien von fünf verschiedenen ZnO-Nanosäulen .	72
6.7. Nichtlineare Kennlinien . . . . .	74
6.8. Nichtlineare Kennlinie im Bereich $-5 \text{ V} \leq U_{DS} \leq 5 \text{ V}$ . . . . .	74
6.9. $I_{DS}(U_{DS})$ für verschiedene $U_G$ unter Normaldruck . . . . .	76
6.10. $I_{DS}(U_G)$ unter Normaldruck in Abhängigkeit des gate-Spannungsbereichs . . . . .	77
6.11. $I_{DS}(U_G)$ unter Normaldruck in Abhängigkeit der Rampen-Dauer	77
6.12. $I_{DS}(U_G)$ unter Normaldruck für beide Rampenrichtungen, für eine nominell In-dotierte Nanosäule. gate-Spannungsbereich: $-10 \text{ V} \leq U_G \leq 10 \text{ V}$ . . . . .	78
6.13. $I_{DS}(U_G)$ unter Normaldruck für beide Rampenrichtungen, für eine nominell In-dotierte Nanosäule. gate-Spannungsbereich: $-20 \text{ V} \leq U_G \leq 20 \text{ V}$ . . . . .	78
6.14. $I_{DS}(U_G)$ unter Normaldruck für beide Rampenrichtungen, für eine nominell undotierte Nanosäule. gate-Spannungsbereich: $-10 \text{ V} \leq U_G \leq 10 \text{ V}$ . . . . .	79
6.15. $\mu(U_G)$ unter Normaldruck für die Messungen Nr. 1 und Nr. 2 in Abb. 6.12 . . . . .	80
6.16. $\mu(U_G)$ unter Normaldruck für die Messungen in Abb. 6.14 . . . .	80
6.17. $I_{DS}(U_G)$ bei eingeschalteter Mikroskopbeleuchtung . . . . .	81
6.18. $I_{DS}(U_G)$ im Hochvakuum für beide Rampen-Richtungen . . . . .	82
6.19. Temperaturabhängigkeit des Leitwerts . . . . .	84
6.20. Temperaturabhängigkeit des Leitwerts, Arrhenius-Auftragung .	85
6.21. Widerstand als Funktion der implantierten Gallium-Ionendosis .	86
6.22. Ionenimplantation und nachfolgende Wärmebehandlung . . . . .	89
6.23. Leitwert bei schrittweiser <i>in situ</i> Wärmebehandlung . . . . .	89
6.24. Leitwert in Abhängigkeit der implantierten Ionendosis im Hochvakuum und unter Normaldruck, Sensor-Empfindlichkeit als Funktion der implantierten Ionendosis . . . . .	90
6.25. TEM-Aufnahmen . . . . .	92
6.26. HRTEM-Aufnahmen . . . . .	93
6.27. Kontaktierung von ZnO-Nanosäulen auf dem Wachstums-Substrat	95
6.28. Typische Kennlinie zur Messung gemäß Abb. 6.27 . . . . .	95
6.29. REM-Aufnahmen einer Platin-Abscheidung . . . . .	97

6.30. Kontaktierung von ZnO-Nanosäulen mittels FIB-induzierter Platin-  
Abscheidungen . . . . . 98



# Publikationsliste

## Publikationen in Zusammenhang mit dieser Arbeit

### Artikel in referierten Zeitschriften:

D. Weissenberger, M. Dürrschnabel, D. Gerthsen, F. Pérez-Willard, A. Reiser, G. M. Prinz, M. Feneberg, K. Thonke, and R. Sauer,  
"Conductivity of single ZnO nanorods after Ga-implantation in a Focused-Ion-Beam System,"

Appl. Phys. Lett. **91**, 132110 (2007).

Also selected for publication in the Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology

H. Zhou, J. Fallert, J. Sartor, R. Dietz, C. Klingshirn, H. Kalt, D. Weissenberger, D. Gerthsen, H. Zeng, and W. Cai,  
"Ordered n-type ZnO nanorod arrays,"

Appl. Phys. Lett. **92**, 132112 (2008).

Also selected for publication in the Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology

D. Weissenberger, D. Gerthsen, A. Reiser, G. M. Prinz, M. Feneberg, K. Thonke, H. Zhou, J. Sartor, J. Fallert, C. Klingshirn, and H. Kalt,  
"Influence of the measurement procedure on the field-effect dependent conductivity of ZnO nanorods,"

Appl. Phys. Lett. **94**, 042107 (2009).

L. D. Yao, D. Weissenberger, M. Dürrschnabel, D. Gerthsen, I. Tischer, M. Wiedenmann, M. Feneberg, A. Reiser, and K. Thonke,  
"Structural and cathodoluminescence properties of ZnO nanorods after Ga-implantation and annealing,"

J. Appl. Phys. **105**, 103521 (2009).

**Konferenzbeiträge:**

D. Weissenberger, F. Pérez-Willard, and D. Gerthsen,  
"On the role of contact resistances in two-terminal measurements of individual ZnO nanowires,"  
4th International Workshop on ZnO and Related Materials, Giessen, 3.-6. Oktober 2006.

M. Wissinger, H. Zhou, J. Fallert, F. Stelzl, D. Weissenberger, M. Hauser, R. Hausschild, D. Gerthsen, C. Klingshirn, and H. Kalt,  
"Synthesis and optical properties of ordered ZnO nanostructures,"  
DPG Frühjahrstagung, Regensburg, 26.-30. März 2007, Verhandlungen der DPG HL 46.45

D. Weissenberger,  
"Transportmessungen an Ga-implantierten ZnO-Nanosäulen,"  
Statusworkshop des Kompetenznetzes für Funktionelle Nanostrukturen, Bad Herrenalb, 12.-14. September 2007.

D. Weissenberger, M. Dürrschnabel, D. Gerthsen, F. Pérez-Willard, A. Reiser, G. M. Prinz, M. Feneberg, K. Thonke, and R. Sauer,  
"Conductivity of single ZnO Nanorods after Ga-Implantation in a Focused-Ion-Beam System,"  
DPG Frühjahrstagung, Berlin, 25.-29. Februar 2008, Verhandlungen der DPG HL 50.1

M. Dürrschnabel, D. Weissenberger, D. Gerthsen, A. Reiser, G. M. Prinz, M. Feneberg, K. Thonke, and R. Sauer,  
"Structural properties of ZnO Nanorods before and after Ga-Implantation in a Focused-Ion-Beam System,"  
DPG Frühjahrstagung, Berlin, 25.-29. Februar 2008, Verhandlungen der DPG HL 51.37

D. Weissenberger, M. Dürrschnabel, L. D. Yao, D. Gerthsen, A. Reiser, G. M. Prinz, M. Feneberg, K. Thonke, and R. Sauer,  
"Structural and electrical properties of Ga-implanted ZnO nanorods,"  
5th International Workshop on ZnO and Related Materials, Ann Arbor- Ypsilanti, Michigan, USA, 22.-24. September 2008 (abstract only).

---

J. Sartor, J. Fallert, R. Dietz, F. Maier-Flaig, D. Weissenberger, D. Gerthsen, C. Klingshirn, and H. Kalt,  
"Growth of ordered arrays of n-type doped ZnO nanorods,"  
5th International Workshop on ZnO and Related Materials, Ann Arbor- Ypsilanti, Michigan, USA, 22.-24. September 2008.

D. Weissenberger,  
"Anwendung von ZnO-Nanosäulen als Gassensoren,"  
Statusworkshop des Kompetenznetzes für Funktionelle Nanostrukturen, Bad Herrenalb, 8.-10. Oktober 2008.

F. Maier-Flaig, J. Fallert, J. Sartor, J. Conradt, M. Reinhard, A. Colsmann, U. Lemmer, D. Weissenberger, D. Gerthsen, C. Klingshirn, and H. Kalt,  
"Growth and characterization of ZnO nanostructures for hybrid solar cells,"  
DPG Frühjahrstagung, Dresden, 22.-27. März 2009, Verhandlungen der DPG HL 9.58

## Sonstige Publikationen

### Artikel in referierten Zeitschriften:

A. Vijayaraghavan, S. Blatt, D. Weissenberger, M. Oron-Carl, F. Hennrich, D. Gerthsen, H. Hahn, and R. Krupke,  
"Ultra-large scale directed assembly of single-walled carbon nanotube devices,"  
Nano Lett. **7**, 1556 (2007).

R. Hoffmann, D. Weissenberger, J. Hawecker, and D. Stöffler,  
"Conductance of gold nanojunctions thinned by electromigration,"  
Appl. Phys. Lett. **93**, 043118 (2008).  
Also selected for publication in the Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology

M. Stokmaier, G. Goll, D. Weissenberger, C. Sürgers, and H. von Löhneysen,  
"Size dependence of current spin polarization through Superconductor/Ferromagnet nanocontacts,"  
Phys. Rev. Lett. **101**, 147005 (2008).

**Konferenzbeiträge:**

D. Weissenberger, F. Pérez-Willard, C. Sürgers, and H. von Löhneysen,  
"Andreev reflection in nanostructured Al/Ni point contacts,"  
DPG Frühjahrstagung, Berlin, 4.-9. März 2005, Verhandlungen der DPG TT  
23.53

M. Stokmaier, G. Goll, C. Sürgers, D. Weissenberger, F. Pérez-Willard, and  
H. von Löhneysen,  
"Spin-dependent transport through nanostructured S/F point contacts,"  
DPG Frühjahrstagung, Dresden, 27.-31. März 2006, Verhandlungen der DPG  
TT 11.7

A. Vijayaraghavan, S. Blatt, D. Weissenberger, M. Oron-Carl, F. Henrich, D.  
Gerthsen, H. Hahn, and R. Krupke,  
"Ultra-large scale directed assembly of single-walled carbon nanotube devices,"  
2nd IAM Forum and ICYS Workshop, Tsukuba, Japan, 19.-22. Februar 2007;  
International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEP-  
NM), Kirchberg, Österreich, März 2007;  
MRS Spring Meeting, San Francisco, USA, April 2007;  
Webseminar der Intel Corporation, 24. Mai 2007;  
8th International Conference on the Science and Application of Nanotubes  
(NT07), Ouro Preto, Brasilien, Juni 2007.

R. Hoffmann, D. Weissenberger, J. Hawecker, D. Stöffler, and H. von Löhney-  
sen,  
"Conductance of gold nanojunctions thinned by electromigration,"  
DPG Frühjahrstagung, Berlin, 25.-29. Februar 2008, Verhandlungen der DPG  
TT 35.1

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Explizit bedanken möchte ich mich bei:

Frau Prof. Dr. D. Gerthsen für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die Betreuung der Arbeit,

Herrn Prof. Dr. C. Klingshirn für die Übernahme des Korreferates,

den Mitarbeitern des Instituts für Halbleiterphysik der Universität Ulm, des Instituts für Angewandte Physik der Universität Karlsruhe und des Max-Planck-Instituts für Mikrostrukturphysik in Halle, die die ZnO-Nanosäulen gezüchtet haben,

allen Mitarbeitern des Laboratoriums für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe, insbesondere Herrn Dr. F. Pérez-Willard, dessen Fachkenntnisse zu Beginn der Arbeit sehr hilfreich waren, sowie Herrn Dr. L. Yao, Herrn M. Dürrschnabel und Herrn Dr. habil. R. Schneider, die TEM-Untersuchungen an den ZnO-Nanosäulen durchgeführt haben.

Diese Arbeit wurde von der Landesstiftung Baden-Württemberg GmbH sowie dem Zentrum für Funktionelle Nanostrukturen gefördert.