

BMBF-Verbundprojekt

Si- und Si-Ge-Dünnschichten für thermoelektrische Anwendungen

Einrichtung: Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e. V.
Permoserstraße 15
04318 Leipzig

Teilvorhaben

„Glancing Angle Deposition von Si-Ge-Nanosäulen“

Abschlussbericht

Förderkennzeichen: 03X3541C

Bewilligungszeitraum: 01.07.2009 - 30.06.2012

Projektleiter: Prof. Dr. Dr. h.c. Bernd Rauschenbach

Hauptsächlich beteiligte
wissenschaftliche Mitarbeiter: Dr. Jens Bauer
Dr. Darina Manova
Dipl.-Phys. Christoph Grüner

Datum: 15. Januar 2013

Verteiler: Hermann Haag (PT J)

Unterschrift:

Inhaltsverzeichnis:

1.	Kurzdarstellung	3
1.1	Aufgabenstellung.....	3
1.2	Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	3
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens.....	3
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand.....	3
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	4
2.	Ausführliche Darstellung	5
2.1	Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse.....	5
2.2	Arbeiten und Ergebnisse.....	5
2.2.	Umbau der GLAD-Anlage.....	5
1		
2.2.	Herstellung und Charakterisierung von Si-Ge-Nanostrukturen auf nicht-vorstrukturierten Substraten.....	7
2.2.	Herstellung und Charakterisierung von Si-Ge-Nanostrukturen auf mittels unterschiedlicher Verfahren vorstrukturierten Substraten.....	1
		2
2.2.	Herstellung von Si-Ge-Nanostrukturen durch Kombination des GLAD-Verfahrens mit anderen Verfahren zur Herstellung von Si-Ge-Nanostrukturen.....	2
4		4
2.2.	Dotierung der Si-Ge-Nanostrukturen, vorzugsweise mit Bor.....	2
5		6
2.2.	Realisierung erster Bauelementestrukturen.....	3
6		6
2.3	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	4
		5
2.4	Notwendigkeit und Angemessenheit.....	4
		5
2.5	Während der Projektlaufzeit bekannt gewordene, relevante FE-Ergebnisse Dritter.....	4
		5
2.6	Im Projektverlauf entstandene Zeitschriften- und Tagungsbeiträge.....	4
		6
2.6.	Zeitschriftenbeiträge.....	4
1		6
2.6.	Tagungsbeiträge.....	4
2		7
3.	Erfolgskontrollbericht	4
		8
3.1	Beitrag des Ergebnisses zur Erreichung der förderpolitischen Ziele.....	

le.....	4
	8
3.2 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens.....	4
	8
3.3 Fortschreibung des Verwertungsplans.....	4
	9
3.4 Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben.....	4
	9
3.5 Präsentationen für mögliche Nutzer.....	4
	9
3.6 Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung.....	5
	0

1. Kurzdarstellung

1.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen des Zieles des Verbundprojekts die technologischen Grundlagen zur Realisierung effizienter thermoelektrischer Dünnschichtbauelemente auf Silizium- und Germaniumbasis zu entwickeln, sollen im Teilvorhaben 2 „Glancing Angle Deposition (GLAD) von Si-Ge-Nanosäulen“ sowohl Säulen als auch andere Nanostrukturen (Chevrons, Spiralen) im Sandwichprinzip durch alternierenden Teilchenfluss von Si und Ge auf entsprechend vorstrukturierten Substraten unter den Bedingungen des streifenden Einfalls und der Rotation des Substrats gezielt deponiert werden. Durch Variation der experimentellen Parameter bei der Herstellung der Vorstruktur, der Deposition der Nanostrukturen und der thermischen Nachbehandlung sollen die thermoelektrischen Eigenschaften dieser Strukturen untersucht und optimiert werden.

1.2 Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Am IOM standen alle benötigten Verfahren der bildgebenden und strukturanalytischen Festkörperdiagnostik sowie der chemischen Dünnschicht-Analyse zur Verfügung (REM, TEM, EDX, XPS). Von zentraler Bedeutung waren die zwei Anlagen zur GLAD. Insbesondere die Anlage zur elektronenstrahlbasierten GLAD-Abscheidung wurde geeignet umgebaut, um z.B. eine exakte Temperaturkontrolle oder die Dotierung mit Bor bzw. die Wasserstoffbehandlung zu realisieren. Auf der Basis bilateraler Vereinbarungen mit Partnerinstituten (vergl. Punkt 5) im Rahmen des Verbundprojektes war geplant, dass das IOM auf die Möglichkeit und Expertise insbesondere bei den thermoelektrischen Messungen zurückgegriffen werden kann.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Teilprojekt 2 war geplant, dass letztlich beginnend mit dem Umbau der GLAD-Anlage eine Fokussierung auf die Herstellung von Si-Ge-Heterostrukturen auf vordefinierten Templates erfolgen soll. Die durch das GLAD Verfahren hergestellten und strukturell bzw. chemisch vorcharakterisierte Proben sollten dann mittels geeigneter Transportmessungen hinsichtlich ihrer thermoelektrischen Eigenschaften charakterisiert werden. Aufgrund der strukturellen und chemischen Analyse sowie thermoelektrischer Messergebnisse werden dann die Syntheseparameter variiert und letztlich eine verfeinerte Synthese für diese thermoelektrischen Strukturen entwickelt. Die halbjährigen Projekttreffen wurden u.a. zum Ergebnisaustausch und zur Abstimmung mit dem Industriebeirat genutzt.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Am Stand der Wissenschaft und Technik hat sich im Vergleich zum Antrag nicht Grundlegendes geändert. Es ist jedoch festzustellen, dass – nicht zuletzt dank der Projektförderung seitens des BMBF und getrieben von regulatorischen Bestrebungen im Automobilbau – seit 2009 die F & E-Aktivitäten im Bereich der Thermoelektrik mit dem Ziel der Energieumwandlung (Thermogenerik) stark zugenommen haben. Dabei konnten bestehende Konzepte zur Erzielung höherer Gütewerte (ZT) verifiziert und weiterentwickelt werden. Die industrielle Umsetzung in Massenmärkten steht aber noch aus.

Seit den Vorarbeiten der Gruppe um M. Dresselhaus/MIT Mitte der neunziger Jahre ist bekannt, dass halbleitende Nanostrukturen perspektivisch die aussichtsreichsten Materialien für thermoelektrische Anwendungen mit hohem ZT-Wert sind. Theoretischen Arbeiten vor wenigen Jahren haben dann gezeigt, dass bei Beschränkung der Dimensionalität in halbleitenden Nanostrukturen der ZT-Faktor auf Werte > 3 ansteigen sollte. Die Erklärung basiert auf (1.) der Vorstellung zum „quantum confinement“ der Ladungsträger in Strukturen mit reduzierter Dimensionalität, (2.) dass ein- und zweidimensionale Nanostrukturen keine kontinuierliche Zustandsdichteverteilung sondern diskrete Energiezustände aufweisen und (3.) dass bei einer „cross-plane“ Anordnung die Grenzflächen als Phononenbarriere, d.h. führen zur Reduzierung der Wärmeleitung in den 2D-Nanostrukturen verantwortlich sind.

Das gewählte Design der Si-Ge-Nanostrukturen, hergestellt durch GLAD, genügt prinzipiell den genannten Forderungen für effektive, d.h. mit einem hohen Gütefaktor zu realisierende thermoelektrische Bauelemente. Es ist zur Kenntnis zu nehmen, dass gegenwärtig keine neuen Konzepte oder Materialsysteme für nanostrukturierte, thermoelektrische Bauelemente diskutiert werden. Die wissenschaftlich die wissenschaftliche und technologischen Arbeiten sind auf die Umsetzung der bekannten Konzepte und den Einsatz der seit einigen Jahren diskutierten Materialien fokussiert.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Bearbeitung des Verbundprojekts erfolgte in enger Abstimmung mit dem Industriebeirat (Vertreter der Firmen: IAV Berlin, Micropelt Freiburg-Halle, TEC COM Halle und IOT Leipzig). Innerhalb des Verbundprojektes wurde seitens des Teilvorhabens (Arbeitspaketes 2) insbesondere zusammengearbeitet mit:

- Teilvorhaben 3 (M. Kittler/ IHP Frankfurt/O.)
Unterstützung beim Design eines thermoelektrischen Moduls auf der Basis der Nanostrukturen
- Teilvorhaben 4 (H.S. Leipner / IZM@MLU Halle)
Thermoelektrische Charakterisierung der Strukturen und Nanokugel-Lithographie
- Teilvorhaben 5 (M. Petzold / IVM Halle-Freiburg)
Kontaktierung der Nanostrukturen

Darüber hinaus wurde im Verlauf des Projekts eine Unterstützung bei der thermoelektrischen Charakterisierung in Anspruch genommen, weil sich die geplanten Untersuchungen am IZM@MLU Halle nicht durchgeführt werden konnten (Aufbau der Messapparatur verzögerte sich). Am Institut für Halbleitertechnik der TU Braunschweig (Prof. Waag, PD Dr. Peiner) wurden einzelnen Messungen zur lokalen Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften durchgeführt.

Ein Mitarbeiter des IOM Leipzig (Dr. J. Bauer) wechselte gegen Ende des Vorhabens zur Firma Micropelt nach Halle, die Mitglied im Industriebeirat war und Hersteller von thermoelektrischen Wafern ist.

2. Ausführliche Darstellung

2.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Die Zuwendung wurde eingesetzt, um eine Anlage zur Beschichtung unter schrägen Einfall zu modifizieren, Ge-, Si- und Si-Ge-Heterostrukturen, um diese letztlich in thermoelektrischen Bauelementen einsetzen zu können. Dazu war es notwendig die Strukturen im Detail zu charakterisieren und zu dotieren sowie erste Untersuchungen zu den thermoelektrischen Eigenschaften zu realisieren. Das Teilprojekt wurde im Rahmen des Vorhabens „Si- und Si-Ge-Dünnschichten für thermoelektrische Anwendungen“ bearbeitet.

2.2 Arbeiten und Ergebnisse

Im Folgenden sind, orientiert an der Gliederung des Arbeitspaketes 2 (AP2) mit dem Titel „Glancing angle deposition (GLAD) von Si-Ge-Nanosäulen“ des Gesamtantrages „Si- und Si-Ge-Dünnschichten für thermoelektrische Anwendungen“ die Arbeiten und Ergebnisse entsprechend der geplanten Arbeitspakete dargestellt. Ausgehend vom Ziel der Herstellung unterschiedlicher Si-Ge-Nanosäulen durch GLAD deren struktureller, chemischer und thermoelektrischer Charakterisierung wurde diese Teilvorhaben in folgende Arbeitspakete unterteilt:

1. Umbau der GLAD-Anlage zur effektiven Deposition von Si-Ge-Nanostrukturen,
2. Herstellung und Charakterisierung von Si-Ge-Nanostrukturen auf nicht-vorstrukturierten Substraten sowie Messung der thermoelektrischen Eigenschaften in Kooperation mit IZM@MLU,
3. Herstellung und Charakterisierung von Si-Ge-Nanostrukturen auf mittels unterschiedlicher Verfahren vorstrukturierten Substraten,
4. Herstellung von Si-Ge-Nanostrukturen durch Kombination des GLAD-Verfahrens mit anderen Verfahren zur Herstellung von Si-Ge-Nanostrukturen

5. Dotierung der Si-Ge-Nanostrukturen, vorzugsweise mit Bor
6. Realisierung erster Bauelementstrukturen in Kooperation mit FhG_institut für Werkstoffmechanik in Halle/S.

2.2.1 Umbau der GLAD-Anlage

Entsprechend dem Arbeitsplan war die Bearbeitung des Arbeitspakets „Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur Deposition unter streifendem Einfall (GLAD-Anlage)“ vorgesehen.

Die Konstruktion der GLAD-Ultrahochvakuumanlage wurde planmäßig durch die Fa. Bestec (Berlin) in Kooperation mit dem IOM Leipzig durchgeführt. Folgende Funktionen und technische Forderungen wurden an die Anlage gestellt:

- Ultrahochvakuum mit einem Basisdruck von $2 \cdot 10^{-8}$ mbar,
- Probenmanipulator mit drei manuellen Linearachsen und zwei automatischen Rotationsachsen (azimuthale und polare Ausrichtung des Probenhalters),
- beheizbarer Probenhalter, der mit 0,25–60 U/min unter Dauerrotation betrieben werden kann, Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu 1000°C,
- Probentransferkammer mit magnetisch gehalterter Transferstange,
- Integration eines Viertiegel-Elektronenstrahlverdampfers mit automatischer Tiegelauswahl und variabler Höheneinstellung zur Variation des Verdampfer-Probe-Abstandes,
- Integration zweier Effusionszellen zur in-situ-Dotierung (B, Sb),
- vollständige Anlagensteuerung über den integrierten PC mit individueller Betriebssoftware,
- Konstruktion eines geeigneten Blendensystems zur Einschränkung der Divergenz des Partikelstrahles,
- Wahl einer geeigneten Methode zur zuverlässigen in situ-Bestimmung der Substrattemperatur,

Die Kosten für die Anlage wurden zum größeren Teil durch den Haushalt des Instituts getragen (ca. 270 TEuro). Zwischenzeitlich wurde festgestellt, dass für die Herstellung der Si-Ge-Strukturen eine Wasserstoffzelle und eine kleine evakuierbare, an die Vakuumkammer adaptierbare Probenkammer benötigt wird. Hierzu wird ein Umwidmungsantrag auf der Basis nicht benötigter Investitionsmittel gestellt und genehmigt.

Die GLAD-Anlage (Abb. 1) wurde mit einer Verzögerung von ca. 4 Monaten in Betrieb genommen. Die Verzögerung wurde durch eine verzögerte Lieferung durch die Herstellerfirma und diverse Schwierigkeiten der Firma bei der Demonstration der Funktionsfähigkeit der Anlage verursacht

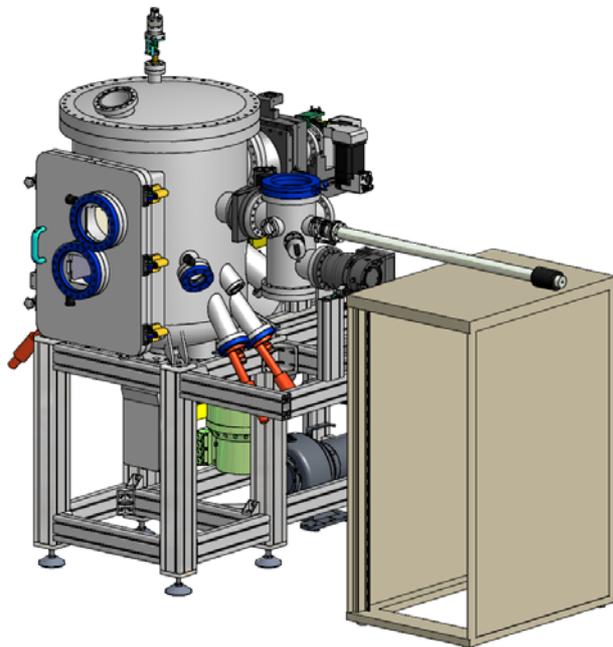


Abbildung 1: GLAD-Anlage mit Elektronenstrahlverdampfung im Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung in Leipzig

Ein erweiterter Handlungsspielraum wurde durch eine Temperaturkontrolle zwischen Raumtemperatur und 600°C angestrebt. Temperaturen von 600-1000°C sind mit der integrierten Temperatursteuerung bereits zuverlässig einstellbar. Nachdem bisherige konstruktive Veränderungen zur Positionierung eines Thermoelements an geeigneter Vergleichsposition nicht zum Erfolg geführt haben, wurde der Einsatz eines optischen Temperaturkontrollsystems (Pyrometer) vorgeschlagen. Zur Erbringung der dazu notwendigen Investitionsmittel wurde im Rahmen des Projektes ein Umwidmungsantrag zu Lasten der Verbrauchsmittel gestellt und genehmigt.

2.2.2 Herstellung und Charakterisierung von Si-Ge-Nanostrukturen auf nicht-vorstrukturierten Substraten

Bereits ab Februar 2010 wurde mit der Bearbeitung des Arbeitspaket AP2.2 „Herstellung von Ge-Nanostrukturen auf unstrukturierten Substraten“ begonnen. Dazu wurden die Depositionsparameter zunächst eingegrenzt. In systematischen Studien wurde deren Einfluss auf die Morphologie der geformten Nanostrukturen bestimmt.

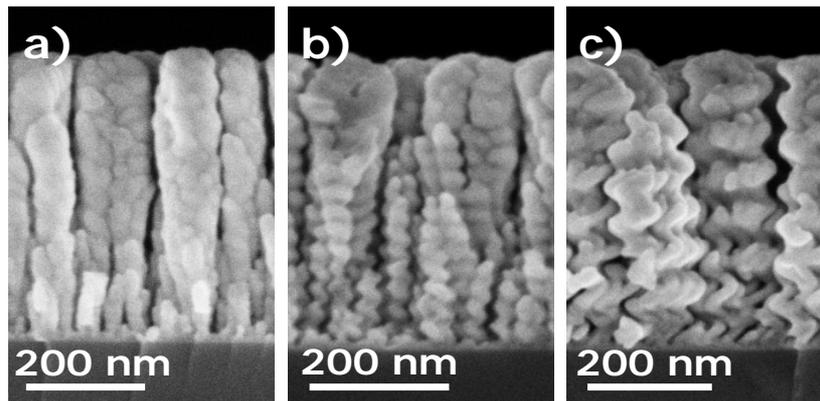


Abbildung 2: Ge-Nanostrukturen mit kontinuierlicher Substratrotation auf unstrukturiertem Si (100)-Substrat. Durch die Wahl der Rotationsgeschwindigkeit ω lässt sich die Morphologie gezielt beeinflussen. a) $\omega=0,2$ U/min: Nanosäulen, b) 0,1 U/min: Nanoschrauben, c) 0,05 U/min: Nanospiralen.

Dabei konnte bereits nachgewiesen werden, dass sich das Depositionsverhalten von Ge-GLAD-Nanostrukturen unter Variation der Depositionsgeschwindigkeit und der Rotationsgeschwindigkeit des Substrates ähnlich dem von Si-Strukturen verhält. Mit steigender Depositionsgeschwindigkeit und abnehmender Substratrotation lässt sich die Morphologie von Nanosäulen über Nanoschrauben bis hin zu Nanospiralen einstellen (Abb. 2). Zudem konnte gezeigt werden, dass sich Ge-Nanostrukturen mit n -zähliger Symmetrie durch stufenweise Rotation um den Winkel $360^\circ/n$ realisieren lassen. Insbesondere eine niedrige Substrattemperatur begünstigt den ballistischen Abscheidemechanismus und ermöglicht damit die individuelle Formgebung der Nanostruktur. Durch Beschränkung der Winkelvariation des einfallenden Partikelstrahles (mittels Blendensystem) ließ sich die Formgebung bei möglichst hohen Abscheidungsgeschwindigkeiten optimieren. Durch Strukturierung des Substrates mit regelmäßigen Goldpunktanordnungen (z.B. mittels Nanokugellithographie aus Teilvorhaben 4) war zudem die positionierte Abscheidung der Ge-Nanostrukturen möglich.

Abb. 3 demonstriert die verschiedenen Strukturierungsmöglichkeiten mit Hilfe der UHV-Anlage. Durch geeignete Kombination von Depositionsgeschwindigkeit, kontinuierlicher oder schrittweiser Substratrotation sowie konstantem oder sequentiell angepassten Teilcheneinfallswinkel lassen sich Nanostruktur und Strukturdichte gezielt beeinflussen. Neben diesen Ergebnissen zur Glanzwinkeldeposition von Ge-Nanostrukturen mittels Elektronenstrahlverdampfung wurde aufgrund derer industriennahen Anwendungsrelevanz alternativ die Abscheidung über Ionenstrahlzerstäubung untersucht und mit den Vorarbeiten zum Depositionsverhalten von Si-Nanostrukturen aus der Vorbereitungsphase des Projektes verglichen. Der Aufbau der verwendeten Anlage ist in Abb. 4 dargestellt. Eine mit Argon als Prozessgas betriebene TCP-Ionenquelle (entwickelt am IOM) stellt einen Argonionenstrahl für die Zerstäubung eines Si- oder Ge-Targets zur Verfügung. Die zerstäubten Teilchen treffen unter Glanzwinkelbedingungen auf der Substratoberfläche auf und ermöglichen somit die GLAD-Abscheidung der projektrelevanten Materialien Silizium und Germanium. Der Einfluss der Wachstumsgeschwindigkeit der Ge-GLAD-Strukturen wurde in Abhängigkeit der Prozessparameter untersucht (Abb.4). Grundsätzlich verhält sich die Morphologieausbildung beim GLAD-Prozess von Ge-Strukturen wie die bisher beobachtete für das Material Silizium. Mit steigender Depositionsgeschwindigkeit und

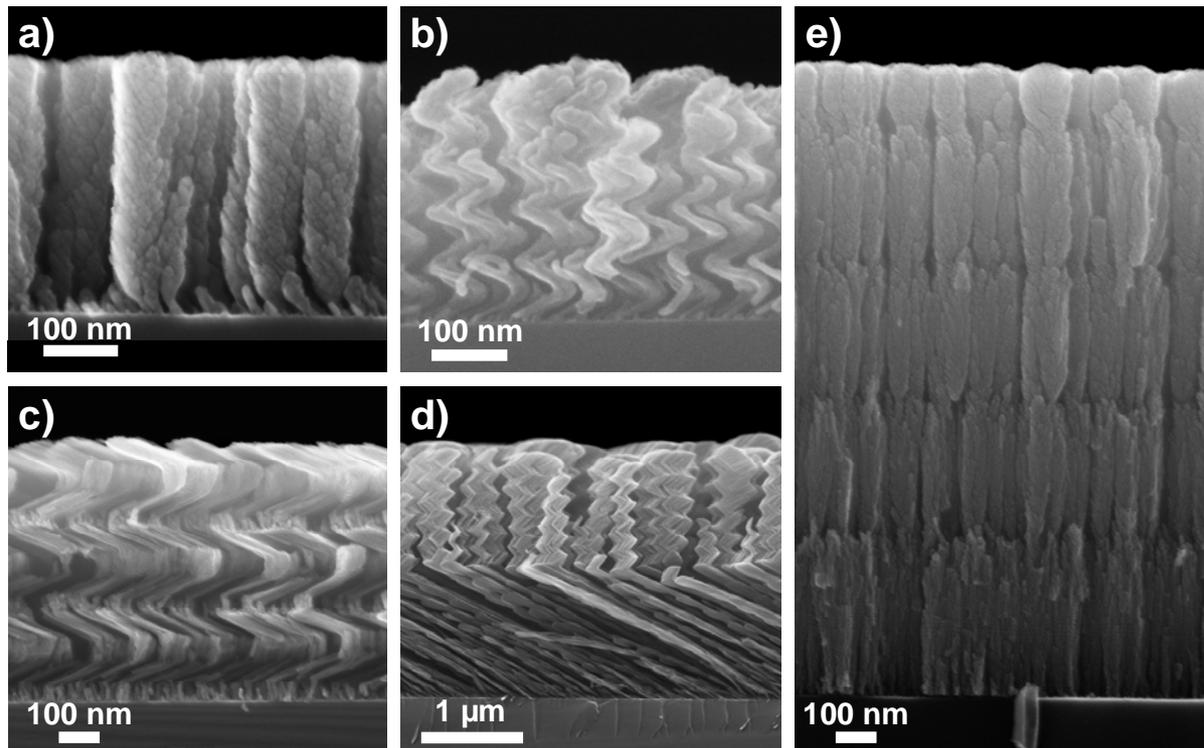


Abbildung 3: GLAD-Strukturen durch Elektronenstrahlverdampfung von Ge auf unstrukturierten Si (100)-Substraten bei Raumtemperatur: a) Nanosäulen und b) Nanospiralen durch kontinuierliche Substratrotation, c) vierzählige Armstrukturen und d) hierarchische Chevronstrukturen durch schrittweise Substratrotation, d) segmentierte Nanosäulen durch Kombination verschiedener Ge-Teilcheneinfallswinkel bei kontinuierlicher Substratrotation.

abnehmender Substratrotation lässt sich die Morphologie von Nanosäulen über Nanoschrauben bis hin zu Nanospiralen einstellen (Abb. 4). Darüber hinaus ermöglichte eine stufenweise Rotation um den Winkel $360^\circ/n$ die Darstellung von Ge-Nanostrukturen mit n-zähliger Symmetrie.

Die Abhängigkeit der Morphologie von der Substrattemperatur ist in Abb. 5 dargestellt. Mit steigender Temperatur ist mit einer zunehmenden Oberflächendiffusion zu

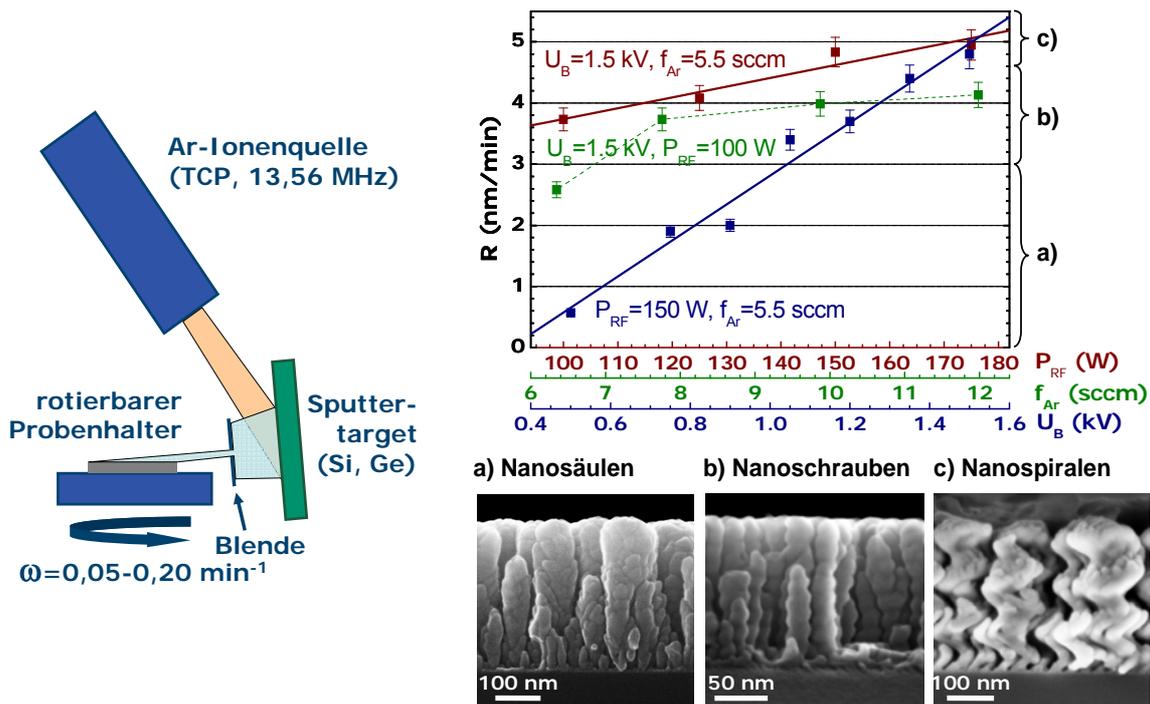


Abbildung 4: GLAD-Herstellung von Si- und Ge-Nanostrukturen über Ionenstrahlzerstäubung. Die Ge-Depositionsgeschwindigkeit R wurde in Abhängigkeit von den Ionenquellenparametern (Plasmaleistung P_{RF} , Argonfluss f_{Ar} , Beschleunigungsspannung U_B) untersucht. Dazu wurden eine kontinuierliche Substratrotation ($\omega = 0,2 \text{ U/min}$) und ein Glanzwinkel von $\theta = 4^\circ$ verwendet. Die Abscheidung erfolgte bei Raumtemperatur auf unstrukturiertem Si (100)-Substrat. In Abhängigkeit von der Depositionsgeschwindigkeit lassen sich verschiedene Morphologien einstellen. a) $R < 3 \text{ nm/min}$: Nanosäulen, b) $3 \text{ nm/min} < R < 4,6 \text{ nm/min}$: Nanoschrauben, c) $R > 4,6 \text{ nm/min}$: Nanospiralen.

rechnen, die dem ballistischen Abscheidemechanismus, welcher der GLAD-Strukturierung zugrunde liegt, entgegenwirkt. Bereits bei einer Temperatur von 200°C ist eine definierte Formgebung für Ge-Strukturen nicht mehr möglich. Ein interessantes Abscheideverhalten zeigte sich bei leicht erhöhter Substrattemperatur von 150°C . Es lassen sich noch isolierte GLAD-Strukturen nachweisen. Im Gegensatz zu der mehr ungeordnet porösen, inneren Struktur der Nanostrukturen bei Raumtemperatur bestehen die Nanosäulen aus einer Vielzahl ineinandergewundener, nanoskopischer Fasern (Durchmesser 20-50 nm). Die Untersuchungen zur thermischen Nachbehandlung der Proben bei 400°C unter Argonatmosphäre bei Umgebungsdruck haben gezeigt, dass die Faserstruktur erhalten bleibt. Ein verändertes Rekristallisationsverhalten wird für diese quasieindimensionalen Strukturen erwartet. Aufgrund geringerer Ge-Teilchenenergie beim Verdampfen ist im Vergleich zur Ionenstrahlzerstäubung von Unterschieden in der Abhängigkeit der Morphologie von der Temperatur auszugehen. Nach erfolgreicher Realisierung der Temperatursteuerung der UHV-Anlage im Bereich von Raumtemperatur bis 600°C wurden entsprechende Experimente durchgeführt werden.

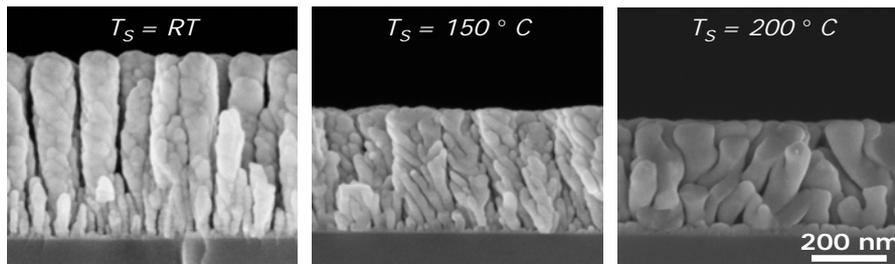


Abbildung 5: Einfluss der Substrattemperatur auf die GLAD-Abscheidung von Ge-Nanosäulen über Ionenstrahlzerstäubung. Mit zunehmender Temperatur verdichten sich die Strukturen und die GLAD-Morphologie geht verloren. Bei 150 °C bestehen die Nanostrukturen aus separierten Fasern mit Durchmessern von 20-50 nm.

In Hinblick auf die Verwendung von GLAD-Strukturen für die Anwendung in thermoelektrischen Bauelementen wurden die systematischen Depositionsuntersuchungen aus AP 2.2 weitergeführt und insbesondere der Einfluss der Prozessführung auf die ausgebildete Nanostrukturmorphologie betrachtet. Eine Möglichkeit der Anpassung des Querschnittes von GLAD-Nanosäulen besteht in der ω -modulierten Prozessführung¹. Zur Realisierung hinreichend großer Ausgangsstrukturen für die Experimente wurden 50 nm großen Goldkolloiden aus einer kommerziellen Lösung (Ted Pella Inc.) auf Si (100)-Substrat über einen Spin-coating-Prozess aufgebracht. Für die GLAD-Untersuchungen mit ω -Modulation wurden zwei Verfahrensweisen getestet:

1) Die Winkelgeschwindigkeit wurde sequentiell für definierte Winkelbereiche $\Delta\phi$ verlangsamt, so dass aus diesen Raumrichtungen eine verstärkte Partikeleinstrahlung erfolgte.

2) Eine spezielle Blendenkonstruktion, welche direkt auf dem konstant rotierenden Probenhalter befestigt wurde, enthielt nur für definierte Winkelbereiche $\Delta\phi$ Öffnungen, um den Partikelfluss aus nur diesen Richtungen zu gewährleisten.

Durch Verwendung großer Geschwindigkeitsunterschiede in Verfahren 1) konnten vergleichbare Ergebnisse wie bei Verfahren 2) erzielt werden. Abbildung 6 zeigt verschiedene Säulensymmetrien.

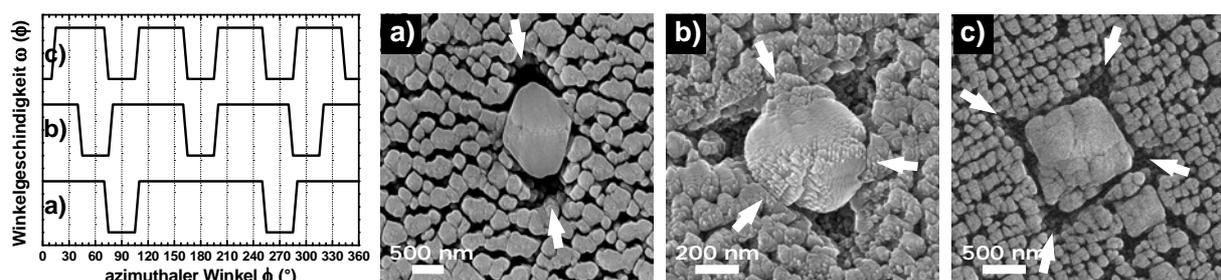


Abbildung 6: ω -modulierte GLAD-Abscheidung von Ge-Nanosäulen auf 50 nm Goldkolloiden / Si (100). Die zyklische Variation der Winkelgeschwindigkeit ω in Abhängigkeit vom azimutalen Winkel ϕ ermöglicht die Anpassung des Säulenquerschnittes in a-c) zwei-, drei- und vierzähliger Symmetrie.

Ist die Prozessführung so gewählt, dass die ω -Variation kontinuierlich azimuthal verschoben wird, lassen sich Schrauben- und Spiralstrukturen erzeugen. Im Gegensatz

¹Als $\omega = d\phi/dt$ wird die Winkelgeschwindigkeit des azimutalen Winkels ϕ bezeichnet.

zu chiralen Strukturen, welche durch kontinuierliche Substratrotation (ohne ω -Modulation) bei niedriger Winkelgeschwindigkeit dargestellt werden können (Abb. 7a), ermöglicht die ω -Modulation die definierte Einstellung der Spiral-/Schraubensteigung (Abb. 7b).

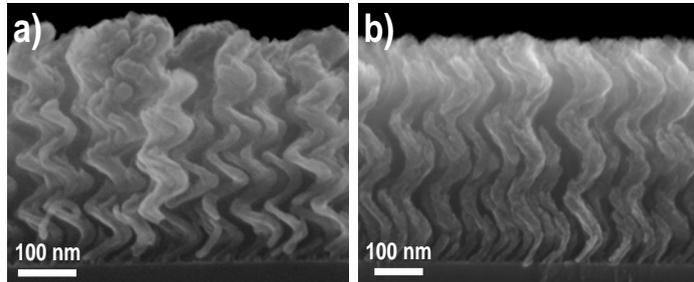


Abbildung 7: GLAD-Nanospiralen mit a) kontinuierlicher Substratrotation und mittels b) ϕ -geführter ω -Modulation zur Anpassung der Spiralensteigung.

Einen wichtigen Prozessparameter für die Glanzwinkeldeposition stellt der Partikeleinfallswinkel (Glanzwinkel ϕ) dar. Durch dessen direkten Einfluss auf die Schattenlänge (steigt mit ϕ) und den in plane-Anteil der Depositionsgeschwindigkeit (nimmt mit ϕ ab) lässt sich der Nanostrukturabstand einstellen. Somit ermöglicht der Glanzwinkel die Kontrolle der Porosität in nanostrukturierten GLAD-Schichten (Abb. 8). Der

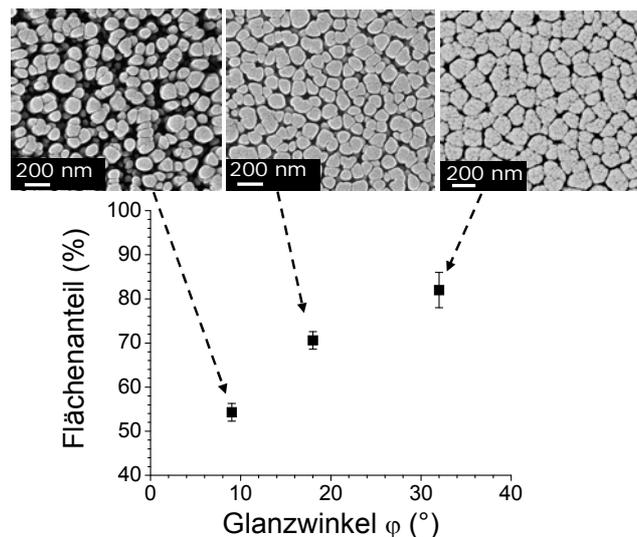


Abbildung 8: Einfluss des Glanzwinkels auf die Schichtporosität von GLAD-Nanosäulen (ausgedrückt über den mit Strukturen bedeckten in plane-Flächenanteil).

in Abbildung 8 angegebene Glanzwinkel gibt einen Maximalwert an, der aus der speziellen Abscheidegeometrie beim verwendeten Ionenstrahlzerstäubungsprozess resultiert. Die Bestimmung eines mittleren Einfallswinkels, der sich aus der großen Winkeldivergenz des Zerstäubungsteilchenflusses ergibt, wurde in den nachfolgenden Experimenten aufgeklärt. Der in plane-Flächenanteil wurde statistisch aus numerischen Analysen von SEM top view-Aufnahmen bestimmt. Mit zunehmendem Glanzwinkel nimmt der in plane-Flächenanteil der Nanostrukturen zu und damit die Schichtporosität ab. In Hinblick auf die gezielte Optimierung der GLAD-Nanostrukturen für thermoelektrische Anwendungen lässt sich die Kontrolle der Porosität ausnutzen, um Nanostrukturen mit einer periodischen Oberflächenstruktur

herzustellen (Abb. 9a). Termentzidis et al.² haben gezeigt, dass durch insbesondere eine periodische Aufrauung der Oberfläche die thermische Wärmeleitfähigkeit durch diffuse Phononenstreuung herabgesetzt wird. Weitere Möglichkeiten der Herstellung von GLAD-Nanostrukturen mit periodischer Oberflächenmodulation bestehen in kurzperiodischen Spiralen- und Chevron-Strukturen (Abb. 9b).

2.2.3 Herstellung und Charakterisierung von Si-Ge-Nanostrukturen auf mittels unterschiedlicher Verfahren vorstrukturierten Substraten

Der Einsatz strukturierter Substrate mit regelmäßigen Goldpunktanordnungen (mittels Nanokugellithographie aus Teilvorhaben 4) ermöglichte die positionierte Abscheidung der Ge-Nanostrukturen (Abb. 10). Experimente zur Zeitabhängigkeit wiesen auf eine anfängliche Orientierung der GLAD-Morphologie an der Form der

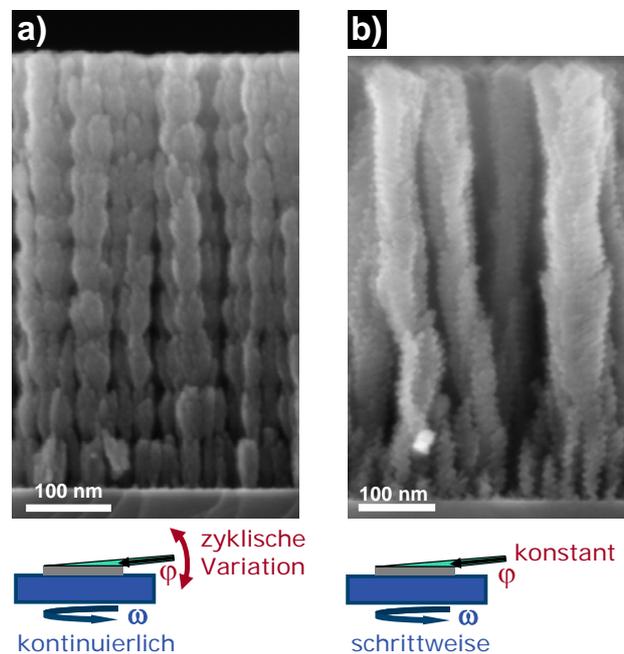


Abbildung 9: Erzeugung kurzperiodischer Oberflächenstrukturen durch a) eine zyklische Variation des Glanzwinkels bei der Nanosäulen-Abscheidung (Periode: 54 nm) und über b) Chevron(Zickzack)-Strukturen mit reduzierter Periode von 11,5 nm.

künstlichen Ausgangsstrukturen hin. Im Verlauf der Abscheidung verbreitern sich die GLAD-Strukturen bis deren Formgebung ausschließlich von der 2D-Gittersymmetrie der Vorstruktur bestimmt wird. Die Gittersymmetrie, Gitterperiode und der Einfallswinkel bilden bei der Abscheidung die experimentellen Parameter zur Morphologiekontrolle. Über den Einfallswinkel kann unabhängig von der Ausgangsstruktur eine definierte Materialflächendichte festgelegt werden. Die Abscheidung geordneter GLAD-Nanostrukturen ermöglicht eine im Vergleich zu unstrukturierten Substraten außerordentlich homogene und kontrollierbare Formgebung.

Aufbauend auf den systematischen Untersuchungen zur GLAD-Abscheidung von Si-

² K. Termentzidis, P. Chantrenne, P. Koblinski, Phys. Rev. B **79** (2009) 214307

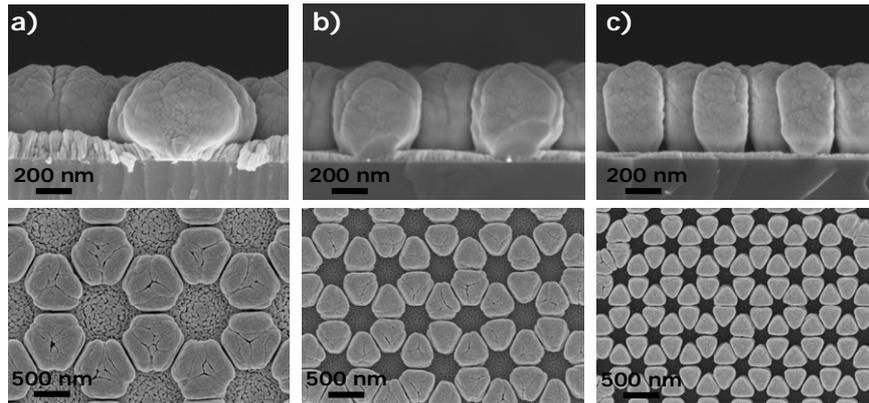


Abbildung 10: GLAD-Abscheidung von Ge-Strukturen auf vorstrukturierten Si (100)-Substraten. Dazu wurden geordnete Goldstrukturen (Höhe etwa 100 nm), die mittels Nanokugellithographie (aus Teilvorhaben 4) hergestellt wurden, verwendet. Die Periode der Honigwabenanordnung wurde durch Wahl der PS-Kugelgröße variiert: PS-Durchmesser a) 1390 nm, b) 780 und c) 508 nm.

und Ge-Nanostrukturen wurden im Rahmen von Arbeitspaket AP 2.3 axiale Si/Ge-Nanoheterostrukturen durch alternierende Deposition hergestellt (Abb. 11). Definierte a-Si/a-Ge-Schichtsysteme und a-Si/a-Ge-GLAD-Nanosäulen (Abb. 11a) ließen sich reproduzierbar auch für sehr geringe Schichtdicken (Abb. 11b) realisieren. Weiterführend wurden die hergestellten Heterostrukturen umfassend strukturell untersucht. In SIMS-Untersuchungen wurde ein erhöhtes Sauerstoffniveau in den amorphen Materialien festgestellt. Für die Anwendung als aktives Material für thermoelektrische Bauelemente musste die Materialqualität, insbesondere die Materialreinheit, verbessert werden. Dazu wurde die Anschaffung einer Titansublimationspumpe mit Kühl-schild und die entsprechend erforderliche, empfindlichere Vakuumdruckmesstechnik notwendig, für deren Anschaffung ein Antrag auf Mittelumwidmung im Rahmen des Projektes gestellt und genehmigt wurde. Zur Passivierung freier Bindungen in der amorphen Materialmatrix soll zudem der Einbau von atomarem Wasserstoff auf das elektrische Verhalten im Rahmen von Arbeitspaket 2.4 untersucht werden. Dazu muss eine atomare Wasserstoffzelle in das Vakuumssystem integriert werden.

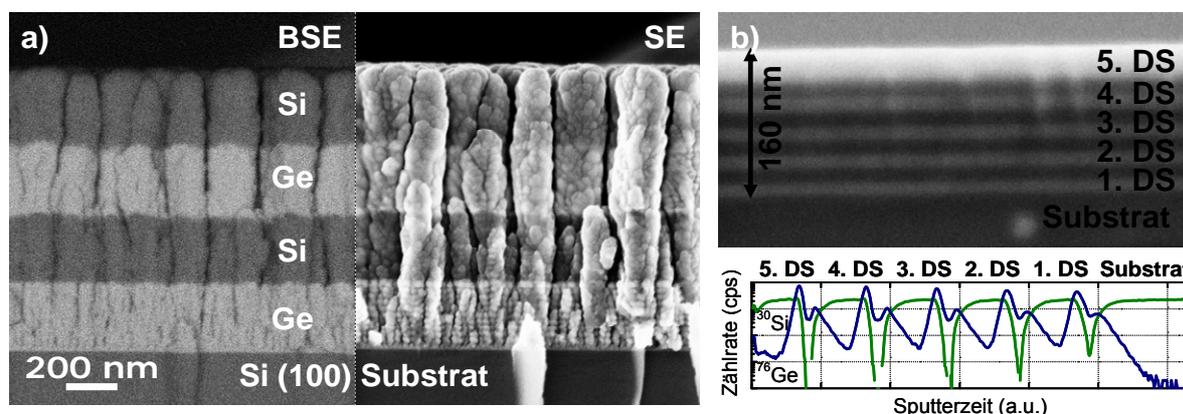


Abbildung 11: Axiale a-Si/a-Ge-Nanoheterostrukturen mittels Ionenstrahlzerstäubung. a) GLAD-Nanosäulen mit zwei a-Si/a-Ge-Doppelheteroübergängen, b) kurzperiodisches Übergitter aus 5x a-Si/a-Ge-Doppelschichten (DS) mit einer Einzelschichtdicke von ~16 nm und dazugehörigem SIMS-Spektrum.

Die erforderlichen Investitionsmittel werden ebenfalls im Rahmen des Umwidmungsantrages beantragt.

Geordnete Goldpunktanordnungen wurden mit unterschiedlichen Geometrien auf Si (100)-Substrat aufgebracht und das Depositionsverhalten von Ge-Nanosäulen auf diesen künstlichen Ausgangsstrukturen studiert. Mittels Elektronenstrahlithographie (EBL) wurden Anordnungen in hexagonalen, quadratischen, rechteckigen, Schachbrett- und Linienmustern erzeugt. Mit Nanokugellithographie (NSL) strukturierte hexagonale und Honigwabenmuster wurden von TV4 (MLU Halle) bezogen. Typische Goldpunktanordnungen besitzen eine Periode von 200-1000 nm und eine Strukturhöhe von 50-100 nm. Die Glanzwinkelabscheidung von Ge-Nanosäulen zeigte, dass diese Vorstrukturen geeignet sind, um GLAD-Strukturen positioniert auf der Substratoberfläche darzustellen. Die Symmetrie der Anordnung spiegelt sich dabei in der Querschnittssymmetrie der Säulen wieder (Abb. 12).

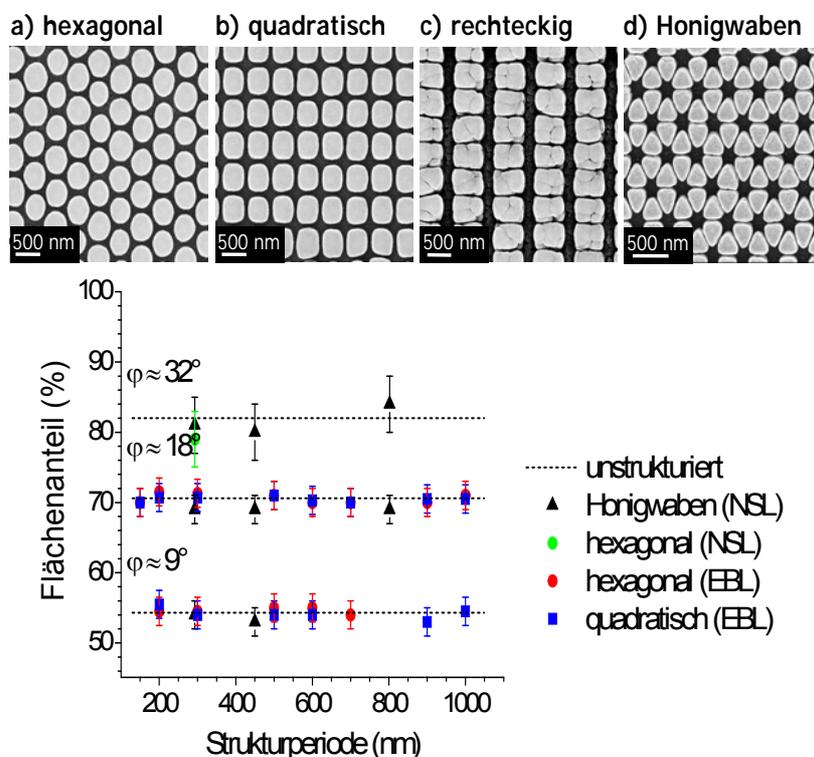


Abbildung 12: Geordnete Ge-Nanosäulen auf vorstrukturierten Si (100)-Substraten für unterschiedliche Symmetrien von Goldpunktanordnungen. Die Schichtporosität (in plane-Flächenanteil) ist unabhängig von Anordnung und Periode und wird ausschließlich vom Glanzwinkel bestimmt.

In Ergänzung zu den Untersuchungen (siehe Abb. 8) wurde der Einfluss des Glanzwinkels auf die Schichtporosität von geordneten GLAD-Strukturen für verschiedene Symmetrien und Perioden analysiert. Die Experimente zeigten, dass die Porosität zwischen verschiedenen Anordnungen und Perioden mit der von unstrukturierten Proben bei gleichem Glanzwinkel übereinstimmt (Abb. 12). Die Ergebnisse zur Abhängigkeit der Schichtporosität vom Glanzwinkel in Abbildung 8 lassen sich also auch den Fall vorstrukturierter Substrate verallgemeinern. Die Zunahme des in plane-Flächenanteiles mit dem Glanzwinkel führt insbesondere dazu, dass sich die An-

passung der Querschnittsgeometrie an die Symmetrie der Anordnung bei höheren Glanzwinkeln besonders deutlich ausprägt (Abb. 13).

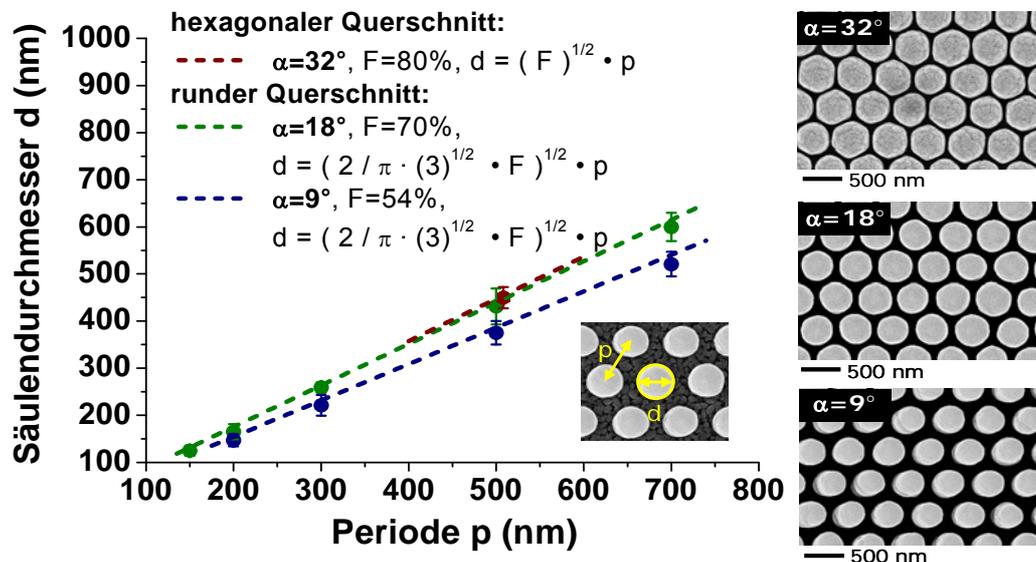


Abbildung 13: Säulendurchmesser in Abhängigkeit von der Periode von hexagonal angeordneten Ge-Nanosäulen für verschiedene Glanzwinkel α . Mit zunehmendem Glanzwinkel passt sich der Säulenquerschnitt zunehmend der hexagonalen Symmetrie an. Mit Hilfe des in plane-Flächenanteiles F (vgl. Abb. 5) lässt sich der Säulendurchmesser für die jeweilige Querschnittsgeometrie quantitativ beschreiben.

Die Strukturbreiten der Nanosäulen lassen sich über die spezielle Querschnittsgeometrie und den in plane-Flächenanteil berechnen. Durch die Unabhängigkeit des in plane-Flächenanteiles von der Strukturperiode (Abb. 12) skalieren die Strukturbreiten proportional mit der Periode. Abbildung 13 zeigt die hervorragende Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Durchmesser in Abhängigkeit von Periode und Glanzwinkel.

In Anlehnung an die Formgebungsuntersuchungen zur ω -modulierten Abscheidung von GLAD-Nanosäulen (Abb. 6) wurde untersucht, inwieweit die Anpassung der Querschnittsform von geordneten Nanosäulen (Abb. 12) durch definierten azimuthalen Partikeleinfall verändert werden kann. Wie Abbildung 13 zeigt, wird die Formgebung maßgeblich von der ω -Modulation bestimmt. So konnten quadratische Nanosäulen in hexagonaler Anordnung (Abb. 13a) sowie um 45° zu quadratischen Anordnung gedrehte Nanosäulen (Abb. 13c) dargestellt werden. Durch Anpassung der ω -Modulation an die Symmetrie der Anordnung der Vorstruktur lässt sich die Ausbildung der anordnungsentsprechenden Querschnittsform aber auch unterstützen (Abb. 13b). In Abbildung 13 wird jedoch auch deutlich, dass durch die ω -Modulation Zwischenraumabscheidungen begünstigt auftreten, welche aus der speziellen Abscheidengeometrie resultieren.

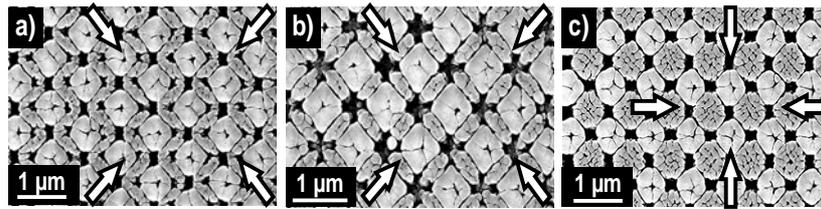


Abbildung 14: ω -modulierte Glanzwinkeldeposition von Nanosäulenstrukturen auf a) hexagonal und b,c) quadratisch angeordneten Vorstrukturen. Je nach Wahl der azimuthalen Partikeleinfallrichtungen (durch Pfeile gekennzeichnet) lässt sich die Ausbildung des Säulenquerschnitts an die Anordnung unterstützen (b) oder aufheben (c). Neben den Nanosäulen werden verstärkte Zwischenraumabscheidungen beobachtet, welche sich durch den anisotropen Partikeleinfall „gleichberechtigt“ entwickeln können.

Bei der GLAD-Abscheidung mit konstanter Probenrotation (isotroper azimuthaler Partikeleinfall) ist die gleichberechtigte Entwicklung von Nanosäulen und Zwischenraumabscheidungen nicht möglich, da die freie Formentfaltung der Nanosäulen in Konkurrenz zu der Deposition der Zwischenraumstrukturen tritt und diese nach einer initialen Depositionsphase hinreichend übersteigt, so dass sie diese abschatten und somit deren weiteres Wachstum verhindern.

Spezialfall: Ge-Nanosäulen in Honigwaben-Anordnung

Um die zeitliche Entwicklung der Morphologie von geordneten Nanosäulen mit konstanter Probenrotation genauer zu analysieren, wurden systematische Untersuchungen an Anordnungen in Honigwabengeometrie durchgeführt.

Ausgangspunkt stellen etwa 100 nm hohe Goldstrukturen mit einer nahezu dreieckigen Grundfläche dar (Abb. 15). Für eine Periode (Abstand nächster Nachbarn) von 803 nm beträgt deren Kantenlänge etwa 440 nm. Im Anfangsstadium der GLAD-Abscheidung werden die Goldstrukturen im Wesentlichen isotrop homogen beschichtet. Ab etwa 90 min treten Abschattungseffekte in Richtung nächster Nachbarstrukturen auf, so dass die Entwicklung in diese Richtungen nur noch langsam fortschreitet. Ab etwa 150 min stellt sich eine Gleichgewichtsform ein, die unabhängig von der weiteren Beschichtung bestehen bleibt.

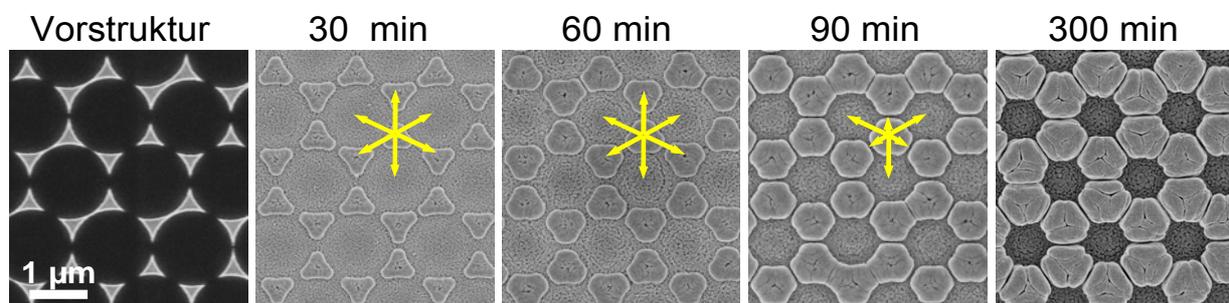


Abbildung 15: Zeitliche Entwicklung von Ge-Nanosäulen in Honigwabenanordnung ($p = 803 \text{ nm}$, $\alpha = 18^\circ$) auf NSL-strukturiertem Si (100)-Substrat (SEM top-view).

Um die genaueren Hintergründe für diese Entwicklung zu klären, wurden Querschnittsaufnahmen der Proben angefertigt. Für die zweidimensionale Honigwabenanordnung sind insbesondere zwei Querschnittsgeometrien von Interesse (Abb. 16):

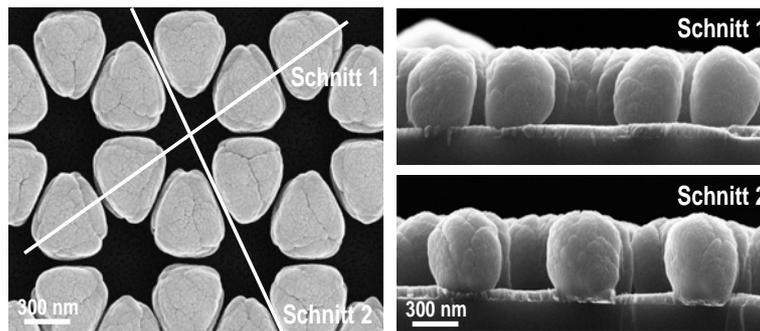


Abbildung 16: Querschnittsgeometrien bei der Honigwabenanordnung.

Schnitt 1 entlang der Verbindungsachse zwischen nächsten Nachbarstrukturen und Schnitt 2 senkrecht dazu. Beide Schnitte bilden Spiegelebenen des 2D-Gitters. Dabei sind die Nanostrukturen in Querschnitt 2 in sich spiegelsymmetrisch bzgl. ihrer Mittelebene. Dieser Querschnitt erlaubt das Studium des Abschatteneinflusses zweitnächster Nachbarn auf die Morphologie. Querschnitt 1 zeigt hingegen direkt den Einfluss nächster und drittnächster Nachbarn. Aufgrund deren unterschiedlicher Abstände und damit veränderter Schattenwirkung weisen die Nanostrukturen eine asymmetrische Querschnittsmorphologie auf. Benachbarte Nanostrukturen sind entsprechend der Gittergeometrie spiegelsymmetrisch zueinander angeordnet.

Aus den zu Abbildung 15 zugehörigen Querschnittsaufnahmen (Abb. 17a) wird ersichtlich, dass sich zu Beginn der Abscheidung eher linsenförmige Strukturen auf

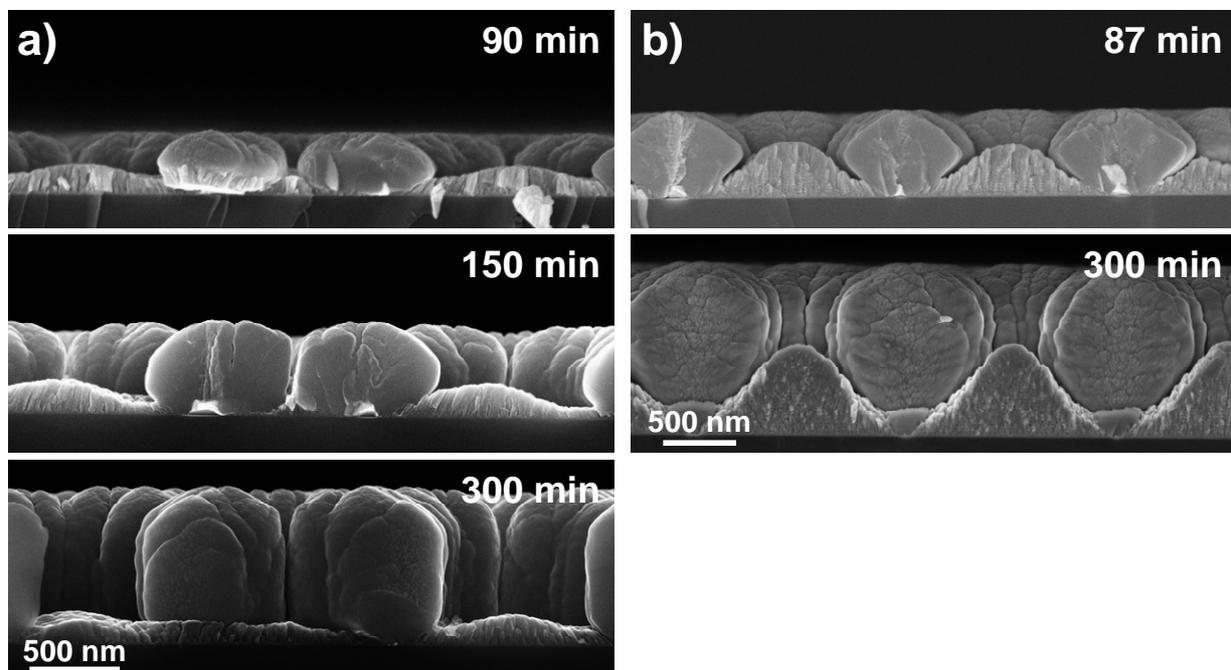


Abbildung 17: Querschnittsaufnahmen der zeitlichen Entwicklung von Ge-Nanosäulen. a) Schnitt 1, $p = 803 \text{ nm}$, $\alpha = 18^\circ$, b) Schnitt 2, $p = 803 \text{ nm}$, $\alpha = 32^\circ$

den Goldstrukturen entwickeln. Zwischen diesen findet eine Zwischenraumabscheidung statt. Erst ab 150 min zeigen sich im Mittelbereich der Hauptstrukturen ansatz-

weise parallele Mantelflächen, die sich im weiteren zeitlichen Verlauf stärker herausbilden. Aufgrund der mit der Strukturhöhe zunehmenden Schattenwirkung stoppt die Entwicklung der Zwischenraumabscheidungen ab 150 min. In Übereinstimmung mit der Entwicklung der Strukturbreiten (Abb. 15) stimmt das Erreichen der parallelen Mantelflächen und die Beendigung der Zwischenraumabscheidungen mit dem Einstellen der Gleichgewichtsform überein. Durch Vergrößerung des Glanzwinkels (Abb. 17b) treten aufgrund verminderter Schattenlänge verstärkt Zwischenraumabscheidungen auf. Nach 300 min haben sich aber auch für diesen Fall parallele Mantelflächen an den Hauptstrukturen ausgebildet. Um in die Gleichgewichtsform übergehen zu können, ist jedoch eine verstärkte in plane-Ausbreitung und Höhe der Hauptstrukturen notwendig.

Zusammenfassend lässt sich die Nanosäulenmorphologie in drei Bereiche einteilen (Abb. 18): einen sich nach oben verbreiternden Anfangsbereich, einen säulenförmigen Mittelbereich sowie eine abgerundete Oberseite (Kappe).

Im Anfangsbereich finden aufgrund unzureichender Höhe der Hauptstrukturen Zwischenraumabscheidungen statt. Durch in plane-Abscheidungen an den Säulenmantelflächen und die resultierende Verbreiterung der Nanosäulen sowie die Zun-

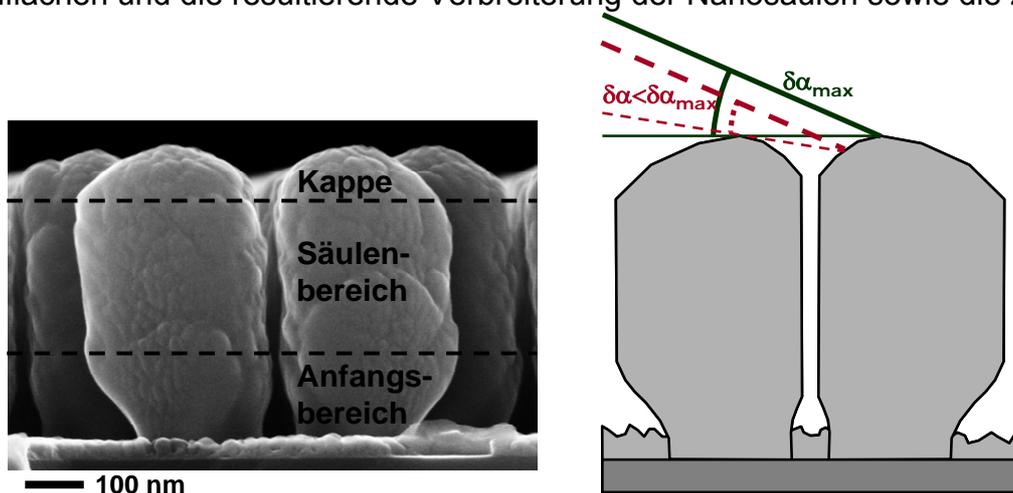


Abbildung 18: Morphologiebereiche von dreizähligen Ge-Nanosäulen in Honigwabengeometrie (links). Schematische Darstellung der Schattenwirkung benachbarter Strukturen (rechts).

nahme der Strukturhöhe wird die Deposition in den Zwischenbereichen zunehmend zurückgedrängt. Mittels Depositionsuntersuchungen von Si/Ge-Multilagenstrukturen konnte nachgewiesen werden, dass mit Abschluss des Anfangsbereiches (4. Si/Ge-Doppelschicht in Abb. 19a) die Zwischenbereichsabscheidungen ebenfalls beendet wurden (Abb. 19b). Anschließend bildet sich die Gleichgewichtsform mit einem säulenförmigen Querschnittsbereich aus, welcher je nach gewählter Depositionszeit mehr oder minder axial ausgedehnt vorliegt. Die abgerundete Oberseite (Kappe) resultiert aus der Abschattung zwischen benachbarten Hauptstrukturen entsprechend der Honigwabengitteranordnung. Diese bildet sich bereits im Anfangsbereich aus und verändert sich nach Erreichen der Gleichgewichtsform nicht mehr (Abb. 19a). Die Kappengröße wird bei der Ionenstrahlzerstäubung hauptsächlich von der Winkeldivergenz des einfallenden Partikelstrahles $\delta\alpha_{\max}$ bestimmt (Abb. 18 rechts). Dies lässt sich insbesondere aus der geringeren Kappenhöhe in Richtung nächster Nach-

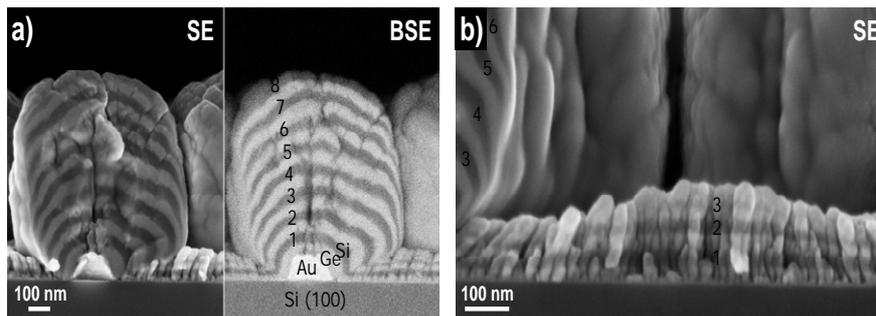


Abbildung 19: Si/Ge-Multilagenstrukturen zur Verdeutlichung der Morphologieentwicklung von GLAD-Nanosäulen in Honigwabenanordnung ($p = 803 \text{ nm}$, $\alpha = 18^\circ$). a) Sekundärelektronen (SE)-Aufnahme und Materialkontrast-Aufnahme mit rückgestreuten Elektronen (BSE) b) SE-Aufnahme des Bereiches der Zwischenbereichsabscheidungen.

barn im Vergleich der zu drittnächsten Nachbarn schließen. Für eine umfassende Beschreibung sind jedoch auch Oberflächendifusionsprozesse (Partikel-, Adatomdiffusion) zu berücksichtigen.

Um die Morphologie von Ge-Nanosäulen in Honigwabenanordnung genauer kontrollieren zu können, wurde der Einfluss von Gitterperiode p und Glanzwinkel α auf die Morphologiebereiche und die ausgebildete Gleichgewichtsform der Nanosäulen systematisch untersucht.

Nach Erreichen der Gleichgewichtsform nimmt die Kappenhöhe h in Richtung der drittnächsten Nachbarn (maximale Kappenhöhe) proportional mit der Periode zu (Abb. 20a). Da die Schattenlänge l über die Beziehung $\tan(\varphi) = h/l$ festgelegt ist, steigt auch diese proportional mit der Periode an. Damit skalieren Kappenhöhe und Schattenlänge mit der Depositionsgeometrie. Insbesondere die Kappenkrümmung bleibt also unabhängig von der Periode erhalten.

Die Ausdehnung des Säulenansfangsbereiches wird von zwei Faktoren bestimmt: 1) Abhängig von der in plane-Depositionsgeschwindigkeit wird eine gewisse Zeit beansprucht, in welcher die Gleichgewichtsform erreicht wird. Entsprechend der axialen Depositionsgeschwindigkeit ist der initialen Abscheidung eine Strukturhöhe zuzuordnen. 2) Durch verstärkte Zwischenraumdeposition kann die in plane-Abscheidung behindert werden, so dass dieser Konkurrenzprozess eine Ausweitung des Säulenansfangsbereiches verursacht. Um beide Faktoren für verschiedene Glanzwinkel gegeneinander abzuwägen, sind in Abbildung 20b jeweils die Ausdehnung des Säulenansfangsbereiches und die der Zwischenraumabscheidung in Abhängigkeit von der Periode aufgetragen. Grundsätzlich zeigt sich, dass mit steigendem Glanzwinkel die Ausdehnungen von Säulenansfangsbereich und Zwischenraumabscheidung zunehmen. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Höhe der Zwischenraumabscheidung für alle Glanzwinkel mit der Periode ansteigt. Für kleine Glanzwinkel ($9-18^\circ$) verändert sich der Säulenansfangsbereich hingegen kaum mit der Periode. Dies weist darauf hin, dass der erste Faktor hier das Depositionsverhalten bestimmt. Im Gegensatz dazu

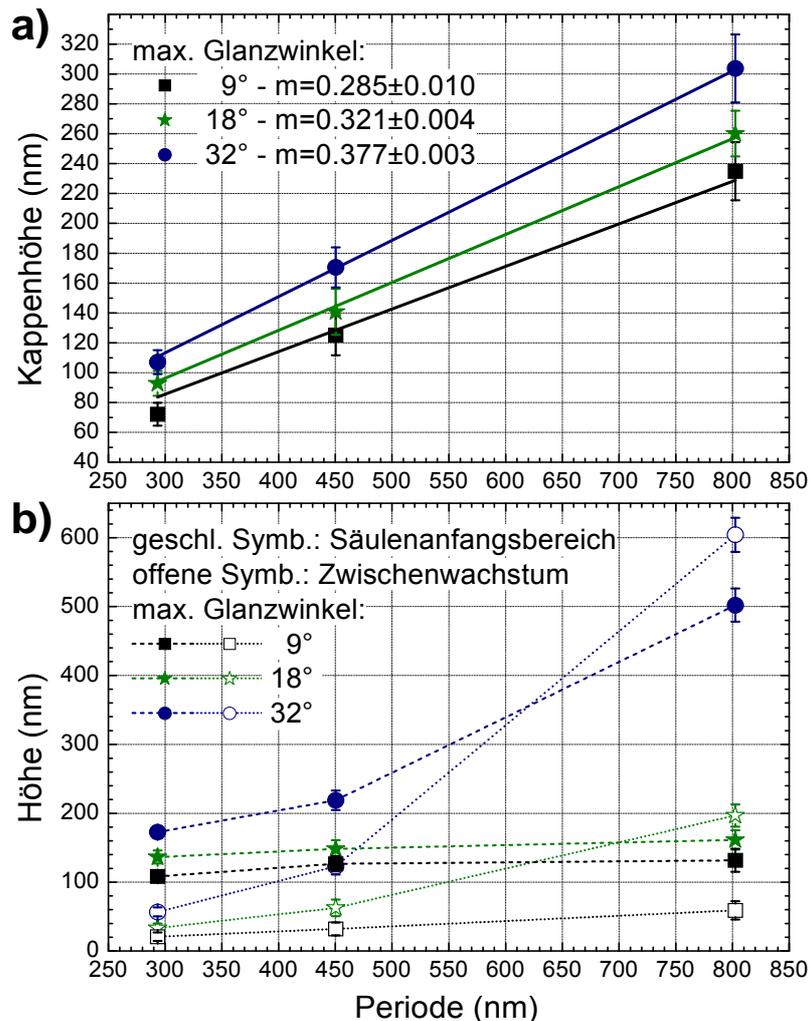


Abbildung 20: Axiale Ausdehnung der Morphologiebereiche in Abhängigkeit von der Gitterperiode für verschiedene Glanzwinkel. a) Kappenhöhe und b) Höhe von Säulenansfangsbereich und Zwischenraumabscheidung.

nimmt bei dem Glanzwinkel von 32° die Zwischenraumabscheidung sehr stark mit der Periode zu. Die Ausdehnung des Säulenansfangsbereiches korreliert mit diesem Trend, so dass für den Fall großer Glanzwinkel hauptsächlich der zweite Faktor zum Depositionsverhalten des Säulenansfangsbereiches zu diskutieren ist.

In Abbildung 21 ist der Einfluss von Glanzwinkel und Periode auf die ausgebildete Gleichgewichtsform dargestellt. Wie bereits im Rahmen von Abbildung 5 diskutiert, nimmt der in plane-Flächenanteil mit dem Glanzwinkel zu. In Analogie zu Abbildung 6 verstärkt sich dabei die Anpassung der Querschnittsform an die dreizählige Honigwabensymmetrie. Die Variation der Periode erfolgte durch Wahl verschiedener Polystyrenkugelgrößen bei der NSL-Präparation (TV4). Neben den Gitterabständen vergrößert sich mit steigender Periode verfahrensbedingt auch die in plane-Ausdehnung der Goldvorstrukturen. Diese Ausdehnung konnte durch thermische Behandlung der vorstrukturierten Substrate reduziert werden. Als qualitatives Ergebnis stellte sich heraus, dass eine größere Ausdehnung der Goldstrukturen zu einer verstärkten Strukturinhomogenität innerhalb der Ge-Nanosäulen (innere Porosität) führt. Für die

Untersuchungen in Abbildung 20 wurde keine thermische Behandlung an den Vorstrukturen durchgeführt. Insbesondere bei 803 nm Periodenabstand ist die innere Porosität deutlich erkennbar. Neben der inneren Struktur verändert sich auch die äußere Morphologie der Nanosäulen dahingehend, dass die Symmetrieanpassung der Querschnittsform mit zunehmender Periode abnimmt. Dieser Trend steht im Widerspruch zu der Vorstellung, dass durch Veränderung des Periodenabstandes und unter Beibehaltung der Depositionsgeometrie eine reine geometrische Skalierung der Probenstruktur zu erwarten wäre. Das beobachtete Verhalten lässt sich durch quantitative Auswertung der Abstände zwischen nächst benachbarten Säulen erklären.

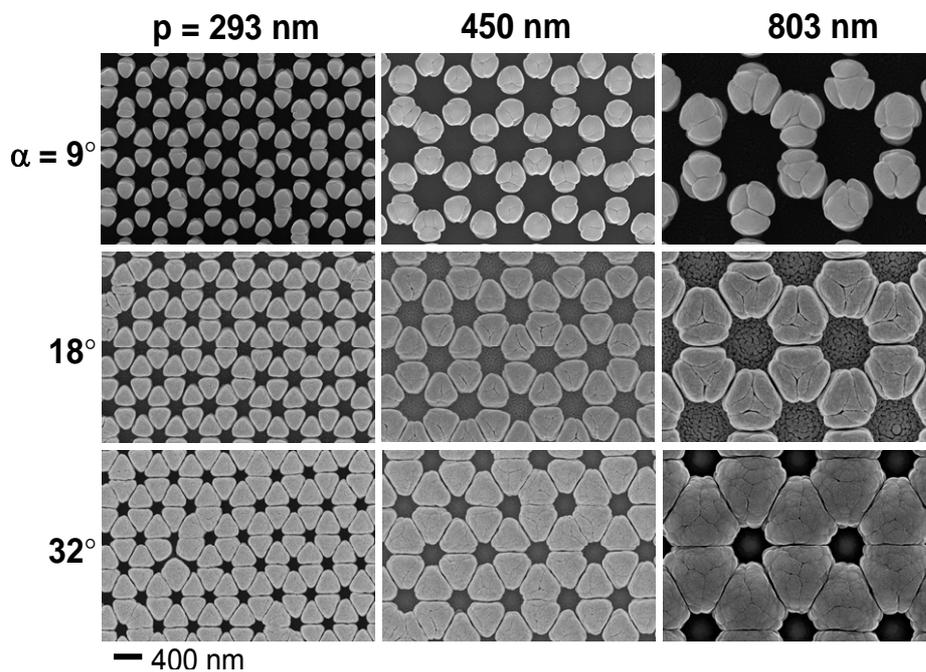


Abbildung 21: Gleichgewichtsform von Ge-Nanosäulen in Honigwabengeometrie in Abhängigkeit von Gitterperiode p und Glanzwinkel α .

Wie Abbildung 22 zeigt, nimmt der Zwischenabstand mit zunehmendem Glanzwinkel ab. Es besteht jedoch keine Abhängigkeit zwischen Säulenzwischenabstand und Periode. Dies weist auf eine konstante Schattenlänge zwischen nächsten Nachbarn unabhängig von der Periode hin. Für die Ausbildung der Querschnittsform ist aber der Zwischenabstand in Relation zur Periode, also i/p , maßgeblich. Dieser vergrößert sich entsprechend mit abnehmender Periode, so dass die Nanosäulen an der dem drittnächsten Nachbarn zugewandten Seite mehr Materialzufuhr aus den Haupteinfallrichtungen (siehe Abb. 23) erhalten, so dass sich Dreiecksflächen ausbilden. Bei einer großen Periode von 803 nm (Abb. 23) wird i/p klein, so dass nicht genügend Material aus diesen Richtungen eintrifft, um die Dreiecksfläche auszubilden

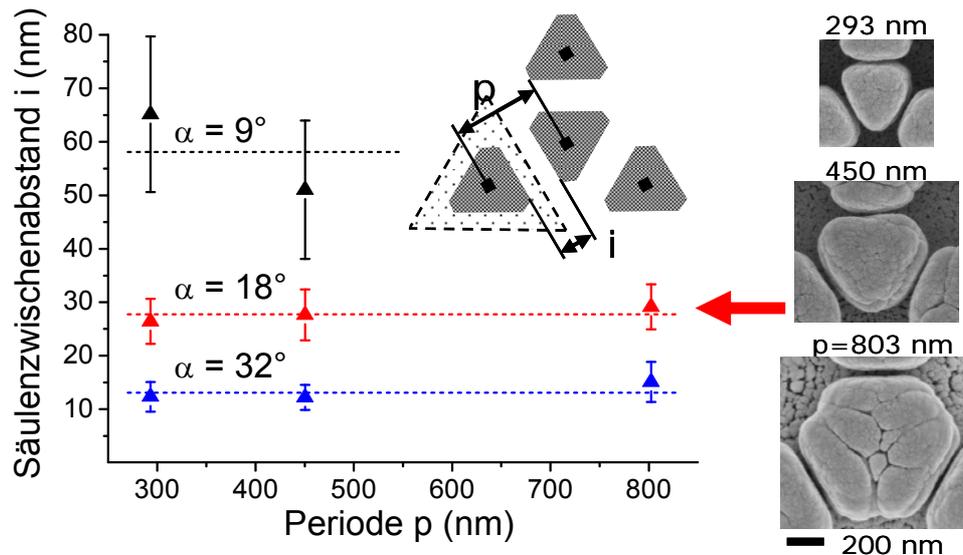


Abbildung 22: Zwischenabstand nächst benachbarter Nanosäulen in Abhängigkeit von der Strukturperiode für verschiedene Glanzwinkel. Der Säulenzwischenabstand nimmt unabhängig von der Periode mit steigendem Glanzwinkel ab.

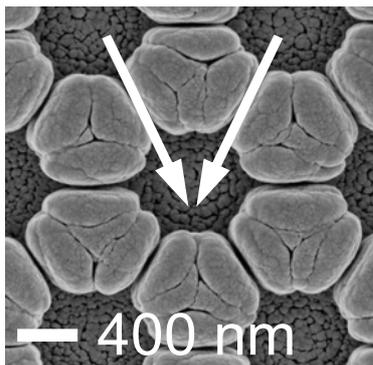


Abbildung 23: Haupteinfallrichtung für die Ausbildung der Innenflächen

Nanosäulen mit Si/Ge-Heterostrukturen:

GLAD-Nanosäulen wurden durch alternierende Deposition aus Si/Ge-Segmenten aufgebaut. Die Segmentbreiten lassen sich über die Depositionszeit kontrollieren. Es konnte nachgewiesen werden, dass Segmentbreiten von 10-50 nm anforderungsgemäß realisierbar sind. Abbildung 24a zeigt beispielhaft ungeordnete Si/Ge-Nanosäulen mit 20 nm Segmentbreiten. Mittels Rasterelektronenmikroskopie wird durch Ausnutzung unterschiedlicher Elektronenrückstreuung zwischen Si und Ge ein deutlicher Materialkontrast möglich. Bei niedrigeren Segmentbreiten wird die Detektion (Abb. 24b) durch die Größe der Anregungsvolumina des Primärelektronenstrahles beschränkt. Die konvexe Krümmung der Si/Ge-Grenzflächen erschwert insbesondere bei geordneten GLAD-Säulen den Nachweis zusätzlich. Im Inset von Abbildung 24b ist deshalb eine Aufnahme mit rückgestreuten Elektronen von einer ungeordneten Säulenprobe dargestellt, die im selben Beschichtungszyklus zusammen mit der Probe in Honigwabenanordnung hergestellt wurde.

Um den Einfluss der Depositionsbedingungen auf die Krümmung der Si/Ge-Grenzflächen bei angeordneten Nanosäulen zu untersuchen, wurde aufbauend auf den im letzten Zwischenbericht vorgestellten systematischen Depositionsuntersu-

chungen von Nanosäulen in Honigwabenanordnung der Einfluss des Glanzwinkels und der Honigwabenperiode auf die Form der Wachstumsfront (Säulenkappe) analysiert. Als Maß für die Krümmung wurde dazu jeweils das Aspektverhältnis der Kappe als Verhältnis von Kappenhöhe zu Säulendurchmesser bestimmt. Abbildung 25 zeigt den Einfluss der Honigwabenperiode auf die Kappenhöhe und den Säulendurchmesser. In Abhängigkeit vom Glanzwinkel lassen sich beide Strukturgrößen über einen linearen Zusammenhang im Periodenbereich von 300-800 nm beschreiben. Die ermittelten Anstiege sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Das Aspektverhältnis lässt sich für die betrachteten Glanzwinkel durch Quotientenbildung aus den Anstiegen berechnen (siehe Tab. 1). Aufgrund der Quotientenbildung hebt sich der Einfluss der Honigwabenperiode auf. Darüber hinaus zeigt ein Vergleich der ermittelten Quotienten, dass das Aspektverhältnis nicht vom Glanzwinkel abhängt. Die Ergebnisse machen deutlich, dass sich das Aspektverhältnis und damit näherungsweise die Kappenkrümmung nicht über die Honigwabenperiode oder den Glanzwinkel reduzieren lassen. Dies bestätigt die bereits im letzten Zwischenbericht beschriebene Vorstellung einer geometrisch bedingten Entstehung der Kappenform durch die Abschattung zwischen hauptsächlich nächsten Nachbarn. Demnach wird die Krümmung maßgeblich von der Winkeldivergenz des einfallenden Partikelstrah-

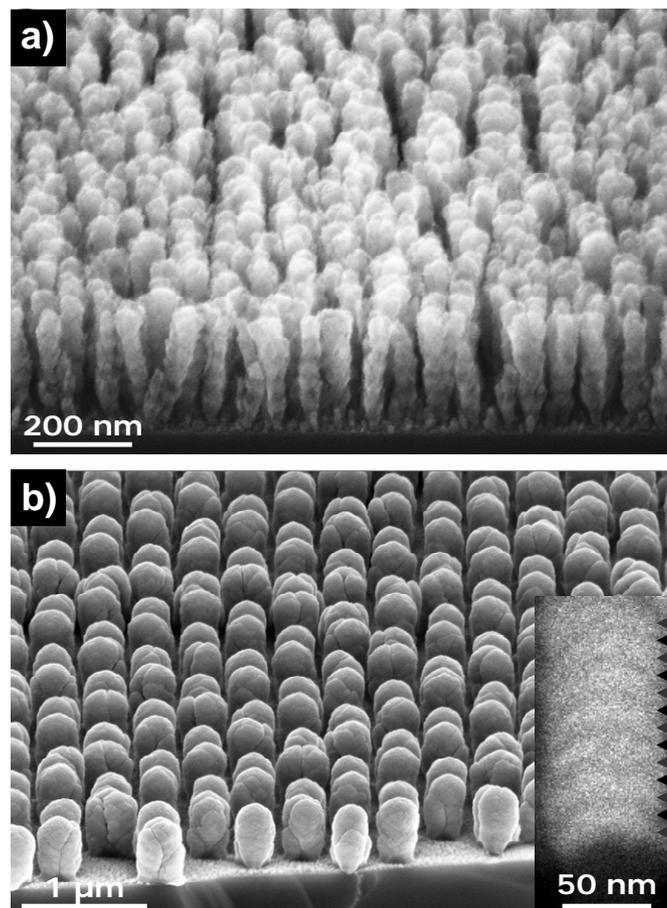


Abbildung 24: Nanosäulen mit integrierten Si/Ge-Heterostrukturen (Ge hell, Si dunkel). a) ungeordnet, Segmentdicke 20 nm, b) Honigwabenanordnung ($p=508$ nm), Segmentdicke 10 nm; inset: Materialkontrast mit rückgestreuten Elektronen

les bestimmt. Es ist davon auszugehen, dass durch Begrenzung der Winkeldivergenz die Krümmung der Wachstumsfront verringert werden kann.

Glanzwinkel	Anstieg: Durchmesser $l = D/p$	Anstieg: Kappenhöhe $k = h/p$	Aspektverhältnis $h/D = k/l$
38°	1.14 ± 0.05	0.38 ± 0.02	0.33 ± 0.03
18°	1.04 ± 0.02	0.32 ± 0.02	0.31 ± 0.03
8°	0.90 ± 0.02	0.29 ± 0.02	0.32 ± 0.03

Tabelle 25: Lineare Koeffizienten der Anstiegsgeraden von Säulendurchmesser und Kappenhöhe in Abhängigkeit von der Honigwabenperiode für verschiedene Glanzwinkel. Kappen-Aspektverhältnisse aus den Quotienten der ermittelten Anstiege.

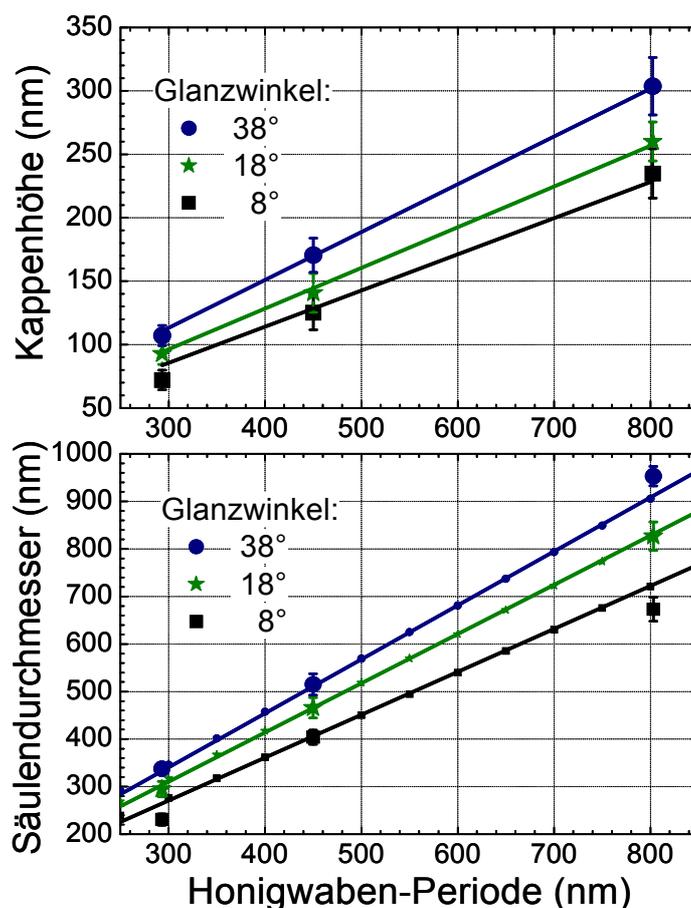


Abbildung 25: Abhängigkeit der Kappenhöhe und des Säulendurchmessers von der Honigwabenperiode für verschiedene Glanzwinkel

2.2.4 Herstellung von Si-Ge-Nanostrukturen durch Kombination des GLAD-Verfahrens mit anderen Verfahren zur Herstellung von Si-Ge-Nanostrukturen

Durch die Berufung von Prof. M. Knez an eine Universität nach Spanien und Prof. S. Nielsch an die Universität nach Hamburg war Untersuchungen zur Kombination des GLAD-Verfahrens mit dem ALD-Verfahren nicht möglich.

Für die folgende Bearbeitung von Arbeitspaket AP 2.4 wurden Untersuchungen zur thermischen Nachbehandlung von a-Si/a-Ge-Schichtsystemen auf Si (100)-Substrat sowie a-Si- bzw. a-Ge-Einzelschichten auf Al₂O₃ (00.1)-Substrat durchgeführt. Die Temperexperimente erfolgten im Temperaturbereich von 100-1200 °C in Argonatmosphäre bei Umgebungsdruck. Das Kristallisationsverhalten wurde mittels SEM, SIMS und XRD analysiert. Röntgenographische Experimente an den Einzelschichten wiesen polykristalline Ge-Reflexe ab 500 °C und Si-Reflexe ab 700 °C auf. In Übereinstimmung zeigte sich ab 550 °C eine Änderung der Ge-Schichtmorphologie durch Ausbildung von Hohlräumen. Bei Si konnten diese ab 750 °C nachgewiesen werden (Abb. 26a). Die Ursache für die Hohlraumtstehung wird in der Volumenreduzierung bei der Kristallisation vermutet. SIMS-Untersuchungen an a-Si/a-Ge-Schichtsystemen ergaben eine zunehmende Verbreiterung der Grenzflächen mit steigender Temperatur (Abb. 26b). In noch ausstehenden Experimenten muss nun geklärt werden, inwieweit Interdiffusion von Si und Ge bzw. Verstärkung der Grenz-

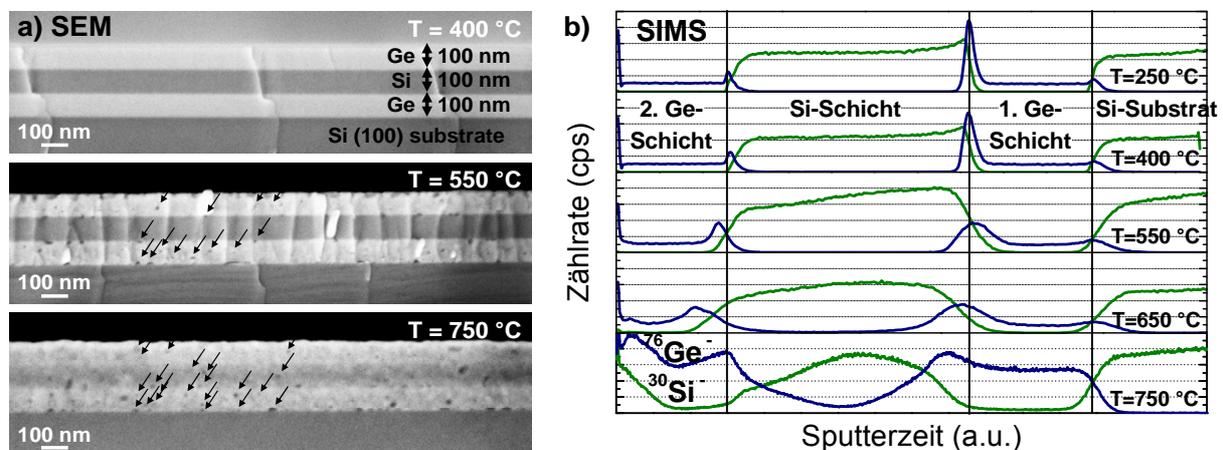


Abbildung 26: Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten von amorphen Ge/Si/Ge-Doppelheteroschichtstrukturen auf Si (100)-Substrat. a) Veränderung der Schichtmorphologie mit der Temperatur. Ab 550 °C bildeten sich Hohlräume im Ge und ab 750 °C ebenfalls im Si aus (markiert durch Pfeile). b) SIMS-Untersuchungen der getemperten Schichtstrukturen. Ab 550 °C ist eine deutliche Verbreiterung der Si/Ge-Grenzflächen festzustellen, welche mit steigender Temperatur zunimmt.

flächenrauigkeit die Ursache für die beobachtete Grenzflächenentwicklung darstellen. Auf Grundlage dieser Ergebnisse kann jedoch bereits davon ausgegangen werden, dass eine thermische Nachbehandlung insbesondere für Si/Ge-Nanostrukturen zu Grenzflächenproblemen führt. Neben weiteren Untersuchungen zur Verbesserung der Grenzflächen wurden in Absprache mit den Projektpartnern vom IHP Frankfurt/O. (Teilvorhaben 3) und vom IVM Halle-Freiburg (Teilvorhaben 5) alternative Konzepte zur nachträglichen Kristallisation getestet. Ein deutlich effektiveres Verfahren als eine konventionelle, thermische Nachbehandlung konnte aber nicht gefunden werden.

Neben der Optimierung der Morphologie von GLAD-Nanostrukturen, wurden im Rahmen von Arbeitspaket 2.4 Experimente zur in situ-Kontaktierung von vorerst ungeordneten, einphasigen Nanosäulen durchgeführt. Abbildung 27 zeigt die Beschichtung von Ge-Nanosäulen mit einer geschlossenen Ag-Schicht. Dazu wurden die Strukturen durch entsprechende Anpassung des Glanzwinkels (vgl. Abb. 27) am oberen Ende kontrolliert verbreitert.

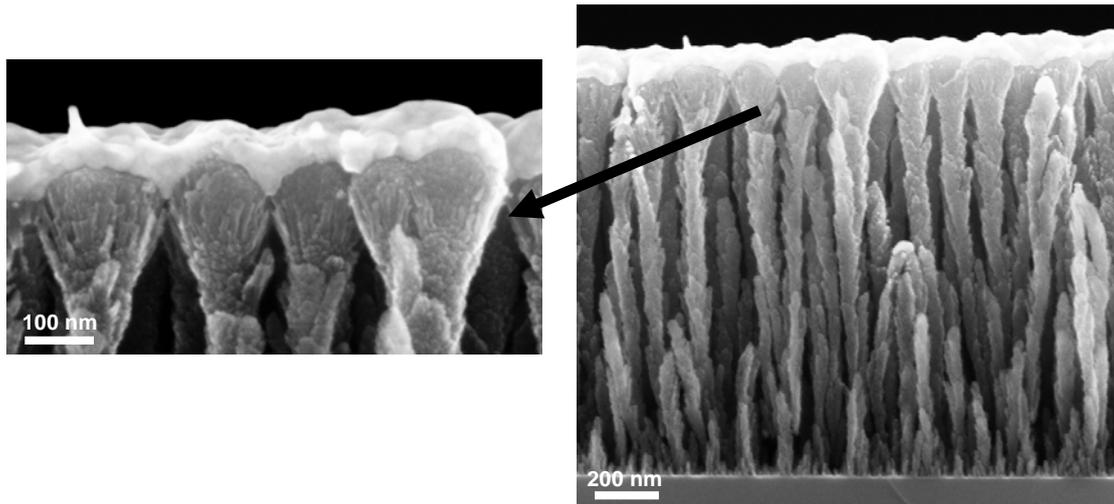


Abbildung 27: 40 nm dicke *in situ* Ag-Kontaktschicht auf 1,3 μm langen Ge-Nanosäulen ($\text{\O} \approx 50 \text{ nm}$) auf unstrukturiertem Si (100)-Substrat. Um eine geschlossene Ag-Schicht zu erreichen, wurden die Säulen zunächst soweit verbreitert, dass sich diese gegenseitig berühren.

2.2.5 Dotierung der Si-Ge-Nanostrukturen, vorzugsweise mit Bor

Aufbauend auf den systematischen Depositionsuntersuchungen wurden im weiteren Verlauf von Arbeitspaket 2.5 geordnete Si/Ge-Multilagenstrukturen hergestellt werden. Dabei wird angestrebt, die Kappenhöhe zu reduzieren, um die Krümmung der Si/Ge-Grenzflächen zu verringern. Dazu wurden insbesondere Depositionsuntersuchungen mittels Elektronenstrahlverdampfung durchgeführt.

Als Grundlage für den Aufbau von Messstrukturen für die thermoelektrische Charakterisierung wurden Untersuchungen zur Materialpassivierung durch atomaren Wasserstoff sowie zur p-Dotierung mittels *in situ*-Borbehandlung durchgeführt.

Für die Experimente zum Wasserstoffeinbau wurde eine atomare Wasserstoffzelle in die Elektronenstrahlverdampfungsanlage integriert. Die Wasserstoffzufuhr wurde wahlweise über einen Massenflusskontroller (oberer Flussbereich: 0,02-1,0 sccm) und ein Nadelventil (unterer Flussbereich: bis zu $2 \cdot 10^{-7}$ sccm) realisiert. Die Dissoziation zu atomarem Wasser erfolgt durch Leitung des Wasserstoffes durch eine auf 1950°C geheizte W-Kapillare. In Abhängigkeit vom Wasserstofffluss kann der Wasserstoffgehalt bei der Materialabscheidung kontrolliert werden. Mittels Fouriertransform-Infrarotspektrometrie (FTIR) wurden die IR-aktiven SiH-/SiH₂-Streckschwingungen in wasserstoffbehandelten a-Si:H-Schichten analysiert (Abb. 28a). Die Untersuchungen zeigten einen Anstieg der integralen Absorptionsbanden. Dies deutet auf eine Erhöhung des chemisch gebundenen H-Anteiles im Material hin. In weiterführenden Analysen soll der Wasserstoffgehalt quantifiziert werden.

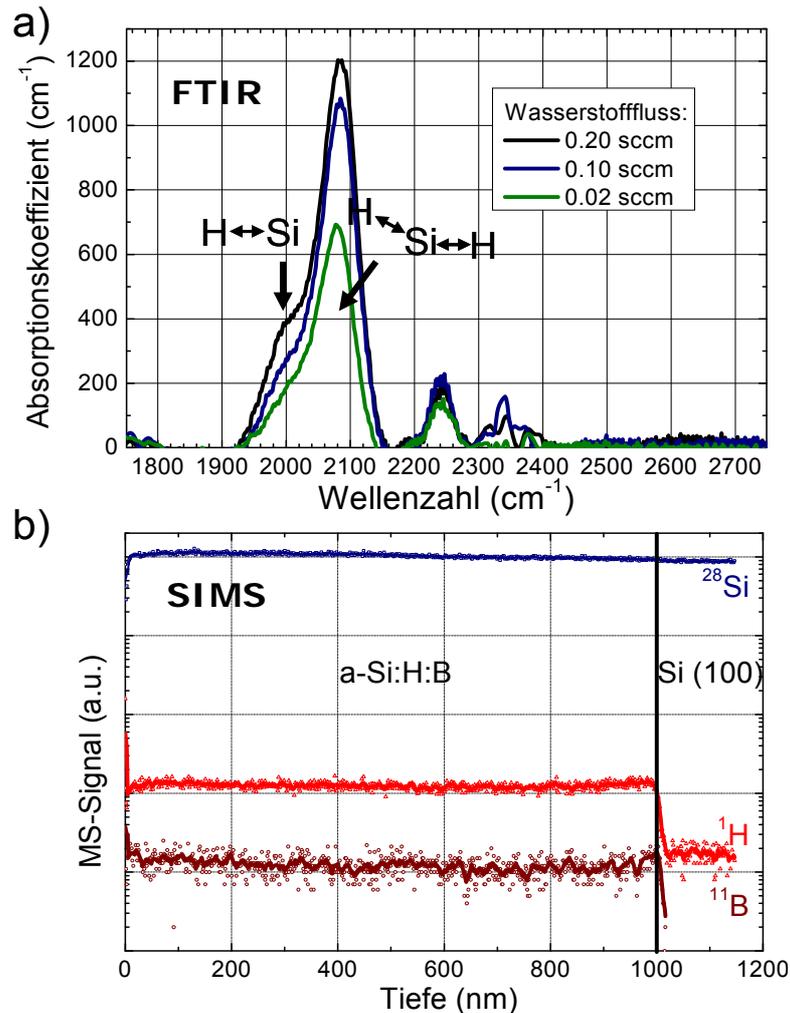


Abbildung 28: Wasserstoffeinbau in a-Si-Schichten. a) FTIR-Untersuchungen der SiH/SiH₂-Streckschwingungen zur Bestimmung des H-Gehaltes, b) SIMS-Tiefenprofil einer 1 μm dicken a-Si:H:B-Schicht

Zur Bortotierung findet eine Hochtemperatureffusionszelle Anwendung, wobei granulares Bor in einem Kohlenstoffiegel bei Effusionstemperaturen von 1500-1800°C verdampft wird. In Experimenten mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) wurde gezeigt, dass der Einbau von Bor und von Wasserstoff sehr homogen auch über größere Schichtdicken von 1 μm erfolgt (Abb. 28b). In Abhängigkeit von der Effusionstemperatur lässt sich der Borgehalt in der a-Si-Schicht definiert einstellen. Wie Abbildung 29 zeigt, lassen sich sowohl in a-Si:H- als auch in a-Ge:H-Schichten verschiedene Borkonzentrationen realisieren. Aufgrund der steilen Übergänge an den Borstufenprofilen können Segregationseffekte ausgeschlossen werden. Aus der Konstanz des Wasserstoffsignals entlang der Borstufen wird ersichtlich, dass sich Bor- und Wasserstoffeinbau nicht gegenseitig beeinflussen, d.h. chemische Wechselwirkungen in der Gasphase spielen in den verwendeten Konzentrationsbereichen keine Rolle. Es war geplant, die Borkonzentrationen in Zusammenarbeit mit Teilvorhaben 4 (MLU Halle) aus der elektrischen Leitfähigkeit abzuschätzen.

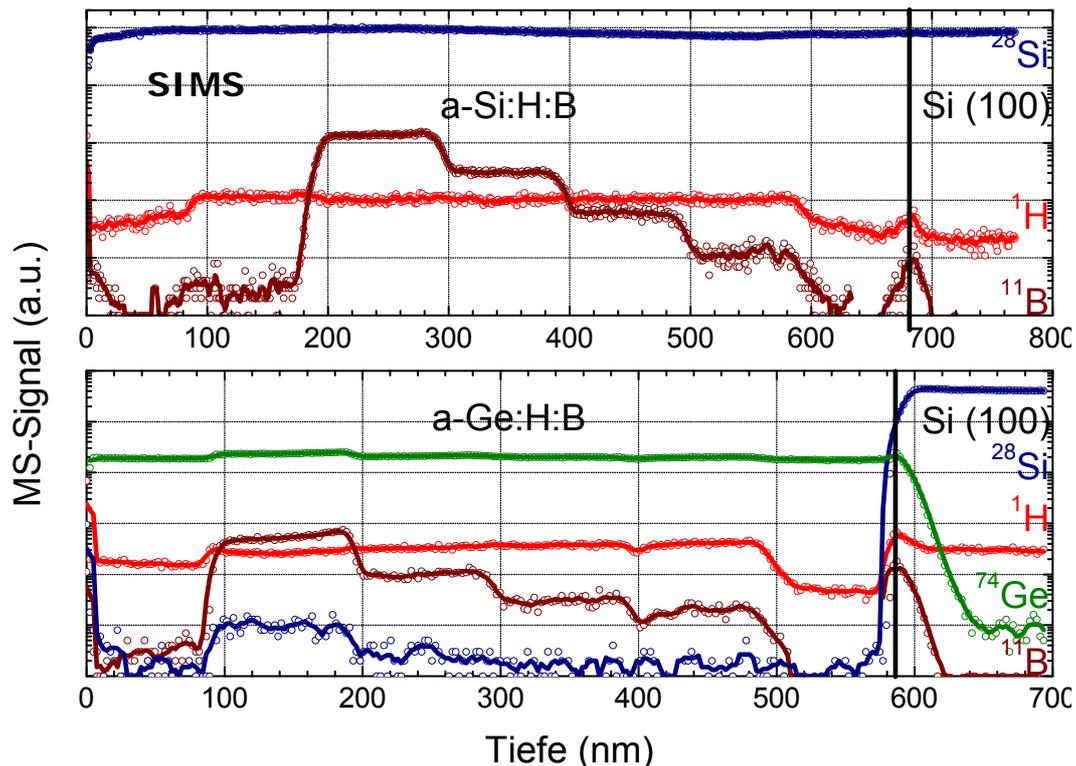


Abbildung 29: SIMS-Tiefenprofile von *a*-Si:H- und *a*-Ge:H-Schichten mit abgestuftem Borgehalt in 100 nm-Schichtdickenschritten. Der erste und letzte 100 nm-Schritt wurde jeweils ohne Bor und ohne Wasserstoff hergestellt.

Zur Dotierstoffaktivierung bedarf es einer thermischen Nachbehandlung. Diese soll zum einen die Passivierung von Boratomen durch Wasserstoff auflösen und zum anderen die Borbeweglichkeit im Material erhöhen, um einen größeren chemisch gebundenen und damit elektrisch aktiven Boranteil zu erhalten. Die Behandlungstemperatur wird nach oben durch die Effusion von Wasserstoff aus dem amorphen Material begrenzt, welche begleitet von der erneuten Freilegung tiefer Zentren sich negativ auf die elektrischen Materialeigenschaften auswirkt. Um den Temperaturbereich für die Nachbehandlung einzugrenzen, wurden Wasserstoff-Effusionsuntersuchungen an *a*-Si:H-Schichten im Hochvakuum durchgeführt. Abbildung 30a zeigt das Effusionsverhalten für Schichten mit unterschiedlichen Wasserstoffgehalten (angegebener Wasserstofffluss während der Deposition). Die Wasserstoffeffusion tritt unabhängig vom Wasserstoffgehalt bei etwa 320°C ein. Mit steigendem Wasserstoffgehalt nimmt das Effusionssignal zu. Dies deutet darauf hin, dass die H-Si-Bindungen ab 320°C aufgebrochen werden und der Wasserstoff über Volumendiffusion die amorphe Matrix verlässt. In Abbildung 30b wurde das Effusionsverhalten an *a*-Si:H-Nanosäulen untersucht. Auch hier trat die Wasserstoffeffusion ab 320°C auf. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass sich die thermische Nachbehandlung in GLAD-Strukturen prinzipiell wie in kompakten Schichten verhält.

Neben den undotierten *a*-Si:H-Schichten wurde in Abbildung 30b auch das Wasserstoffeffusionsverhalten an einer Bor-dotierten *a*-Si:H-Schicht analysiert. Die Untersuchungen zeigten, dass die Wasserstoffeffusion bereits ab 50°C eintritt. Entsprechend muss nun die Nachbehandlungstemperatur und -dauer in Abhängigkeit von der Bor-konzentration bestimmt werden. Die Analyse der Dotierstoffaktivierung sollte in Kooperation mit Teilvorhaben 4 (MLU Halle) in Hall-Untersuchungen an *a*-Si:H:B- und *a*-Ge:H:B-Schichten erfolgen.

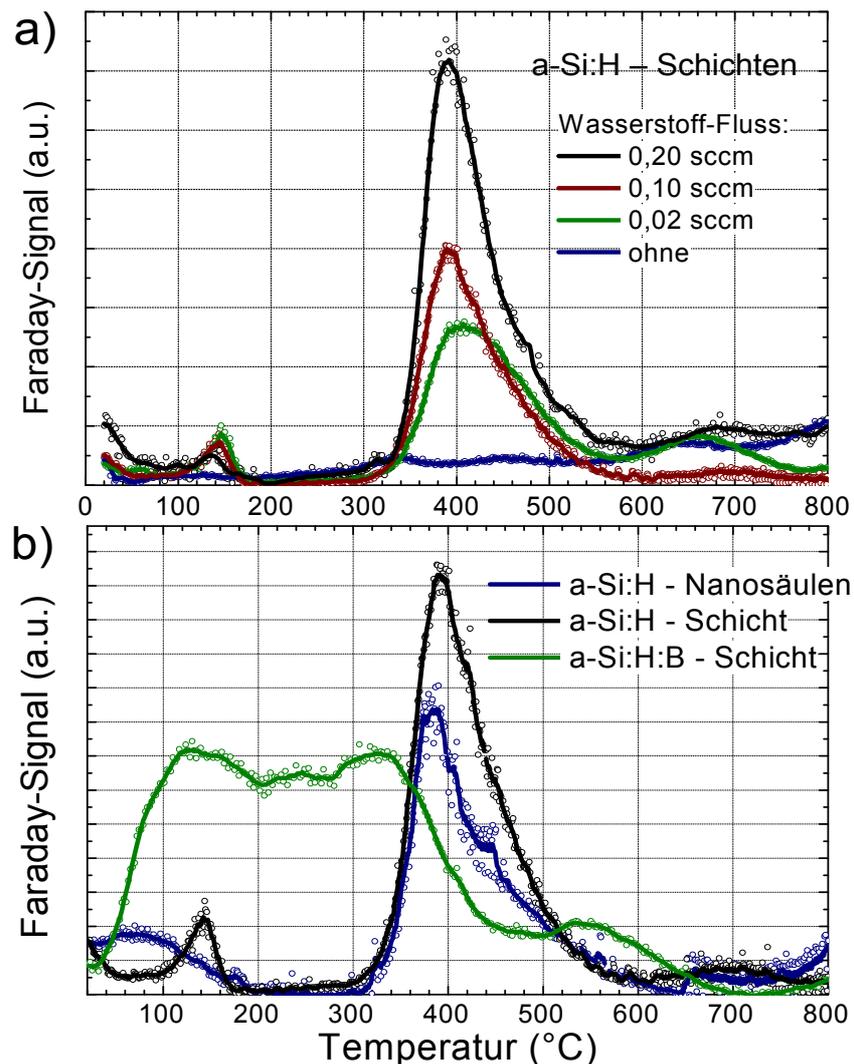


Abbildung 30: Effusionsmessungen von Wasserstoff aus a) a-Si:H-Schichten mit unterschiedlichen Wasserstoffgehalten. b) Vergleich einer a-Si:H-Schicht- mit einer a-Si:H-Nanosäulenprobe sowie mit einer Bor-dotierten a-Si:H-Schichtprobe.

Einfluss von Wasserstoff auf die Strukturentstehung in GLAD-Schichten:

Die chemische Passivierung der amorphen Si- und Ge-Materialien erfolgt durch in situ-Behandlung mittels atomaren Wasserstoffs. Sowohl über FTIR- als auch SIMS-Messungen ließ sich der Einbau von Wasserstoff in die amorphe Matrixstruktur nachweisen. Mit beiden Methoden wurde der Wasserstoffgehalt in Abhängigkeit vom Wasserstofffluss bei der Deposition abgeschätzt (Abb. 31).

Als Ursache der deutlichen Abweichungen der SIMS-Ergebnisse von den IR-Daten wird eine ungenaue Kalibrierung der SIMS-Messungen vermutet. Dazu wurden ER-DA-Messungen an Proben durchgeführt, bei denen von größtenteils chemisch gebundenem Wasserstoff auszugehen ist. Die komplexe Auswertung der Messungen wird zeitnah erfolgen.

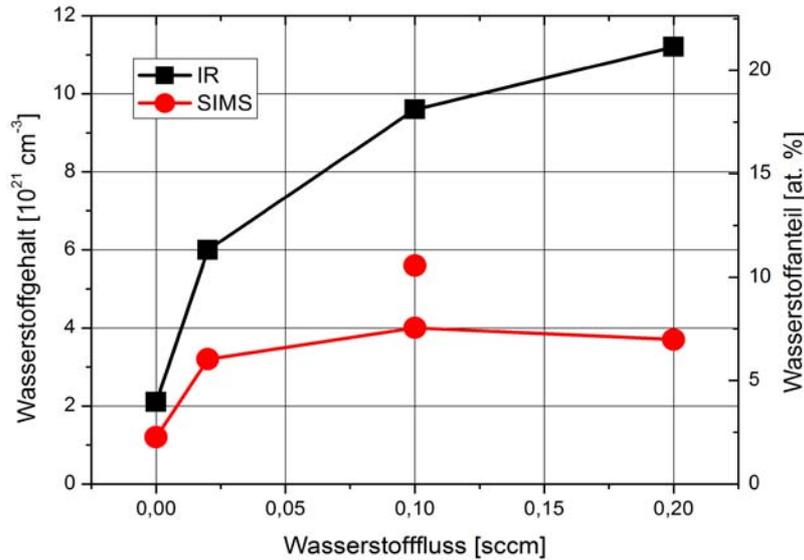


Abbildung 31: Wasserstoffgehalt in *a*-Si:H-Schichten in Abhängigkeit vom Wasserstofffluss.

Die Strukturentstehung beim GLAD-Prozess wird von zwei Einflüssen bestimmt: 1) Aufgrund des flachen Einfallswinkels treten Abschattungseffekte zwischen benachbarten Strukturen auf, so dass auf selbstorganisierte Weise eine Nanostrukturierung erfolgt (Abb. 32a). Die geneigten Nanosäulen sind in Richtung des einfallenden Par-

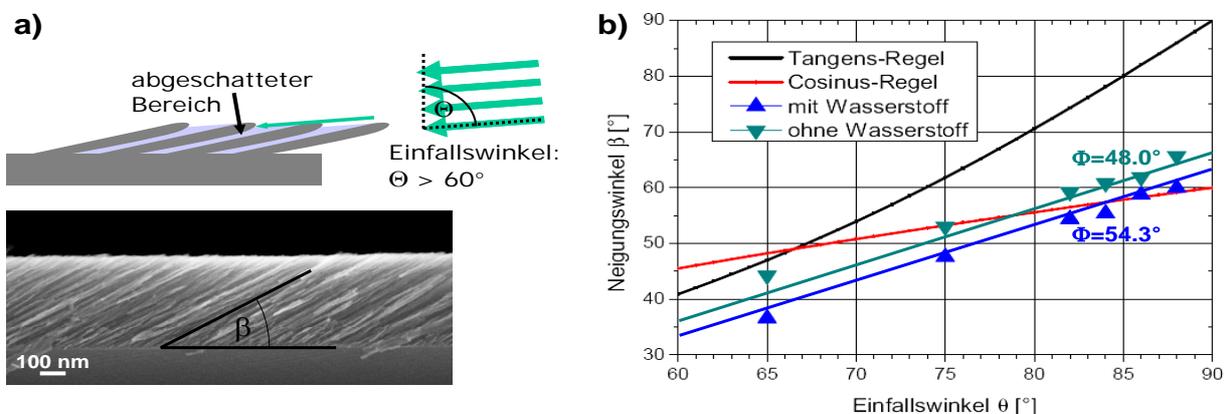


Abbildung 32: Einfluss von atomarem Wasserstoff auf die GLAD-Nanostrukturierung mittels Elektronenstrahlverdampfung. a) Abscheidegeometrie für geneigte Säulen ohne Substratrotation. Der Säulenneigungswinkel β ist stets kleiner als der Partikeleinfallswinkel θ . b) Abhängigkeit des Neigungswinkels vom Partikeleinfallswinkel für Si-Nanosäulen. Die Zufuhr von atomarem Wasserstoff verringert den Neigungswinkel. Eine geeignete Anpassung liefert das Modell nach Tanto et al.³, wobei der Flächenwinkel Φ als experimentell zu ermittelnder Parameter einget.

tikelstrahles azimuthal ausgerichtet. 2) Dieser auf ballistischer Aggregation basierenden Strukturentstehung wirkt die Oberflächendiffusion entgegen. Deshalb werden GLAD-Experimente bei niedrigen Depositionstemperaturen durchgeführt.

³ B. Tanto, G. Ten Eyck, T.-M. Lu, J. Appl. Phys. 108, 026107 (2010)

Der Einsatz atomaren Wasserstoffs während der Abscheidung kann die Oberflächendiffusion der strukturbildenden Partikel beeinflussen und damit einen Einfluss auf die Formgebung von GLAD-Nanostrukturen besitzen. Tatsächlich bestätigte sich dies bei der Untersuchung des Säulenneigungswinkels β vom Partikeleinfallswinkel Θ (Abb. 32b).

Die bisher verwendeten Modelle genügen lediglich in begrenzten Bereichen den experimentell beobachteten β - Θ -Abhängigkeiten. So bildet die Cosinus-Regel⁴ den Bereich großer Einfallswinkel ($\Theta > 65^\circ$) ab, während im niedrigerem Bereich die Tangens-Regel⁵ eine bessere Anpassung liefert (Abb. 32b). Die Ursache dafür liegt in dem unzureichenden Verständnis des Aggregationsverhaltens unter schrägen Partikeleinfallsbedingungen. Einen deutlichen Fortschritt lieferten kürzlich Tanto et al.³ Im Rahmen kinetischer Monte Carlo-Simulationen und Ge-Abscheidungsexperimenten über thermisches Verdampfen haben die Autoren folgende geometrische Sichtweise vorgeschlagen: Bei der initialen Abscheidung unter normalem Partikeleinfall ($\Theta=0$) bilden sich fächerartige Strukturen mit einer konvexen Wachstumsfront aus^{6,7}. Die Ursache dafür liegt in der Aggregation überhängender Partikel am Rand der Wachstumsfront. Entsprechend nimmt der Strukturdurchmesser mit der Höhe zu, so dass benachbarte Strukturen ab einer von deren Abstand abhängigen Höhe zusammenwachsen. Dieses Wachstumsverhalten findet entlang der gesamten Probenoberfläche statt und es entwickelt sich zunehmend eine geschlossene Schicht. Unter Glanzwinkelbedingungen wirkt zusätzlich die Abschattung. Zunächst beobachten Tanto et al.³ die Ausbildung der Fächeraggregate, welche um den Winkel Θ des Partikeleinfalls entsprechend geneigt vorliegen. Nachdem eine hinreichende Strukturhöhe erreicht ist, treten Abschattungseffekte zwischen benachbarten Strukturen auf, die die Entwicklung einer Fächerflanke behindern. Der Säulenneigungswinkel lässt sich damit direkt mit dem Partikeleinfallswinkel Θ und dem Fächeröffnungswinkel Φ verknüpfen: $\beta=\Theta-\Phi/2$. Während Θ als Prozessparameter bekannt ist, lässt sich Φ aus Experimenten unter normalem Partikeleinfall bestimmen. Anhand dieses anschaulichen, geometrischen Modells ist es erstmals möglich, die β - Θ -Abhängigkeit vollständig zu beschreiben (Abb. 32b).

Zur Bestimmung der Fächerwinkel wurden Stegstrukturen mit 3 μm Strukturbreite und 3 μm Strukturabstand mittels Kontaktlithographie hergestellt. Über reaktives Trockenätzen (Bosch-Verfahren) wurde die Lackstruktur in Si(100)-Substrat übertragen. Diese Strukturen wiesen gut ausgebildete Kanten auf und dienten als Template für die Si-Bedampfung unter normalem Partikeleinfall. Die sich ausbildenden Fächeröffnungswinkel konnten aus SEM-Querschnittsaufnahmen bestimmt werden. Die Untersuchungen ergaben einen Winkel $\Phi=(48,0 \pm 1,0)^\circ$ für die Raumtemperaturabscheidung von Si ohne Wasserstoff und $\Phi=(54,3 \pm 2,0)^\circ$ mit Wasserstoff. Die Si-Abscheidung ohne Wasserstoff bei $\sim 300^\circ\text{C}$ ergab einen Öffnungswinkel $\Phi=(37,8 \pm 0,6)^\circ$. Das Ergebnis weist darauf hin, dass sich der Öffnungswinkel mit zunehmender Oberflächendiffusion verringert. Die Vergrößerung des Öffnungswinkels mit Wasser-

⁴ R.N. Tait, T. Smy, M.J. Brett, Thin Solid Films 226, 196-201 (1993)

⁵ J. M. Nieuwenhuizen, H. B. Haanstra, Philips. Tech. Rev., 27, 87 (1966)

⁶ M. Pelliccione, T.-M. Lu, Phys. Rev. B 75, 245431 (2007)

⁷ D.-X. Ye, T.-M. Lu, Phys. Rev. E 75, 115420 (2007)

stoff deutet entsprechend auf eine Verringerung der Oberflächendiffusion hin. Die Erhöhung der Diffusionsbarriere durch Wasserstoff ist auch aus der Si-Epitaxie bekannt⁸.

Bei der Deposition von amorphen Schichten, d.h. bei der Materialdeposition unter normalem Partikeleinfall, wirkt sich eine verminderte Oberflächenbeweglichkeit der schichtbildenden Teilchen in einer Zunahme der Oberflächenrauigkeit und einer verminderten Materialdichte aus. Untersuchungen mittels Röntgenreflektometrie (XRR) gaben Hinweise, dass die Dichte von a-Ge:H-Schichten mit steigendem Wasserstoffgehalt abnimmt (Abb. 33).

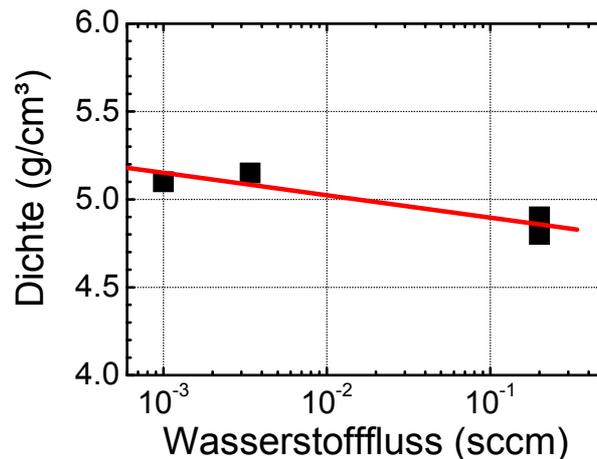


Abbildung 33: XRR-Analyse der Materialdichte von 1 μm dicken a-Ge:H-Schichten auf Quarzglas in Abhängigkeit vom Wasserstofffluss.

Das Ergebnis unterstützt somit die Beobachtungen zur Si-Strukturentstehung, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Aggregation der Materialien Si und Ge ähnlich durch Zufuhr atomaren Wasserstoffs beeinflusst werden. Topographieuntersuchungen mittels Atomkraftmikroskopie (AFM) sollen als komplementärer Nachweis dienen.

In Elektronenstrahlverdampfungsexperimenten wurden Untersuchungen zum Dotierstoffeinsatz von B in a-Si- und a-Ge-Schichten mit und ohne Wasserstoff durchgeführt. Die Proben wurden anschließend mittels TOF-SIMS analysiert. Zur Bestimmung der B-Konzentration in a-Si wurden das $^{11}\text{B}/^{28}\text{Si}$ -Intensitätsverhältnis mit dem relativen Empfindlichkeitsfaktor $\text{RSF}=7,263 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ⁹ verwendet. Vergleichsmessungen an hochdotiertem Substratmaterial haben die Gültigkeit dieses Wertes in der verwendeten TOF-SIMS-Anlage bestätigt.

Für a-Si-Schichten wurde eine B-Dotierkonzentration im Bereich von 10^{17} - 10^{21} cm^{-3} nachgewiesen. Die Dotierung lässt sich über die Temperatur der verwendeten Hochtemperatur-Effusionszelle definiert einstellen (Abb. 34). Die Zufuhr atomaren Wasserstoffs hat keinen Einfluss auf die B-Konzentration in a-Si-Schichten.

⁸ J.-Y. Ji, T.-C. Shen, Phys. Rev. B, 70, 115309 (2004)

⁹ R.G. Wilson, Int. J. Mass Spectr. Ion Proc. 143, 43-9 (1995)

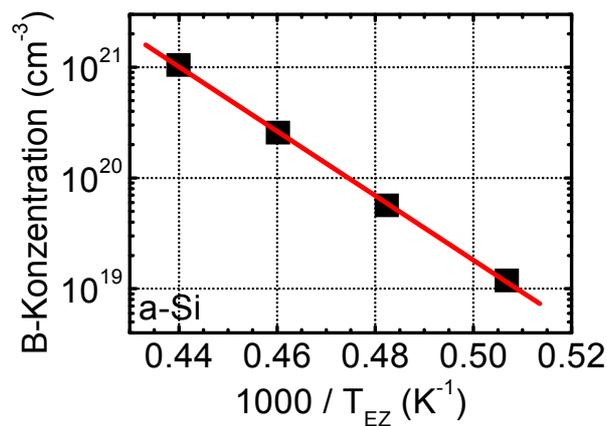


Abbildung 34: Bor-Konzentration von a-Si:H-Schichten ($f_{H_2}=0,1$ sccm) in Abhängigkeit von der Effusionszellen-Temperatur. Die Analyse erfolgte mittels TOF-SIMS.

Zur Übertragung der B-Dotierung auf GLAD-Nanostrukturen sind die speziellen geometrischen Abscheidungsbedingungen zu beachten und die Materialflüsse so anzupassen, dass deren Effektivwerte denen bei der Schichtabscheidung entsprechen. Die Herstellung von dotierten Messstrukturen erfolgt auf dieser Grundlage.

Die in der Literatur beschriebenen Löslichkeitsgrenzen für B in Si weichen zum Teil um einen Faktor 2-3 voneinander ab. Für Raumtemperatur wird in c-Si ein Wert von etwa $4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ angegeben¹⁰. Um die Löslichkeitsgrenze in dem mittels Elektronenstrahlverdampfung abgeschiedenen Material abzuschätzen, wurde ein Schichtsystem mit verschiedenen, diskreten Bor-Konzentrationen hergestellt: 100 nm Si/50 nm Si:B ($1,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)/200 nm Si/50 nm Si:B ($1,0 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)/200 nm Si/1-2 nm B/100 nm Si/Si(100). Das Schichtsystem wurde mittels RTA in Ar-Atmosphäre für 4 min bei 600°C thermisch behandelt (Abb. 35).

Zur Diskussion der Löslichkeitsgrenze ist vor allem die mittlere Dotierungsschicht mit $[B]=1,0 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ von Interesse. Durch die Temperaturbehandlung diffundieren Dotierstoffatome in die undotierten Nachbarschichten. Das SIMS-Profil verbreitert sich in den entsprechenden Bereichen. Oberhalb der Löslichkeitsgrenze bilden sich jedoch kristalline B-Ausscheidungen, die aufgrund ihrer Ausdehnung unbeweglich in der amorphen Matrix vorliegen. Entsprechend tritt die Verbreiterung des SIMS-Profiles erst unterhalb der Löslichkeitsgrenze auf. Diese kann somit aus dem Profil zu etwa $1,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt werden. Die Erhöhung der Löslichkeitsgrenze während der Temperaturbehandlung kann aufgrund der schnellen Prozessführung vernachlässigt werden. Dieses Ergebnis bestätigt die dem Projekt zugrunde liegende Erwartung, dass eine für thermoelektrische Anwendungen hinreichende B-Konzentration in a-Si erreichbar ist.

Für die Kalibrierung der B-Dotierung in a-Ge stehen uns derzeit keine verlässlichen RSF-Werte zur Verfügung, so dass vorerst die Diskussion zu B-dotierten a-Ge-Schichten mittels Intensitätsverhältnis ^{11}B zu ^{74}Ge geführt werden muss. Im Gegensatz zu a-Si zeigt sich in a-Ge eine deutliche Abhängigkeit des Dotierungsverhaltens von der Präsenz atomaren Wasserstoffs (Abb. 36).

¹⁰ R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian, Bull. Alloy Phase Diagrams 5, 478-84 (1984)

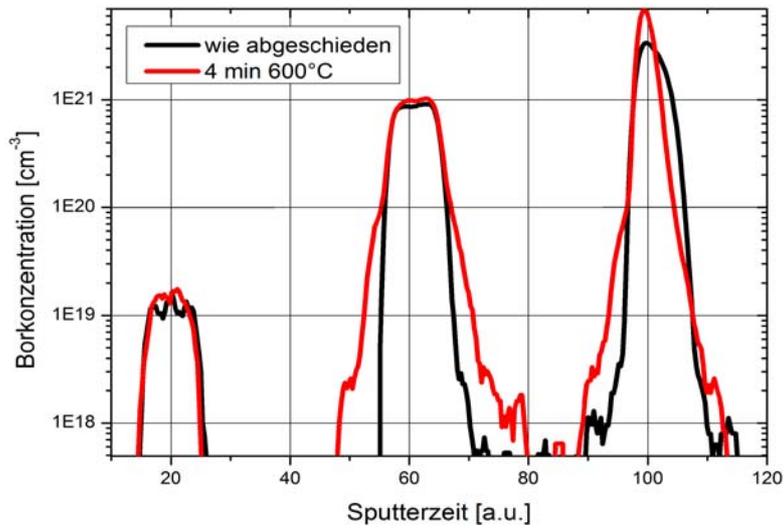


Abbildung 35: SIMS-Untersuchung zum Diffusionsverhalten von B in a-Si-Schichten.

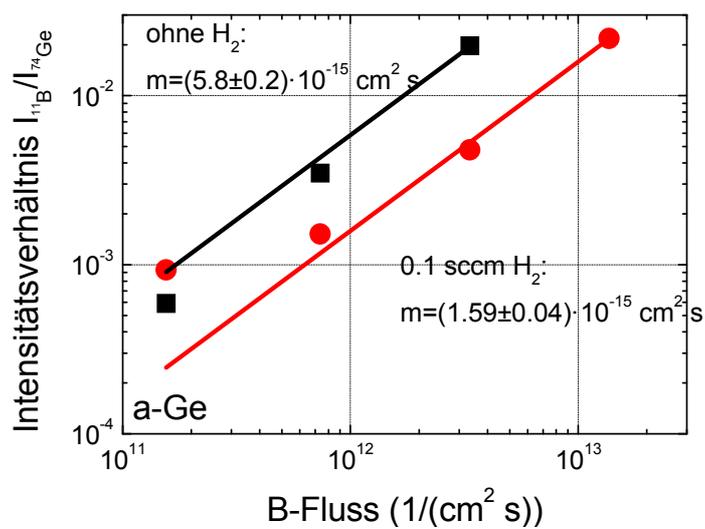
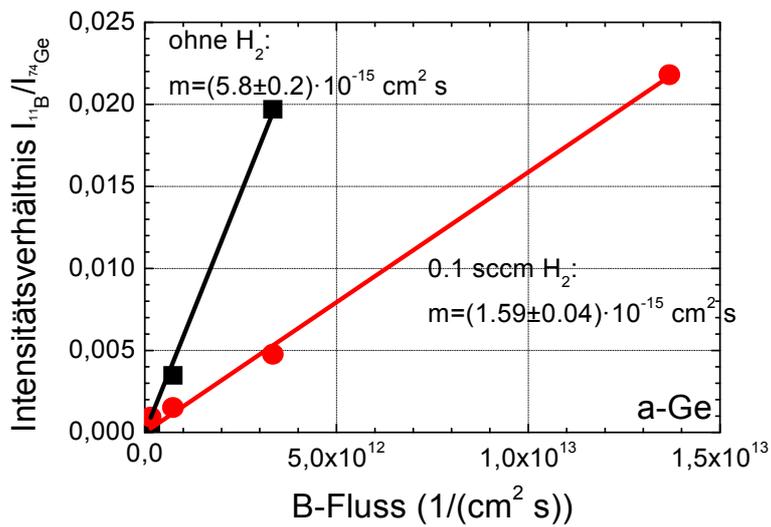


Abbildung 36: SIMS-Untersuchung zum B-Einbau in a-Ge-Schichten mit und ohne Wasserstoff (lineare und doppellogarithmische Darstellung).

In der linearen Darstellung von Abbildung 36 wird ersichtlich, dass atomarer Wasserstoff den B-Einbau um einen Faktor 3-4 vermindert. Die doppellogarithmische Darstellung zeigt hingegen, dass bei niedrigen B-Flüssen kaum eine Behinderung vorliegt und diese erst bei größeren B-Flüssen ($> 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) auftritt. Die Ursache für den behinderten B-Einbau bei a-Ge:H konnte bislang nicht geklärt werden. Gasphasenreaktionen zur Bildung von Boranen können als alleinige Ursache ausgeschlossen werden, da das Phänomen bei a-Si nicht beobachtet wird. Es muss sich also um einen Oberflächeneffekt bei der Schichtabscheidung handeln. Es wird erwogen, der Fragestellung im Rahmen einer XPS-Untersuchung nachzugehen.

Zum Dotierstoffeinkbau von Sb in a-Si und a-Ge wurden erste Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 37 zeigt ein SIMS-Tiefenprofil einer Schichtfolge aus a-Si:Sb/a-Si/a-Ge/a-Ge:Sb/Si(100).

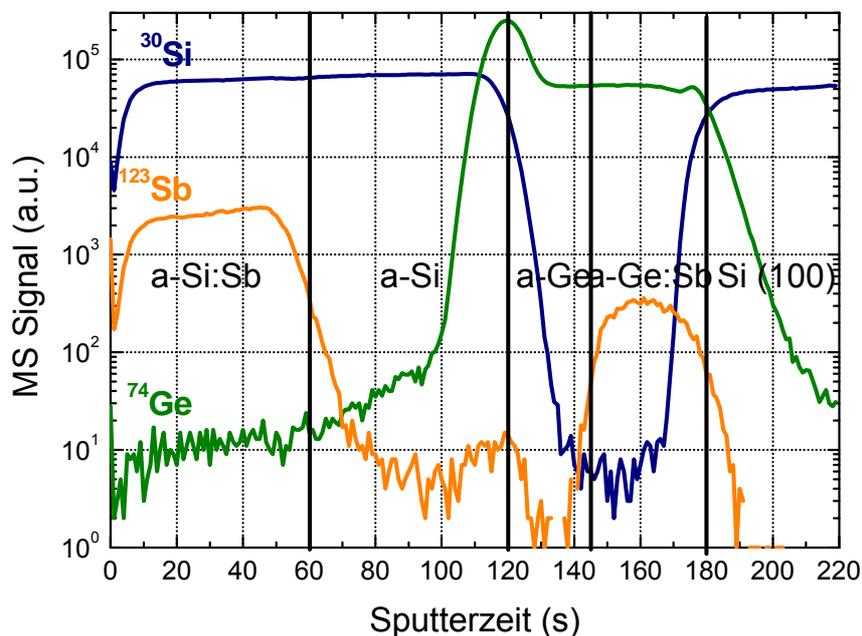


Abbildung 37: SIMS-Analyse zur Sb-Dotierung von a-Ge- und a-Si-Schichten.

Im Rahmen der Untersuchungen ließ sich feststellen, dass der in situ-Einkbau von Sb in beide amorphe Halbleitermaterialien erwartungsgemäß möglich ist. Es ist bekannt, dass Sb ein ausgeprägtes Segregationsverhalten bei der Epitaxie von Elementhalbleitern (maximal bei 600°C) zeigt. Technologisch wird deshalb neben der Ionenimplantation häufig der Einkbau bei niedrigen Wachstumstemperaturen durchgeführt, wobei die einhergehende Verschlechterung der Realstruktur in Kauf genommen werden muss bzw. eine thermische Nachbehandlung erforderlich wird. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Verfahren handelt es sich beim GLAD-Prozess bereits um ein Tieftemperaturverfahren, was einerseits zur Ausbildung einer amorphen Struktur, andererseits zu einer kinetischen Limitierung des Sb-Einkbaus führt. So zeigt sich anstatt des „Memory“-Verhaltens bei der Hochtemperaturabscheidung ein steiler Abfall der Sb-Konzentration über 2-3 Größenordnungen an der a-Ge/a-Ge:Sb-Grenzfläche. Zudem wurde die Sb-Konzentration in der a-Si:Sb-Schicht nach Kalibrierprüfung mit einer Vergleichprobe zu $1,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($^{123}\text{Sb}/^{28}\text{Si}$: RSF= $6,480 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3 \cdot 9}$) quantifiziert. Dieser Wert liegt etwa drei Größenordnungen über den bei Implantationsprozessen erreichten Sb-Konzentrationen. In den folgenden Untersuchungen muss nun geklärt

werden, wie groß die elektrisch aktive Sb-Konzentration nach thermischer Nachbehandlung ist und inwiefern Sb-Ausscheidungen in der amorphen Matrix vorliegen.

B-dotierte a-Si- und a-Si_{0,7}Ge_{0,3}-Schichten wurden mittels Ionenstrahlzerstäubung durch Verwendung entsprechenden Targetmaterials hergestellt. In SIMS-Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass die Target-Bor-Konzentration von $1,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ in die abgeschiedenen a-Si:B-Schichten übertragen wird. Auch die a-Si_{0,7}Ge_{0,3}-Schichten mit 0,1 at% B-Anteil ($\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) entsprachen der Targetzusammensetzung. Durch Beimischung von Wasserstoff zum Prozessgas Argon konnte zudem Wasserstoff in das amorphe Material erfolgreich eingebaut werden. Über den Wasserstofffluss lässt sich auch hier der Wasserstoffgehalt einstellen. Die Bor-Konzentration ist dabei unabhängig vom Wasserstoffgehalt. Als Vorteil gegenüber der Elektronenstrahlverdampfung besteht der das Target verlassende Partikelstrahl bereits aus allen Materialkomponenten, so dass geometrische Effekte durch die GLAD-Geometrie nicht weiter Berücksichtigung finden müssen.

2.2.6 Realisierung erster Bauelementstrukturen

In Zusammenarbeit mit den Teilvorhaben 4 (MLU Halle) und 5 (IWM/FhG Halle) werden zwei Konzepte für den Aufbau von Messstrukturen für die thermoelektrische Charakterisierung von GLAD-Nanostrukturen erprobt (Abb. 28).

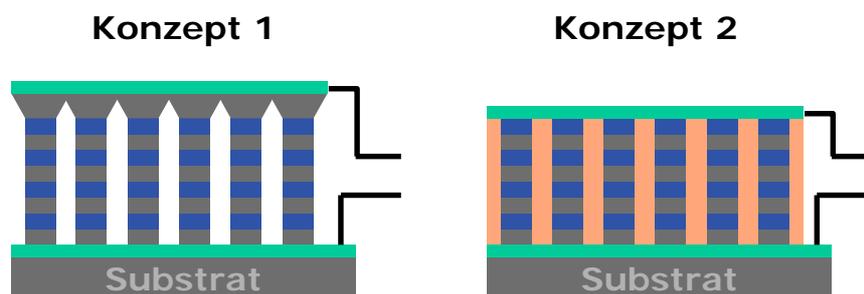


Abbildung 38: Konzepte für den Messstrukturaufbau zur thermoelektrischen Untersuchung der Nanostrukturen.

In Konzept 1 werden die Säulen durch Anpassung des Glanzwinkels am oberen Ende gezielt verbreitert, so dass eine geschlossene Brückenschicht für die nachfolgende Metallisierung und Kontaktierung bereitgestellt wird. Dieses Messstrukturkonzept zeichnet sich durch einen relativ geringen Prozessieraufwand aus. Es ist jedoch zu prüfen, inwieweit die nanostrukturierten Schichten der nachträglichen Drahtkontaktierung mechanisch stand halten (Abb. 38a, 39).

Bei ungeordneten Nanosäulen beträgt die Dicke für die geschlossene Brückenschicht etwa 250 nm (Abb. 38a). Durch die größeren Zwischenabstände liegt die Brückenschichtdicke bei angeordneten Nanosäulen in der Größenordnung von wenigen μm (Abb. 38b). Bei der Honigwabenanordnung ist die Brückenschicht nur in den Bereichen der geordneten Domänenbereiche geschlossen; an den Domänenrändern ist die Brückenschicht unterbrochen.

In Konzept 2 werden die Säulenzwischenräume zunächst unter Verwendung eines niederviskosen Acrylates (hier: 1,6-Hexanedioldiacrylat – HDDA + Photoinitiator) gefüllt. Das Aushärten erfolgt über einen UV-Behandlungsschritt. Durch diese zusätzli-

chen Prozessierungsschritte wird die Nanostruktur für die folgenden Kontaktierungsschritte mechanisch stabilisiert.

Die Konzepte müssen dabei so gestaltet sein, dass, die GLAD-Schichten in Messstrukturen und Bauteile integriert werden können. Eine mögliche Option ist, die Nanostrukturen nach Erreichen der gewünschten Höhe durch Verringerung des Einfallswinkels zusammenwachsen zu lassen (Abb. 39), so dass elektrische Kontakte unter Zuhilfenahme von Standardverfahren (wie Lithographie) aufgebracht werden können. Nachteilig bei dieser Variante ist, dass durch die Veränderung des Einfallswinkels, die Schicht mit einer anderen Wachstumsgeschwindigkeit und Porosität weiter wächst und sich ebenfalls die Einfallparameter der Dotier-Quellen ändern. Dies führt zu einer stark veränderten (abfallenden) Konzentration der Dotanden. Zur Kompensation dieses Effektes müssen der Dotierstofffluss und/oder die Wachstumsgeschwindigkeit angepasst werden. Als Problem erweist sich die Neigung der Deckschicht spontan aufzubrechen und so die Gefahr von Leckströmen und Kurzschlüssen zu erzeugen.

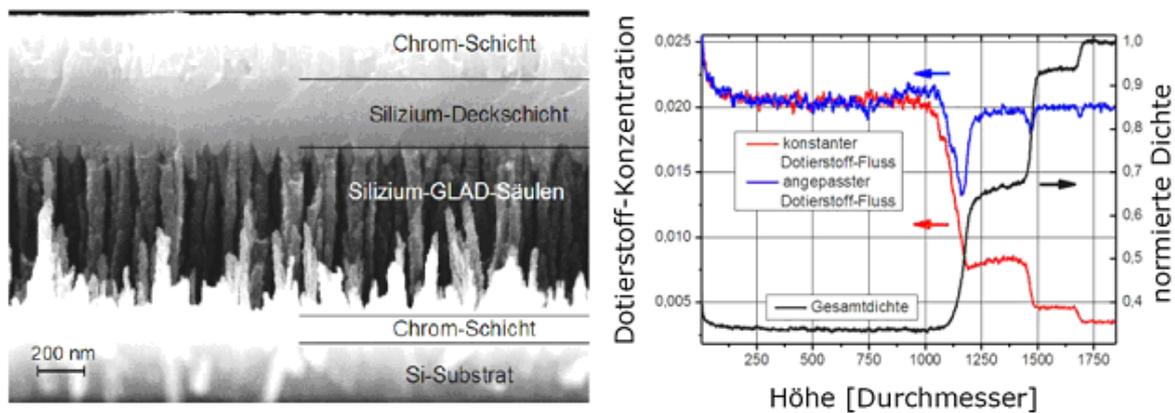


Abbildung 4: Herstellung einer Deckschicht durch schrittweises Verringern des Einfallswinkels. Die Dotierstoffverteilung für konstanten Fluss wurde simuliert und anhand der Ergebnisse dann die nötigen Flüsse abgeleitet.

Als zweite Möglichkeit der Kontaktierung wurde in Betracht gezogen, die Zwischenräume der Nanostrukturen mittels eines flüssigen Acrylats zu verfüllen und dann die Kontaktierung vorzunehmen. Technisch erweist sich dies jedoch als aufwändig, da nach dem Verfüllen der Strukturen und dem Härten des Lackes eine bestimmte Menge des Kunststoffes wieder entfernt werden muss, um die oberen Enden der Nanostrukturen für die Kontaktierung frei zu legen. Diese Methode scheint daher lediglich für vereinzelte Messstrukturen relevant.

Eine dritte Möglichkeit besteht darin, analog zur ersten Methode, die Strukturen zusammenwachsen zu lassen, dafür jedoch ein Metall zu verwenden. Vorteilhaft hierbei ist, dass die Metallschicht nicht dotiert werden muss und auch die Gefahr von Kurzschlüssen minimiert wird, da das Kontaktmetall nicht senkrecht aufgedampft wird. Allerdings sind nicht alle Metalle für die Glanzwinkeldeposition (bei Raumtemperatur) geeignet, so dass bestimmte Metall-Halbleiter-Übergänge nicht, oder nur über einen Zwischenschritt, realisierbar sind.

Durch Optimierung des Vergießungsprozesses ist es gelungen, eine dickschichtige Acryllatbedeckung über den Nanosäulen zu vermeiden (Abb. 40). Aufgrund der gu-

ten Benetzung der Nanosäulenoberfläche ist jedoch von dünnen Bedeckungen der Nanosäulenenden auszugehen. In Zusammenarbeit mit Teilvorhaben 5 (IWM/FhG Halle) werden die Freilegung der Nanosäulenenden und die nachfolgende Kontaktierung untersucht. Für angeordnete Nanosäulen wird derzeit in Teilvorhaben 5 getestet, inwieweit die vom IWM vorgeschlagenen Silicone als Vergussmassen eingesetzt werden können. Ein Vergleich der verschiedenen Materialien war im Rahmen des Teilvorhaben nicht zu realisieren.

Zunächst wurden a-Si:H:B- und a-Ge:H:B-Nanosäulen in beiden Messstrukturanordnungen charakterisiert. Aufbauend wurden dann a-Si:H:B/a-Ge:H:B-Heterostrukturanordnungen mit abgestimmter Materialzusammensetzung aufgebaut und für die thermoelektrische Charakterisierung zur Verfügung gestellt (MLU Halle).

Messungen zur thermischen Leitfähigkeit an Si/Ge-Nanosäulen auf Si(100)-Substrat wurden in der AG Prof. Waag / Universität Braunschweig durchgeführt (Abb. 41), weil

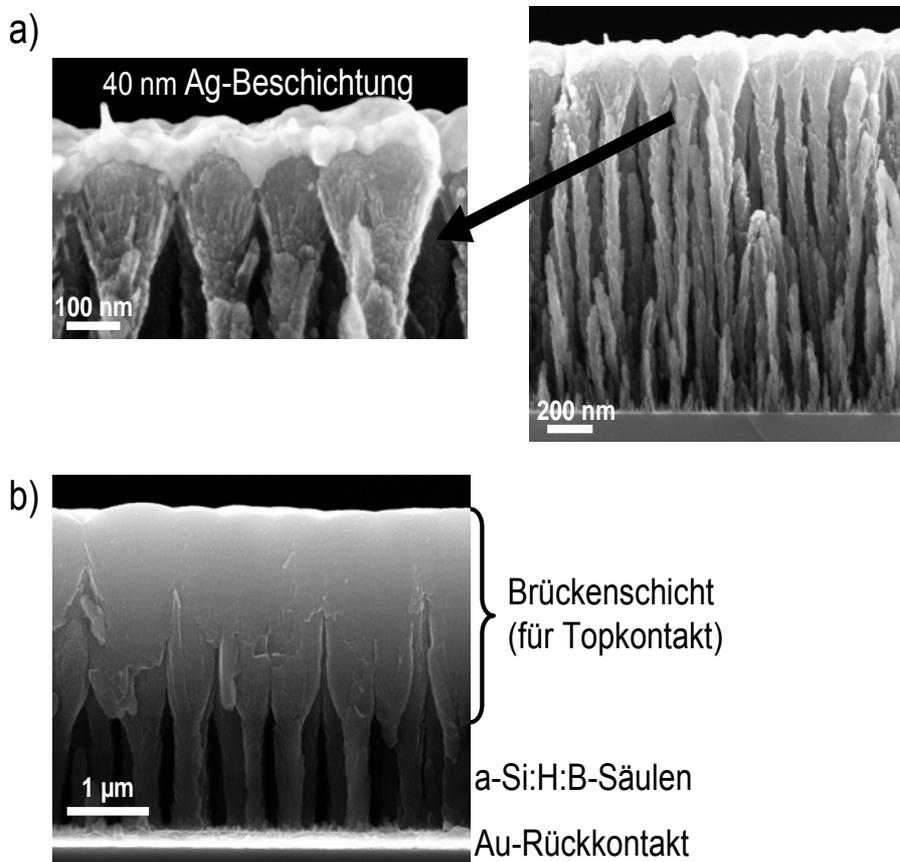


Abbildung 40: Messstrukturkonzept 1: dotierte und passivierte Nanosäulen mit in situ-Brückenschicht. a) ungeordnete Säulen mit Ag-beschichteter Brückenschicht, b) Nanosäulen in Honigwabenanordnung mit Brückenschicht

die im Vorhaben seitens des IZM-MLU Halle nicht realisiert werden konnten. Dazu wurde das Prinzip der Wollaston-Sonde mit einem Drahtdurchmesser von 10 μm angewandt und die 3ω -Spannung an Nanosäulen-Anordnungen gemessen. Die hexagonal angeordneten Nanosäulen hatten eine Länge von $\sim 1 \mu\text{m}$ und einen Durchmesser von $\sim 500 \text{ nm}$.

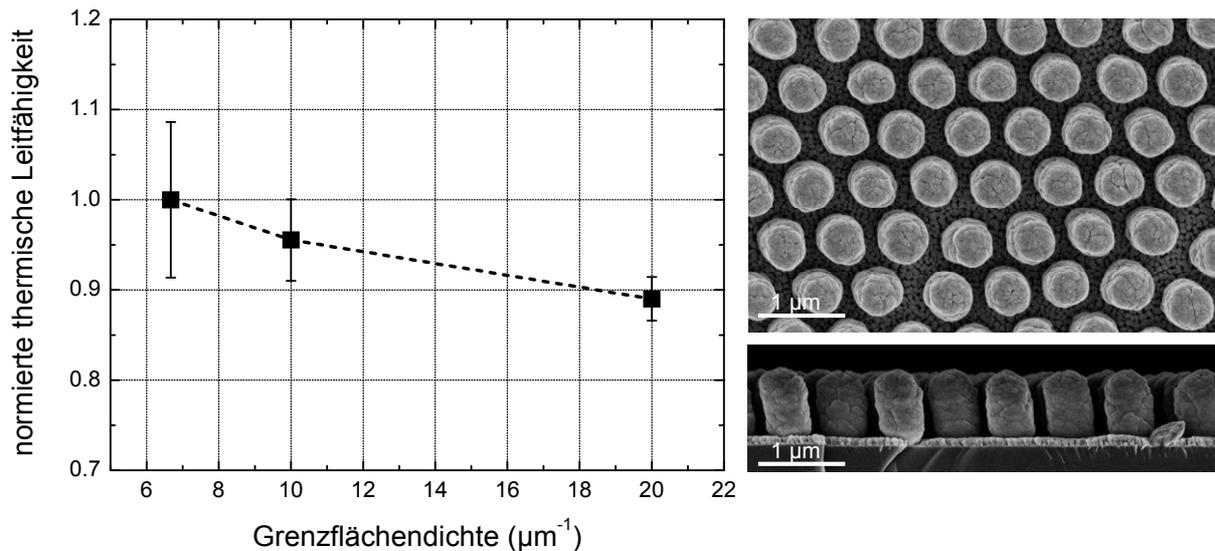


Abbildung 41: Mittels 3ω -Methode ermittelte thermische Leitfähigkeit an undotierten Si/Ge-Nanosäulen in Abhängigkeit von der Si/Ge-Grenzflächendichte. Da die Kalibrierung der thermischen Leitfähigkeit noch nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte, ist die thermische Leitfähigkeit auf den ersten Wert normiert dargestellt.

In weiteren Untersuchungen sollen nun B-dotierte Si/SiGe-Nanosäulen ungeordnet und in Bienenwabenanordnung auf SiO_2 - und Si-Substrat analysiert werden. Dazu wurden die in Abb. 42 nach dem Konzept 2 aufgebauten Proben dem IZM-MLU zur Verfügung gestellt.

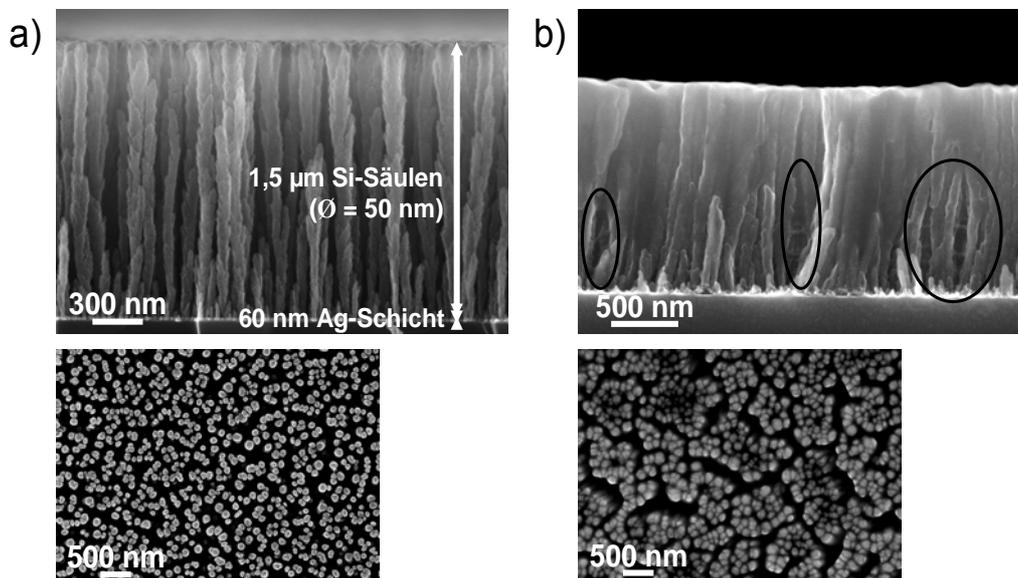


Abbildung 42: Messstrukturkonzept 2: a) Nanosäulen vor und b) nach dem Vergießen mit HDDA und Aushärten. (oben: SEM-Querschnittsaufnahmen, unten: SEM-Draufsichten)

Unter Beachtung aktueller Veröffentlichungen¹¹, der grundlegende Wachstumsmechanismus der Glanzwinkeldeposition weiter untersucht. Die von Tanto et al.¹

¹¹ Tanto et al *Phys. Rev. E*, 83:016703, 2011

gemachte Beobachtung, dass der Neigungswinkel β von OAD-Strukturen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel θ durch die Relation $\beta = \theta - \Phi/2$ beschrieben wird konnte bestätigt werden. Der auftretende Parameter Φ , der den Öffnungswinkel eines Kegels beschreibt, wie er bei der ballistischen Deposition auf einen festen Startpunkt entsteht, wurde eingehender untersucht. Dabei wurden Abhängigkeiten vom verwendeten Material, von der Komposition (mit oder ohne Wasserstoff) und von der Wachstumstemperatur gefunden. Als Schlussfolgerung ergibt sich, dass der Öffnungswinkel von dem mathematischen Modell der ballistischen Deposition auf ca. 55° vorgegeben ist, während physikalische Phänomene, wie Kristallorientierung und Diffusion zu einer Abweichung führen. So geht eine gesteigerte Oberflächendiffusion mit einem kleineren Öffnungswinkel einher. Dies zeigt sich beispielsweise dadurch, dass der Winkel Φ mit steigender Temperatur sinkt und durch Zugabe von diffusionshemmenden Wasserstoff steigt. Aus dem Fächerwinkelmodell konnten weiterhin neue Vorhersagen für Wachstumsgeschwindigkeit und Porosität der nanostrukturierten Schichten abgeleitet werden.

Zum tieferen Verständnis des komplexen Wachstumsprozesses wurde eine on-lattice Monte-Carlo-Simulation entworfen. Dabei wurde berücksichtigt, dass on-lattice-Simulationen keine räumlich isotropen Ergebnisse liefern. Unter Anwendung eines Konzeptes, welches komplexere Gebilde (Cluster-Partikel) statt einfacher Kuben nutzt¹¹, konnte dies umgangen werden. Durch Nutzung geometrischer Optimierungen konnte auch die hohe Rechengeschwindigkeit der einfachen on-lattice-Simulationen beibehalten werden. Erkauft wird dieser Vorteil (große Simulationsgeschwindigkeit bei großem Realismus) durch einen erheblich gesteigerten Speicherbedarf der Simulationszelle.

Bei diesem Verfahren werden die Partikel an feste Gitterpunkte gebunden, so dass die Berechnung von Kollisionsereignissen durch die Abfrage der benachbarten Gitterpunkte durchgeführt werden kann. Es wurde ein kubisches Gitter verwendet. Bei gängigen Simulationen, die nach diesem Schema ablaufen, werden Partikel am oberen Rand der Simulationszelle generiert und dann schrittweise (gemäß den Depositionsbedingungen) entlang einer Trajektorie in Richtung Substrat bewegt. Dabei werden bei jedem Schritt die Nachbargitterpunkte auf bereits deponierte Partikel überprüft. Zeigt eine solche Prüfung ein positives Ergebnis, wird das Teilchen an der aktuellen Stelle fixiert und ein neues Partikel wird gestartet. Eventuell wird nach der Deposition eines Teilchens ein Diffusionsschritt eingefügt oder es werden weitere Prozesse wie Desorption und Streuung am Hintergrundgas erlaubt (Abb. 43, links).

Bei dieser Art von Simulation ergibt sich jedoch das Problem, dass durch die simple Geometrie die Eigenschaften der deponierten Schichten von der Orientierung des Simulationsgitters relativ zur Richtung des Teilchenflusses abhängen¹¹. (Abb. 43, rechts oben). Dieses Verhalten ist hochgradig unphysikalisch und für die Simulation der Glanzwinkeldeposition äußerst problematisch, da die Richtung des Teilchenflusses während des Prozesses variieren kann. Die dabei auftretenden Änderungen der Schichteigenschaften wären eine Überlagerung der realen Änderung durch den veränderten Winkel und des parasitären Gittereffekts. Dieser Effekt hat zwei Ursachen. Zum einen die geringe Anzahl der möglichen Gitterpunkte (im einfachsten Fall sechs)

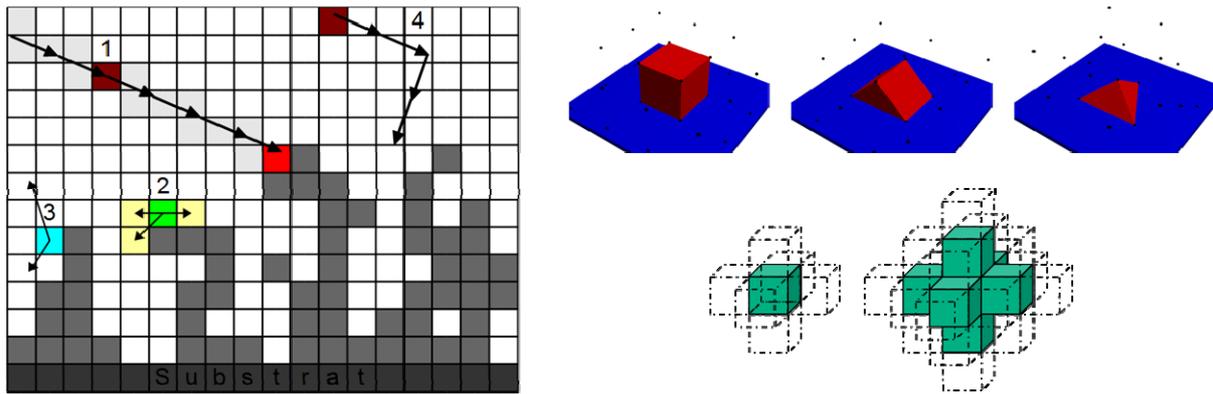


Abbildung 43: (links) Ablauf einer ballistischen 'on-lattice'-Simulation mit den wichtigsten Schritten. (1) Deposition (2) Diffusion (3) Desorption (4) Streuung am Hintergrundgas. (rechts oben) Drei verschiedene Arten ein Substrat in einem kubischen Gitter zu orientieren. (rechts unten) Einfaches kubisches Partikel mit sechs möglichen Kollisionspunkten und zusammengesetztes (von Tanto et al. vorgeschlagenes) Partikel mit 18 Kollisionspunkten.

auf die die Teilchen nach der Kollision verschoben werden. Zum anderen die Abstände der Kollisionspunkte, wenn auch Kollisionen über die Kanten bzw. Ecken erlaubt werden. Eine Kollision über eine Kante würde beispielsweise zu einem Längenzuwachs um $\sqrt{2}$ mal, eine Kollision über eine Ecke um $\sqrt{3}$ mal dem Gitterparameter führen. Um diese Effekte zu umgehen, wurde die Benutzung zusammengesetzter Partikel vorgeschlagen¹¹ (Abb. 43, rechts unten). Diese Partikel verkürzen die Diagonalen und verfügen gleichzeitig über eine größere Anzahl an Nachbarpunkten (in Tantos Fall 18 statt 6). Der letzte Fakt erweist sich jedoch zugleich als Schwäche, da für die Kollisionsabfrage nun in jedem Schritt auch entsprechend mehr Nachbarpunkte überprüft werden müssen. Da der Gittereffekt mit diesen Partikeln noch nicht völlig verschwindet, wären Teilchen aus noch mehr Teilpartikeln wünschenswert, was jedoch zu einem noch größeren Zeitaufwand führen würde. (Abb. 44, links). Die Zunahme der zu überwachenden Gitterpunkte folgt dabei dem Quadrat des Partikelradius.

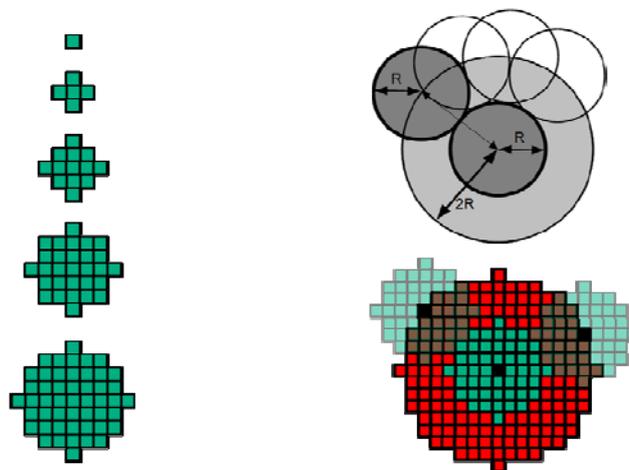


Abbildung 44: (links) Zweidimensionale Darstellung verschieden großer zusammengesetzter Teilchen. Mit zunehmender Partikelzahl steigt die Genauigkeit der Simulation, jedoch auch die benötigte Simulationszeit (rechts). Geometrische und diskretisierte Darstellung des Konzepts der „verbotenen Zone“.

Um die hohe geometrische Genauigkeit dennoch nutzen zu können, wurde eine geometrische Lösung erarbeitet. Hierbei macht man sich zunutze, dass die Mittelpunkte zweier massiver Kugeln niemals einen Abstand haben können, der kleiner als ihr Durchmesser ist. Es existiert also eine verbotene Zone um jedes bereits deponierte Partikel, in die neue Partikel nicht eindringen können (Abb. 44, rechts). Statt nun die eigentlichen Partikel in der Simulation zu nutzen, wird lediglich dieser verbotene Bereich in das Gitter übertragen. Bei den einzelnen Simulationsschritten muss dann nur getestet werden, ob der Mittelpunkt des zu deponierenden Teilchens sich bereits in einer verbotenen Zone befindet. Die Anzahl der nötigen Abfragen pro Schritt ist damit konstant eins, unabhängig vom Radius der verwendeten zusammengesetzten Teilchen. Dieser – und damit auch die Genauigkeit der Simulation – wird nur durch den zur Verfügung stehenden Speicherplatz für die Simulationszelle begrenzt.

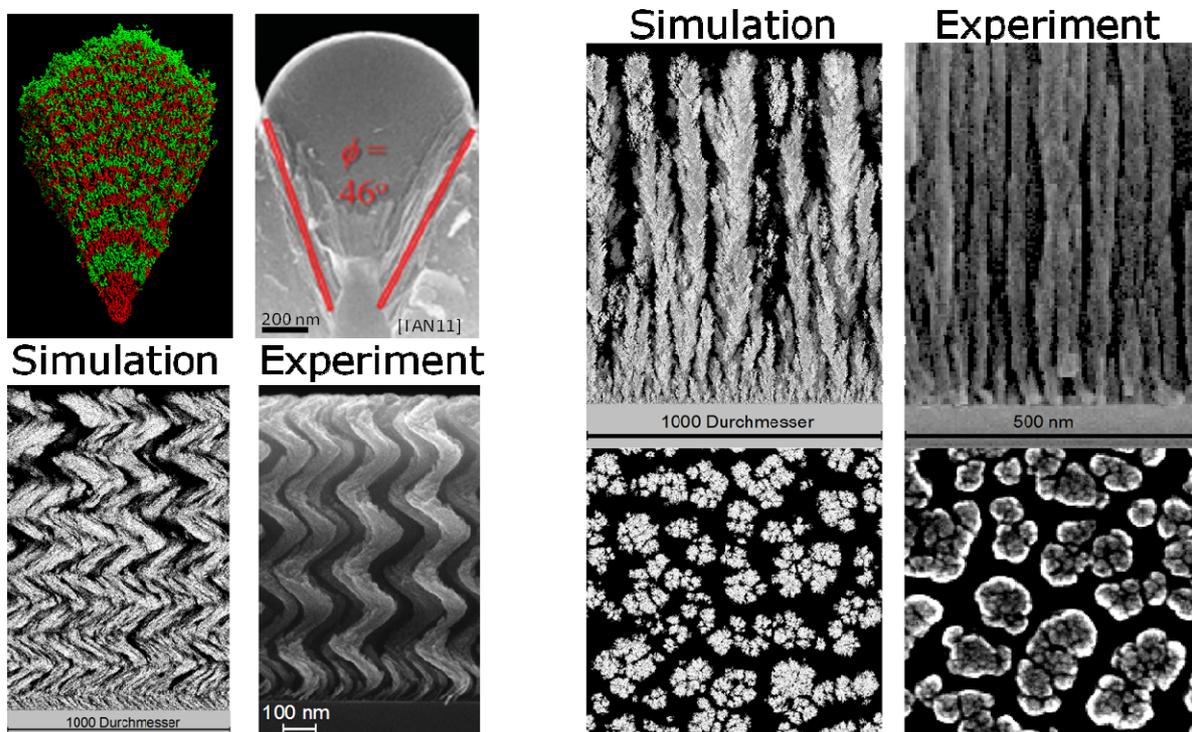


Abbildung 45: (links) Von einfachen Fällungen wie der Deposition auf einen Punkt bis hin zu komplizierteren Formen, wie Spiralen, lassen sich die GLAD-Strukturen nachbilden (rechts). Auch der innere Aufbau der einzelnen Nanostrukturen wird gut reproduziert.

Die Simulation erlaubt es, die verschiedenen durch Glanzwinkeldeposition erzeugbaren Nanostrukturformen nachzubilden (Abb. 45). Mithilfe der Simulation konnten verschiedene Beobachtungen gemacht werden, die dem Experiment nicht oder nur schwer zugänglich sind. So kann beispielsweise der Zusammenhang zwischen Einfallswinkel und Neigungswinkel bei OAD-Strukturen ohne den Einfluss der Diffusion untersucht werden. Auch die Entwicklung der Querschnittsform bei der Deposition auf ein vorstrukturiertes Substrat kann nachgebildet werden (Abb. 46).

Weiterhin konnten wertvolle Informationen über die Verteilung von Dotieratomen in den Dünnschichten gewonnen werden. Dies sowohl innerhalb individueller Strukturen als auch in der Schicht als Ganzes. Insbesondere konnte der Einfluss der Kammergeometrie untersucht werden. So zeigte sich, dass die typischerweise in einem

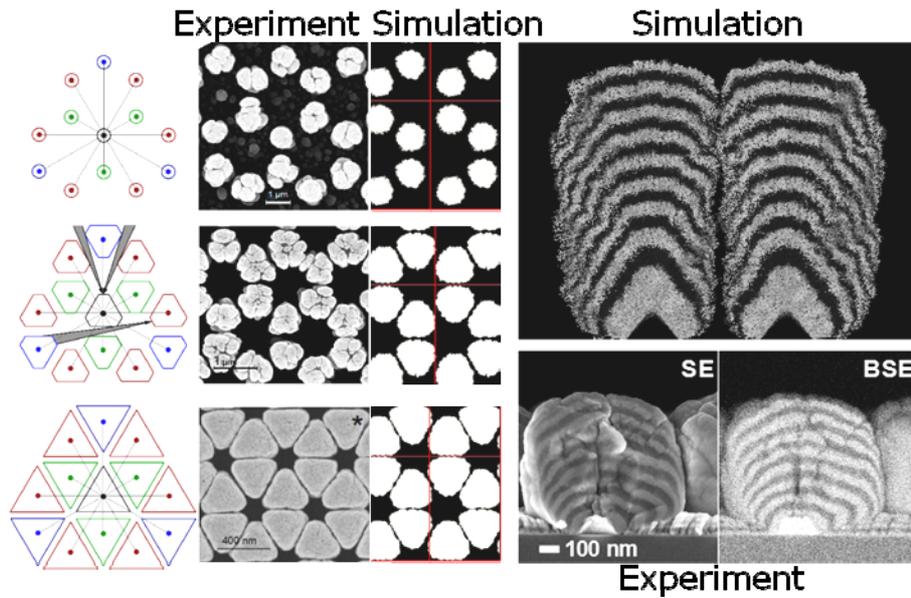


Abbildung 16: Vergleich von Experiment und Simulation im Falle eines vorstrukturierten Substrates. Sowohl die Entwicklung der äußeren Form als auch der innere Aufbau der Nanostrukturen werden gut nachgebildet.

steileren Winkel einfallenden Dotieratome verstärkt an der Außenseite aufrechter Säulen eingebaut werden. Außerdem gibt es starke Schwankungen in der Dotierstoffkonzentration, wenn während des Prozesses der Einfallswinkel verändert wird. Mithilfe der Simulation konnten die zur weitgehenden Kompensation nötigen Änderungen der Wachstumsgeschwindigkeit ermittelt werden (Abb. 47).

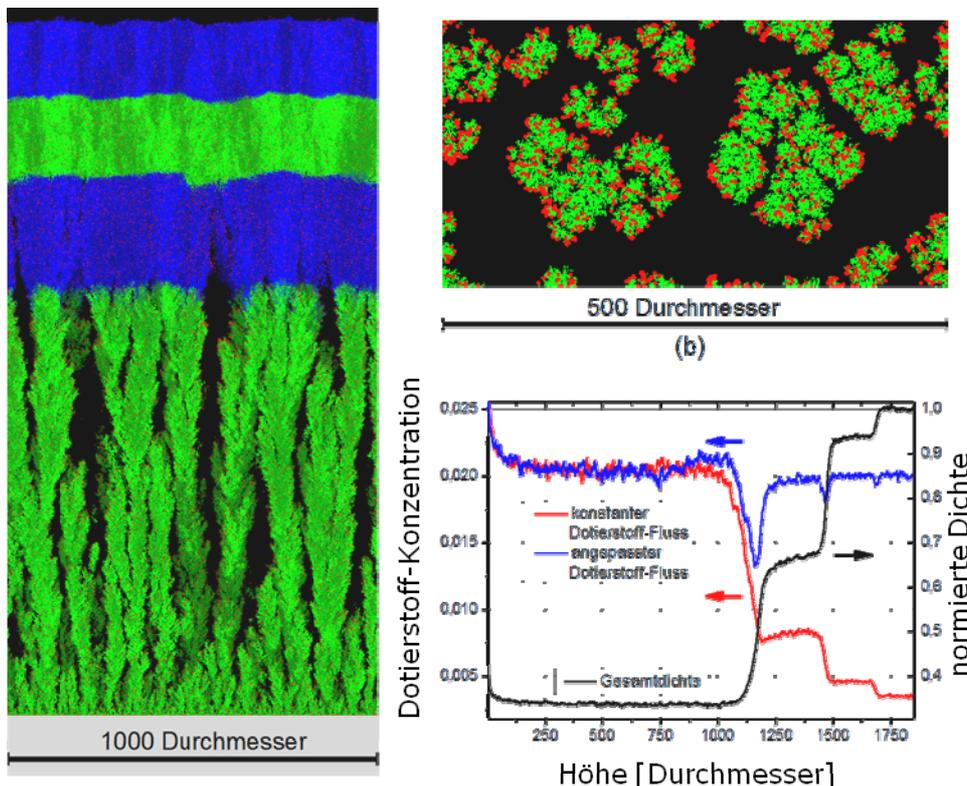


Abbildung 47: Simulation des Wachstums einer Deckschicht durch schrittweise Verringerung des Einfallswinkels. Die Verteilung der Dotieratome (rote Punkte) im Querschnitt der individuellen Strukturen kann ebenso beobachtet werden, wie die effektive Dotierung der einzelnen Schichtbereiche. Die Simulation erlaubt das Testen von Strategien zur Behebung der auftretenden Schwankungen.

Mit der erstellten Simulation konnten die zeitliche Entwicklung der Nanostrukturen, als auch deren innere und äußere Parameter (Form, Materialverteilung, Porosität) dem Experiment entsprechend wiedergegeben werden. Nach dem Hinzufügen weiterer Quellen und geeigneter Auswertfunktionen konnte die Simulation zum Test und zur Planung weiterer Experimente herangezogen werden.

Der Einbau des Wasserstoffs, sowie die Kontrollierbarkeit des Wasserstoffgehaltes wurden mittels Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) und Infrarot-Spektroskopie nachgewiesen. Die in-situ Dotierung wurde dann mit einer Hochtemperatur-Bor-Effusionszelle demonstriert, indem unterschiedlich stark dotierte Schichten hergestellt und mittels SIMS untersucht wurden. Dabei zeigt sich für Silizium genau der zu erwartende Zusammenhang von Zelltemperatur und Borgehalt. Bei Germanium wurde zwar nicht die erwartete exponentielle Abhängigkeit beobachtet, jedoch ist auch hier die Borkonzentration gut einstellbar.

2.3 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

	eingesetzt	bewilligt
Personalmittel (Wissenschaftler)	157.364,17	157.463,00
Personalmittel (Angestellte)	26.051,86	26.058,00
Sachmittel	34.878,80	36.404,00
Dienstreisen	2.752,50	2.000,00
Invest	60.742,58	61.096,00
Summe	281.789,91	283.021,00

2.4 Notwendigkeit und Angemessenheit

Im Unterschied zu konventionellen thermoelektrischen Materialsystemen (z.B. LAST) zeichnen sich nanoskalige Si-Ge-Thermoelektrika durch noch ungeklärten Details der Materialherstellung und Strukturrealisierung, die die Prognosen zur Umsetzung in nutzbare Produkte deutlich erschweren aus. Die z.Zt. erreichbare Güte (ZT-Wert) bei Temperaturen bis 100 °C für diese Materialklasse kann, obwohl weit höher prognostiziert (siehe Publikation M. Dresselhaus), im Bereich bis 0,1 erwartet werden. Konsequenterweise bestand ein nicht zu vernachlässigendes Risiko, dass die gesteckten, ambitionierte Ziele nicht erreicht werden können. Daher bestand eine Notwendigkeit für die Förderung, welche in der gewährten Form auch angemessen war, um von der Materialherstellung, deren Optimierung bis hin zur applikationsnahen Demonstration im Labor den Entwicklungsbogen spannen zu können. In Kooperation mit spezialisierten Partnern und auf der Grundlage einer, teilweise selbst entwickelten Depositionstechnologie wäre ohne die öffentliche Förderung eine Bearbeitung dieser Problematik im gewünschten Umfang nicht möglich gewesen.

Die Vielzahl wissenschaftlicher und technologischer Ergebnisse belegen die Angemessenheit der Förderung eindrucksvoll.

2.5 Während der Projektlaufzeit bekannt gewordene, relevante FE-Ergebnisse Dritter

Während der Projektlaufzeit publizierten Gruppen, die international auf dem Gebiet der Herstellung von GLAD-Strukturen arbeiten keine Ergebnisse auf dem Gebiet der Abscheidung von Si-Ge-Heterostrukturen. Gegenwärtig werden GLAD-Strukturen hauptsächlich hinsichtlich ihrer Anwendung als Solarabsorbermaterialien und als katalytische Materialien synthetisiert und untersucht.

Hinsichtlich der Herstellung von vergleichbaren Si-Ge-Nanostrukturen mit anderen Verfahren sind insbesondere zwei Publikationen zu nennen, die in den vergangenen Jahren einerseits das Potential und andererseits die Grenzen der Anwendung von Si-Ge-Nanostrukturen für thermoelektrische Anwendungen gezeigt haben.

E.K. Lee u.a. (NanoLetters 12 (2012) 2918) haben experimentell demonstriert, dass die Unterdrückung des Phononentransports durch Streuung an Oberflächen von Si-Ge-Nanodrähten zu ZT-Werten von 0,46 bei 180 °C bzw bei 450 °C größer 2 geführt bei haben. Die thermische Leitfähigkeit war dabei kleiner als 1,2 W/m-K, wobei die Nanodrähte einen Durchmesser von ca. 100 nm hatten.

In einer weiteren Publikation v C. V. Falub u.a. (Science 335 (2012) 1330) wurde gezeigt, dass die bekannten Probleme beim Wachstum von Nanostrukturen, wie mechanische Spannungen induziert durch die unterschiedlichen Gitterparameter von Si und Ge, Risse und Versetzungsgeneration in den Strukturen, überwunden werden kann, wenn ein Niedertemperaturverfahren (low-energy plasma-enhanced chemical vapor deposition, LEPE CVD) im Temperatur zwischen 415°C und 585 °C in Kombination von vorstrukturierten (001)Si- Wafern genutzt wird. Diese Verfahren soll nunmehr auch auf den GLAD –Prozess übertragen werden.

2.6 Im Projektverlauf entstandene Zeitschriften- und Tagungsbeiträge

2.6.1 Zeitschriftenbeiträge

- [1] C. Patzig, C. Khare, B. Fuhrmann, H.S. Leipner, B. Rauschenbach
Periodically arranged Si nanostructures by glancing angle deposition on patterend substrates
phys. Stat. Sol. (b) 247 (2010) 1332-1334
- [2] O. Albrecht, R. Zierold, C. Patzig, J. Bachmann, C. Sturm, B. Rheinländer, M. Grundmann, D. Görlitz, B. Rauschenbach, K. Nielsch
Magnetic Tubular Nanostructures Based on Glancing Angle Deposited Templates and Atomic Layer Deposition.
phys. stat. sol. (b) 247 (2010) 1365-1371
- [3] C. Patzig, A. Miessler, T. Karabacak, B. Rauschenbach
Arbitrarily shaped Si nanostructures by glancing angle ion beam sputter deposition
phys. Stat. Sol. (b) 247 (2010) 1310-1321
- [4] C. Khare, J. W. Gerlach, M. Weise, J. Bauer, Th. Höche, B. Rauschenbach
Growth temperature altered morphology of Ge nanocolumns
Phys. Stat. Sol. A 208 (2011) 851-856
- [5] C. Khare, R. Fechner, J. Bauer, M. Weise, B. Rauschenbach
Glancing angle deposition of Ge nanorod arrays on patterned Si substrates
J. Vac Sci Technol. A 29 (2011) 041503
- [6] C. Khare, B. Fuhrmann, H.S. Leipner, J. Bauer, B. Rauschenbach
Otimized growth of Ge nanorod arrays on Si patterns
J. Vac Sci Technol. A 29 (2011) 051501
- [7] J. Bauer, M. Weise, B. Rauschenbach, N. Geyer, B. Fuhrmann
Shape evolution in glancing angle deposition of arranged Germanium nanocolums
J. Appl. Phys. 111 (2012) 104309
- [8] Effects of annealing on arrays of Ge nanocolumns formed by glancing angle deposition

C. Khare, J.W. Gerlach, T. Höche, B. Fuhrmann, H.S. Leipner, B. Rauschenbach
Appl. Surf. Sci, 258 (2012) 9762

- [9] S. Perlt, Th. Höche, J. Dadda, E. Müller und B. Rauschenbach:
Compositional Sensitivity of Microstructures and Thermoelectric Properties of
 $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1+y}\text{Te}_{20}$ Compounds
J. Electron. Mater., im Druck (DOI: 10.1007/s11664-012-2111-9).

2.6.2 Tagungsbeiträge

- J. Bauer, J. Weise, C. Khare, B. Rauschenbach
Ordered Si-Ge nanostructures by glancing angle deposition via ion beam sputtering
Proceed. MRS Symp. Vol. 1329 (2011) 81-87

- Frühjahrstagung der deutschen physikalischen Gesellschaft DPG2010, Regensburg 2010
B. Rauschenbach, C. Patzig, J. Bauer, C. Khare
Glancing angle deposition: Preparation, properties, and application of micro- and nanostructured thin films (Hauptvortrag)

- Intern. Vacuum Conference, Peking 2010
B. Rauschenbach, C. Khare, M. Weise, J. Bauer
Silicon and germanium sculptured thin films by glancing angle deposition (Vortrag)

- MRS Conference, Boston 2010
B. Rauschenbach, C. Khare, M. Weise, J. Bauer, C. Patzig and T. Höche
Nanoscale Si and Ge films by ion beam induced glancing angle sputter deposition (Vortrag und Poster)

- BuildMoNa Symposium, Leipzig 2011
C. Khare, J. Bauer, J.W. Gerlach, B. Fuhrmann, B. Rauschenbach
Growth of Ge and Si/Ge multilayer nanostructures by glancing angle deposition (Vortrag)

BMBF-Verbundprojekt

Si- und Si-Ge-Dünnschichten für thermoelektrische Anwendungen

Einrichtung: Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e. V.
Permoserstraße 15
04318 Leipzig

Teilvorhaben

„Glancing Angle Deposition von Si-Ge-Nanosäulen“

Förderkennzeichen: 03X3541C

Berichtsblätter

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN 0370-1972	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Veröffentlichung	
3. Titel Periodically arranged Si nanostructures by glancing angle deposition on patterned substrates		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Christian Patzig ¹ , Chinmay Khare ¹ , Bodo Fuhrmann ² , and Bernd Rauschenbach ^{1,3}	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.06.2012	
	6. Veröffentlichungsdatum 06.08.2010	
	7. Form der Publikation Fachzeitschrift	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) ¹ Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. (IOM), Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany ² Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften (IZM), Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Heinrich-Damerow-Straße 4, D-06120 Halle, Germany ³ Universität Leipzig, Institut für Experimentalphysik II, Linne´straße 5, 04103 Leipzig.	9. Ber. Nr. Durchführende Institution -	
	10. Förderkennzeichen 03X3541C	
	11. Seitenzahl 13	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 35	
	14. Tabellen 1	
	15. Abbildungen 13	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Phys. Stat. Sol. B, 22.02.2010		
18. Kurzfassung Using glancing angle deposition (GLAD) by ion beam sputtering of Si on differently patterned substrates, periodically arranged Si nanostructures were obtained. Patterns with tetragonal, honeycomb-like, and hexagonally closed packed (hcp) arrangement of the artificial seeds for the subsequent deposition at oblique particle incidence were used to demonstrate the influence of the pattern periodicity, the inter-seed distances, and other deposition parameters on the growth and morphological evolution of the Si nanostructures.		
19. Schlagwörter		
20. Verlag Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim	21. Preis -	

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN 0370-1972	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Veröffentlichung	
3. Titel Tubular magnetic nanostructures based on glancing angle deposited templates and atomic layer deposition		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Ole Albrecht ¹ , Robert Zierold ¹ , Christian Patzig ² , Julien Bachmann ¹ , Chris Sturm ³ , Bernd Rheinländer ³ , Marius Grundmann ³ , Detlef Görnitz ¹ , Bernd Rauschenbach ^{2,3} , and Kornelius Nielsch ¹	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.06.2012	
	6. Veröffentlichungsdatum 06.04.2010	
	7. Form der Publikation Fachzeitschrift	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) ¹ Institute of Applied Physics, University of Hamburg, Jungiusstrasse 11, 20355 Hamburg, Germany ² Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. (IOM), Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany ³ Universität Leipzig, Institut für Experimentalphysik II, Linne´straße 5, 04103 Leipzig,	9. Ber. Nr. Durchführende Institution -	
	10. Förderkennzeichen 03X3541C	
	11. Seitenzahl 7	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 30	
	14. Tabellen -	
	15. Abbildungen 8	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Phys. Stat. Sol. B, 18.02.2010		
18. Kurzfassung A route for the fabrication of magnetic nanotubes is established by combining glancing angle deposition (GLAD) and atomic layer deposition (ALD). In a first step, arrays of inclined or upright columnar Si structures are deposited using a glancing angle ion beam sputter technique. In a second step, these columns are covered with Fe ₂ O ₃ by means of ALD, thus fabricating tubular structures with well defined wall thicknesses that envelop the Si columns. Subsequent reduction in Ar/H ₂ atmosphere converts the Fe ₂ O ₃ tubes to ferrimagnetic Fe ₃ O ₄ tubes. Using superconducting quantum interference magnetometry, the orientation dependence of the coercive field is extracted from magnetization isotherms, recorded on as fabricated samples oriented at various angles with respect to the magnetic field. We find an angular dependence in the variation of the coercive field, which is related to the inclination angle of the columns.		
19. Schlagwörter		
20. Verlag Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim	21. Preis -	

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN 0370-1972	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Veröffentlichung	
3. Titel Arbitrarily shaped Si nanostructures by glancing angle ion beam sputter deposition		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Christian Patzig ¹ , Andre´ Miessler ¹ , Tansel Karabacak ² , and Bernd Rauschenbach ^{1,3}	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.06.2012	
	6. Veröffentlichungsdatum 06.04.2010	
	7. Form der Publikation Fachzeitschrift	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) ¹ Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. (IOM), Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany ² University of Arkansas at Little Rock, 2801 South University Avenue, Little Rock, AR 72204, USA ³ Universität Leipzig, Institut für Experimentalphysik II, Linne´straße 5, 04103 Leipzig.	9. Ber. Nr. Durchführende Institution -	
	10. Förderkennzeichen 03X3541C	
	11. Seitenzahl 12	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 52	
	14. Tabellen 1	
	15. Abbildungen 13	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Phys. Stat. Sol. B, 22.02.2010		
18. Kurzfassung Using glancing angle deposition by ion beam sputtering, sculptured thin films (STFs) consisting of various Si nanostructures of manifold shapes, such as inclined and vertical columns, screws, and spirals, were deposited on Si substrates. It will be shown that morphology, shape, and diameter of the structures are influenced and can thus be controlled by adjusting various deposition parameters, including substrate temperature and ratio of substrate rotational speed to film deposition rate. Especially the temperature-controlled surface diffusion is found to play an important role in the growth of STFs.		
19. Schlagwörter		
20. Verlag Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim	21. Preis -	

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN 0734-2101	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Veröffentlichung	
3. Titel Optimized growth of Ge nanorod arrays on Si patterns		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Christian Patzig ¹ , Bernd Fuhrmann ² , H.S. Leipner ² , Jens Bauer ¹ and Bernd Rauschenbach ¹	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.06.2012	
	6. Veröffentlichungsdatum 14.07.2011	
	7. Form der Publikation Fachzeitschrift	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) ¹ Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. (IOM), Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany ² Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften (IZM), Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Heinrich-Damerow-Straße 4, D-06120 Halle, Germany	9. Ber. Nr. Durchführende Institution -	
	10. Förderkennzeichen 03X3541C	
	11. Seitenzahl 5	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 36	
	14. Tabellen -	
	15. Abbildungen 3	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) J. Vac. Sci. Technol. A 24.11.2011		
18. Kurzfassung Self-assembly of polystyrene nanospheres and reactive ion etching have been used to seed Si substrates on which Ge nanorods could be grown by glancing angle deposition (GLAD). This method enables production of large area planar-closed-packed arrays of Ge-GLAD nanostructures on Si seed patterns. A strong column competition on a broad seed width (ws) and a narrow interseed separation distance (Rs) causes the growth of closely bunched multiple structures on the Si seeds. Nanorod growth optimization is realized through the systematic variation of Si seed widths (ws) and the interseed separation distance (Rs), which enable the growth of singular nanorods on each Si seed.		
19. Schlagwörter		
20. Verlag American Vacuum Society	21. Preis -	

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN 0734-2101	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Veröffentlichung	
3. Titel Glancing angle deposition of Ge nanorod arrays on Si patterned substrates		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] C. Khare, R. Fechner, J. Bauer, M. Weise, and B. Rauschenbach	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.06.2012	
	6. Veröffentlichungsdatum 25.05.2011	
	7. Form der Publikation Fachzeitschrift	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. (IOM), Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany	9. Ber. Nr. Durchführende Institution -	
	10. Förderkennzeichen 03X3541C	
	11. Seitenzahl 7	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 18	
	14. Tabellen 2	
	15. Abbildungen 5	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) J. Vac. Sci. Technol. A, 19.01.2011		
18. Kurzfassung A periodic arrangement of Ge nanorods on a Si(111) substrate was realized by glancing angle deposition (GLAD) onto honeycomb-like arranged Au hillocks formed using a self-assembled monolayer of polystyrene nanospheres as an evaporation mask. Additionally, a honeycomb-like arrangement of Au dots was used as an etch mask in a reactive ion beam etching process for pattern transfer procedure. Resulting honeycomb patterns consisting of Si hillocks within the Si(111) substrates were utilized to deposit Ge nanorods. Effective morphological variations in shape and dimension of GLAD-grown nanorods on honeycomb-like patterned substrates with both Au dot and Si dot arrays are strongly influenced by interseed distances, seed heights, and consequently shadowing lengths. For a large pattern period, it was observed that the usual triangular shape of the nanorod-changed to a hexagonal shape as an effect of additional particle flux that reached the growing nanorod from the direction of second and third-nearest neighbors due to inadequate shadowing lengths and increased interseed condensation.		
19. Schlagwörter		
20. Verlag American Vacuum Society	21. Preis -	

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN 1862-6300	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Veröffentlichung	
3. Titel Growth temperature altered morphology of Ge nanocolumns		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Chinmay Khare, Jürgen W. Gerlach, Michael Weise, Jens Bauer, Thomas Höche, and Bernd Rauschenbach	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.06.2012	
	6. Veröffentlichungsdatum 14.01.2011	
	7. Form der Publikation Fachzeitschrift	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. (IOM), Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany	9. Ber. Nr. Durchführende Institution -	
	10. Förderkennzeichen 03X3541C	
	11. Seitenzahl 5	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 33	
	14. Tabellen -	
	15. Abbildungen 6	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Phys. Stat. Sol. A, 08.09.2010		
18. Kurzfassung Germanium nanocolumns grown by glancing angle deposition on Si(100) substrates and pre-patterned substrates comprising of SiO ₂ nanospheres demonstrated an altered morphology that is greatly influenced by the substrate temperature (T_S). Surface diffusion-driven mass transport and increased adatom mobility at homologous temperature $T_S/T_M \approx 0.34$ and 0.39 (T_M melting temperature of Ge) augmented fibrous-columnar and intra-columnar growth, respectively. Further increment of the substrate temperature provoked column merging and column broadening. The degree of film crystallinity increased while T_S increased from 200 °C to 340 °C shifting the preferential crystallite orientation from (111) to (220).		
19. Schlagwörter		
20. Verlag Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim	21. Preis -	

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN 0169-4332	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Veröffentlichung	
3. Titel Effects of annealing on arrays of Ge nanocolumns formed by glancing angle deposition		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] C. Khare ¹ , J.W. Gerlach ¹ , T. Höche ² , B. Fuhrmann ³ , H.S. Leipner ³ , B. Rauschenbach ¹	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.06.2012	
	6. Veröffentlichungsdatum 18.06.2012	
	7. Form der Publikation Fachzeitschrift	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) ¹ Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. (IOM), Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany ² Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM, Walter-Hülse-Straße. 1, D-06120 Halle, Germany ³ Interdisciplinary Center of Materials Science, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Heinrich-Damerow-Straße 4, D-06120 Halle, Germany	9. Ber. Nr. Durchführende Institution -	
	10. Förderkennzeichen 03X3541C	
	11. Seitenzahl 7	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 54	
	14. Tabellen -	
	15. Abbildungen 8	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Appl. Surf. Sci., 14.02.2012		
18. Kurzfassung Post-deposition thermal annealing of glancing angle deposited Ge nanocolumn arrays was carried out in a continuous Ar-flow at temperatures ranging from TA = 300 to 800 °C for different annealing durations. Morphological alterations and the recrystallization process induced by the thermal annealing treatment were investigated for the Ge nanocolumns deposited on planar and pre-patterned Si substrates. From X-ray diffraction (XRD) measurements, the films annealed at TA ≥ 500 °C were found to be polycrystalline. On planar Si substrates, at TA = 600 °C nanocolumns exhibited strong coarsening and merging, while a complete disintegration of the nanocolumns was detected at TA = 700 °C. The morphology of nanostructures deposited on pre-patterned substrates differs substantially, where the merging or column-disintegration effect was absent at elevated annealing temperatures. The two-arm-chevron nanostructures grown on pre-patterned substrates retained their complex shape and morphology, after extended annealing intervals. Investigations by transmission electron microscopy revealed nanocrystalline domains of the order of 5–30 nm (in diameter) present within the chevron structures after the annealing treatment.		
19. Schlagwörter Glancing angle deposition, Ge nanocolumns, thermal annealing, re-crystallization		
20. Verlag Elsevier	21. Preis -	

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN 0021-8979	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Veröffentlichung	
3. Titel Shape evolution in glancing angle deposition of arranged Germanium nanocolumns		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Jens Bauer ¹ , Michael Weise ¹ , Bernd Rauschenbach ¹ , Nadine Geyer ² and Bodo Fuhrmann ²	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.06.2012	
	6. Veröffentlichungsdatum 22.05.2012	
	7. Form der Publikation Fachzeitschrift	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) ¹ Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. (IOM), Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig, Germany ² Interdisciplinary Center of Materials Science, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Heinrich-Damerow-Straße 4, D-06120 Halle, Germany	9. Ber. Nr. Durchführende Institution -	
	10. Förderkennzeichen 03X3541C	
	11. Seitenzahl 7	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 20	
	14. Tabellen 1	
	15. Abbildungen 10	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) J. Appl. Phys., 07.02.2012		
18. Kurzfassung The temporal shape evolution in glancing angle deposition was examined for a-Ge nanocolumns on honeycomb templates. The column shape formation is closely related to the particular stage of deposition and two shape regions were observed. (1) A broadening shape develops in the initial stage. Interdistance deposits were found to result from insufficient shadowing of the early nanostructures. On top of the nanocolumns, a characteristic cap is observed, which results from next-neighbor shadowing. (2) When the equilibrium cross-section shape is reached, a columnar region with parallel border planes follows. The shape of the cross-section can be tuned from triangular to hexagonal=round by adjusting the honeycomb lattice periodicity and the deposition angle. Based on quantitative investing on the axial sizes of the shape regions, conclusions regarding the influencing growth processes in glancing angle deposition on pre-patterned substrates are drawn.		
19. Schlagwörter		
20. Verlag American Institute of Physics	21. Preis -	

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN 0361-5235	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Veröffentlichung	
3. Titel Compositional sensitivity of microstructures and thermoelectric properties of $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1+y}\text{Te}_{20}$ compounds		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Susanne Perlt ¹ , Thomas Höche ² , Jayaram Dadda ³ , Eckhard Müller ³ , Bernd Rauschenbach ¹	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.7.2012	
	6. Veröffentlichungsdatum Oktober 2012 (online)	
	7. Form der Publikation Fachzeitschrift	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) ¹ Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V., Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, Deutschland ² Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM, Walter-Hülse-Str. 1, 06120 Halle, Deutschland ³ Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt DLR, Institut für Werkstoff-Forschung, 51170 Köln, Deutschland	9. Ber. Nr. Durchführende Institution -	
	10. Förderkennzeichen 03X3540	
	11. Seitenzahl 7	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 21	
	14. Tabellen 2	
	15. Abbildungen 6	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Journal of Electronic Materials		
18. Kurzfassung This study reports microstructural investigations of $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1+y}\text{Te}_{20}$, i.e. Ag- deficient and Sb-excess LAST-18 (LAST: Lead-Antimony-Silver-Tellurium, $x \neq 0, y \neq 0$). Two different length scales are explored. The micrometer scale was evaluated by SEM to analyze the number of secondary phases as well as composition. Site-specific focused ion-beam liftout of transmission electron microscopy (TEM) lamellae from thermoelectrically characterized samples was accomplished to investigate the structure on the nanometer scale. TEM was performed to reveal shape and orientation relationship of nanoprecipitates. The study is completed by results about thermoelectric properties for different values of x and y.		
19. Schlagwörter LAST, Mikrostruktur-Analyse, Elektronenmikroskopie, Thermoelektrizität, Sekundärphasen		
20. Verlag Springer US	21. Preis -	