

Beschreibung

Nanodrähte aus neuartigen Precursoren und Verfahren zu deren Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft Nanodrähte, die aus Halbleitermaterialien bestehen oder diese umfassen und für Anwendungen in der Photovoltaik und der Elektronik dienen, sowie ein Verfahren zur Herstellung derselben. Die Nanodrähte zeichnen sich dadurch aus, dass diese durch ein neuartiges Verfahren unter Verwendung neuartiger Precursoren erhalten werden. Die Precursoren stellen Verbindungen oder Gemische von Verbindungen mit jeweils mindestens einer direkten Bindung Si-Si und/oder Ge-Si und/oder Ge-Ge dar, deren Substituenten aus Halogen und/oder Wasserstoff bestehen und in deren Zusammensetzung das Atomverhältnis Substituenten:Metalloidatomen mindestens 1:1 beträgt.

Stand der Technik:

Im Stand der Technik ist zur Erzeugung von Silicium-Nanodrähten die thermische Zersetzung von gasförmigen Silicium-Precursorverbindungen beschrieben. Dabei kommen neben unterschiedlichen Siliciumverbindungen katalytisch wirksame Metalle zum Einsatz. Allgemein werden zunächst Katalysatormetall-Agglomerate mit einigen Nanometern Durchmesser erzeugt, die dann katalytisch auf die Zersetzung der Silicium-Verbindungen wirken und zur geordneten Abscheidung des gebildeten elementaren Siliciums beitragen. Abhängig von den Reaktionsbedingungen entstehen kristalline oder ganz oder teilweise amorphe Nanodrähte. Bevorzugt werden Metalle eingesetzt, die eutektische Mischungen mit niedriger Schmelztemperatur mit Silicium aufweisen. Die Modell-

vorstellung besagt, dass sich unter den Reaktionsbedingungen eine flüssige Metall/Si-Mischung bildet, aus der sich durch weitere Aufnahme von Si aus den sich zersetzenden Precursorverbindungen schließlich festes Si abscheidet. Allerdings wird ein vergleichbares Wachstumsverhalten auch bereits bei Temperaturen unterhalb des eutektischen Schmelzpunktes beobachtet. Überwiegend werden Silicium-Nanodrähte auf Substraten wie Silicium oder Metalloxiden, beispielsweise Al_2O_3 , abgeschieden.

Beispielsweise E.C. Garnett, W. Liang, P. Yang, Advanced Materials 2007, 79, 2946 beschreiben die Erzeugung von Silicium-Nanodrähten durch CVD-Abscheidung aus SiCl_4/H_2 mit Pt als Katalysatormetall- bei Normaldruck und 805°C . Y. Zhang, Q. Zhang, N. Wang, Y. Yan, H. Zhou, J. Zhu, Journal of Crystal Growth 2006, 221, 185 verwenden ein ähnliches Verfahren bei Normaldruck und einer optimierten Temperatur von 900°C mit Ni als Katalysatormetall.

Es zeigt sich, dass zur epitaktischen Abscheidung von Silicium-Nanodrähten auf kristallinem Silicium zunächst die Oxidschicht des Substrates entfernt werden muss. Werden Chlorsilane als Precursorverbindungen eingesetzt, bildet sich zusammen mit zusätzlich vorhandenem Wasserstoff HCl, das mit der Oxidschicht reagiert (S. Ge, K. Jiang, X. Lu, Y. Chen, R. Wang, S. Fan, Advanced Materials 2005, 17, 56). Werden Chlorfreie Precursorsilane eingesetzt, kann der gleiche Effekt durch Zumischen von HCl erreicht werden (S. Sharma, T.T. Kamins, R.S. Williams, Journal of Crystal Growth 2004, 261, 613). Beispielsweise WO 2001/136412 beansprucht nach der Herstellung von geeigneten Katalysatormetall-Agglomeraten die aufeinanderfolgende Verwendung von mindestens zwei unterschiedlichen Precursor-Gasgemischen, von denen das erste

entweder ein chlorhaltiges Silan oder neben einem Silan eine andere Chlorquelle enthält, welches für den Wachstumsstart sorgt, aber zur Zersetzung vergleichsweise hohe Temperaturen erfordert. Danach wird die Reaktionstemperatur abgesenkt und ein zweites Precursorgas eingesetzt, das eine niedrigere Zersetzungstemperatur aufweist. Als geeignete Precursorverbindungen werden SiH_4 , Si_2H_6 , SiCl_4 und SiH_2Cl_2 angeführt. Beispiele für geeignete Katalysatormetalle sind Au, Al, Pt, Fe, Ti, Ga, Ni, Sn oder In. Neben der konventionellen CVD-Methode zur Erzeugung der Silicium-Nanodrähte werden auch „Plasma Enhanced Sputter Deposition“ und „Plasma Enhanced CVD“ genannt, die eine Absenkung der Reaktionstemperatur ermöglichen.

W.I. Park, G. Zhenq, X- Jiang, B. Tian, C.M. Lieber, Nano Letters 2008, 8, 3004 beschreiben, dass bei 400°C und 10 Torr Druck die Wachstumsrate von Silicium-Nanodrähten mit Au als Katalysator für Disilan Si_2H_6 130 Mal größer ist als für SiH_4 . Selbst mit für SiH_4 optimierten Reaktionstemperaturen bleibt die Wachstumsrate um den Faktor 31 hinter derjenigen ausgehend von Disilan zurück. S. Akhtar, A. Tanaka, K. Usami, Y. Tsuchiya, S. Oda, Thin Solid Films 2008, 517, 317 zeigen, dass selbst bei einer Temperatur von 350°C und 3 Torr Druck mit Au-Katalysator aus $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ Nanodrähte hergestellt werden können. Beispielsweise JP 2006117475 A und JP 2007055840 A beschreiben die Erzeugung von Si-Nanodrähten bereits bei Temperaturen von $250\text{--}300^\circ\text{C}$, wobei Disilan und Trisilan als Siliciumquellen eingesetzt werden, die Metalle Au, Ag, Fe, Ni als Katalysatoren dienen und ein Druck von 1 – 5 Torr während der Reaktion eingestellt wird.

H.-Y. Tuan, D.C. Lee, T. Hanrath, B.A. Korgel, Nano Letters 2005, 5, 681 belegen, dass die Bildung von Si-Nanodrähten

auch ohne ein Substrat in überkritischen organischen Lösungsmitteln bei 400 - 520°C und 14,3 - 23,4 MPa Druck stattfindet. Als Katalysatormetall findet Ni Verwendung und neben Trisilan Si_3H_8 werden auch Octylsilan und Phenylsilan als Precursorverbindungen eingesetzt. A.T. Heitsch, D.D. Fanfair, H.-Y. Tuan, B.A. Korgel, Journal of the American Chemical Society 2008, 130, 5436 belegen, dass diese Reaktion für Trisilan als Precursormolekül mit hochsiedenden organischen Lösungsmitteln bereits bei Normaldruck und Siedetemperatur (420-430°C) zu Si-Nanodrähten führt.

Nachteilig an der Verwendung von Silanen ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$) sind deren pyrophore Eigenschaften (Selbstentzündlichkeit an Luft), die die Handhabung erschweren.

Aufgabenstellung:

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neuartige Nanodrähte nach einem neuen Verfahren aus geeigneten für diesen Zweck neuen Precursoren der angegebenen Art zu schaffen. Weiterhin soll ein Verfahren zur Herstellung derartiger Nanodrähte zur Verfügung gestellt werden.

Definitionen:

Precursoren für das Wachstum von Nanodrähten sind Silicium und/oder Germanium-haltige Verbindungen, die unter den Prozessbedingungen zu elementarem Silicium und/oder Germanium umgesetzt werden.

Polysilane im Sinne der Erfindung sind Verbindungen mit mindestens einer Bindung Si-Si. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung sind Polysilane halogenierte und hydrierte

Polysilane sowie Polysilane mit organischen Substituenten und die entsprechenden teilhalogenierten und teilhydrierten Polysilane mit der allgemeinen Formel: $\text{Si}_n\text{X}_a\text{H}_b$, wobei $a+b$ größer gleich $2n$ und kleiner gleich $2n+2$ ist, a und b jeweils größer gleich 0 sind und X = Halogen, Aminsubstituent oder organischer Rest, wie z. B. Alkylreste, insbesondere Methyl ist. Weiterhin können auch Polysilane mit organischen Substituenten für SiC-Nanodrähte oder Aminsubstituenten für SiN-Nanodrähte verwendet werden. Weiterhin können auch Polysilane mit (Übergangs)-Metallsubstituenten verwendet werden.

Polygermane im Sinne der Erfindung sind Verbindungen mit mindestens einer Bindung Ge-Ge. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung sind die Polygermane halogenierte und hydrierte Polygermane sowie die entsprechenden teilhalogenierten und teilhydrierten Polygermane mit der allgemeinen Formel: $\text{Ge}_n\text{X}_a\text{H}_b$, wobei $a+b$ größer gleich $2n$ und kleiner gleich $2n+2$ ist, a und b jeweils größer gleich 0 sind und X = Halogen, Aminsubstituent oder organischer Rest, wie z. B. Alkylreste, insbesondere Methyl ist. Weiterhin können auch Polygermane mit organischen Substituenten für GeC-Nanodrähte oder Aminsubstituenten für GeN-Nanodrähte verwendet werden. Weiterhin können auch Polygermane mit (Übergangs)-Metallsubstituenten verwendet werden.

Polygermasilane im Sinne der Erfindung sind Verbindungen mit mindestens einer Bindung Si-Ge. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung sind Polygermasilane halogenierte und hydrierte Polygermasilane sowie die entsprechenden teilhalogenierten und teilhydrierten Polygermasilane mit der allgemeinen Formel: $\text{Si}_{n-z}\text{Ge}_z\text{X}_a\text{H}_b$ oder $\text{Si}_z\text{Ge}_{n-z}\text{X}_a\text{H}_b$, wobei $a+b$ größer gleich $2n$ und kleiner gleich $2n+2$ ist, a und b jeweils größer gleich

0 sind, n größer z und X = Halogen, Amins substituent oder organischer Rest, wie z. B. Alkylreste, insbesondere Methyl ist. Weiterhin können auch Polygermasilane mit organischen Substituenten für SiGeC-Nanodrähte oder Amins substituenten für SiGeN-Nanodrähte verwendet werden. Weiterhin können auch Polygermasilane mit (Übergangs)-Metallsubstituenten verwendet werden.

p-Dotierte Precursoren bedeutet, dass die jeweilige Verbindung/das Gemisch einen für die gewünschten Halbleitereigenschaften des Abscheidungsproduktes (z.B. „Fermi-Level“) zweckmäßigen Anteil an p-dotierenden Atomen wie Bor, Aluminium, Gallium, Indium, bevorzugt Bor-Atomen, enthält, welche entweder in die Precursormoleküle eingebaut sein können oder als separate Verbindungen den Precursoren beigemischt sein können.

n-Dotierte Precursoren bedeutet, dass die jeweilige Verbindung/das Gemisch einen für die gewünschten Halbleitereigenschaften des Abscheidungsproduktes (z.B. „Fermi-Level“) zweckmäßigen Anteil an n-dotierenden Atomen wie Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut, bevorzugt Phosphor-Atomen, enthält, welche entweder in die Precursormoleküle eingebaut sein können oder als separate Verbindungen den Precursoren beigemischt sein können.

Weitere Dotierelemente können den Gruppen des Periodensystems der Elemente links und rechts der 4. Hauptgruppe (Gruppe 14) entnommen werden, bevorzugt den Gruppen 13 und 15.

Als Monosilane und Monogermane werden alle Verbindungen mit jeweils lediglich einem Silicium- oder Germaniumatom

bezeichnet. SiX_aH_b und GeX_aH_b , wobei $a+b$ gleich 4 und a und b jeweils größer gleich 0 sind.

Mit „Metalloidatomen“ werden Atome der Halbmetalle Silicium und Germanium bezeichnet.

Die Ausdrücke „...aus Halogen bestehen...“ oder „...aus Wasserstoff bestehen...“ bedeuten, dass abgesehen von geringfügigen sonstigen Bestandteilen (<1 Massen%). die Substituenten ausschließlich aus Halogen bzw. aus Wasserstoff bestehen.

Unter „überwiegend“ wird verstanden, dass der betreffende Bestandteil zu mehr als 80 Massen% im Gemisch enthalten ist.

„Nahezu keine“ bedeutet, dass ein Nebenbestandteil in einer Mischung zu weniger als 5 Massen% enthalten ist.

Beschreibung:

Die erfindungsgemäß hergestellten Nanodrähte zeichnen sich dadurch aus, dass die verwendeten neuartigen Precursoren unter Standardbedingungen (Raumtemperatur, Normaldruck) bis auf eine Ausnahme (Si_2H_6) flüssig sind und in vielen Lösungsmitteln löslich sind, so dass sie sich leichter und sicherer handhaben lassen als viele klassische Precursoren wie z.B. Monosilan. Beispiele für gegenüber den Precursoren inerte Lösungsmittel sind Monochlorsilane, z. B. SiCl_4 , flüssige Alkane, z. B. Hexan, Heptan, Pentan, Oktan, sowie Aromaten, wie zum Beispiel Benzol, Toluol und Xylol.

Besonders bevorzugte Precursoren sind bei einigen Ausführungsformen der Erfindung die jeweils hochchlorierten Polysilane, Polygermane und Polygermasilane, insbesondere

$\text{Si}_n\text{Hal}_{2n+2}$ mit $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{I}$, wobei bevorzugt $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ mit $n = 2 - 10$, weiter bevorzugt mit $n = 2 - 5$ verwendet wird. Als Polygermane können allgemein Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{Ge}_n\text{Hal}_{2n+2}$ mit $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{I}$, bevorzugt $\text{Ge}_n\text{Cl}_{2n+2}$ verwendet werden. Als Polygermasilane können Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{Si}_{n-x}\text{Ge}_x\text{Hal}_{2n+2}$ oder $\text{Si}_x\text{Ge}_{n-x}\text{Hal}_{2n+2}$ mit $n > x$ verwendet werden, wobei der Parameter n bei den Polygermanen und Polygermasilanen $n = 2 - 10$, weiter bevorzugt $n = 2 - 5$ sein kann.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die Nanodrähte aus Precursoren erhalten werden, welche nahezu keine Ringe enthalten, wobei der Gehalt an Ringen bezogen auf das gesamte Produktgemisch unter < 2 Massen% beträgt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die Nanodrähte aus Precursoren erhalten werden, welche nahezu keine verzweigten Ketten enthalten, wobei der Gehalt an Verzweigungsstellen bezogen auf das gesamte Produktgemisch unter < 5 Massen%, bevorzugt < 2 Massen% beträgt.

Beispielsweise können halogenierte Polysilane mit einem geringen Anteil an Ringen und wenig verzweigten Ketten verwendet werden, wie sie in der PCT-Anmeldung WO2009/143823 A2 beschrieben werden, auf die hiermit im Bezug auf deren Eigenschaften und Synthese vollinhaltlich Bezug genommen wird.

Weiterhin können die Nanodrähte aus Precursoren erhalten werden die überwiegend aus verzweigten Ketten bestehen. Beispielsweise können halogenierte Polysilane mit einem hohen Anteil an Ringen und verzweigten Ketten verwendet werden, wie sie in der PCT-Anmeldung WO 2009/143824 A1 beschrieben

werden, auf die hiermit im Bezug auf deren Eigenschaften und Synthese vollinhaltlich Bezug genommen wird.

Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung können Nanodrähte aus Precursoren erhalten werden deren Substituenten ausschließlich aus Wasserstoff bestehen. Es kommen dabei beispielsweise Polysilane, Polygermane oder Polygermasilane der allgemeinen Formeln $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ und/oder $\text{Si}_{n-x}\text{Ge}_x\text{H}_{2n+2}$ oder $\text{Si}_x\text{Ge}_{n-x}\text{H}_{2n+2}$ mit $n > x$ mit $n = 3 - 10$, weiter bevorzugt mit $n = 3 - 5$, als Precursoren verwendet werden. Es können auch cyclische Polysilane, Polygermane und Polygermasilane mit den allgemeinen Formeln Si_nH_{2n} , Ge_nH_{2n} und/oder $\text{Si}_{n-x}\text{Ge}_x\text{H}_{2n}$ oder $\text{Si}_x\text{Ge}_{n-x}\text{H}_{2n}$ mit $n > x$ mit $n = 3 - 10$, weiter bevorzugt mit $n = 4 - 6$ verwendet werden.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Gasmischung (Precursor und Trägergas und/oder Wasserstoff) kann zusätzlich durch ein Inertgas, wie beispielsweise Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon oder Stickstoff verdünnt sein und/oder weitere Zumischungen (Additive), wie dotierende Additive, z. B. flüssige oder feste Bor-, Metall- oder Phosphorverbindungen enthalten. Beispiele sind BBr_3 , TiCl_4 oder PCl_3 . Die Zumischung von Inertgasen ist jedoch beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht zwingend.

Die Abscheidungstemperaturen beim erfindungsgemäßen Verfahren liegen zwischen $250 - 1100^\circ\text{C}$, bevorzugt zwischen 330 bis 950°C .

Manche Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnen sich dadurch aus, dass Nanodrähte aus den erfindungsgemäßen Precursoren erhalten werden können, ohne dass während der Abscheidung die Anwesenheit von Wasserstoff

in freier oder gebundener Form erforderlich ist, da andere Halbleiter-liefernde Reaktionen vorliegen, z.B.: $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \rightarrow 2 \text{SiCl}_4 + \text{Si}$, $\text{Ge}_3\text{Cl}_8 \rightarrow 2 \text{GeCl}_4 + \text{Ge}$, $3 \text{GeSi}_2\text{Cl}_8 \rightarrow 4 \text{SiCl}_4 + 2 \text{GeCl}_4 + \text{GeSi}_2$. Bei manchen Ausführungsformen der Erfindung ist dies durch Verwendung von hochhalogenierten, insbesondere hochchlorierten Polysilanen der allgemeinen Formel $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ mit $n = 2 - 10$, weiter bevorzugt mit $n = 2 - 5$ oder durch Verwendung der korrespondierenden hochhalogenierten, insbesondere hochchlorierten Polygermane oder Polygermasilane möglich.

Die Reaktionsdrücke liegen beim erfindungsgemäßen Verfahren im Bereich von 0,1 hPa bis 2200 hPa, bevorzugt bei 1 hPa bis 1100 hPa, weiter bevorzugt zwischen 200hPa und 1100 hPa.

Die Partialdrücke der erfindungsgemäßen Precursoren können auf einfache Weise durch Variation der Temperaturen des Vorratsgefäßes sowie Zumischung von weiteren Gaskomponenten eingestellt werden.

Als metallische Katalysatoren zur Abscheidung der erfindungsgemäßen Nanodrähte kommen Metalle wie Bismut, bevorzugt Übergangsmetalle, wie beispielsweise Cu, Ag, Ni und Pt oder auch Au oder deren Mischungen zum Einsatz.

Durch Verwendung der erfindungsgemäßen Precursoren können Katalysatoren zum Einsatz kommen, die die elektronischen Eigenschaften der Nanodrähte nicht beeinträchtigen. Besonders Ni und Pt sind kompatibel mit typischen Metalloxid-Halbleitertechnologien.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können sich die neuartigen Precursoren an den metallischen Katalysa-

toren zu den entsprechenden Elementen, z. B. Si oder Ge bzw. Legierungen z. B. Si-Ge-Legierungen zersetzen und so die Nanodrähte gebildet werden.

Die Korngrößen (Durchmesser) der Katalysatoren betragen 5 nm bis 1000 nm, bevorzugt 20 nm - 200 nm und können beispielsweise mittels eines Elektronenmikroskops bestimmt werden.

Die erfindungsgemäßen Nanodrähte besitzen Durchmesser im Bereich von 50 bis 1200 nm und Längen im Bereich von 100 bis 100000 nm, wobei durch Variation der Wachstumszeiten auch andere Dimensionen erhalten werden können.

Die Wachstumsraten liegen im Bereich von 5 nm bis 5000 nm pro Minute.

Durch Verwendung der erfindungsgemäßen Precursoren und/oder bei niedrigen Prozesstemperaturen von unter 600°C während der Bildung der Nanodrähte kann das Wachstum der erfindungsgemäßen Nanodrähte auch ohne Halogenwasserstoffbildung durchgeführt werden, wodurch auch das Ätzverhalten und die epitaktisch bedingte Ausrichtung der Nanodrähte beeinflusst werden.

Die erfindungsgemäßen Precursoren sind bevorzugt sowohl für den Gas-/Flüssig-/Festphasen-Wachstumsprozess als auch für den Gas-/Fest-/Festphasen-Wachstumsprozess geeignet. Bei dem Gas-/Flüssig-/Festphasen-Wachstumsprozess bildet sich ein flüssiges Eutektikum aus dem Metall und dem Halbmetall-Element (z.B. Gold/Silicium) aus welchem sich Silicium auf dem festen Draht abscheidet und in welchem sich frisches Silicium durch Zersetzung der Prekursoren in der Gasphase

löst. Bei dem Gas-/Fest-/Festphasen-Wachstumsprozess bildet sich eine feste Legierung des Halbmetall-Elementes im Metall durch das Auflösen des Elementes nach Zersetzung des Prekursors als auch durch die Abscheidung aus der festen Legierung auf den Nanodraht geschehen durch Diffusionsprozesse in der festen Legierung.

Bei einigen Ausführungsformen der Erfindung können durch Verwendung der erfindungsgemäßen Precursoren, wie beispielsweise der hochhalogenierten Polysilane, Polygermane oder Polygermasilane wasserstofffreie Nanodrähte erhalten werden, da die Verwendung von Wasserstoff für die Erzeugung der Nanodrähte nicht erforderlich ist.

Die erfindungsgemäß hergestellten Nanodrähte zeichnen sich ferner dadurch aus, dass die verwendeten neuartigen Precursoren bevorzugt als single-source Precursoren für dotierte Halbleiterbereiche ausgelegt werden können. Hierdurch kann die Verwendung giftiger oder anderweitig gefährlicher Dotierstoffe, z.B. Phosphin und Diboran, entfallen, welche in konventionellen Dotierverfahren die Verwendung kostspieliger Gasversorgungs- und Sicherheitssysteme nötig machen. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist es somit möglich, die Nanodrähte unter Verwendung ausschließlich der Precursoren ohne zusätzliche Reaktivgase, wie zum Beispiel Wasserstoff zu erzeugen.

Weiterhin zeichnen sich die erfindungsgemäß hergestellten Nanodrähte dadurch aus, dass die verwendeten neuartigen Precursoren zeitlich alternierend, d.h., z.B. im Wechsel p- und n-dotierte Prekursoren zum Wachstum eingesetzt werden können, wobei die Precursoren während des Prozesses mindestens einmal gewechselt werden. Hierdurch können z.B.

unterschiedlich dotierte Bereiche vorzugsweise alternierend in Längsrichtung, insbesondere p/n-Übergänge erhalten werden, die z. B. für den photovoltaischen Effekt wichtig sind. Weiterhin können auf entsprechende Weise auch alternierende Bereiche mit unterschiedlichen Si:Ge-Verhältnissen erzeugt werden.

Weiterhin können Nanodrähte mit in Wachstumsrichtung alternierenden Zusammensetzungen erhalten werden. Dazu können alternierend unterschiedliche Precursoren/-gemische während des Wachstums zur Verfügung gestellt werden. Dadurch können z.B. unterschiedliche Dotierungen oder Legierungen in einem Kristall eines Nanodrahts erhalten werden.

Ferner zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Nanodrähten dadurch aus, dass bei der Abscheidung der Nanodrähte neben den Nanodrähten weniger als 10% pulverförmige Nebenprodukte, enthaltend z. B. die elementaren Halbmetalle Si oder Ge im Abscheidungsgebiet der Nanodrähte abgeschieden werden. Diese unerwünschten Nebenprodukte können durch unerwünschte, nicht katalysierte Zersetzung der Precursoren gebildet werden.

Alle erfindungsgemäßen Precursoren können auch zum epitaktischen Wachstum von Nanodrähten auf kristallinen Si-Substraten eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiel:

Unter Verwendung von hochchlorierten Polysilanen der Formel $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ mit $n = 2 - 10$, beispielsweise Si_3Cl_8 als Precursoren mit Au als metallischem Katalysator konnten Nanodrähte unter Zersetzung der Precursoren bei Temperaturen zwischen 400 °C bis 900 °C erzeugt werden. Neben den Precursoren war nur noch

Helium als Inertgas vorhanden, so dass die Nanodrähte insbesondere unter Abwesenheit von Wasserstoff oder anderen Reaktivgasen erzeugt wurden. Die Nanodrähte wiesen Dimensionen von 2 μm bis 20 μm Länge und eine Breite von 50 nm bis 500 nm auf.

Patentansprüche

1. Nanodrähte, die aus Halbleitermaterialien bestehen oder diese umfassen und für Anwendungen in der Photovoltaik und der Elektronik dienen, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus Precursoren erzeugt werden, welche Verbindungen oder Gemische von Verbindungen mit jeweils mindestens einer direkten Bindung Si-Si und/oder Ge-Si und/oder Ge-Ge darstellen, deren Substituenten aus Halogen und/oder Wasserstoff bestehen und in deren Zusammensetzung das Atomverhältnis Substituenten : Metalloidatomen mindestens 1 : 1 beträgt.
2. Nanodrähte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus Precursoren erhalten werden, welche für die Abscheidung nicht die Anwesenheit von Wasserstoff in freier oder gebundener Form erfordern.
3. Nanodrähte nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus Precursoren erhalten werden, welche nahezu keine Ringe enthalten, wobei der Gehalt an Ringen bezogen auf das gesamte Produktgemisch unter < 2 Massen% beträgt.
4. Nanodrähte nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus Precursoren erhalten werden, welche nahezu keine verzweigten Ketten enthalten, wobei der Gehalt an Verzweigungsstellen bezogen auf das gesamte Produktgemisch unter < 5 Massen%, bevorzugt < 2 Massen% beträgt.

5. Nanodrähte nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus Precursoren erhalten werden die überwiegend aus verzweigten Ketten bestehen.
6. Nanodrähte nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus Precursoren erhalten werden deren Substituenten ausschließlich aus Halogen, insbesondere Chlor bestehen.
7. Nanodrähte nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus Precursoren erhalten werden deren Substituenten ausschließlich aus Wasserstoff bestehen.
8. Nanodrähte nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 6, 7, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus Precursoren erhalten werden welche überwiegend aus linearen Ketten bestehen.
9. Nanodrähte nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus Precursoren erhalten werden welche eine mittlere Kettenlänge von $n = 2-6$, bevorzugt $n = 2-5$ besitzen.
10. Nanodrähte nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus Precursoren erhalten werden welche in inerten Lösungsmitteln leicht löslich sind.
11. Nanodrähte nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus Precursoren erhalten werden, welche nicht pyrophor, wie zum

Beispiel hochhalogenierte Polysilane, wobei das Halogen insbesondere Cl und/oder Br ist, sind.

12. Nanodrähte nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese weniger als 1 Atom-% Wasserstoff enthalten.
13. Nanodrähte nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese 10 ppb bis 50000 ppm, bevorzugt 10ppb bis 100 ppm Halogen, bevorzugt Chlor enthalten.
14. Nanodrähte nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus Precursoren erhalten werden, welche einen H-Gehalt kleiner als 5 Atom-%, bevorzugt kleiner als 2 Atom% aufweisen.
15. Nanodrähte nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus Precursoren erhalten werden, welche p-dotierende Atome in den Precursormolekülen eingebaut enthalten.
16. Nanodrähte nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus Precursoren erhalten werden, welche n-dotierende Atome in den Precursormolekülen eingebaut enthalten.
17. Nanodrähte nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus Precursoren erhalten werden, welche p-dotierende Zusätze als separate Additive im Gemisch enthalten.

18. Nanodrähte nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus Precursoren erhalten werden, welche n-dotierende Zusätze als separate Additive im Gemisch enthalten.
19. Nanodrähte nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus Precursoren erhalten werden, welche dotierende Zusätze aus den Gruppen des Periodensystems der Elemente links und rechts, der 4. Hauptgruppe (Gruppe 14) enthalten, bevorzugt aus den Gruppen 13 und 15.
20. Nanodrähte nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus den Precursoren erhalten werden, wobei zusätzlich Beimischungen aus der Gruppe der Monosilane und/oder der Monogermane zugesetzt sind.
21. Nanodrähte nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus Precursoren erhalten werden, welche an Katalysatoren zur Abscheidung der erfindungsgemäßen Nanodrähte zersetzt werden, wobei als Katalysatoren Metalle, bevorzugt Übergangsmetalle, oder deren Mischungen zum Einsatz kommen.
22. Nanodrähte nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus Precursoren erhalten werden, welche sowohl für den Gas- / Flüssig- / Festphasen-Wachstumsprozess als auch für den Gas- / Fest- / Festphasen-Wachstumsprozess geeignet sind.

23. Verfahren zum Herstellen von Nanodrähten nach einem der vorangehenden Ansprüche durch Umsetzen von Precursoren oder Precursoren und Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, dass mit einem Mischungsverhältnis Precursor:Wasserstoff von 1:0 bis 1:1000000 gearbeitet wird.
24. Verfahren nach dem vorangehenden Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Abscheidung ohne Anwesenheit von Wasserstoff in elementarer oder gebundener Form erfolgt.
25. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Abscheidung der Nanodrähte weniger als 10% pulverförmige Nebenprodukte auftreten.
26. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Druckbereich von 0,1 - 2200 hPa, bevorzugt 1 bis 1200 hPa gearbeitet wird.
27. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Abscheidung bei einer Temperatur von 250°C bis 1100°C, bevorzugt 300°C bis 950°C, weiter bevorzugt insbesondere 350°C bis 900°C stattfindet.
28. Verfahren zum Herstellen von Nanodrähten nach einem der vorangehenden Ansprüche durch Umsetzen von Precursoren oder Precursoren und Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, dass zeitlich alternierend unterschiedliche Precursoren zum Wachstum eingesetzt

werden, wobei die Precursoren während des Prozesses mindestens einmal gewechselt werden.

29. Verfahren zum Herstellen von Nanodrähten nach einem der vorangehenden Ansprüche durch Umsetzen von Precursoren oder Precursoren und Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, dass Nanodrähte mit in Wachstumsrichtung alternierenden Zusammensetzungen erhalten werden.