

Kombinierte optische, elektrische und  
rasterkraftmikroskopische Untersuchungen  
an CdS-Nanowires

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**DINO A. BEHN**

aus Hamburg

Institut für Physikalische Chemie  
Universität Hamburg

Hamburg  
Februar 2017



Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. Alf Mews  
Priv.-Doz. Dr. Christian Klinke

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. Alf Mews  
Prof. Dr. Gabriel Bester  
Prof. Dr. Michael Steiger

Datum der Disputation: 19.05.2017

Datum der Druckfreigabe: 07.06.2017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2012 bis Februar 2017 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Alf Mews am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

# Inhaltsangabe

Halbleiter-Nanostrukturen sind im Rahmen der rasanten technologischen Entwicklung immer stärker in den Fokus wissenschaftlicher Forschung gerückt. Halbleiter-Nanowires, wie die in dieser Arbeit untersuchten Cadmiumsulfid-Nanowires (CdS-NWs), zeichnen sich durch ihre eindimensionale Form aus, welche es ermöglicht, diese NWs mit geringem Aufwand elektrisch zu kontaktieren. Gleichzeitig sind CdS-NWs optisch aktiv, das heißt sie können optisch angeregt werden und weisen beispielsweise Photolumineszenz (PL) auf.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird ein experimenteller Aufbau vorgestellt welcher es ermöglicht gleichzeitig, die optischen, elektrischen und elektronischen Eigenschaften von Nanostrukturen zu messen. Mit Hilfe dieses Aufbaus wird einerseits der Zusammenhang zwischen PL und Ladung im Rahmen der PL-Modulation gezeigt. Andererseits wird die Lokalisierung des Photostroms eines kontaktierten NWs anhand von Bandverläufen erklärt, welche mittels *kelvin probe force microscopy* (KPFM) unter Beleuchtung gemessen wurden.

Ein Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Beeinflussung der Photolumineszenz durch elektrische Spannung. Hierzu wird ein CdS-NW an einer Seite kontaktiert und bei angelegter Spannung gleichzeitig lokal die PL mit Hilfe von konfokaler Raster-Laser-Mikroskopie und die lokale Ladung auf dem NW mittels *electrostatic force microscopy* gemessen. Hierbei zeigt sich, dass eine angelegte sinusförmige Wechselspannung die PL und die Ladung in gleicher Weise moduliert. Beim Anlegen einer niederfrequenten Rechteckspannung hingegen zeigt sich ein signifikanter Unterschied in dem Verhalten der Ladung und der PL. Um diesen Unterschied aufzuklären wird das kontaktierte NW mit einem Ersatzschaltbild simuliert. Über den Vergleich zwischen Messung und Simulation im Falle der sinusförmigen Wechselspannung werden die Parameter gefunden, mit deren Hilfe dann die experimentell gemessene PL-

Modulation für das Anlegen einer Rechteckspannung exakt modelliert werden kann. Ein weiterer Teil dieser Arbeit betrachtet beidseitig mit Platinelektroden kontaktierte CdS-NWs. Diese weisen einen an den Elektroden lokalisierten Photostrom auf. Im Zuge der Untersuchung des Photostroms werden zum ersten Mal KPFM-Messungen unter lokaler Beleuchtung durchgeführt. Aus diesen Messungen werden Bandverläufe erhalten, anhand derer sich einerseits die Lokalisierung des Photostroms erklären lässt. Andererseits ermöglicht diese neuartige Kombination von KPFM und lokaler Beleuchtung den Einfluss des fokussierten Laserstrahls, mit dessen Hilfe der Photostrom optisch angeregt wird, für unterschiedliche Beleuchtungspositionen zu untersuchen. Zusätzlich werden die Bandverläufe und Ladungsträgerkonzentrationen für das beidseitig kontaktierte CdS-NW anhand eines Modells simuliert und so weitere Schlüsse auf Ladungsverteilungen gezogen.

# Abstract

Semiconductor nanostructures attract ever more attention within scientific research, due to the technological advances that have been made. Semiconductor nanowires, like the cadmium sulfide nanowires (CdS NWs) examined in this thesis, feature a one-dimensional shape, which makes it easy to electrically contact them. At the same time CdS NWs are optically active, meaning they show for example photoluminescence (PL).

This thesis features an experimental setup that enables the simultaneous measurement of optical, electrical and electronical properties of nanostructures. With this setup the relation between PL and charge for the PL modulation under applied voltage is shown. In addition the localization of the photocurrent of a contacted NW is explained, using Kelvin probe force microscopy (KPFM) under local illumination. One part of this thesis shows the influence of applied voltage on the photoluminescence. For this purpose a CdS NW is contacted on one side. While applying a voltage to the NW, the photoluminescence is locally mapped by means of confocal laser scanning microscopy and simultaneously, the local charge of the NW is mapped with electrostatic force microscopy. It is shown that the PL and charge are modulated by an applied sine-shaped AC voltage in exactly the same fashion. On the other hand, applying a low frequency square-wave voltage, the induced modulation of the charge and PL is significantly different towards each other. In order to explain this behavior the contacted NW is modeled using a circuit diagram. Comparing the experimental results of the sine-shaped PL modulation with the simulated ones, parameters are found with which the PL modulation for the square-shaped voltage can be exactly modeled.

Another part of this thesis examines CdS NWs that are contacted by platinum electrodes on both ends. These doubly contacted NWs show a localized photocurrent at

the edge of the electrodes. In order to examine this localized photocurrent, KPFM is combined with confocal laser scanning microscopy for the first time. On the one hand, these KPFM measurements under local illumination yield band structures, which explain the localization of the photocurrent. On the other hand, this new combination enables the investigation of the local effect of optical excitation with a focused laser beam on the bands. Additionally the bands as well as the charge carrier concentrations for the illuminated doubly contacted NW were simulated and further conclusions with regards to the charge distribution drawn.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsangabe</b>	<b>I</b>
<b>Abstract</b>	<b>III</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>IV</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>VI</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>VIII</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1 Optische Eigenschaften von CdS-Nanowires . . . . .	5
2.2 Quasi-Fermi-Niveaus . . . . .	7
2.3 Halbleiter-Metall-Kontakte . . . . .	11
2.4 Wechselstromwiderstände und Kapazitäten . . . . .	13
<b>3 Methoden</b>	<b>16</b>
3.1 Konfokale Raster-Laser-Mikroskopie . . . . .	16
3.2 Raster-Photostrom-Mikroskopie . . . . .	17
3.3 Raster-Kraft-Mikroskopie . . . . .	17
3.4 <i>Electrostatic Force Microscopy</i> . . . . .	19
3.5 <i>Kelvin Probe Force Microscopy</i> . . . . .	21
3.5.1 Einfluss externer Spannung . . . . .	25
3.5.2 Besonderheiten bei der Messung von Halbleitern . . . . .	27
3.5.3 Einfluss von Beleuchtung . . . . .	29

<b>4</b>	<b>EFM an einseitig kontaktierten Nanowires unter Beleuchtung</b>	<b>32</b>
4.1	Ladungstrennung unter Beleuchtung . . . . .	33
4.2	Modulation der Photolumineszenz . . . . .	36
4.3	Theoretische Beschreibung mit Hilfe eines Schaltbildes . . . . .	48
<b>5</b>	<b>KPFM an beidseitig kontaktierten Nanowires unter Beleuchtung</b>	<b>55</b>
5.1	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	56
5.2	Simulation eines 2D Modells des kontaktierten Nanowires . . . . .	64
<b>6</b>	<b>Experimentelle Details</b>	<b>69</b>
6.1	Lithografie . . . . .	69
6.2	CdS-Nanowire Synthese . . . . .	70
6.3	Herstellung der Proben . . . . .	70
6.4	Lineare Dekonvolution der KPFM-Messungen . . . . .	72
6.5	Simulationen . . . . .	73
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>77</b>
	<b>Literatur</b>	<b>79</b>
	<b>Erklärung der Selbstständigkeit</b>	<b>87</b>
	<b>Sicherheit und Entsorgung</b>	<b>88</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>96</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Photolumineszenz von CdS. . . . .	6
2.2	Spektrum für die PL eines CdS-NWs mit schematischer Darstellung der PL-Entstehung. . . . .	7
2.3	Schematische Darstellung der Quasi-Fermi-Niveaus. . . . .	9
2.4	Bandschema zur Erklärung eines Schottky-Kontaktes. . . . .	11
2.5	Schaltplan zur Erläuterung der Zusammenhänge in einem elektrischen Schaltkreis. . . . .	14
3.1	Schematische Darstellung einer AFM-Messung. . . . .	18
3.2	Schematische Darstellung einer EFM-Messung. . . . .	20
3.3	Schematische Darstellung einer KPFM-Messung. . . . .	21
3.4	Erklärung der KPFM-Messung bei Metallen. . . . .	24
3.5	Erklärung der KPFM-Messung unter Spannung. . . . .	26
3.6	Erklärung der KPFM-Messung an Halbleitern. . . . .	28
3.7	Erklärung der KPFM-Messung unter Beleuchtung. . . . .	30
4.1	Untersuchung der Ladungstrennung im CdS-Nanowire anhand von EFM-Aufnahmen. . . . .	33
4.2	Untersuchung des Einflusses einer Elektrode auf die Ladungstrennung im kontaktierten CdS-Nanowire. . . . .	35
4.3	Ladungsmodulation durch Anlegen einer Spannung an ein einseitig kontaktiertes CdS-Nanowire. . . . .	37
4.4	Möglicher Einfluss von Beleuchtung auf die Schottky-Barriere zwi- schen CdS und Platin. . . . .	38
4.5	Zeitspuren zur Ladungsmodulation und PL-Modulation im einseitig kontaktierten NW. . . . .	40

4.6	Einfluss der Laserleistung auf die PL- und Ladungsmodulation. . . .	41
4.7	Einfluss der Spannungsstärke auf die PL- und Ladungsmodulation. . .	43
4.8	Zeitspuren für Ladung und PL bei Anlegung einer Rechteckspannung an ein einseitig kontaktiertes CdS-NW. . . . .	45
4.9	Elektrisches Schaltbild zur Simulation der PL- und Ladungsmodula- tion bei einem einseitig kontaktierten NW. . . . .	49
4.10	Frequenzabhängigkeit der PL Modulation. . . . .	51
4.11	Gemessene und simulierte Zeitspuren für Potential und PL bei Anle- gung einer Rechteckspannung an ein einseitig kontaktiertes CdS-NW.	53
5.1	AFM-, KPFM-, CLSM- und SPCM-Bilder zur Charakterisierung des beidseitig kontaktierten CdS-Nanowires. . . . .	56
5.2	I-V-Kurve des beidseitig kontaktierten Nanowires. . . . .	58
5.3	KPFM-Messung des beidseitig kontaktierten NWs für unterschiedli- che Spannungen im Photostrom-Fall. . . . .	59
5.4	KPFM-Messung des beidseitig kontaktierten NWs für unterschiedli- che Spannungen im Nicht-Photostrom-Fall. . . . .	62
5.5	Vergleich der simulierten und experimentell bestimmten KPFM-Profile.	64
5.6	Simulation der Ladungsträgerkonzentration für Photostrom- und Nicht- Photostrom-Fall. . . . .	66
6.1	Schematischer Ablauf der Proben-Präparation eines kontaktierten CdS- Nanowires. . . . .	71
6.2	Lineare Dekonvolution anhand der Auftragung von KPFM-Signal und Spannung. . . . .	73
6.3	Einteilung des Schaltbildes in unterschiedliche RC-Glieder. . . . .	74

# Abkürzungsverzeichnis

AFM	<i>atomic force microscope</i>
APD	<i>avalanche photodiode</i>
CLM	<i>confocal laser microscopy</i>
CLSM	<i>confocal laser scanning microscopy</i>
CPD	Kontaktpotentialdifferenz
EFM	<i>electrostatic force microscopy</i>
IR	Infrarot
ITO	<i>indium tin oxide</i>
KPFM	<i>kelvin probe force microscopy</i>
LB	Leitungsband
LED	<i>light emitting diode</i>
MIGS	<i>metal induced gap states</i>
NW	Nanowire
PL	Photolumineszenz
PMMA	Polymethylmethacrylat
QFN	Quasi-Fermi-Niveau

RMS *root mean square*

SLS *solution-liquid-solid*

SPCM *scanning photocurrent microscopy*

VB *Valenzband*

# 1 Einleitung

Mit voranschreitender Technologisierung werden die Anforderungen an verwendete Materialien immer höher. Die Anforderungen sind beispielsweise in der Informationstechnologie mehr Rechenleistung bei geringerem Energieverbrauch und geringerer Größe, welche durch geeignete Wahl neuer Materialien erfüllt werden sollen. Dies hat dazu geführt, dass neuartige Technologien verstärkt auf Nanomaterialien basieren, insbesondere Halbleiter-Nanomaterialien. Die möglichen Anwendungen für diese Materialien erstrecken sich dabei auf unzählige Bereiche, von denen an dieser Stelle auf Solarzellen<sup>[1-5]</sup>, LEDs (*light emitting diodes*)<sup>[6-8]</sup> und Sensoren<sup>[9-14]</sup> als Beispiele verwiesen sei, in denen zu einem großen Teil an nass-chemisch synthetisierten Nanomaterialien geforscht wird.

Sobald Nanostrukturen innerhalb elektronischer Bauteile zum Einsatz kommen sollen, bieten sich 1D-Strukturen wie Nanowires (NWs) als Komponenten an, welche in einer Richtung mikroskopische Ausmaße und in zwei Richtungen nanoskopische Ausmaße besitzen. Sie verbinden somit zwei 'Welten' und können einerseits mit einfachen Methoden wie optischer Lithografie elektrisch kontaktiert werden, andererseits weisen sie die für Nanomaterialien typischen Eigenschaften wie ein großes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis auf. Ein Gebiet auf dem man sich diese Eigenschaft zu nutze macht sind Nanowire-basierte optische-<sup>[13,15,16]</sup>, und chemische-Sensoren<sup>[17-19]</sup>, sowie Feldeffekt-Transistoren.<sup>[20-23]</sup>

Nanowires können aus verschiedensten Materialien hergestellt werden, wie beispielsweise Silizium<sup>[24,25]</sup>, Titandioxid<sup>[26]</sup>, Zinkoxid<sup>[27,28]</sup>, Cadmiumselenid<sup>[29-31]</sup>, Galliumarsenid<sup>[32,33]</sup>, Indiumphosphid<sup>[34-36]</sup> oder Cadmiumsulfid<sup>[37-39]</sup>. Je nach Material unterscheiden sich die NWs in ihren optischen, elektrischen, kristallographischen, thermischen oder toxischen Eigenschaften. Die in dieser Arbeit untersuchten Cadmiumsulfid-Nanowires (CdS-NWs) zeichnen sich durch ihre Zugänglichkeit in Form ihrer

einfachen Synthese<sup>[40]</sup>, eine starke Photolumineszenz (PL) und ihre Photoleitfähigkeit aus<sup>[41,42]</sup>. Sie eignen sich besonders für optische-Sensoren<sup>[43,44]</sup> oder, aufgrund des Fehlens von Liganden auf ihrer Oberfläche, für chemische-Sensoren. Die Voraussetzung für elektrische Anwendungen ist die Kontaktierung der Nanowires. Hierbei treten Effekte wie Schottky-Barrieren auf, welche einen großen Einfluss auf das elektrische Verhalten dieser Kontakte haben und daher in dieser Arbeit thematisiert werden.

Anhand eines einseitig kontaktierten CdS-Nanowires wird der Zusammenhang zwischen Ladung und Photolumineszenz untersucht. Dazu wird EFM (*electrostatic force microscopy*)<sup>[45–47]</sup> mit lokaler Beleuchtung kombiniert und die Einflüsse angelegter Spannungen an das Nanowire unter Beleuchtung gemessen. Im Hinblick auf CdS-Nanowires als optische Sensoren wird anschließend deren Photostrom mithilfe von SPCM (*scanning photocurrent microscopy*)<sup>[48,49]</sup> untersucht. Hierbei zeigt sich, dass der Photostrom an den Elektroden lokalisiert ist. Um diese Lokalisierung zu erklären wird KPFM (*kelvin probe force microscopy*)<sup>[50–53]</sup> zum ersten Mal mit lokaler Beleuchtung kombiniert. Auf diese Weise lässt sich der tatsächliche Bandverlauf messen, welcher zu dem mit SPCM bestimmten Photostrom führt.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende Teile:

Kapitel 2 erläutert wichtige theoretische Grundlagen, die zum Verständnis dieser Arbeit beitragen. Dazu gehören neben den optischen Eigenschaften der untersuchten CdS-Nanowires das Konzept der Quasi-Fermi-Niveaus und grundsätzliche Überlegungen zu Halbleiter-Metall-Kontakten, wie den Eigenschaften eines Schottky-Kontakts. Ebenfalls werden die Grundlagen im Bereich von Impedanzen zur Beschreibung von Schaltkreisen gelegt, welche später zur Erstellung eines theoretischen Modells dienen.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit den in dieser Arbeit angewandten Methoden wie Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM), EFM, KPFM, *confocal laser scanning microscopy* (CLSM) und Raster-Photostrom-Mikroskopie (SPCM). Ein besonderes Augenmerk wird hier auf die Methode KPFM gelegt und unterschiedliche Einflüsse, die bei den gezeigten Messungen mit dieser Methode eine Rolle spielen, detailliert erklärt. Dazu gehören der Einfluss von Spannung und/oder Beleuchtung, sowie die Besonderheiten beim Messen von Halbleitern.



---

In Kapitel 4 werden die Ergebnisse zu einseitig kontaktierten CdS-Nanowires vorgestellt und diskutiert. Anhand von EFM-Messungen wird in diesem Kapitel der Zusammenhang von angelegter Spannung, Ladungen auf dem Nanowire und der Photolumineszenz bzw. der Beeinflussung dieser erläutert. Zusätzlich wird ein theoretisches Modell entwickelt mit dem die gezeigten Experimente simuliert und weitergehend verstanden werden können.

Kapitel 5 behandelt die Ergebnisse und Diskussion zu beidseitig kontaktierten CdS-Nanowires und deren Photostrom. Hierbei wird der gemessene Photostrom anhand von KPFM-Messungen verstanden, indem die durch sie erhaltenen Bandverläufe diskutiert werden. Ebenfalls wird die Bandstruktur des kontaktierten Nanowires simuliert um weitere Rückschlüsse auf die für den Photostrom relevanten Ladungsträger zu ziehen.

In Kapitel 6 sind die experimentellen Details für die Durchführung der in dieser Arbeit gezeigten Messungen dargestellt. Kapitel 7 gibt eine Zusammenfassung dieser Arbeit mit einem Ausblick auf mögliche Ansätze zur Fortsetzung der gezeigten Forschung.

## 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden einige theoretische Grundlagen im Hinblick auf halbleitende Nanowires erläutert. Unsere Forschungsgruppe legt unter anderem einen Fokus ihrer Forschung auf Halbleiter-Nanowires, welche nass-chemisch synthetisiert werden. Ein Beispiel für diese Art von Nanowires sind Cadmiumselenid-NWs welche mittels der *solution-liquid-solid*-Methode (SLS) synthetisiert werden. Die verschiedenen Publikationen unserer Gruppe zu diesen Nanowires behandeln unter anderem deren Synthese<sup>[29,30,54-56]</sup>, deren optische Eigenschaften<sup>[57-59]</sup> sowie deren elektrische Eigenschaften.<sup>[60,61]</sup> In Anlehnung an die SLS-synthetisierten CdSe-NWs werden in dieser Arbeit CdS-NWs untersucht. Diese II-VI-Halbleiter-Nanowires werden ebenfalls nass-chemisch hergestellt.<sup>[40]</sup> Die Synthese der CdS-NWs ist in 6.2 detailliert beschrieben. Im Gegensatz zu den erwähnten CdSe-Nanowires wurden diese mittels Solvo-Thermal-Synthese erhalten.

Eine weitere Besonderheit der in dieser Arbeit untersuchten CdS-NWs ist, dass obwohl sie nass-chemisch hergestellt wurden, sie keine Liganden an ihrer Oberfläche besitzen. Viele andere Nanowires werden über organische Liganden an ihrer Oberfläche in Lösung stabilisiert, während die solvo-thermal-synthetisierten CdS-NWs ohne Liganden auskommen. Da keine Liganden auf der Oberfläche vorhanden sind, vereinfacht es die Interpretation von Messdaten beispielsweise zu Oberflächenladungen und Potentialen. Ein weiterer Vorteil ist ihre Größe beziehungsweise Länge von etwa 50  $\mu\text{m}$ , aufgrund derer sie sich sehr gut verarbeiten lassen. Die Nanowires lassen sich beispielsweise problemlos lithografisch mit Elektroden kontaktieren und bieten ebenfalls die Möglichkeit sie in einem Dunkelfeld-Mikroskop bereits ab 50-facher Vergrößerung zu erkennen.

Der Fokus dieser Arbeit liegt in der Untersuchung der elektrischen und opto-elektrischen Eigenschaften der CdS-Nanowires. Im Folgenden wird daher kurz auf die opti-

schen Eigenschaften der Nanowires, im speziellen deren Photolumineszenz, eingegangen. Ebenfalls werden Quasi-Fermi-Level beschrieben, da diese zum Verständnis der später durchgeführten Experimente und Simulationen notwendig sind. Anschließend werden die Grundlagen zu Halbleiter-Metall-Kontakten erläutert. Diese Grundlagen sind in Anbetracht der untersuchten Proben (Halbleiter-NWs mit Metall-Kontakten) wichtig, um beispielsweise die Photoleitfähigkeit der untersuchten Proben zu verstehen. Zuletzt werden Wechselstrom-Widerstände und Impedanzen vorgestellt, welche dann in Kapitel 4.3 aufgegriffen und verwendet werden, um ein theoretisches Modell zu entwickeln.

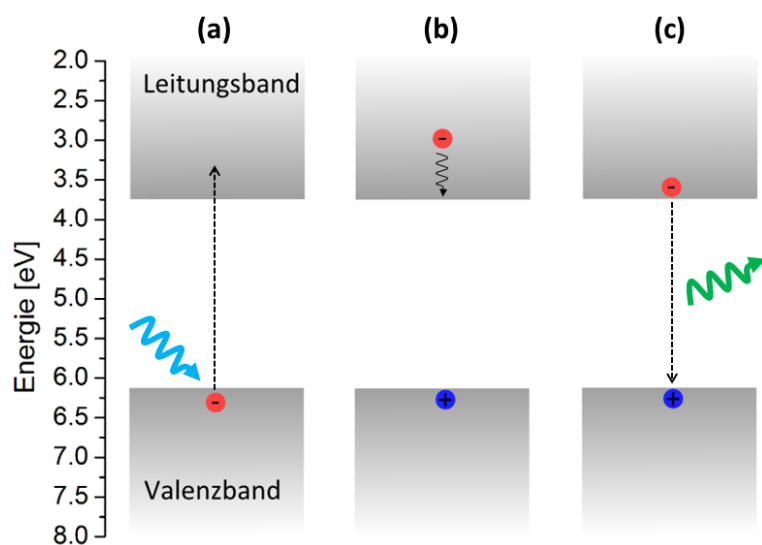
## 2.1 Optische Eigenschaften von CdS-Nanowires

Cadmiumsulfid ist ein II-VI-Halbleiter und kristallisiert entweder in Wurtzit- oder Zinkblende-Struktur. Die in dieser Arbeit untersuchten NWs weisen lediglich die Wurtzit-Kristallstruktur auf. Die direkte Bandlücke für Cadmiumsulfid liegt im Bereich des sichtbaren Lichts bei 2.4 eV, beziehungsweise 500 nm.<sup>[62]</sup> Dies macht das Material interessant für optische und optoelektronische Anwendungen. Allerdings hat das enthaltene Cadmium toxische Wirkungen auf den Menschen, was die Einsetzbarkeit des Materials im Alltag begrenzt.

Als Halbleiter lassen sich die CdS-Nanowires beispielweise mit einem Laser optisch anregen und weisen Photolumineszenz auf. Das Entstehen dieser PL ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt.

Durch elektromagnetische Strahlung welche eine höhere Energie als die Bandlücke besitzt, können Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden. Dabei hinterlassen sie im Valenzband ein positiv geladenes Loch. Diese negative und positive Ladung können miteinander wechselwirken, ähnlich einem Wasserstoffatom. Dieses Elektron-Loch-Paar wird als freies Exziton bezeichnet. Befinden sich Elektron und Loch des Exzitons jeweils an der Bandkante und rekombinieren miteinander, wie in Abbildung 2.1(c) gezeigt, erzeugen sie ein Photon welches die Energie

$$E_{\text{Photon}} = E_{\text{gap}} - E_{\text{Coulomb}} \quad (2.1)$$

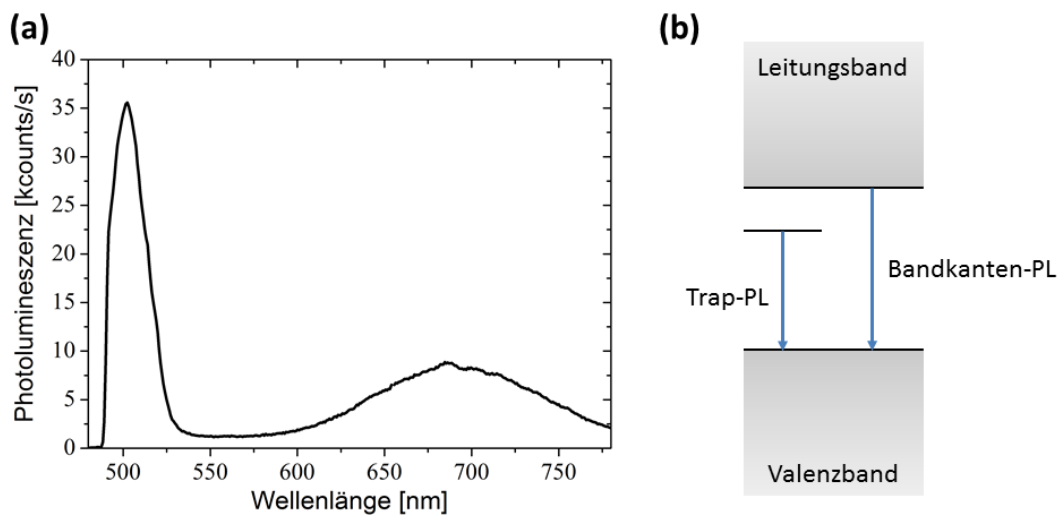


**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Photolumineszenz in Cadmiumsulfid. (a) Ein Elektron wird durch ein Photon vom Valenzband in das Leitungsband angeregt und hinterlässt ein Loch im Valenzband. (b) Das angeregte Elektron relaxiert zur Bandkante unter Aussendung von Phononen. (c) Das angeregte Elektron rekombiniert strahlend mit einem Loch im Valenzband unter Aussendung eines Photons. Die Energie des Photons entspricht der Bandlücke von 2.4 eV.

besitzt. Die Energie des ausgesandten Photons entspricht für das freie Exziton also der Energie der Bandlücke  $E_{\text{gap}}$ , verringert um die Coulomb-Wechselwirkung  $E_{\text{Coulomb}}$ , welche das Exziton stabilisiert.

Die Photolumineszenz der in dieser Arbeit untersuchten Cadmiumsulfid Nanowires kann in zwei Arten unterteilt werden. Zum einen die Bandkanten-PL, welche unter anderem durch freie und schwach gebundene Exzitonen erzeugt wird und zum anderen die so genannte Trap-PL. Bei Raumtemperatur besteht das Spektrum der Nanowires aus den beiden genannten Peaks, wie in Abbildung 2.2 gezeigt ist.

Abbildung 2.2(a) zeigt ein Photolumineszenz-Spektrum eines CdS-Nanowires. In dem Spektrum sind zwei Peaks bei etwa 500 nm und 690 nm zu erkennen. Der erste Peak bei 500 nm weist mit 35 kcounts/s eine wesentlich höhere Intensität auf als der Peak bei 690 nm mit etwa 9 kcounts/s. Dieser besitzt allerdings eine wesentlich größere Halbwertsbreite. Abbildung 2.2(b) zeigt ein Bandschema, in dem beiden Peaks eine Rekombination zugeordnet ist. Die Photolumineszenz der in dieser Arbeit untersuchten Cadmiumsulfid-Nanowires kann in zwei Arten unterteilt werden. Zum einen die Bandkanten-PL ( 500 nm), welche unter anderem durch freie Exzitonen erzeugt wird und zum anderen die so genannte Trap-PL ( 690 nm).<sup>[63]</sup> Die Trap-PL



**Abbildung 2.2:** (a) Photolumineszenz-Spektrum für ein CdS-Nanowire. Es wurde ein Anregungslaser mit einer Wellenlänge von 488 nm verwendet. (b) Schematische Darstellung der Bandlücke. Die unterschiedlichen Rekombinationen für die beiden entsprechenden Peaks im Spektrum sind als Trap-PL und Bandkanten-PL gekennzeichnet.

ist wesentlich breiter als die Bandkanten-PL und entsteht durch die Wechselwirkung der Excitonen mit Fehlstellen im Kristallgitter des Cadmiumsulfid. Beispielsweise kann ein Elektron sich an einen Akzeptor und ein Loch sich an einen Donor anheften, rekombinieren diese dann miteinander besitzt das ausgesandte Photon eine um die Donor- / Akzeptor-Wechselwirkung verminderte Energie.

In der Literatur wird die in Abbildung 2.2(a) gezeigte Trap-PL in Cadmiumsulfid auf Schwefel-Leerstellen im CdS-Kristallgitter zurückgeführt.<sup>[64]</sup> Diese Leerstellen sind positiv geladen und können daher mit einem Elektron wechselwirken. Rekombiniert dieses gebundene Elektron mit einem Loch, ergibt sich eine geringere Energie für das ausgesandte Photon im Vergleich zur Bandkanten-PL.<sup>[63]</sup>

## 2.2 Quasi-Fermi-Niveaus

Eine der wesentlichen Eigenschaften von Halbleitern, wie den untersuchten CdS-Nanowires, ist das Vorhandensein von Bändern wie Valenz- und Leitungsband. Diese Bänder stellen energetische Zustände dar, welche durch Ladungsträger besetzt werden können (im Gegensatz zur Bandlücke). Ladungsträger bzw. deren Konzentration und Dichte haben beispielsweise einen Einfluss auf die Leitfähigkeit von Halbleitern.

Häufig wird die Ladungsträgerkonzentration in Halbleitern erhöht um deren Leitfähigkeit zu erhöhen. Dies wird als Dotierung (Doping) bezeichnet.

Die Dotierung eines Materials spiegelt sich unter anderem in der Fermi-Energie, beziehungsweise dem Fermi-Niveau wider. Diese ergibt sich aus der Fermi-Dirac-Verteilung, nach welcher für die Besetzungswahrscheinlichkeit  $W$  für Fermionen in einem Material, bei einer bestimmten Temperatur  $T$  und Energie  $E$ ,

$$W(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{kT}\right) + 1} \quad (2.2)$$

gilt, mit  $\mu$  dem chemischen Potential und  $k$  der Boltzmann-Konstante.<sup>[65]</sup>

Am Nullpunkt der Temperatur, also bei 0 K, ist das Fermi-Niveau jenes bis zu dem alle Zustände mit Elektronen besetzt sind. Oberhalb des Fermi-Niveaus sind alle Energiezustände unbesetzt (bei 0 K). Bei einer Temperatur über 0 K ergibt sich für die Elektronen eine Besetzungs-Verteilung um das Fermi-Niveau nach Gleichung 2.2. Wie bereits erwähnt kann die Ladungsträgerdichte in einem Halbleiter durch Dotierung erhöht werden, beispielsweise durch das Einführen von Fremdatomen oder Fehlstellen. Dies wirkt sich dann auch auf das Fermi-Niveau aus, da die Menge an Ladungsträgern erhöht wird und damit höhere energetische Zustände besetzt werden müssen bzw. deren Besetzung wahrscheinlicher wird. Das Fermi-Niveau wird also bei Dotierung eines Halbleiters entsprechend angehoben oder abgesenkt.

Die Fermi-Energie lässt sich definieren als

$$E_F = E_C - kT \ln \frac{N_{\text{eff}}^e}{n^e} = E_V - kT \ln \frac{N_{\text{eff}}^h}{n^h}, \quad (2.3)$$

mit  $N_{\text{eff}}$  der Zustandsdichte und  $n$  der Konzentration der Elektronen (e) und der Löcher (h), sowie der Energie der Valenzbandkante  $E_V$  und der Leitungsbandkante  $E_C$ .<sup>[66]</sup>

Elektronen und Löcher sind beide Fermionen, da sie einen Spin von  $\frac{1}{2}$  besitzen. Das bedeutet, dass im thermodynamischen Gleichgewicht für beide die Fermi-Dirac-Verteilung gilt. Somit gibt es in diesem Fall eine Fermi-Energie, welche für beide Ladungsträger gilt. Für den Fall, dass sich das System nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, kann für Elektronen und Löcher nicht mehr das gleiche Fermi-Niveau gelten. Daher werden für den Fall des Ungleichgewichts Quasi-Fermi-

Niveaus (QFNs) eingeführt. Diese geben immer noch die Ladungsträgerkonzentration des Systems wieder, allerdings jeweils entweder für Elektronen oder für Löcher. Es gilt also

$$E_{QF}^h \neq E_{QF}^e \quad (2.4)$$

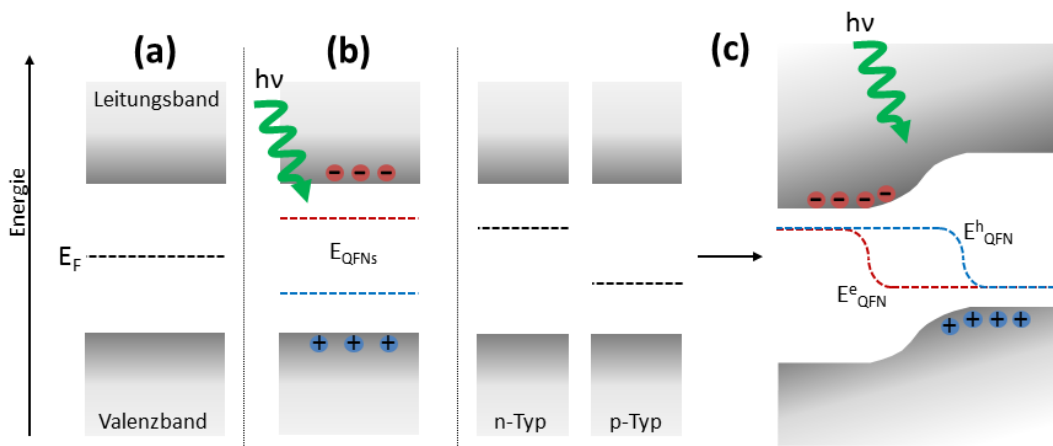
für das Quasi-Fermi-Niveau der Löcher  $E_{QF}^h$  und das Quasi-Fermi-Niveau der Elektronen  $E_{QF}^e$ , mit jeweils

$$E_{QF}^e = E_C - kT \ln \frac{N_{eff}^e}{n^e} \quad (2.5)$$

und

$$E_{QF}^h = E_V - kT \ln \frac{N_{eff}^h}{n^h} . \quad (2.6)$$

Ein Beispiel für ein System welches sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet ist ein CdS-Nanowire, welches optisch angeregt wird. In diesem Fall werden Elektronen in das Leitungsband angeregt und hinterlassen im Valenzband Löcher. Diese Anregung entspricht einer Besetzung höherer energetischer Zustände als im Grundzustand. Das QFN der Elektronen nähert sich also dem Leitungsband an, während sich das QFN der Löcher dem Valenzband annähert.



**Abbildung 2.3:** Bandschemata mit entsprechenden Fermi- bzw. Quasi-Fermi-Niveaus. (a) Leitungs- und Valenzband eines Halbleiters mit Fermi-Niveau. (b) Bandschema eines Halbleiters unter Beleuchtung. Anstatt eines Fermi-Niveau sind das Quasi-Fermi-Niveau der Elektronen (rot) und Löcher (blau) gezeigt. (c) Ein Halbleiter-Material ist negativ (links) bzw. positiv (rechts) dotiert. Entsprechend unterschiedliche Fermi-Niveaus sind eingezeichnet. Werden beide dotierten Materialien in Kontakt gebracht bilden sie einen p-n-Übergang. Dieser ist für den Fall der Beleuchtung mit den entsprechenden QFNs gezeigt.

Das Konzept von Quasi-Fermi-Niveaus wird in Abbildung 2.3 verdeutlicht. Abbil-

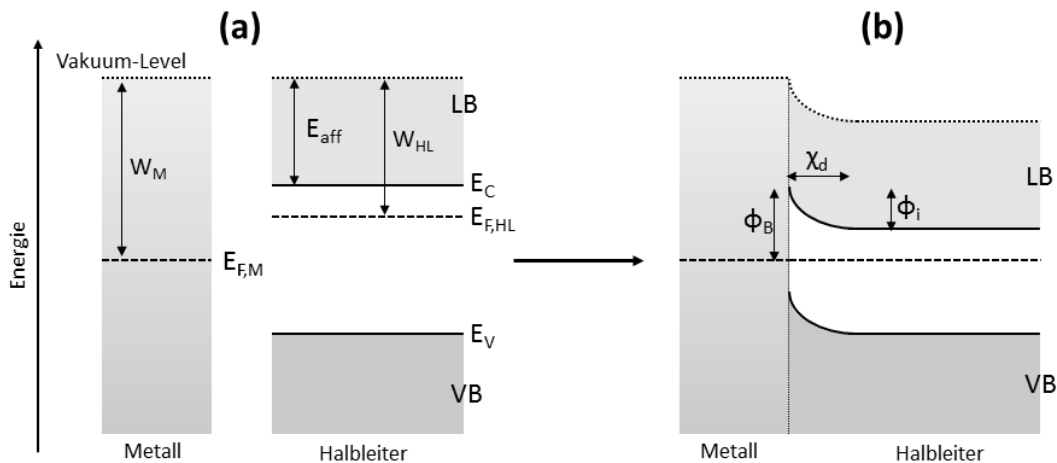
Abbildung 2.3(a) und 2.3(b) zeigen jeweils das Bandschema eines Halbleiters im thermodynamischen Gleichgewicht (a) und unter optischer Anregung (b). Im Fall (a) befindet sich das Fermi-Niveau in der Mitte der Bandlücke, also zwischen Valenz- und Leitungsband. Dieses Fermi-Niveau stellt die mittlere Besetzung der Energiezustände für Elektronen und Löcher dar. Im Fall (b) wird der Halbleiter optisch angeregt. Dadurch werden Elektronen in das Leitungsband angeregt und im Valenzband bleiben Löcher zurück. Dies führt dazu, dass die Energie für deren Fermi-Niveau sich nach oben verschiebt und als Quasi-Fermi-Niveau dargestellt wird (rot). Für die Löcher verschiebt sich deren Quasi-Fermi-Niveau (blau) aufgrund der Beleuchtung in Richtung des Valenzbandes, entsprechend der erhöhten Loch-Konzentration im Valenzband im Vergleich zum Fall (a).

In Abbildung 2.3(c) ist das Bandschema eines p-n-Übergangs dargestellt. Bei diesem spielen QFNs eine wichtige Rolle. Es sind auf der linken Seite zwei Halbleiter dargestellt, welche sich jeweils in ihrer Dotierung unterscheiden. Einer der beiden ist negativ dotiert, der andere ist positiv dotiert. Dies spiegelt sich jeweils in der Lage ihrer Fermi-Niveaus wider. Relativ zur Mitte der Bandlücke befindet sich das Fermi-Niveau des p-Typs niedriger, das Fermi-Niveau des n-Typs höher. Werden beide Halbleiter miteinander in Kontakt gebracht, gleichen sich deren Fermi-Niveaus an. Dies geschieht indem sich Elektronen vom n- zum p-Typ Halbleiter bewegen und umgekehrt Löcher sich zum n-Halbleiter bewegen. Daraus ergibt sich die Raumladungszone in der Mitte beider Halbleiter, mit einem Überschuss an Elektronen an der einen und Überschuss an Löchern auf der anderen Seite. Zwischen beiden Halbleitern bildet sich gleichzeitig entlang der Raumladungszone eine Bandverbiegung, der so genannte p-n-Übergang. Wird dieser nun beleuchtet und Elektronen in das Leitungsband angeregt, trennen sich diese von den im Valenzband befindlichen Löchern. Innerhalb der Raumladungszone werden Elektronen in den n-Halbleiter, die Löcher in den p-Halbleiter beschleunigt. Dies wird durch die QFNs reflektiert, welche die Konzentrationen der Ladungsträger in den jeweiligen Halbleitern widerspiegeln.



## 2.3 Halbleiter-Metall-Kontakte

Um die elektrischen Eigenschaften von Halbleitern zu nutzen, beziehungsweise zu untersuchen, müssen diese mit Leitern (Elektroden) kontaktiert werden. Sobald ein Halbleiter mit einem Metall in Kontakt kommt, kann sich zwischen beiden eine energetische Barriere bilden, welche Ladungsträger davon abhält von einem Material in das andere überzugehen. Diese Barriere wird Schottky-Barriere genannt und dementsprechend werden Kontakte welche eine solche Barriere aufweisen Schottky-Kontakte genannt. Das Vorhandensein einer Barriere wird bei einem Halbleiter-Metall-Kontakt auf die Majoritätsladungsträger bezogen. Das heißt bei einem negativ dotierten Halbleiter bezieht sich die energetische Barriere auf die Elektronen. Die energetische Barriere manifestiert sich in einer Bandverbiegung am Kontakt zwischen Halbleiter und Metall. Für den Fall, dass die Bandverbiegung die Majoritätsladungsträger nicht davon abhält von einem Material in das andere überzugehen spricht man von einem Ohm'schen Kontakt. In dieser Arbeit werden CdS-Nanowires mit Platin-Elektroden kontaktiert, wobei sich ein Schottky-Kontakt zwischen beiden bildet. Im Folgenden wird daher dieser Kontakt näher erläutert.



**Abbildung 2.4:** (a) Bandschema eines Metalls und eines n-dotierten Halbleiters. Es sind gezeigt:  $W_M$  Austrittsarbeit des Metalls,  $W_{HL}$  Austrittsarbeit des Halbleiters,  $E_{aff}$  Elektronenaffinität des Halbleiters,  $E_{F,M}$  Fermi Niveau des Metalls,  $E_{F,HL}$  Fermi-Niveau des Halbleiters,  $E_C$  Leitungsbandkante und  $E_V$  Valenzbandkante. (b) Bandschema eines Halbleiter-Metall Kontaktes mit  $\phi_B$  Schottky-Barriere,  $\chi_D$  der Breite der Verarmungszone und  $\phi_i$  der internen Potentialbarriere.

Abbildung 2.4(a) zeigt schematisch ein Metall und einen n-dotierten Halbleiter, welche isoliert voneinander sind. In dem Schema sind die Austrittsarbeiten des Metalls

$W_M$  und des Halbleiters  $W_{HL}$  als Differenz zwischen Vakuum-Level und jeweiligem Fermi-Niveau eingezeichnet. Während die Austrittsarbeit des Metalls eine Materialkonstante ist, ist beim Halbleiter das Fermi-Niveau abhängig von der Dotierung und lediglich die Elektronenaffinität  $E_{aff}$ , als Differenz zwischen Vakuum-Level und Leitungsbandkante  $E_C$ , eine konstante Materialeigenschaft. Das heißt die Austrittsarbeit des Halbleiters ergibt sich wie in Gleichung 2.7 gezeigt.

$$W_{HL} = E_{aff} + (E_C - E_{F,HL}) \quad (2.7)$$

In Abbildung 2.4(b) werden Halbleiter und Metall miteinander in Kontakt gebracht. Dabei gleichen sich die Fermi-Niveaus beider Materialien aus. Das bedeutet Elektronen fließen im Moment des Kontaktierens vom Halbleiter in das Metall beziehungsweise gehen Löcher vom Metall in den Halbleiter über. Es werden allerdings lediglich die Elektronen (Majoritätsladungsträger) betrachtet. Bei dem Ausgleich der Fermi-Niveaus entsteht die Bandverbiegung, welche vom Metall ausgehend die Schottky-Barriere  $\phi_B$  bildet.

$$\phi_B = W_M - E_{aff} \quad (2.8)$$

Vom Halbleiter ausgehend ergibt die Bandverbiegung die so genannte interne Potentialbarriere  $\phi_i$ .

$$\phi_i = W_M - W_{HL} \quad (2.9)$$

Die Bandverbiegung am Halbleiter-Metall-Kontakt ist zurückzuführen auf so genannte *metal induced gap states* (MIGS). Dies sind Oberflächenzustände des Halbleiters, welche aufgrund des Metall-Kontaktes besetzt werden können und so die Energiebänder am Kontakt 'anheften'.<sup>[67]</sup> Eine weitere Betrachtungsweise bezieht sich auf die Ladungen, welche beim Ausgleich der Fermi-Niveaus übertragen werden. Wie bereits erwähnt gehen jeweils Elektronen in das Metall und Löcher in den Halbleiter über. Aufgrund dieser Ladungen entstehen Raumladungszonen. Im gezeigten Beispiel (Abbildung 2.4(b)) erstreckt sich eine positive Raumladungszone über den Bereich der Bandverbiegung. Diese Zone wird Verarmungszone genannt. Im Metall bildet sich ebenfalls eine Raumladungszone, welche aber aufgrund der

wesentlich höheren Zustandsdichte im Metall in ihrer Ausdehnung vernachlässigbar ist. Die Verarmungszone im Halbleiter hingegen ist ein wichtiger Parameter bei der Charakterisierung eines Halbleiter-Metall Kontaktes und ihre Breite  $\chi_D$  ist dabei abhängig von der Ladungsträgerkonzentration im Halbleiter, wie Gleichung 2.10 zeigt.

$$\chi_D = \sqrt{\frac{2\epsilon_{HL}\phi_i}{qN_D}}, \quad (2.10)$$

mit  $\epsilon_{HL}$  der Dielektrizitätskonstante des Halbleiters, der Elementarladung  $q$  und der Ladungsträgerkonzentration  $N_D$ , also der Donatoren im gezeigten Beispiel.

## 2.4 Wechselstromwiderstände und Kapazitäten

In Kapitel 4.3 wird versucht, ein theoretisches Erklärungsmodell anhand von Simulationen zu erstellen, um experimentelle Messungen zu erklären. Dabei wird die untersuchte Probe als elektrischer Schaltkreis betrachtet, um so die effektive Spannung auf einem Nanowire unter bestimmten Bedingungen zu berechnen. Die detaillierte Herleitung dieses Modells, sowie deren Berechnung wird in Kapitel 4.3 erläutert. Im Folgenden sollen die grundlegenden Zusammenhänge, welche dabei eine Rolle spielen, aufgezeigt werden.

Der erwähnte Schaltkreis wird aus Widerständen und Kondensatoren bestehen. Da in dem Modell Wechselspannungen untersucht werden sollen, bietet es sich an in der Simulation mit Impedanzen zu rechnen. Für einen Ohm'schen Widerstand  $R$  gilt

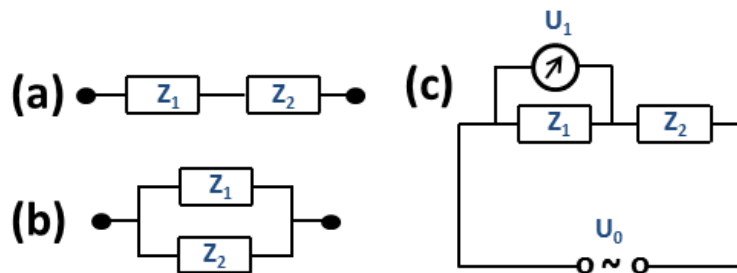
$$Z_{Ohm} = R, \quad (2.11)$$

mit  $Z_{Ohm}$  der Impedanz des Ohm'schen Widerstands. Für die Impedanz eines Kondensators gilt

$$Z_{Kondensator} = \frac{1}{i\omega C}, \quad (2.12)$$

mit der Kapazität  $C$  des Kondensators und  $\omega$  der Frequenz der angelegten Wechselspannung. Mit den Gleichungen 2.11 und 2.12 lässt sich die Impedanz einzelner Bauteile wie Widerstände und Kondensatoren berechnen. Um einen elektrischen

Schaltkreis bestehend aus mehreren unterschiedlichen dieser Komponenten zu beschreiben, sind weitere Zusammenhänge notwendig.



**Abbildung 2.5:** Widerstände in unterschiedlichen Schaltkreisen beziehungsweise als Schaltkreis-Komponenten. (a) Zwei in Reihe geschaltete Widerstände mit den Impedanzen  $Z_1$  und  $Z_2$ . (b) Zwei parallel geschaltete Widerstände mit den Impedanzen  $Z_1$  und  $Z_2$ . (c) Schaltkreis mit zwei in Reihe geschalteten Widerständen  $Z_1$  und  $Z_2$ , einer Wechselspannungsquelle  $U_0$  und einem Spannungsmesser.

Abbildung 2.5(a) zeigt zwei in Reihe geschaltete Widerstände. Die Impedanzen der beiden Widerstände sind  $Z_1$  und  $Z_2$ . Für die Gesamt-Impedanz dieses Elements gilt

$$Z_{ges,a} = Z_1 + Z_2 . \quad (2.13)$$

Abbildung 2.5(b) zeigt zwei Widerstände welche parallel geschaltet sind. Für dieses Element ergibt sich für die Gesamt-Impedanz

$$\frac{1}{Z_{ges,b}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} . \quad (2.14)$$

In Abbildung 2.5(c) ist ein Schaltkreis bestehend aus zwei in Reihe geschalteten Widerständen  $Z_1$  &  $Z_2$ , einer Wechselspannungsquelle  $U_0$  und einem Spannungsmessgerät gezeigt. Mithilfe der bereits gezeigten Zusammenhänge für die unterschiedlichen Impedanzen, lässt sich beispielsweise die Spannung  $U_1$  wie folgt berechnen,

$$U_1 = U_0 \frac{Z_1}{Z_1 + Z_2} \quad (2.15)$$

Die in diesem Kapitel dargestellten grundlegenden Formeln werden in Kapitel 4.3 verwendet werden, die Spannung in einem aus verschiedenen so genannten RC-Gliedern bestehenden Schaltkreis zu berechnen. Ein RC-Glied besteht hierbei aus einem parallel geschalteten Widerstand und Kondensator. Die detaillierte Anwendung

der in diesem Kapitel besprochenen Gleichungen zur Durchführung der Simulation wird in Kapitel 4.3 besprochen.

## 3 Methoden

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden erläutert. Ein besonderes Augenmerk wird hierbei auf die intensiv verwendete *Kelvin Probe Force Microscopy* gelegt. Zusätzlich wurden im Rahmen dieser Arbeit auch grundsätzliche Überlegungen zum Verständnis der Methode KPFM in Bezug auf unterschiedliche Bedingungen angestellt, welche eine wichtige Rolle in den durchgeführten Experimenten spielen. Die Literatur<sup>[68–77]</sup> behandelt die Aspekte der Einflüsse sowohl angelegter Spannungen als auch der Beleuchtung der Probe auf die KPFM-Messung und deren Rolle in dem Verständnis der erhaltenen Ergebnisse nur begrenzt. Daher wird versucht diese Einflüsse auf die KPFM-Messungen im folgenden Kapitel ausführlicher zu beschreiben.

### 3.1 Konfokale Raster-Laser-Mikroskopie

Bei der konfokalen Raster-Laser-Mikroskopie (*confocal laser scanning microscopy*, CLSM) werden optische Eigenschaften wie beispielsweise die lokal aufgelöste Photolumineszenz einer Probe untersucht. Hierzu wird ein Laserstrahl mit einem Objektiv auf die Probe fokussiert. Wenn der Laserstrahl lokal Photolumineszenz in der Probe anregt, werden die emittierten Photonen über das gleiche Objektiv gesammelt und ebenfalls fokussiert auf den Detektor geleitet. Der Detektor ist hier eine Avalanche-Photodiode (APD), welche in der Lage ist einzelne Photonen zu detektieren. Das Ergebnis dieser Untersuchungsmethode wird in einem zweidimensionalen Bild dargestellt, in dem in jedem Pixel die Anzahl der Photonen über die Integrationszeit hinweg aufsummiert und farbcodiert dargestellt werden. Aus diesem Bild lässt sich die Photolumineszenz lokal mit einer hohen Auflösung (mit dem in dieser Arbeit

verwendeten Aufbau etwa 400 nm) zuordnen und so Rückschlüsse auf optische Eigenschaften der Probe ziehen.

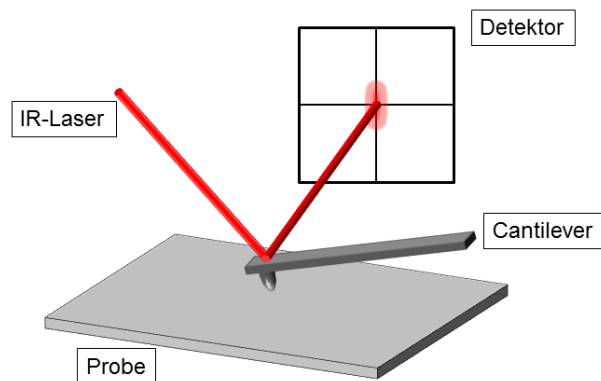
## 3.2 Raster-Photostrom-Mikroskopie

Bei der Raster-Photostrom-Mikroskopie (*scanning photocurrent microscopy*, SPCM) werden bestimmte elektronische Eigenschaften einer Probe untersucht. Diese Methode wird vorwiegend bei halbleitenden Proben angewendet. Die Probe wird über zwei Elektroden kontaktiert. Während eine Spannung über die Kontakte an die Probe angelegt wird, wird diese wie bei der CLSM mit einem fokussierten Laserstrahl abgerastert. Es wird der Strom welcher zwischen den Elektroden fließt gemessen. Somit lässt sich eine Korrelation zwischen lokaler Beleuchtung und daraus resultierendem fließenden Strom herstellen. Genauer gesagt werden durch lokale Beleuchtung mit einem fokussierten Laserstrahl Elektronen-Loch-Paare gebildet. Wird dann bei Beleuchtung an dieser Stelle ein Strom gemessen, bedeutet dies, dass die Elektronen-Loch-Paare sich getrennt haben und über die Elektroden abfließen. So lassen sich Rückschlüsse auf den vorliegenden Bandverlauf zwischen den Kontakten, also in der Probe ziehen. Das Ergebnis der SPCM-Messung besteht aus einem zweidimensionalen Bild in dem der gemessene Strom bei angelegter Spannung farbcodiert gegen die Beleuchtungsposition aufgetragen ist.

## 3.3 Raster-Kraft-Mikroskopie

Die Raster-Kraft-Mikroskopie (*atomic force microscopy*, AFM) dient der Charakterisierung der Topografie einer Probe. Hierzu wird die Probe mit einer Spitze, welche sich an einem so genannten Cantilever befindet, abgerastert und die Auslenkung des Cantilevers detektiert. Dies ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt.

Prinzipiell werden drei unterschiedliche Messmodi unterschieden. Beim Contact-Mode steht die Spitze in direktem Kontakt mit der Probe. Während des Abrasterns der Probe ist die Auslenkung des Cantilevers direkt proportional zur Höhe der Probe. Die Detektion der Cantilever-Auslenkung findet über einen Laserstrahl



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der Messanordnung bei der AFM-Messung. Die Schwingung des Cantilevers beim Abrastern der Probe wird über die Auslenkung eines IR-Lasers mit einer Viersektor-Photodiode detektiert.

statt, welcher auf den Cantilever gerichtet und dessen Reflexion über eine Viersektor-Photodiode gemessen wird. Dies ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

Der Intermittent-Contact-Mode, auch Tapping-Mode genannt, wird in dieser Arbeit zur Charakterisierung der Topografie verwendet. Hierbei wird der Cantilever mechanisch bei seiner Resonanzfrequenz (hier 75 kHz) zum Schwingen angeregt und während der Messung so nah an der Probe platziert, dass die Spitze kurzzeitig mit der Probe in Kontakt tritt. Beim Abrastern der Probe führt eine Veränderung in der Höhe der Probe zu einer Veränderung der Schwingung des Cantilevers. Genauer gesagt ändern sich Resonanzfrequenz und Phase der Cantilever-Schwingung. Über einen Feedbackloop wird der Abstand zwischen Cantilever und Probe angepasst, bis die Schwingung wieder dem Ausgangszustand entspricht, also keine Phasenverschiebung mehr vorliegt. Die Abstandsänderung zwischen Cantilever und Probe, welche nötig ist um die Phasenverschiebung auszugleichen, entspricht der Höhe der Probe und bildet somit das Messsignal aus dem durch zweidimensionale Auftragung eine Topografiekarte entsteht.

Beim Non-Contact-Mode wird der schwingende Cantilever in einem definierten Abstand über die Probe gefahren und diese abgerastert. Der Cantilever berührt dabei die Probe nicht. Im Non-Contact-Mode wirken anziehende Van-Der-Waals Wechselwirkungen, welche in Abhängigkeit zum Abstand die Resonanzfrequenz beziehungsweise Phase der Cantilever-Schwingung verschieben. Wie auch beim Intermittent-Contact-Mode wird über einen Feedbackloop die Höhe des Cantilevers geregelt in Abhängigkeit von der Phasenverschiebung und so die Höhe der Probe gemessen.



In dieser Arbeit findet zusätzlich der so genannte Lift-Mode Anwendung. Bei diesem fährt der Cantilever in einer Linie zunächst von einer Seite zur anderen (*trace*) und anschließend wieder zurück (*retrace*), bevor er die nächste Linie abfährt. Auf der *trace* wird im Tapping-Mode die Topografie gemessen. Diese Topografie wird anschließend in der *retrace* verwendet, um den Cantilever in einem konstanten Abstand zur Probe zu fahren. Der Lift-Mode wird in dieser Arbeit bei EFM-Messungen und KPFM-Messungen verwendet. AFM-, EFM-, und KPFM-Messungen werden in dieser Arbeit mit einem Nanowizard II der Firma JPK durchgeführt.

### **3.4 *Electrostatic Force Microscopy***

Mit der *Electrostatic force microscopy* (EFM) lässt sich die elektrostatische Ladung einer Probe untersuchen. Sie basiert auf der Raster-Kraft-Mikroskopie, jedoch spielen anstatt von Van-der-Waals- und Pauli-Wechselwirkungen, elektrostatische Kräfte eine entscheidende Rolle. Wie bereits erwähnt, wird die Probe bei der EFM im Lift-Mode abgerastert. Neben der mechanischen Schwingungsanregung des Cantilevers wird eine Wechselspannung an den Cantilever angelegt. Hierbei ist es entscheidend, dass sowohl der Cantilever als auch die Spitze elektrisch leitend sein müssen und diese Leitfähigkeit einen Einfluss auf die Qualität der Messung hat.

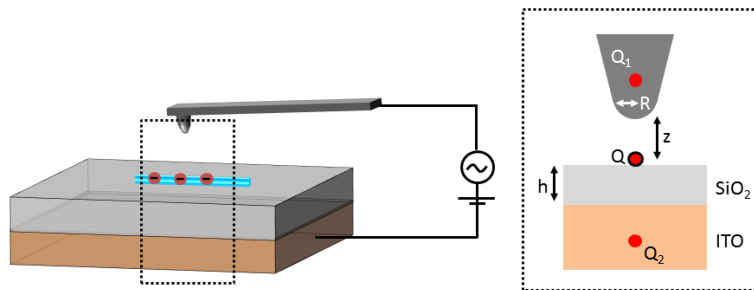
Die angelegte Wechselspannung befindet sich nicht im Bereich der mechanischen Resonanzfrequenz des Cantilevers, sondern in dieser Arbeit bei 820 Hz. Diese Wechselspannung führt zu elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen der Spitze und der Probe, sobald auf der Probe eine Ladung vorliegt. In diesem Fall lässt sich das System als Kondensator beschreiben, bei dem der eine Teil durch die Spitze und der andere Teil durch das leitfähige Substrat gebildet wird. Aus dieser Betrachtung ergibt sich das in Abbildung 3.2 gezeigte Schema. Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen der Ladung auf der Probe und der Spitze, wirkt eine elektrostatische Kraft auf den Cantilever mit einer Frequenz der angelegten Wechselspannung. Wie bereits in Kapitel 3.3 beschrieben, wird die Schwingung des Cantilevers über eine Photodiode detektiert. Über einen Lock-in-Verstärker lässt sich dieses detektierte Signal in die unterschiedlichen Schwingungsanteile der Frequenz nach aufspalten. Neben der mechanisch angeregten Schwingung, bei der Resonanzfrequenz des Cantilevers

(hier etwa 75 kHz), wird so die Komponente der elektrostatischen Wechselwirkung bei der Frequenz der Wechsellspannung (hier 820 Hz) erhalten. Diese Komponente der Cantilever-Schwingung wird als Messsignal zweidimensional in einer Karte aufgetragen, welches proportional zur elektrischen Ladung der Probe ist.

In dem physikalischen Modell für diese Methode werden das leitfähige Substrat und die Spitze als Kondensator angenommen. Dies ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Befindet sich zwischen Spitze und Substrat eine Ladung, so gilt für die auf die Spitze wirkende elektrostatische Kraft

$$F_{EFM} = \left( \frac{QC}{4\pi\epsilon_0(z+R)^2} + \frac{Q_1C}{4\pi\epsilon_0(z+R+\frac{2h}{\epsilon_1})^2} + \frac{\partial C}{\partial z} \frac{Q_2}{C} \right) V_{AC}, \quad (3.1)$$

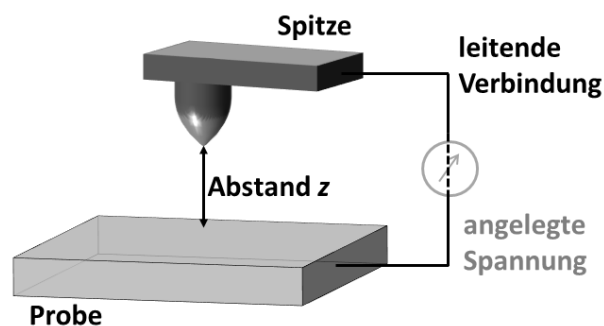
mit  $Q$  der Ladung auf der Probe,  $C$  der Kapazität zwischen Spitze und Substrat,  $V_{AC}$  der angelegten Wechsellspannung und  $V_{DC}$  der an die Spitze ebenfalls angelegten Gleichspannung.<sup>[45,78–80]</sup>  $Q_1$  und  $Q_2$  sind jeweils die Ladung in der leitenden Schicht des Substrats und die Ladung in der Spitze. Die Parameter für die isolierende Schicht sind deren Dicke  $h$  sowie deren Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_1$ . Bei der EFM-Messung wird der Einfluß dieser Kraft auf die Cantilever-Schwingung gemessen. Die Kraft ist wiederum proportional zur Ladung auf der Probe.<sup>[81]</sup> Kennt man alle entsprechenden Parameter, kann von der EFM-Messung ausgehend die Ladung quantitativ berechnet werden. Weitere Details zur Quantifizierung lassen sich in der Literatur finden<sup>[82–84]</sup>. In dieser Arbeit werden die EFM-Messungen und damit einhergehende Aussagen zur Ladung der Probe ausschließlich qualitativ betrachtet.<sup>[45,78]</sup>



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung der EFM-Messung mit entsprechenden Parametern für das physikalische Modell in Gleichung 3.1. Die Ladungen  $Q$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$  sind in rot dargestellt, sowie die isolierende Schicht  $\text{SiO}_2$  in grau und die leitende Schicht ITO in orange. Der Radius der Spitze  $R$  sowie die Abstände  $h$  und  $z$  sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Die Spannung wird zwischen der Spitze und der leitenden Schicht des Substrates, in diesem Fall ITO, angelegt.

### 3.5 Kelvin Probe Force Microscopy

*Kelvin Probe Force Microscopy* (KPFM) ist eine Methode zur Bestimmung des Oberflächenpotentials einer Probe. Hierbei wird die Kontaktpotentialdifferenz (CPD) zwischen der Probenoberfläche und der Spitze gemessen. Wie auch bei der EFM wird hierbei die Probe mit einer elektrisch leitenden Spitze abgerastert. Dies ermöglicht eine hohe laterale Auflösung im Nanometer-Bereich. In der Literatur wird die Methode KPFM häufig anhand des Beispiels zweier Metalle erläutert. Das heißt also anhand einer metallischen Spitze und einer metallischen Probe.<sup>[68,72,74]</sup> In dieser Arbeit wird die KPFM zunächst ebenfalls anhand dieses Beispiels erklärt, in den folgenden Kapiteln wird dann allerdings weitergehend auf die Besonderheiten der durchgeführten Messungen eingegangen. Diese umfassen eine angelegte Spannung, KPFM an halbleitenden Materialien sowie KPFM unter Beleuchtung. Die in den folgenden Kapiteln 3.5.1, 3.5.2 und 3.5.3 gezeigten grundsätzlichen Überlegungen sind in dieser Form bisher nicht in der Literatur besprochen worden. Ein Grund hierfür ist die in dieser Arbeit zum ersten Mal gezeigte Kombination aus KPFM-Messungen mit lokaler Beleuchtung (durch einen fokussierten Laserstrahl) sowie angelegter Spannung. Im Folgenden wird nun zunächst das Prinzip der KPFM-Messung anhand einer metallischen Probe erklärt.



**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung der Messanordnung bei der KPFM-Messung. Die Spitze (mit angeedeutetem Cantilever) befindet sich im Abstand  $z$  zur Probe und ist elektrisch leitend mit dieser verbunden.

Abbildung 3.3 zeigt den schematischen Aufbau einer KPFM-Messung. Die Spitze befindet sich in einem konstanten Abstand  $z$  zur Probe. Die Probe ist mit der Spitze (über den angeedeuteten Cantilever) elektrisch leitend verbunden. In dieser Arbeit

wurden platinbeschichtete Spitzen verwendet. Der Abstand im Experiment betrug 100 nm. Zwischen Spitze und Probe kann, aufgrund der leitenden Verbindung, also eine Spannung angelegt werden. Dies ist entscheidend für eine KPFM-Messung, bei der die Probe im Lift-Mode abgerastert wird. Dabei wird der Cantilever nicht mechanisch zur Schwingung angeregt. Stattdessen wird eine Wechselspannung an die Spitze angelegt. Aufgrund dieser Wechselspannung beginnt der Cantilever zu schwingen, solange eine Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probe vorliegt. Der Messwert der sich bei einer KPFM-Messung ergibt, ist jene Gleichspannung, welche an die Spitze angelegt werden muss um die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Spitze und Probe auszugleichen. In der Praxis ist das die Spannung, bei welcher der Cantilever nicht mehr schwingt. Für eine metallische Spitze und Probe entspricht die genannte Potentialdifferenz der Differenz der Austrittsarbeiten. Die Kontaktpotentialdifferenz lässt sich also definieren als

$$V_{CPD} = -\frac{(\Phi_{spitze} - \Phi_{probe})}{q}, \quad (3.2)$$

mit  $q$  der Elementarladung sowie jeweils  $\Phi_{spitze}$  und  $\Phi_{probe}$  der Austrittsarbeit der Spitze und der Probe. Zur Vereinfachung werden Spitze und Probe jeweils als Plattenkondensator betrachtet, welche in  $z$ -Richtung in einem definierten Abstand zueinander stehen. Die Kraft welche zwischen beiden wirkt ist in diesem Fall

$$F = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V^2, \quad (3.3)$$

mit  $C$  der Kapazität und  $V$  der Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probe. Bei einer KPFM-Messung wird an die Spitze eine Spannung angelegt. Diese Spannung besitzt sowohl eine Wechsel- als auch eine Gleichspannungskomponente. Das Potential zwischen Spitze und Probe kann beschrieben werden als

$$V = V_{CPD} - (V_{DC} + V_{AC} \sin(\omega t)), \quad (3.4)$$

mit  $\omega$  der Frequenz der Wechselspannung,  $V_{DC}$  der Stärke der Gleichspannung, sowie  $V_{AC}$  der Amplitude der Wechselspannung. Durch Einsetzen von Gleichung 3.4 in

Gleichung 3.3 ergibt sich

$$F = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left[ (V_{CPD} - V_{DC})^2 - 2(V_{CPD} - V_{DC})V_{AC} \sin(\omega t) + V_{AC}^2 \sin^2(\omega t) \right]. \quad (3.5)$$

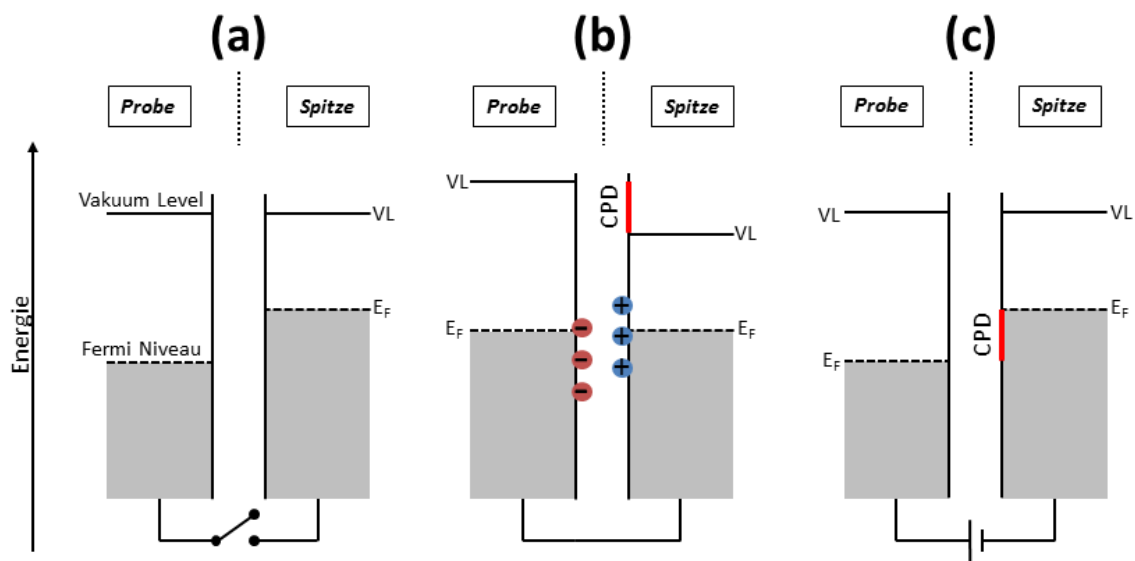
Die elektrostatische Kraft, welche zwischen Spitze und Probe wirkt, enthält in Gleichung 3.5 einen statischen Term, sowie zwei frequenzabhängige Terme. Der frequenzabhängige Teil der Kraft zwischen Spitze und Probe lässt sich beschreiben als

$$F_{\omega} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (V_{CPD} - V_{DC})V_{AC}. \quad (3.6)$$

Diese Gleichung bildet die Grundlage für die KPFM-Messung. Aus Gleichung 3.6 geht hervor, dass die elektrostatische Kraft zwischen Spitze und Probe, welche mit der Frequenz  $\omega$  schwingt, dann Null wird, wenn die angelegte Gleichspannung der CPD entspricht.

Bei der Durchführung der KPFM-Messungen wird in der Praxis eine Wechselspannung der Frequenz  $\omega$  an die Spitze angelegt. Die Spitze wird in einem konstanten Abstand zur Probe gehalten. Aufgrund der CPD wirkt eine Kraft auf die Spitze, wodurch sie mit der Frequenz  $\omega$  schwingt. Die Schwingung der Spitze wird detektiert. Nun wird gleichzeitig eine Gleichspannung an die Spitze angelegt. Diese Gleichspannung  $V_{DC}$  wird über einen Feedback-Loop variiert bis die Spitze und damit der Cantilever nicht mehr schwingt. Sobald dies der Fall ist, wirkt keine elektrostatische Kraft mehr auf die Spitze, da die Gleichspannung der CPD entspricht und somit Spitze und Probe das gleiche Potential besitzen. Diese angelegte Gleichspannung bildet den Messwert, welcher beim Abrastern der Probe an jedem Messpunkt aufgezeichnet wird. In Abbildung 3.4 wird dieses Prinzip der KPFM-Messung noch einmal anhand einer schematischen Zeichnung verdeutlicht, welche auf die jeweiligen energetischen Niveaus in der Probe und in der Spitze eingeht.

Abbildung 3.4 zeigt das Fermi-Niveau und das Vakuum-Level jeweils für eine metallische Probe und die metallische Spitze. In Abbildung 3.4(a) sind Probe und Spitze sowohl räumlich als auch elektrisch voneinander getrennt. Die Vakuum-Level befinden sich energetisch auf gleicher Höhe, während das Fermi-Niveau der Spitze höher liegt als das der Probe. Das heißt, die Probe besitzt eine größere Austrittsarbeit als die Spitze. In Abbildung 3.4(b) sind Spitze und Probe elektrisch leitend mit-



**Abbildung 3.4:** Schematische Erklärung der KPFM-Messung an einer metallischen Probe. (a) Spitze und Probe sind nicht leitend verbunden. (b) Spitze und Probe sind leitend verbunden und sind in der Nähe zueinander. Die Fermi-Niveaus gleichen sich an. (c) Eine Gleichspannung wird zwischen Spitze und Probe angelegt, es liegen keine Oberflächenladungen mehr vor und somit wirkt keine elektrostatische Kraft zwischen beiden.

einander verbunden. Außerdem befinden sich beide in räumlicher Nähe zueinander (Abstand im Bereich von 100 nm). Aufgrund von Coulomb Wechselwirkungen führt diese Nähe dazu, dass sich die Fermi-Niveaus angleichen. In dem dargestellten Fall sinkt das Fermi-Niveau der Spitze bis auf das Niveau der Probe. Dies geschieht durch einen Abfluss von Elektronen von der Spitze in die Probe, was wiederum zur Ausbildung von negativen (positiven) Oberflächenladungen an der Probe (Spitze) führt. Der Abstand zwischen Fermi-Niveau und Vakuum-Level bleibt konstant, indem das Vakuum-Level ebenfalls abgesenkt wird. Zwischen den Vakuum-Level der Probe und Spitze bildet sich eine Differenz, welche die Kontaktpotentialdifferenz ist. In Abbildung 3.4(c) befinden sich Probe und Spitze weiterhin in räumlicher Nähe zueinander und sind elektrisch leitend miteinander verbunden. Zwischen beiden wird in diesem Bild eine Gleichspannung angelegt, welche exakt der CPD zwischen beiden entspricht. Die angelegte Spannung sorgt dafür, dass die in Abb. 3.4(b) gezeigten Oberflächenladungen neutralisiert werden. Außerdem führt die Spannung zu einem Ausgleich der Vakuum-Level, während die CPD nun als Differenz zwischen beiden Fermi-Niveaus dargestellt ist. In Anlehnung an dieses Schema werden in den folgenden Kapiteln jeweils die speziellen Einflüsse bei beispielsweise der Messung

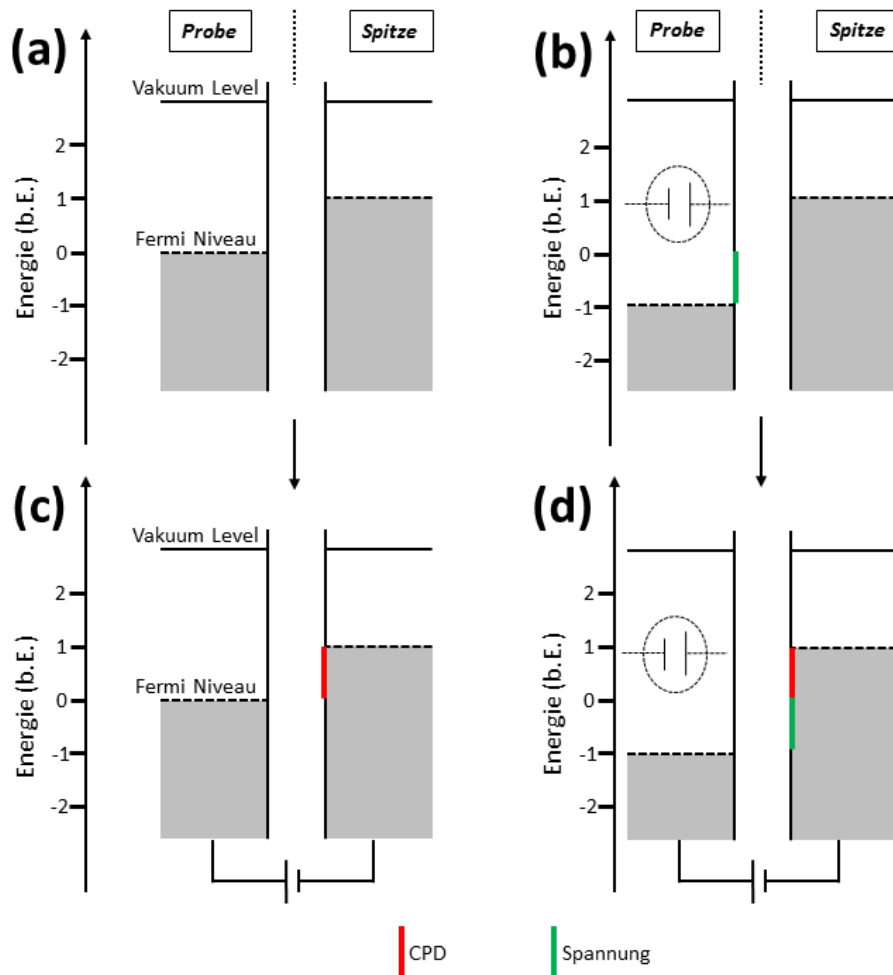
unter Beleuchtung erläutert.

Zusammengefasst stellt in Abb. 3.4 der Teil (a) den Fall dar, in dem Spitze und Probe keinen Kontakt haben, (b) den Fall, in dem beide sich annähern, miteinander verbunden sind und (c) den Fall, in dem zwischen Spitze und Probe eine Gleichspannung angelegt ist, welche der CPD entspricht. Die in (b) gezeigten Oberflächenladungen sind für die elektrostatischen Kräfte verantwortlich, die im Experiment zunächst eine Schwingung des Cantilevers bei der Wechselspannungsfrequenz  $\omega$  verursachen. Das Anlegen einer Gleichspannung die der CPD entspricht (wie in (c) dargestellt) neutralisiert die Oberflächenladungen so dass keine elektrostatischen Kräfte mehr zwischen Probe und Spitze wirken. Das heißt, im Experiment schwingt der Cantilever nicht mehr mit der Frequenz der angelegten Wechselspannung  $\omega$  sobald die Gleichspannung der CPD entspricht, also  $V_{DC} = V_{CPD}$ .

### 3.5.1 Einfluss externer Spannung

In dieser Arbeit werden Nanowires mit Elektroden kontaktiert und an diese unterschiedliche Spannungen, beispielsweise zur Erzeugung eines Photostroms angelegt. Diese Spannungen haben wiederum einen Einfluss auf KPFM-Messungen an diesen Proben. Im Folgenden wird daher qualitativ erläutert wie sich Spannungen im Allgemeinen in einer KPFM-Messung verstehen lassen können.

Abbildung 3.5 zeigt Energiediagramme für zwei unterschiedliche Ausgangssituationen vor der KPFM-Messung (a) & (b), sowie die dazugehörigen Energiediagramme während der KPFM-Messung (c) & (d). In 3.5(a) ist die Ausgangssituation in der die Probe neutral ist gezeigt. Dies entspricht dem in Abb. 3.4 gezeigten Fall. Probe und Spitze sind beide metallisch, besitzen allerdings unterschiedliche Austrittsarbeiten und somit unterschiedliche Fermi-Niveaus. Abb. 3.5(b) zeigt das gleiche Proben-system, allerdings mit einer angelegten Spannung (hier willkürlich als 1 gesetzt). Dadurch sinkt das Fermi-Niveau der Probe energetisch um 1 ab, was im Bild als grüner Balken verdeutlicht wird. Aufgrund der angelegten Spannung vergrößert sich hier also die Differenz der Fermi-Niveaus von Probe und Spitze. In Abbildung 3.5(c) ist das Energiediagramm für die KPFM-Messung (der Ausgangssituation (a)) ge-



**Abbildung 3.5:** Schematische Erklärung der KPFM-Messung bei angelegter Spannung an die (metallische) Probe. Die Energiediagramme zeigen folgende Fälle: (a) Probe und Spitze sind nicht miteinander verbunden. (b) An die Probe wird eine Spannung angelegt, Probe und Spitze sind nicht miteinander verbunden. (c) Probe und Spitze sind einander nahe, miteinander verbunden und zwischen beiden eine Spannung, die der CPD entspricht angelegt (KPFM-Messung). (d) Probe und Spitze sind einander nahe, beide besitzen die gleiche Erdung. An die Probe wird eine Spannung wie in (b) angelegt. An die Spitze ist eine Spannung angelegt, welche der Summe aus CPD und Probenspannung entspricht (KPFM-Messung).



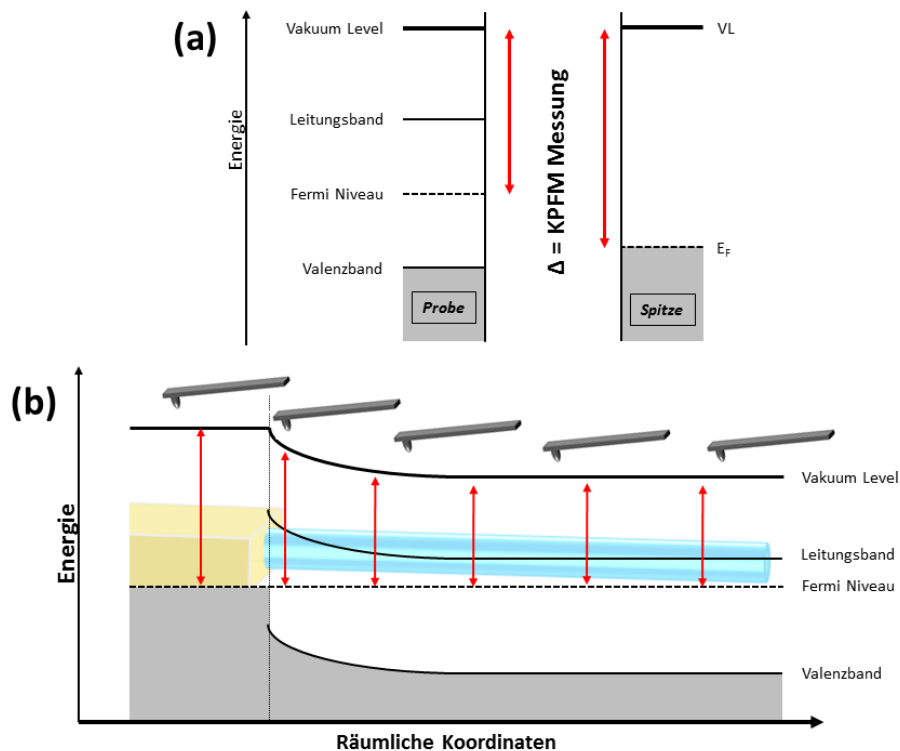
zeigt, Probe und Spitze sind einander nahe und zwischen beiden ist eine Spannung angelegt. Die angelegte Spannung zwischen Probe und Spitze,  $V_{DC}$  entspricht der CPD. Abbildung 3.5(d) zeigt das Energiediagramm für die KPFM-Messung der Ausgangssituation (b). Probe und Spitze sind einander nahe und zwischen beiden wird eine Spannung  $V_{DC}$  angelegt. In diesem Fall entspricht die Spannung  $V_{DC}$  der Summe aus CPD (rot) und externem Potential an der Probe (grün).

In einer KPFM-Messung wird zwischen Spitze und Probe eine Spannung  $V_{DC}$  angelegt welche genau so groß ist, dass bei der Frequenz  $\omega$  keine elektrostatischen Wechselwirkungen mehr zwischen beiden auftreten. Das heißt also in der Praxis, der Cantilever schwingt nicht mehr bei  $\omega$ . In dem gezeigten Fall (c), welcher aus der Ausgangssituation (a) hervorgeht, entspricht die Spannung  $V_{DC}$  der CPD zwischen Spitze und Probe (wie bereits in Abbildung 3.4 erklärt wurde). In Abbildung 3.5(d) ist an die Probe zusätzlich ein externes Potential angelegt (angedeutet in (b)). Um die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze zu neutralisieren, muss in diesem Fall eine Spannung zwischen beiden angelegt werden, welche der Summe aus CPD (rot) und externem Potential (grün) entspricht. Das heißt, bei der KPFM-Messung wird hier nicht direkt das CPD als Messwert erhalten.

Der beschriebene Umstand, dass bei externem an die Probe angelegtem Potential die Summe aus diesem und dem CPD gemessen wird, findet Anwendung in der Dekonvolution der KPFM-Messungen. Diese ist detailliert in Kapitel 6.4 beschrieben. Hierbei werden unterschiedliche Spannungen an die gleiche Probe angelegt und jeweils KPFM-Messungen durchgeführt. Aus diesen Messungen ergibt sich dann ein Skalierungsfaktor mit dem alle folgenden Messungen korrigiert werden. Auf diese Weise lassen sich dann die folgenden unterschiedlichen KPFM-Messungen miteinander vergleichen, ohne auf Einflüsse wie Luftfeuchtigkeit u. ä. eingehen zu müssen, da diese in den Skalierungsfaktor der Dekonvolution mit einfließen.

### 3.5.2 Besonderheiten bei der Messung von Halbleitern

Um KPFM zu erklären wird oft das Beispiel einer metallischen Probe verwendet.<sup>[70,72]</sup> Dies wurde in Kapitel 3.5 erläutert. In dieser Arbeit sollen halbleitende Nanowires untersucht werden. Im speziellen sollen Bandverbiegungen gemessen werden, um anhand dieser unterschiedliche Phänomene zu erklären. Damit gezeigt wird, warum



**Abbildung 3.6:** Schematische Erklärung der KPFM-Messung an einer halbleitenden Probe. (a) Energiediagramm für eine halbleitende Probe und eine metallische Spitze. In Rot sind die Austrittsarbeiten hervorgehoben, deren Differenz das CPD bildet. (b) Schematische Auftragung der Bänder gegen den Ort für ein kontaktiertes Halbleiter Nanowire. An unterschiedlichen Positionen ist jeweils die Austrittsarbeit welche für die KPFM-Messung relevant ist in Rot markiert.

KPFM geeignet ist um Bandverbiegungen in Halbleitern zu messen, wird im Folgenden anhand eines schematischen Bildes erklärt, wie bei einem Halbleiter der KPFM-Messwert zustande kommt.

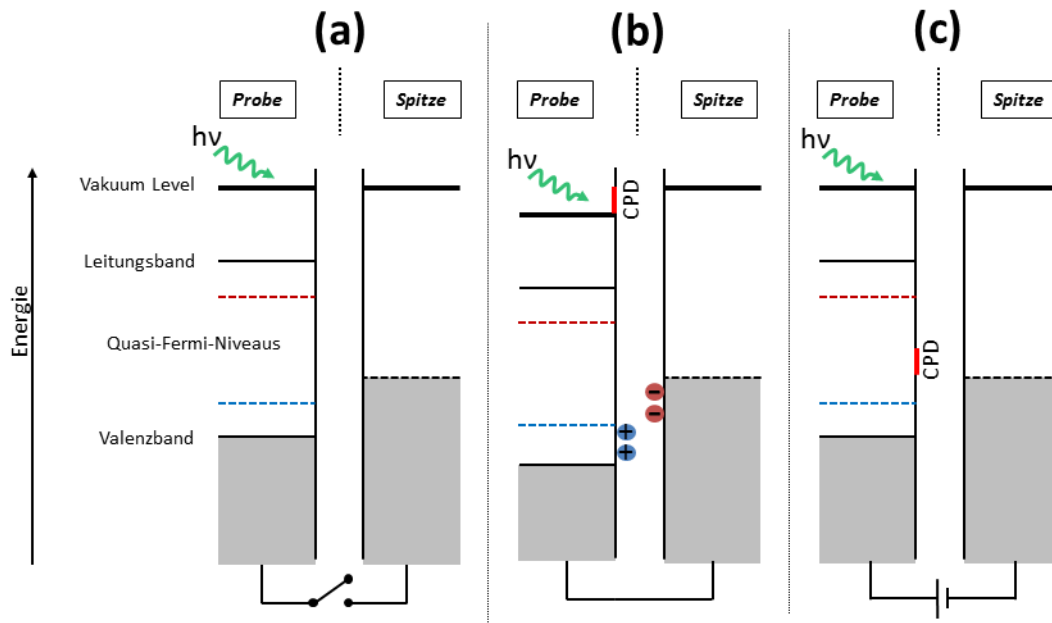
In Abbildung 3.6(a) ist ein schematisches Energiediagramm für eine halbleitende Probe und eine metallische Spitze gezeigt. Für den Halbleiter sind Leitungsband, Valenzband und Fermi-Niveau sowie das Vakuum-Level gezeigt. Bei einer KPFM-Messung wird die Differenz der Fermi-Niveaus von Spitze und Probe, das CPD gemessen. Die Austrittsarbeiten sind als Differenz zwischen Fermi-Niveau und Vakuum-Level als roter Pfeil markiert. Diese Markierung wird ebenfalls in (b) verwendet. In Abbildung 3.6(b) ist ein Bandschema für ein kontaktiertes Halbleiter Nanowire gezeigt. Das Fermi-Niveau des Nanowires und des Kontakts sind ausgeglichen. Aufgrund dessen ist am Kontakt eine Bandverbiegung im Nanowire gezeigt. Entlang der Verarmungszone biegen sich Valenz- und Leitungsband sowie das Vakuum-Level

(vgl. Kapitel 2.3). An unterschiedlichen Positionen der Probe ist der Abstand zwischen Fermi-Niveau und Vakuum-Level, welcher für die KPFM-Messung relevant ist, unterschiedlich groß. Während er über dem Metall-Kontakt konstant ist, ist er über der Verarmungszone größer als über dem restlichen Nanowire.

Bei einer KPFM-Messung wird an jedem Punkt der Probe die CPD gemessen. Für die in Abbildung 3.6(b) gezeigte Probe bedeutet das, an jedem Punkt wird die Differenz der Fermi-Niveaus der Spitze und der Probe gemessen, beziehungsweise die Differenz der jeweiligen Abstände zwischen Fermi-Niveau und Vakuum-Level, also der Austrittsarbeiten. Der Abstand zwischen Fermi-Niveau der Spitze und dessen Vakuum-Level bleibt an jedem Punkt gleich. Der Abstand zwischen Vakuum-Level und Fermi-Niveau in der Probe variiert mit dem Ort. Für das halbleitende Nanowire verläuft das Vakuum-Level parallel zu Leitungs- und Valenzband, während das Fermi-Niveau konstant bleibt. Das alles zusammen genommen führt dazu, dass bei einer KPFM-Messung der in (b) abgebildeten Probe, das KPFM-Signal in seinem Verlauf dem Bandverlauf im Nanowire entspricht und die Bandverbiegung zum Kontakt hin abgebildet wird. Die Austrittsarbeit der Spitze ist konstant, das Fermi-Niveau in der Probe ist konstant, lediglich der Verlauf des Vakuum-Levels und damit der Bänder ändert sich mit dem Ort und somit wird dieser Verlauf relativ in der KPFM-Messung wiedergegeben.

### 3.5.3 Einfluss von Beleuchtung

Die in dieser Arbeit verwirklichte Kombination von CLSM und KPFM ermöglicht zum ersten Mal die Messung von Oberflächenpotentialen unter lokaler Beleuchtung mit einem fokussierten Laserstrahl. Sobald diese Beleuchtung zu einer Anregung der in diesem Fall halbleitenden Probe führt, muss die Betrachtungsweise bzw. Erklärung der KPFM-Messung erweitert werden. Eine optisch angeregte Probe befindet sich nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht, weswegen in der Betrachtung nicht mehr von einem Fermi-Niveau ausgegangen werden kann. Quasi-Fermi-Niveaus (QFNs) für Elektronen und Löcher treten an dessen Stelle. Im Folgenden wird die Erklärung der KPFM-Messung anhand eines schematischen Bildes und mit Hilfe von Quasi-Fermi-Niveaus erweitert.



**Abbildung 3.7:** Schematische Erklärung der KPFM-Messung an einer halbleitenden Probe unter Beleuchtung. (a) Energieschema für Probe und Spitze. Die Probe ist optisch angeregt (grün), somit sind QFN der Elektronen in rot und QFN der Löcher in blau eingezeichnet. Für die metallische Spitze ist das Fermi-Niveau eingezeichnet. (b) Probe und Spitze sind miteinander leitend verbunden und sind einander nahe. Die Oberflächenladungen sind in rot (Elektronen) bzw. blau (Löcher) dargestellt. Das CPD ist als Differenz der Vakuüm-Level in Rot eingezeichnet. (c) Zwischen Probe und Spitze ist eine Gleichspannung angelegt, welche der CPD entspricht.

In Abbildung 3.7 sind ähnlich wie in Abbildung 3.4 drei Energiediagramme dargestellt, anhand derer eine KPFM-Messung erklärt wird. In Abbildung 3.7 (a) ist die Ausgangssituation gezeigt, in der eine halbleitende Probe optisch angeregt wird und das QFN der Elektronen als rote bzw. das QFN der Löcher als blaue gestrichelte Linie dargestellt ist. Das Fermi-Niveau der metallischen Spitze ist als schwarze gestrichelte Linie gezeigt. In Abb. 3.7 (b) sind Probe und Spitze elektrisch miteinander verbunden. Ihre Fermi-Niveaus gleichen sich an, indem Ladungen von der Probe in die Spitze und umgekehrt fließen. Wird die Lage der QFNs in der Probe relativ zum Fermi-Niveau der Spitze betrachtet, so ist der energetische Abstand des OFNs der Elektronen zum Fermi-Niveau der Spitze größer als der Abstand zwischen QFN der Löcher und Fermi-Niveau der Spitze. Aufgrund dessen fließen Elektronen zum Ladungsausgleich von der Probe in die Spitze und umgekehrt Löcher von der Spitze in die Probe. Das führt in der Probe dazu, dass das QFN der Elektronen sinkt, sie fließen ab. Das QFN der Löcher nähert sich dem Valenzband

an, was für die Löcher relativ einen Anstieg bedeutet, welcher auf den Zufluss von Löchern aus der Spitze zurückzuführen ist. Aus dem Ladungsausgleich (Ausgleich der Fermi-Niveaus) ergeben sich positive Oberflächenladungen an der Probe und negative Oberflächenladungen an der Spitze. Das Absenken der QFNs in der Probe führt in der Abbildung zu einem Offset der beiden Vakuum-Level von Spitze und Probe. Dieser Offset entspricht dem Kontaktpotential. In Abbildung 3.7(c) wird eine Gleichspannung zwischen Spitze und Probe angelegt, welche diese CPD ausgleicht. Die Oberflächenladungen werden so neutralisiert und die CPD als Differenz zwischen Fermi-Niveau der Spitze und einer gedachten Mitte zwischen beiden QFNs gezeigt. Bei der Erklärung der KPFM-Messung anhand dieses Bildes (Abb. 3.7) gleicht sich das Fermi-Niveau der Spitze gleichermaßen mit beiden Quasi-Fermi-Niveaus der Probe aus. Insgesamt sind die jeweiligen Differenzen zwischen QFNs und Fermi-Niveau ausschlaggebend dafür, welche Oberflächenladungen sich entsprechend bilden. Die optische Anregung führt zunächst zu einer gleichen Konzentration an Elektronen und Löchern in der Probe. Externe Einflüsse können jedoch zu einer Ungleichheit der Ladungsträgerkonzentrationen führen. Dies führt zu einer energetischen Verschiebung der QFNs, was dann entsprechend die Bildung der Oberflächenladungen beeinflusst. Bei der KPFM-Messung sind die Oberflächenladungen verantwortlich für die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze, welche durch Anlegen der Gleichspannung neutralisiert werden sollen. Auf diese Weise haben die QFNs Einfluss auf das KPFM-Messsignal, also die angelegte Spannung, welche die Oberflächenladungen neutralisiert und der CPD entspricht.

## 4 EFM an einseitig kontaktierten Nanowires unter Beleuchtung

Die Photolumineszenz von Halbleiter-Nanostrukturen kann auf unterschiedliche Arten beeinflusst werden, zum Beispiel durch deren Größe<sup>[85–88]</sup>, ihr Doping<sup>[89,90]</sup>, die sie umgebenden Liganden<sup>[91]</sup> oder der Einfluss von elektrischer Spannung<sup>[92–95]</sup>. Nanowires sind aufgrund ihrer eindimensionalen Form prädestiniert für Anwendungen als elektronisches Bauteil. Der Einfluss von elektrischer Spannung auf Halbleiter-Nanowires ist somit ein besonders interessanter Aspekt um die Photolumineszenz zu verändern, beispielsweise in Form von PL-Modulation, also der Erhöhung und/oder Erniedrigung der PL-Intensität. In der Literatur gibt es hierzu unterschiedliche Untersuchungen, welche sich in zwei Richtungen einteilen lassen.

Einerseits werden Nanowires einem elektrischen Feld ausgesetzt, ohne direkten Kontakt zu den Elektroden. Hierzu haben beispielsweise Protasenko et al. CdSe-NWs untersucht, welche auf einem Glassubstrat zwischen Goldelektroden deponiert wurden. Durch Anlegen einer Spannung konnte das Maximum der PL-Intensität an einem Ende des NWs lokalisiert und zusätzlich von einem Ende des NWs zum anderen verschoben werden.<sup>[96]</sup> Bei Vietmeyer et al. führt ein elektrisches Feld, in dem sich in PMMA eingebettete CdSe-NWs befinden, zu einer Modulation der PL-Intensität in diesen NWs. Dieses Verhalten wird dort über einen Poole-Frenkel-Effekt auf Nanoebene erklärt, welcher die Trapping-Raten der optisch generierten Ladungsträger beeinflusst.<sup>[92]</sup>

Andererseits legen einige Untersuchungen zur PL-Modulation von NWs ihren Fokus auf die Ladung der NWs. So haben Wayman et al. gezeigt, dass sich die PL von CdSe-NWs nur durch ein angelegtes elektrisches Feld beeinflussen lässt, wenn diese geladen sind. In ihren Untersuchungen machen sie Syntheserückstände von Salzen

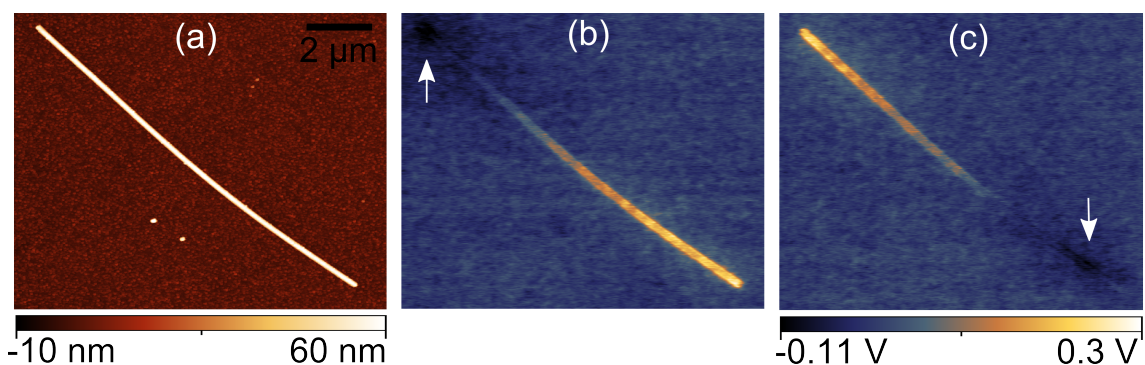
verantwortlich für die Aufladung ihrer untersuchten NWs.<sup>[97]</sup> Schäfer et al. haben die Ladungen in CdSe-NWs direkt mittels EFM untersucht.<sup>[59,61,84]</sup> Hierbei führte eine direkte Aufladung der NWs durch Anlegen einer Spannung zu einer Erhöhung bzw. Erniedrigung der PL.

Im Folgenden sollen die von Schäfer et al. aufgezeigten Zusammenhänge anhand von CdS-Nanowires weitergehend untersucht werden.

Hierzu wird sowohl ein freistehendes CdS-Nanowire als auch ein einseitig mit einer Platinelektrode kontaktiertes NW untersucht. Die Kontaktierung ermöglicht es die Ladung des NWs per EFM zu untersuchen, während es gleichzeitig mit einem fokussierten Laserstrahl angeregt wird und über die Elektrode eine Spannung angelegt werden kann. Die Herstellung dieser Probe, also des kontaktierten CdS-Nanowires auf einem ITO-Substrat ist detailliert in Kapitel 6.3 beschrieben. Die jeweiligen verwendeten Untersuchungsmethoden werden in Kapitel 3 beschrieben.

## 4.1 Ladungstrennung unter Beleuchtung

Zunächst wird der Einfluss einer optischen Anregung auf die Ladung des Nanowires untersucht. Hierzu wird ein CdS-Nanowire, ähnlich wie bei Schäfer et al.<sup>[59]</sup>, mit einem fokussierten Laser ( $\lambda=488\text{ nm}$ ) beleuchtet und mittels AFM und EFM untersucht.



**Abbildung 4.1:** (a) AFM- und (b)/(c) EFM-Aufnahme eines CdS-Nanowires unter Beleuchtung. Die Beleuchtungsposition auf dem NW ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. Negative Ladungen erscheinen hell, während positive Ladungen dunkel erscheinen. Es wurde jeweils ein fokussierter Laserstrahl der Wellenlänge  $\lambda=488\text{ nm}$  mit einer Leistung von  $P=191\text{ nW}$  verwendet.

Abbildung 4.1(a) zeigt ein AFM-Bild des untersuchten CdS-Nanowires. Das NW ist

12  $\mu\text{m}$  lang, 55 nm dick und liegt einzeln, also separiert von anderen NWs vor. Das AFM-Bild zeigt neben dem bereits erwähnten NW, zwei Nanowire-Bruchstücke, welche sich etwa 2  $\mu\text{m}$  vom untersuchten NW entfernt befinden. Der Untergrund, also das Substrat, besitzt eine Rauigkeit von etwa 3 nm. Dieser RMS-Wert (*root mean square*) ist auf das Sputtern der  $\text{SiO}_2$ -Schicht zurückzuführen, welche zu einer höheren Rauigkeit im Vergleich zu thermisch gewachsenem  $\text{SiO}_2$  führt.

Abbildung 4.1(b) und 4.1(c) zeigen EFM-Aufnahmen des CdS-NWs. In beiden Messungen wurde jeweils ein Laserstrahl ( $\lambda=488\text{ nm}$ ,  $P=191\text{ nW}$ ) auf das obere (b) bzw. untere Ende (c) des Nanowires fokussiert. Das beleuchtete Ende des NWs lädt sich positiv auf, dargestellt durch eine dunkle Färbung, während sich das unbeleuchtete Ende des NWs negativ auflädt (helle Färbung). Das Substrat ist in den gezeigten EFM-Messungen neutral (blaue Färbung), lediglich im Bereich der Beleuchtungsposition in 4.1(b) zeigt sich eine geringe positive Aufladung. Weiterhin sind in den EFM-Aufnahmen keine Ladungen auf den NW-Bruchstücken zu sehen.

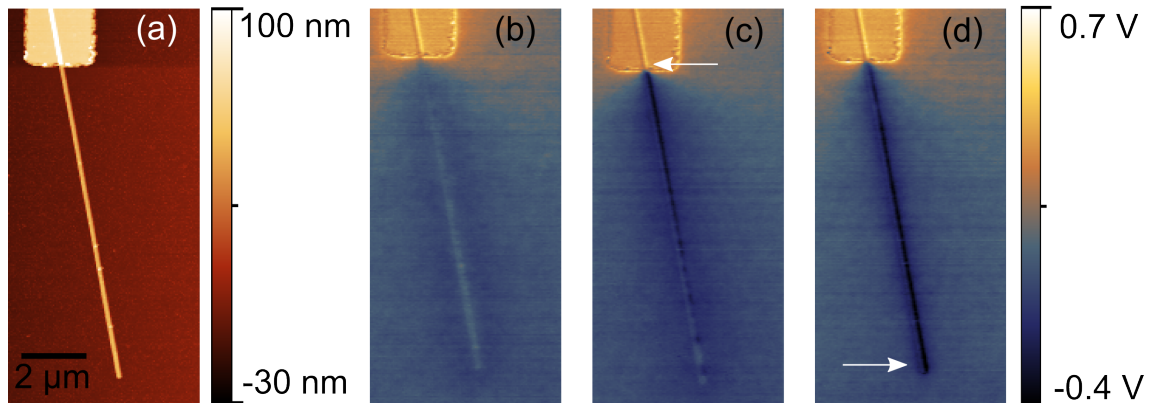
Die in den EFM-Aufnahmen in Abbildung 4.1(b) & (c) dargestellte Ladungstrennung ist auf unterschiedliche Mobilitäten der Ladungsträger im Cadmiumsulfid zurückzuführen. An der Beleuchtungsposition werden Elektronen in das Leitungsband und Löcher in das Valenzband angeregt. Während Elektronen eine Mobilität in CdS von  $300\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ <sup>[98]</sup> besitzen, haben Löcher in diesem Material lediglich eine Mobilität von  $50\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ <sup>[98]</sup>. Diese Differenz führt zu unterschiedlichen Diffusionskonstanten für die jeweiligen Ladungsträger, was weiterhin dazu führt, dass die Elektronen schneller von der Beleuchtungsposition weg diffundieren als die Löcher. Insgesamt resultiert daraus, ein positiv geladenes Ende des Nanowires an dem beleuchtet wird, während das nicht beleuchtete Ende sich negativ auflädt.

Dieses Phänomen der Ladungstrennung in einem beleuchteten Nanowire wurde bereits von Schäfer et al.<sup>[61]</sup> an CdSe-Nanowires gezeigt. Dort ist ebenfalls eine detaillierte Beschreibung des Mechanismus zusammen mit entsprechenden Simulationen zu finden. Abbildung 4.1 zeigt also, dass sich der von Schäfer et al. beschriebene Mechanismus auch auf CdS-Nanowires übertragen lässt und hebt dessen Allgemeingültigkeit hervor.

Um den Einfluss von Ladungen auf die Photolumineszenz des NWs genauer zu untersuchen wird eine Möglichkeit benötigt, dieses gezielt positiv beziehungsweise negativ



zu laden. Hierzu wird ein Nanowire mit einer Platinelektrode kontaktiert. Dies ermöglicht es durch das Anlegen einer Spannung an die Elektrode das NW zu laden. Die experimentellen Details zur Kontaktierung sind in Kapitel 6 zu finden. In Abbildung 4.2 wird, ähnlich wie in Abbildung 4.1, das NW beleuchtet. In dieser Messung allerdings mit dem Fokus, den Einfluss der Elektrode auf die Ladungstrennung zu untersuchen.



**Abbildung 4.2:** (a) AFM-Aufnahme eines CdS-NWs, welches einseitig mit einer Platinelektrode kontaktiert ist. Die Höhe des NWs beträgt 55 nm, die Höhe der Elektrode 60 nm. (b) EFM-Aufnahme des kontaktierten NWs, ohne Beleuchtung. (c)/(d) EFM-Aufnahme des kontaktierten NWs unter Beleuchtung mit einem fokussierten Laser ( $\lambda=488$  nm,  $P=2.35$   $\mu$ W). Die Beleuchtungsposition ist jeweils durch einen Pfeil gekennzeichnet. In allen EFM-Aufnahmen erscheinen negative Ladungen hell, während positive Ladungen dunkel erscheinen (Blau = neutral).

Abbildung 4.2(a) zeigt die AFM-Aufnahme eines etwa 12  $\mu$ m langen CdS-NWs, welches mit einer 60 nm hohen Platinelektrode kontaktiert wurde. Die Höhe des Nanowires beträgt 55 nm. Die Oberfläche des gesputterten SiO<sub>2</sub> weist eine Rauigkeit von etwa RMS=3 nm auf. In Abbildung 4.2(b) ist eine EFM-Aufnahme des kontaktierten NWs ohne Beleuchtung gezeigt. Die hellgelbe (geerdete) Elektrode hebt sich in diesem Bild deutlich von dem blauen (neutralen) Substrat ab. Das Nanowire ist als etwas heller im Vergleich zu seiner Umgebung zu erkennen. Das EFM-Signal liegt hier allerdings in einem sehr niedrigen Bereich von etwa 50 mV.

Die Abbildungen 4.2(c) & (d) zeigen EFM-Aufnahmen während derer das NW beleuchtet wurde. In Abb. 4.2(c) wird das NW mit einem fokussierten Laserstrahl an der Elektrodenkante beleuchtet. Das Nanowire lädt sich zu einem Großteil positiv auf (schwarze Färbung). Die Intensität des Ladungssignals nimmt von der Elektrode hin zum freistehenden Ende ab. Das freistehende Ende des NWs ist nahezu

neutral, zu erkennen an der bläulichen, dem Substrat entsprechenden, Färbung. In Abbildung 4.2(d) wird das Nanowire am freistehenden Ende beleuchtet. Hier ist das gesamte Nanowire gleichmäßig positiv geladen. In allen gezeigten EFM-Messungen wird keine Spannung an die Elektrode angelegt.

Es zeigt sich, dass es auch bei einem kontaktierten CdS-Nanowire zu einer Ladungstrennung unter lokaler Beleuchtung kommt. Die Beleuchtungsposition lädt sich hierbei positiv auf. Bei einem freistehenden, beleuchteten CdS-NW tritt neben einer lokal begrenzten, positiven Ladung auch eine negative Ladung am entgegengesetzten Ende auf. Dies ist bei dem in Abb. 4.2 gezeigten kontaktierten NW nur begrenzt der Fall. Hier fließen die optisch angeregten Elektronen über die Elektrode ab. Bei einer Beleuchtung an der Elektrodenkante wie in 4.2(c) gezeigt, lädt sich das NW zwar nur teilweise positiv auf, das freistehende Ende bleibt jedoch neutral und lädt sich nicht negativ auf. Es sammeln sich an diesem Ende also keine Elektronen. Da das Substrat hier neutral bleibt, müssen die mit den Löchern entstehenden freien Elektronen also über die Elektrode abfließen. Dies wird auch durch Abb. 4.2(d) bestätigt. Hier lädt sich das komplette Nanowire positiv auf, da es am freistehenden Ende beleuchtet wird. Die Elektronen diffundieren durch das NW zur (geerdeten) Elektrode und fließen von dort ab. Zurück bleiben die weniger mobilen Löcher und das NW lädt sich positiv auf.

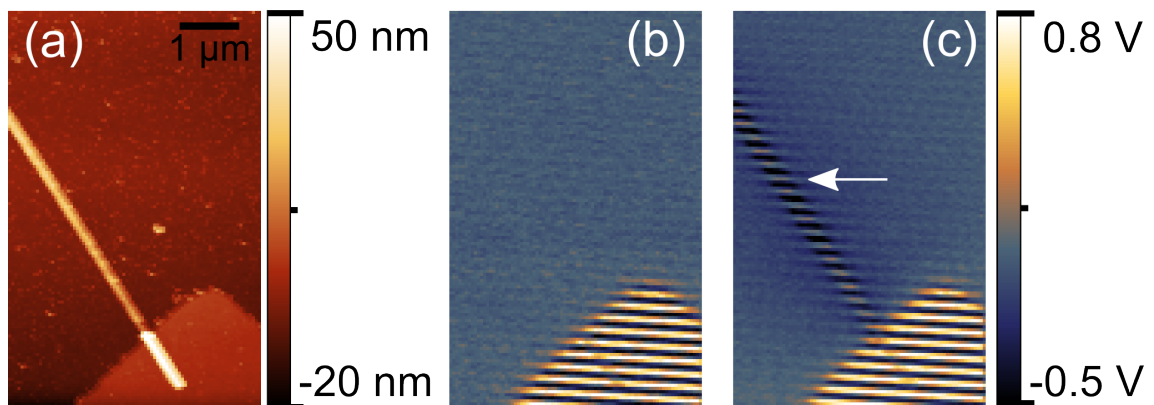
## 4.2 Modulation der Photolumineszenz

In Kapitel 4.1 wurde die Ladungstrennung, hervorgerufen durch Beleuchtung, in einem CdS-Nanowire gezeigt. In diesem Kapitel soll der Einfluss von Ladungen auf die Photolumineszenz untersucht werden. Hierzu wird ein CdS-Nanowire, wie bereits gezeigt, an einer Seite mit einer Platinelektrode kontaktiert. Über diese Elektrode wird im Folgenden eine Spannung angelegt, um das NW entsprechend positiv oder negativ zu laden.

Der Zusammenhang zwischen angelegten Spannungen und der PL eines NWs wurde auch von Schäfer et al. an CdSe-Nanowires untersucht.<sup>[59]</sup> Das untersuchte CdSe-NW wurde positiv bzw. negativ geladen, indem über eine EFM-Spitze eine entsprechende

Spannung an das NW angelegt wurde. Es wurde für negative Spannungen eine verstärkte PL und für positive Spannungen eine erniedrigte PL festgestellt. Da jedoch die EFM-Spitze zum Anlegen der Spannung genutzt wurde, konnten keine EFM-Messungen bei angelegter Spannung durchgeführt werden.

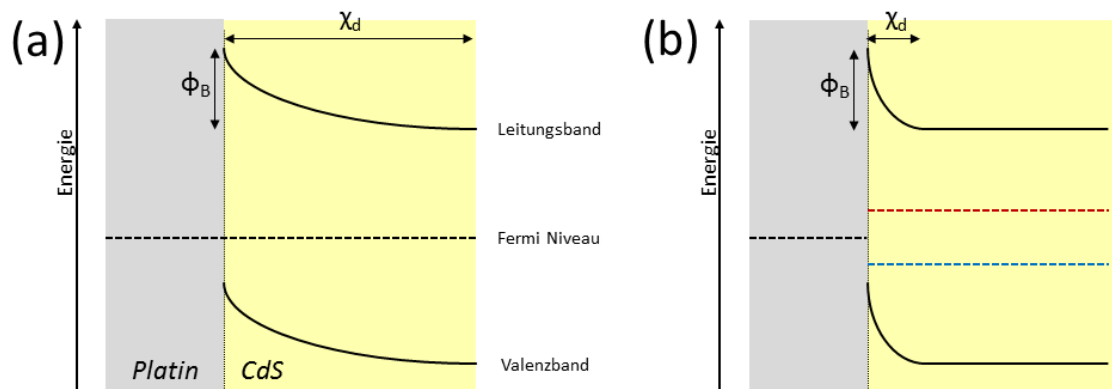
Das im Folgenden untersuchte CdS-NW erlaubt die gleichzeitige Messung von Ladung (EFM) und PL, da eine Spannung über die Platinelektrode angelegt werden kann. Somit lässt sich der Zusammenhang zwischen Spannung, Ladung und PL im Detail untersuchen und gegenseitige Einflüsse dieser aufeinander feststellen.



**Abbildung 4.3:** (a) AFM-Aufnahme eines CdS-NWs, welches einseitig mit einer Platinelektrode kontaktiert ist. (b) EFM-Aufnahme des kontaktierten NWs, ohne Beleuchtung. An die Elektrode ist eine sinusförmige Wechselspannung ( $U=2\text{ V}$ ,  $\nu=1\text{ Hz}$ ) angelegt. (c) EFM-Aufnahme des kontaktierten NWs unter Beleuchtung mit einem fokussierten Laser ( $\lambda=488\text{ nm}$ ,  $P=2.17\text{ }\mu\text{W}$ ) und unter Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung ( $U=2\text{ V}$ ,  $\nu=1\text{ Hz}$ ). Die Beleuchtungsposition ist durch einen Pfeil gekennzeichnet. In beiden EFM-Aufnahmen erscheinen negative Ladungen hell, während positive Ladungen dunkel erscheinen (Blau = neutral).

Abbildung 4.3(a) zeigt das AFM-Bild eines kontaktierten CdS-NWs. Das NW ist 30 nm hoch und an einer Seite von einer 15 nm hohen Platinelektrode kontaktiert. Das Substrat weist die für gesputtertes SiO<sub>2</sub> charakteristische Rauigkeit auf, welche größer ist als bei einer thermisch gewachsenen SiO<sub>2</sub>-Schicht. Abbildung 4.3(b) & (c) zeigen EFM-Aufnahmen dieses NWs, bei denen jeweils eine sinusförmige Wechselspannung mit einer Frequenz von  $\nu=1\text{ Hz}$  und einer Amplitude von  $U=2\text{ V}$  an die Platinelektrode angelegt wurde. Die in 4.3(b) gezeigte Messung wurde ohne Beleuchtung durchgeführt. Auf der Elektrode sind alternierend deutlich negative (hell) und positive (dunkel) Ladungen zu erkennen. In Abbildung 4.3(c) wurde das NW an der durch einen Pfeil markierten Stelle mit einem fokussierten Laserstrahl ( $\lambda=488\text{ nm}$ ,

$P=2.17 \mu\text{W}$ ) angeregt. Hier erstreckt sich das Ladungsmuster von alternierender positiver und negativer Ladung neben der Elektrode zusätzlich auf das Nanowire. In beiden EFM-Bildern ist das Substrat neutral, zu erkennen an seiner blauen Färbung. Das in Abbildung 4.3(b) und in 4.3(c) auf der Elektrode und dem NW zu erkennende Ladungsmuster ergibt sich aus dem Verhältnis der angelegten Wechselspannung und der Linienrate der EFM-Messung. Mit 1 Hz ist die Frequenz der Wechselspannung doppelt so groß wie die Linienrate von 0.5 Hz, mit der die EFM-Messung durchgeführt wurde. Die Beleuchtung des Nanowires in 4.3(c) führt dazu, dass sich auch das Nanowire durch die angelegte Spannung auflädt, während es ohne Beleuchtung trotz angelegter Spannung neutral bleibt. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen könnte die Schottky-Barriere zwischen NW und Elektrode darstellen.



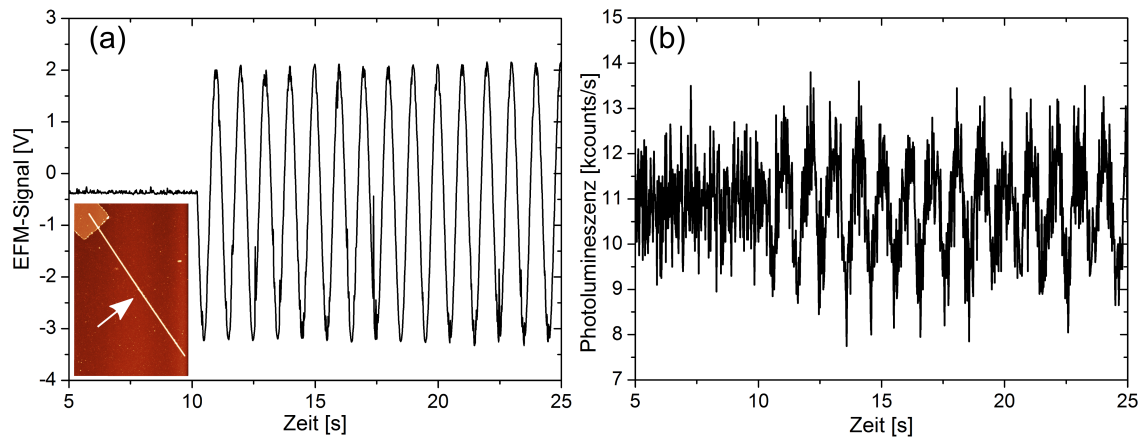
**Abbildung 4.4:** Schematische Darstellung eines Banddiagramms für den Halbleiter-Metall-Übergang zwischen Platin und CdS. (a) Bandschema für den nicht beleuchteten Fall. (b) Bandschema für den Halbleiter-Metall-Kontakt unter Anregung des CdS durch Beleuchtung. Mit  $\Phi_B$  der Höhe der Schottky-Barriere und  $\chi_d$  der Breite der Verarmungszone sowie dem Quasi-Fermi-Niveau der Elektronen  $E_{QF,e}$  (Löcher  $E_{QF,h}$ ) in Rot (Blau).

Abbildung 4.4(a) zeigt eine schematische Darstellung eines Schottky-Kontakts zwischen der Platinelektrode und dem CdS-NW. Eine detaillierte theoretische Beschreibung von Schottky-Kontakten findet sich in Kapitel 2.3. Der gezeigte Kontakt befindet sich im thermischen Gleichgewicht. Das bedeutet, dass sich die Fermi-Niveaus beider Materialien ausgeglichen haben. Es ergibt sich die typische Bandverbiegung für das CdS (als n-Typ Halbleiter), bei der sich durch Fermi-Level-Pinning zum Metall hin eine Bandverbiegung nach oben bildet. Der Bereich dieser Bandverbie-

gung ist die Verarmungszone  $\chi_d$ . Die Breite dieser Verarmungszone ist abhängig von der Ladungsträgerdichte im CdS. Einfach ausgedrückt, muss bei Kontakt zwischen Metall und Halbleiter deren Fermi-Niveau Differenz dadurch ausgeglichen werden, dass Ladungen von einem Material in das andere fließen. Die Menge der, in diesem Fall, Elektronen, welche aus dem CdS in das Platin fließen hängt von der Differenz der Fermi-Niveaus ab. Die Breite der Verarmungszone entspricht dem Bereich im Halbleiter aus dem diese Ladungsträger abfließen. Somit wird bei höherer Ladungsträgerdichte die Verarmungszone kleiner.

Zwischen dem CdS des NWs und dem Platin der Elektrode bildet sich ein Schottky-Kontakt. Die Höhe entspricht der Differenz zwischen Austrittsarbeit (Pt, 5.65 eV<sup>[99]</sup>) und Elektronenaffinität (CdS, 3.7 eV<sup>[100]</sup>), also  $\Phi_B=1.95$  eV. Die Breite der Verarmungszone hängt jedoch von der Ladungsträgerdichte im Halbleiter, also im CdS, ab. Eine mögliche Erklärung dafür, dass sich das in 4.3 gezeigte Nanowire nur unter Beleuchtung auflädt, könnte also die erhöhte Ladungsträgerdichte im Nanowire unter Beleuchtung sein. Durch die optisch generierten Ladungsträger würde die Breite der Verarmungszone schmaler. Dies könnte es dann den Elektronen (Majoritätsladungsträger) ermöglichen die Schottky-Barriere zwischen Platin und CdS zu überwinden. Das Anlegen einer Wechselspannung an ein kontaktiertes CdS-NW führt also, sofern es gleichzeitig durch Beleuchtung angeregt wird, zu einer Ladungsmodulation auf dem Nanowire. Um wiederum den Einfluss dieser Ladungsmodulation auf die PL zu messen, wurden Zeitspuren sowohl der Ladung (EFM), als auch der PL (CLM) bei angelegter Wechselspannung, gleichzeitig und an derselben Position des Nanowires gemessen.

Abbildung 4.5(a) zeigt eine Auftragung des gemessenen EFM-Signals gegen die Zeit, also eine EFM-Zeitspur. Hierbei wurde die Spitze in einem Anstand von 100 nm über dem Nanowire positioniert und die Ladung gemessen. Ein AFM-Bild des untersuchten NWs ist unten links im Bild zu sehen. Zu Beginn der Messung wurde das NW lediglich an der Position beleuchtet ( $\lambda=488$  nm,  $P=2.17$   $\mu$ W), an der sich die Spitze befindet (gekennzeichnet durch einen Pfeil). Ein EFM-Signal von  $-400$  mV zeigt an, dass das Nanowire zunächst positiv geladen ist. Bei 10 s wird eine Wechselspannung mit  $\nu=1$  Hz und  $U=6$  V an das Nanowire angelegt. Die Ladung auf dem NW folgt nun dem sinusförmigen Verlauf der angelegten Wechselspannung von einem



**Abbildung 4.5:** (a) Zeitspur für den Verlauf der Ladung in dem untersuchten Nanowire. Es wird an der Position der EFM-Messung, das NW mit einem fokussierten Laserstrahl ( $\lambda=488$  nm,  $P=2.17$   $\mu$ W) angeregt, gekennzeichnet durch einen Pfeil im AFM-Bild. Ein negatives (positives) EFM-Signal entspricht einer positiven (negativen) Ladung im NW. Ein AFM-Bild des untersuchten NWs ist links unten eingefügt. (b) PL-Zeitspur des untersuchten NWs, aufgenommen an der gleichen Position wie (a). Beide Messungen wurden gleichzeitig durchgeführt. Es wurde eine sinusförmige Wechselspannung mit  $\nu=1$  Hz und  $U=6$  V an die Elektrode angelegt, sowie mit einem fokussierten Laserstrahl ( $\lambda=488$  nm,  $P=2.17$   $\mu$ W) beleuchtet.

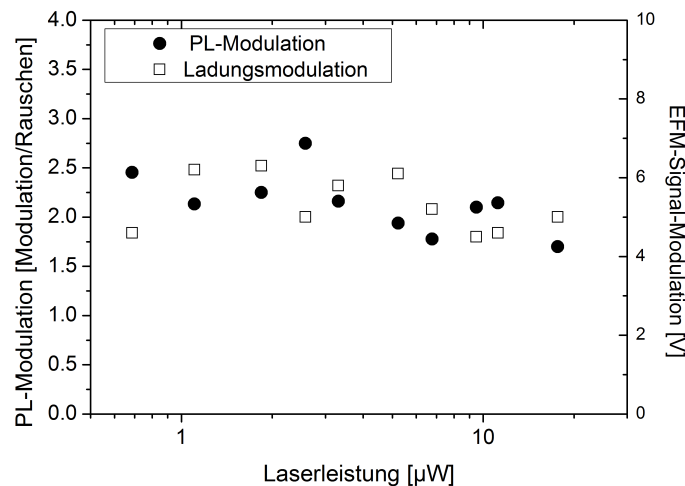
EFM-Signal von  $-3$  V (positive Ladung) zu  $2$  V (negative Ladung). Die Frequenz dieser Modulation beträgt  $1$  Hz. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass das in dem Graphen abgebildete EFM-Signal zwar in Volt angegeben ist, aber eine Ladungsmenge darstellt. Die Tatsache, dass EFM-Modulation und Amplitude der Wechselspannung sich annähernd entsprechen ist zufällig.

In Abbildung 4.5(b) ist eine Photolumineszenz-Zeitspur gezeigt, welche parallel zu der in 4.5(a) gezeigten EFM-Messung aufgenommen wurde. Hierbei wird die PL-Intensität gegen die Zeit aufgetragen. Bis  $10$  s wird lediglich das für diese Messung übliche Rauschen in der PL des Nanowires gemessen. Ab  $10$  s ist eine Modulation der PL zu erkennen. Die PL variiert zwischen etwa  $9000$  counts/s und  $13000$  counts/s annähernd sinusförmig mit einer Frequenz von  $1$  Hz.

Aufgrund der Ladungstrennung unter Beleuchtung ist das Nanowire zu Beginn der in Abb. 4.5 gezeigten Messung leicht positiv geladen (EFM), denn es wird an der Position des Laserstrahls gemessen. Das Einschalten der Wechselspannung führt dann zu einer starken Aufladung des NWs. Hierbei führt eine positive Spannung zu einer positiven Ladung im NW (negatives EFM-Signal), während der negative Anteil der Wechselspannung zu einer negativen Ladung führt (positives EFM-Signal).

Gleichzeitig führt eine positive (negative) Spannung zu einer erniedrigten (erhöhten) Photolumineszenz. Dieser Zusammenhang wurde auch für CdSe-NWs von Schäfer et al. beobachtet, jedoch wurde dort die Ladung und die PL nacheinander gemessen und nicht gleichzeitig. Aufgrund der parallel durchgeführten Messungen lässt sich mit Abbildung 4.5 erstmals ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Ladung des Nanowires und dessen PL aufzeigen. Es zeigt sich ebenfalls, dass sich die Photolumineszenz des Nanowires modulieren lässt, indem eine entsprechende Spannung über eine Elektrode an das NW angelegt wird. Die Modulation der PL entspricht dabei genau der Frequenz der angelegten Wechselspannung (hier 1 Hz).

Im Folgenden wird untersucht wie sich die einzelnen Parameter auf die Modulation der PL auswirken bzw. diese beeinflussen. Hierzu werden unterschiedliche Laserleistungen zur Anregung, sowie unterschiedliche Spannungsstärken zur Modulation verwendet.



**Abbildung 4.6:** Auftragung der PL- und Ladungsmodulation gegen die eingestrahlte Laserleistung. Die angelegte Wechselspannung beträgt  $U=6\text{ V}$  mit  $\nu=1\text{ Hz}$ . Die EFM- und PL-Messungen wurden jeweils gleichzeitig an der gleichen Position auf dem Nanowire durchgeführt.

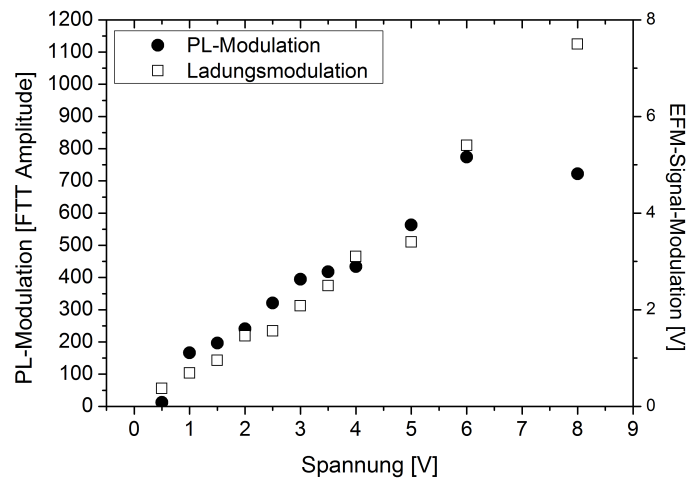
In Abbildung 4.6 sind die PL- und Ladungsmodulation des CdS-NWs für unterschiedliche Laserleistungen aufgetragen. Hierbei wird an das mit einer Platinelektrode kontaktierte NW eine sinusförmige Wechselspannung ( $U=6\text{ V}$  mit  $\nu=1\text{ Hz}$ ) angelegt und das NW mit unterschiedlichen Leistungen des auf dieses fokussierten Laserstrahls angeregt. Ähnlich wie in Abbildung 4.5 werden gleichzeitig eine EFM- und PL-Zeitspur an der Position des Laserstrahls aufgenommen. Aus diesen Zeitspuren werden jeweils PL- und Ladungsmodulation extrahiert. Die Ladungsmodulation

wird direkt aus der EFM-Zeitspur (vgl. 4.5(a)) als Differenz aus Maximum und Minimum des EFM-Signals erhalten. Die Modulation des EFM-Signals beträgt zwischen 4 V und 6 V, ohne jedoch eine Tendenz aufzuweisen hinsichtlich einer Abhängigkeit zur eingestrahlten Laserleistung. Die PL-Modulation ist als Verhältnis aus der Differenz zwischen maximaler und minimaler PL bei angelegter Spannung, zu dem Rauschen der PL ohne angelegte Spannung dargestellt. Die Betrachtung der Modulation im Verhältnis zum Rauschen ist notwendig, da die eingestrahlte Laserleistung zu einer Erhöhung der Photolumineszenz insgesamt führt. Bei einer Betrachtung der PL-Modulation als beispielsweise Amplitude der Fourier-Transformation, würde bei gleichbleibender Modulation, die steigende Gesamt-PL zu einer sinkenden PL-Modulation bei steigender Laserleistung führen. Um diesen Effekt der steigenden Gesamt-PL auszublenden wird das Verhältnis zwischen Modulation und Rauschen betrachtet. Hierbei zeigt sich für die gemessenen Laserleistungen ein Verhältnis von etwa zwei zu eins zwischen Modulation und Rauschen.

Abbildung 4.6 zeigt, dass die Leistung des Laserstrahls, welcher auf das NW fokussiert wird, keinen Einfluss auf die Modulation hat. Die gemessenen Werte für die PL- und Ladungsmodulation schwanken zwar zwischen den einzelnen Messungen für die unterschiedlichen Laserleistungen, zeigen jedoch keine eindeutige Abhängigkeit zu dieser. Für die EFM-Modulation könnte ein Faktor für die Schwankungen in den Werten die Tatsache sein, dass bei EFM-Messungen an einem Punkt die Spitze in einem konstanten Abstand zur Probe gehalten werden muss. In der Praxis ist der Abstand zwischen Spitze und Probe bei dieser Art von Messung häufig nicht konstant zu halten, was wiederum zu Schwankungen in den Messergebnissen führen kann. An dieser Stelle sei noch einmal Abbildung 4.3 erwähnt, welche gezeigt hat, dass ohne Beleuchtung keine Ladungsmodulation auf dem Nanowire gemessen werden kann.

In Abbildung 4.7 sind die PL- und Ladungsmodulation des CdS-NWs für unterschiedliche angelegte Spannungsstärken aufgetragen. Hierbei wird an das mit einer Platinelektrode kontaktierte NW eine sinusförmige Wechselspannung der Frequenz 1 Hz mit unterschiedlicher Amplitude von 0.5 V bis 8 V angelegt. Es werden gleichzeitig eine EFM- und PL-Zeitspur an der Position des Laserstrahls aufgenommen. Aus diesen Zeitspuren werden PL- und Ladungsmodulationen extrahiert. Die PL-



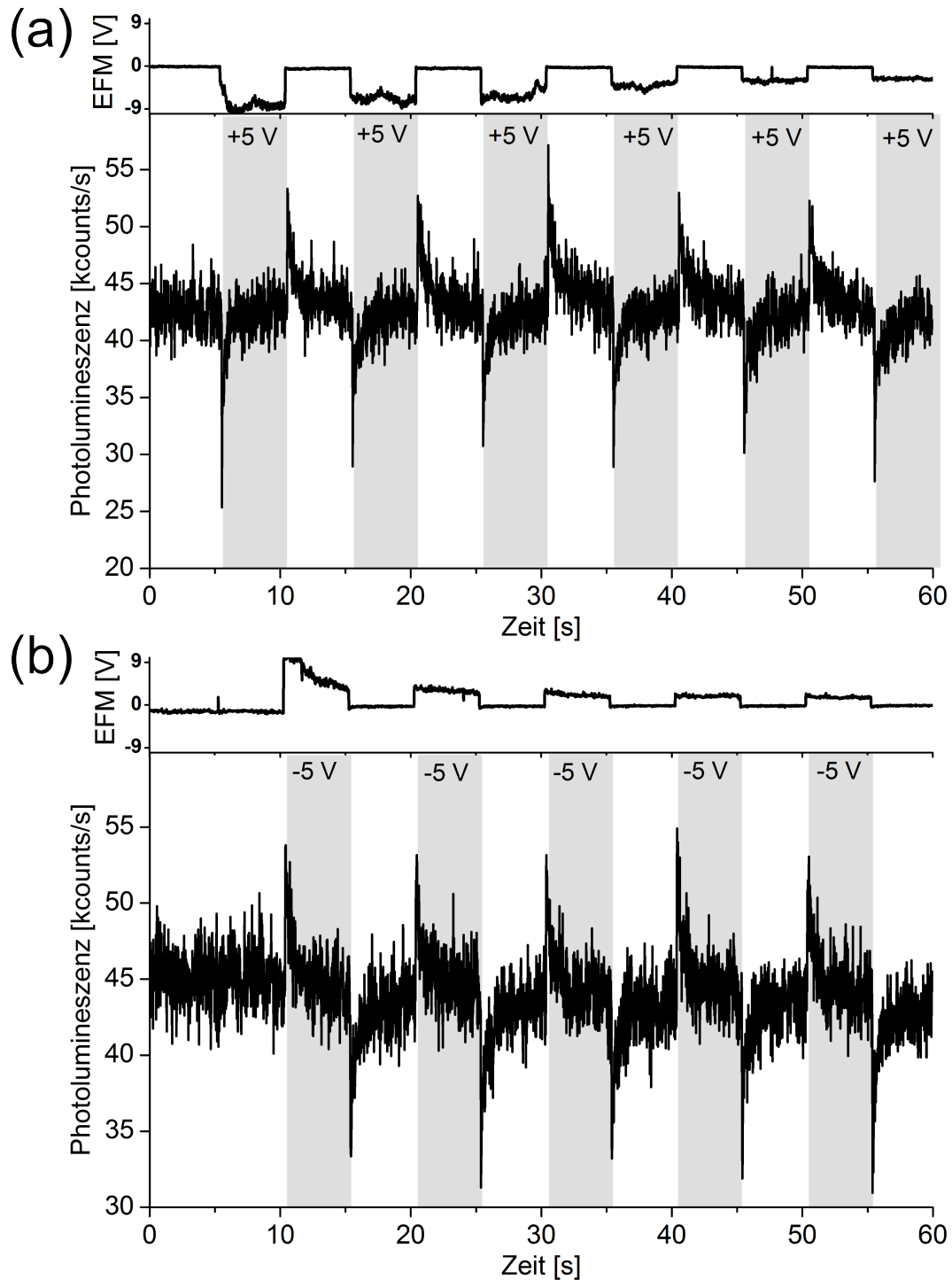


**Abbildung 4.7:** Auftragung der PL- und Ladungsmodulation gegen die Spannungsstärke ( $\nu=1$  Hz) der an das kontaktierte CdS-NW angelegten Wechselspannung. Es wurde jeweils mit einem Laser der Leistung  $P=2.17 \mu\text{W}$  ( $\lambda=488$  nm) das NW angeregt.

Modulation ist als Amplitude der Fourier-Transformation der PL-Zeitspur aufgetragen, da die Laserleistung konstant ist und damit auch der Bereich in dem sich die PL-Intensität bewegt hier für die unterschiedlichen Messungen gleich bleibt. Es zeigt sich, dass mit steigender Spannungsstärke auch die PL-Modulation zunimmt. Die Ladungsmodulation ist wie in Abb. 4.6 als Differenz des maximalen und minimalen EFM-Signals dargestellt. Auch diese wird mit steigender Spannungsstärke größer. Das in dem Graphen abgebildete EFM-Signal ist zwar in Volt angegeben aber stellt eine Ladungsmenge dar. Die Tatsache, dass EFM-Modulation und Amplitude der Wechselspannung sich annähernd entsprechen ist zufällig.

Im Gegensatz zur Laserleistung hat die Stärke der angelegten Spannung einen deutlichen Einfluss auf sowohl die Ladungs- als auch die PL-Modulation. Der in Abbildung 4.7 gezeigte Graph lässt für beide Modulationen auf eine lineare Abhängigkeit zur angelegten Spannungsstärke schließen. Dieser direkte Zusammenhang weist darauf hin, dass durch die Elektrode eingefüllte bzw. abgezogene Ladungsträger für die Modulation verantwortlich sind. Wie in Abbildung 4.6 gezeigt wurde, hat eine Erhöhung der Laserleistung und damit einhergehende Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration durch optische Anregung keinen Einfluss auf die Modulation der PL oder der Ladung. Die Modulation wird also nicht durch die bloße Menge der Ladungsträger beeinflusst. Es ist die Menge der durch die angelegte Spannung in das Nanowire eingefüllten und abgezogenen Ladungsträger, welche die Modulation be-

einflusst. Anders ausgedrückt ist die Menge der von der Wechselspannung 'bewegten' Ladungsträger von ihrer Stärke abhängig. Je höher die Amplitude der Spannung, desto mehr Ladungsträger werden in das NW gefüllt bzw. aus dem NW abgezogen. Für die Modulation relevant sind nur diese bewegten Ladungsträger, wie in Abbildung 4.6 über die Unabhängigkeit von der Laserleistung gezeigt wurde. In den bisher gezeigten Untersuchungen wurden sinusförmige Wechselspannungen verwendet um die Photolumineszenz und Ladung eines CdS-Nanowires zu modulieren. Im Folgenden wird nun durch Anlegen einer niederfrequenten Rechteckspannung untersucht, ob diese die PL und Ladung in ähnlicher Weise moduliert.



**Abbildung 4.8:** Photolumineszenz- und Ladungs-Zeitspuren mit periodisch konstanter angelegter Spannung von (a) 5 V und (b) -5 V. Die grauen Bereiche zeigen den Zeitraum an, in dem die Spannung angelegt wurde. Das EFM-Signal wird an der gleichen Position aufgenommen wie die Photolumineszenz. Die Laserleistung des anregenden fokussierten Laserstrahls liegt bei  $5.9 \mu\text{W}$  ( $\lambda=488 \text{ nm}$ ).

Abbildung 4.8 zeigt eine PL-Zeitspur mit entsprechender EFM-Zeitspur für ein kontaktiertes CdS-NW an das (a) eine positive bzw. (b) negative konstante Spannung in Form einer niederfrequenten Rechteckspannung angelegt wird. EFM- und PL-Zeitspur werden jeweils gleichzeitig und an derselben Position auf dem NW aufgenommen. Die Leistung und Wellenlänge des anregenden Laserstrahls liegen in beidem Messungen bei  $5.9 \mu\text{W}$  und  $488 \text{ nm}$ . In Abbildung 4.8(a) wird alle 10 s eine Gleichspannung von  $5 \text{ V}$  über einen Zeitraum von  $5 \text{ s}$  über die Platinelektrode an das NW angelegt. Die EFM-Zeitspur zeigt, dass das NW ohne angelegte Spannung mit einem EFM-Signal zwischen  $-200 \text{ mV}$  und  $-500 \text{ mV}$  nur leicht positiv geladen ist. Während des Zeitraums in dem die positive Spannung angelegt wird, lädt sich das Nanowire stark positiv auf. Für den Zeitraum  $5 \text{ s}$  bis  $10 \text{ s}$ ,  $15 \text{ s}$  bis  $20 \text{ s}$ ,  $25 \text{ s}$  bis  $30 \text{ s}$ ,  $35 \text{ s}$  bis  $40 \text{ s}$  und  $45 \text{ s}$  bis  $50 \text{ s}$  zeigt sich jeweils ein EFM-Signal von etwa  $9 \text{ V}$ ,  $6.5 \text{ V}$ ,  $6 \text{ V}$ ,  $4 \text{ V}$  und  $3 \text{ V}$ . Vom Anfang zum Ende der Messung hin nimmt die Stärke des EFM-Signals tendenziell ab. Innerhalb eines  $5 \text{ s}$  Zeitintervalls, in dem die jeweilige Spannung angelegt wird, bleibt das Signal konstant, weist allerdings ein starkes Rauschen von bis zu  $2 \text{ V}$  auf. Die PL-Zeitspur in Abb. 4.8(a) beginnt mit einem Signal von  $43 \text{ kcounts/s}$ , wobei das Rauschen etwa  $5 \text{ kcounts/s}$  beträgt. Im Moment des Einschaltens der positiven Gleichspannung sinkt die PL kurzzeitig auf  $25 \text{ kcounts/s}$  und steigt innerhalb von  $1 \text{ s}$  wieder auf ihren Ausgangswert von  $43 \text{ kcounts/s}$ . Nachdem die PL anschließend über den Zeitraum der angelegten Spannung relativ konstant bleibt, springt sie im Moment des 'Ausschaltens' kurzzeitig auf  $53 \text{ kcounts/s}$ , um wiederum über einen Zeitraum von etwa  $1 \text{ s}$  auf den Ausgangswert von  $43 \text{ kcounts/s}$  zu fallen. Dieses Verhalten wiederholt sich für alle Intervalle angelegter Spannung. Wobei gerade bei späteren Intervallen neben der schnellen Komponente von  $1 \text{ s}$  sich eine weitere, längere Komponente in der Erholung der PL andeutet.

Abbildung 4.8(b) zeigt für den Fall des Anlegens einer negativen Spannung von  $-5 \text{ V}$  die entsprechende EFM- und PL-Zeitspur. Auch hier werden beide Zeitspuren an der gleichen Position auf dem Nanowire aufgenommen. Alle  $10 \text{ s}$  wird die Gleichspannung für  $5 \text{ s}$  an die Platinelektrode angelegt. Das NW ist zunächst mit einem EFM-Signal von etwa  $-1.2 \text{ V}$  leicht positiv geladen, aufgrund der Ladungstrennung unter Beleuchtung (siehe 4.1). Die EFM-Zeitspur zeigt für das erste Anlegen der negativen Spannung ein EFM-Signal von  $9 \text{ V}$  welches innerhalb der  $5 \text{ s}$  auf  $4 \text{ V}$  fällt. Sobald die Spannung ausgeschaltet wird, fällt die Ladung des NW wieder auf das

leicht positive Niveau von  $-0.2\text{ V}$ . Über den Zeitraum des folgenden Anlegens der Spannung ist das NW konstant negativ geladen, für das zweite Mal  $3\text{ V}$  und für die weiteren  $2\text{ V}$ . Wobei die Ladung jeweils im Moment des Ausschaltens wieder auf  $-0.2\text{ V}$  fällt.

Die PL-Zeitspur in Abb. 4.8(b) zeigt ein umgekehrtes Verhalten zu der Zeitspur in 4.8(a), indem die PL von ihrem Ausgangswert von  $45\text{ kcounts/s}$  im Moment des 'Anschaltens' der negativen Spannung auf etwa  $54\text{ kcounts/s}$  springt und anschließend über einen Zeitraum von  $1\text{ s}$  auf das Ausgangsniveau zurück fällt. Im Moment des 'Ausschaltens' der Spannung sinkt diese kurzzeitig auf etwa  $34\text{ kcounts/s}$ , um sich wieder über einen Zeitraum von etwa  $1\text{ s}$  an das Ausgangsniveau anzunähern. Der beschriebene Vorgang wiederholt sich für die folgenden Intervalle einer angelegten Gleichspannung von  $-5\text{ V}$ .

Das Anlegen einer konstanten Spannung an ein CdS-Nanowire über eine Platinelektrode führt also dazu, dass sich das NW auflädt. Die PL des Nanowires wird allerdings nur kurzzeitig im Moment der Spannungsänderung beeinflusst (moduliert). Ob die PL in einer Art Peak in der Zeitspur verstärkt oder verringert wird, hängt dabei vom Vorzeichen der Spannung und dem 'Ein- oder Ausschalten' ab. Das heißt das 'Einschalten' der negativen (positiven) Spannung führt zu einer Verstärkung (Verringerung) der Photolumineszenz. Das 'Ausschalten' der negativen (positiven) Spannung führt zu einer Abschwächung (Verstärkung) der PL. Dieses Verhalten stellt einen bemerkenswerten Unterschied zu dem von Schäfer et al. festgestellten Verhalten von CdSe-NWs unter Anlegen einer Gleichspannung dar. In deren Messungen erhöhte oder erniedrigte sich die PL der NWs während des kompletten Zeitraums des Anlegens der Spannung. Mögliche Begründungen für das unterschiedliche Verhalten könnten sein, dass es sich einmal um Cadmiumsulfid und einmal um Cadmiumselenid handelt, die Nanowires unterschiedlich dick sind ( $50\text{ nm}$  und  $12\text{ nm}$ ) und die Spannung bei Schäfer et al. über die EFM-Spitze angelegt wurde, während in dieser Arbeit die Spannung über eine Platinelektrode angelegt wurde. Ebenfalls unterscheiden sich die vermessenen Substrate in der Dicke und Auftragung der isolierenden Schicht. Auch wenn der Grund für das unterschiedliche Verhalten nicht abschließend geklärt werden kann, ist es ein weiteres Zeichen für die Komplexität des Zusammenhanges zwischen Ladung und Photolumineszenz.

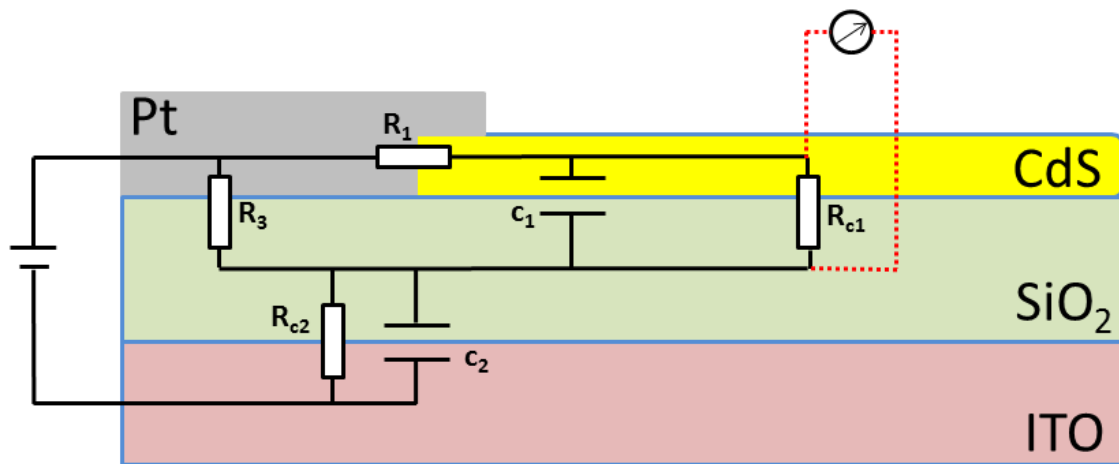
Während für eine sinusförmige Wechselspannung ein direkter Zusammenhang zwi-

schen PL und Ladung zu existieren scheint und die PL-Modulation der Ladungsmodulation entspricht (siehe 4.5), ist dies für konstante Spannungen nicht der Fall. Wie Abb. 4.8 zeigt, führt das Anlegen einer niederfrequenten Rechteckspannung direkt zu einer Aufladung des NWs, allerdings nur unter bestimmten Umständen zu einer Beeinflussung der PL. Es scheint sich hierbei um einen dynamischen Prozess zu handeln bei dem der Vorgang des Einfüllens bzw. Abziehens von Ladungen durch das Einschalten und Ausschalten der Spannung die PL moduliert. Die Form der PL-Zeitspuren erinnern in diesem Fall an eine Art Zerfall, aus dem möglicherweise durch Findung eines geeigneten Modells eine entsprechende Zeitkonstante zur Beschreibung der Dynamik zwischen Ladung und PL extrahiert werden kann. Im folgenden Kapitel soll zunächst ein Modell entwickelt werden mit dem die Ladungsträgerdynamik in dem untersuchten System des kontaktierten CdS-Nanowires simuliert werden kann.

### 4.3 Theoretische Beschreibung mit Hilfe eines Schaltbildes

Das Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung an ein einseitig kontaktiertes CdS-Nanowire führt, wie in Kapitel 4.2 gezeigt, zu einer PL- und Ladungsmodulation auf dem Nanowire. Dabei folgt die Modulation direkt der angelegten Wechselspannung. Das Anlegen einer niederfrequenten Rechteckspannung wiederum führt zu einer entsprechenden Ladungsmodulation, allerdings zeigt sich für die PL-Modulation ein anderer, von der Ladungsmodulation unterschiedlicher Verlauf. Um diesen Unterschied zwischen Ladungs- und PL-Modulation beim Anlegen einer niederfrequenten Rechteckspannung und damit den Einfluss einer konstanten Spannung zu verstehen, wird im Folgenden ein Schaltbild entwickelt mit dem die untersuchte Probe modelliert werden kann.

Abbildung 4.9 zeigt eine schematische Darstellung der Probe, also eines CdS-NWs, welches mit einer Platinelektrode einseitig kontaktiert wurde. Das NW und der Kontakt liegen auf dem Substrat aus ITO mit einer Isolationsschicht aus  $\text{SiO}_2$ . Über das Schema der Probe ist ein Schaltbild gelegt, das die Bewegung und das Verhalten



**Abbildung 4.9:** Schematischer Aufbau der untersuchten Probe. Das CdS-NW wird von einer Platinelektrode kontaktiert. Als Substrat wird ITO mit einer Isolationsschicht aus SiO<sub>2</sub> verwendet. Über das Schema der Probe ist ein elektrischer Schaltplan gelegt, welcher die Probe widerspiegeln soll. Gezeigt werden die Kontaktwiderstände  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_{c1}$  und  $R_{c2}$ , sowie die Kondensatoren  $c_1$  und  $c_2$ , welche jeweils durch Nanowire/SiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub>/ITO gebildet werden.

der Ladungsträger, also der Elektronen, beschreiben soll. Die Platinelektrode hat zum einen Kontakt zu dem NW, zum anderen zu der SiO<sub>2</sub>-Schicht. Diese Kontakte werden in dem Schaltplan als ohmsche Widerstände dargestellt ( $R_1$  und  $R_3$ ). Neben dem Widerstand zur Platinelektrode besitzt das Nanowire auch einen Widerstand der den Übergang zur SiO<sub>2</sub>-Schicht darstellt ( $R_{c1}$ ). Zusätzlich bilden das CdS-NW und die SiO<sub>2</sub>-Schicht einen Kondensator ( $c_1$ ). Der Übergang zwischen SiO<sub>2</sub>-Schicht und ITO-Schicht ist beschrieben als ein Widerstand ( $R_{c2}$ ) und ein Kondensator ( $c_2$ ). Platinelektrode und ITO-Schicht sind kontaktiert und an diese wird eine Spannung angelegt. Der Schaltplan verdeutlicht ebenfalls, dass das Potential zwischen CdS-NW und SiO<sub>2</sub> gemessen beziehungsweise im Folgenden simuliert wird.

Zunächst sollen allerdings die Überlegungen, welche zu dem Aufbau des Schaltplans führen dargelegt werden. Wenn an die Platinelektrode eine negative Spannung angelegt wird, können die Elektronen von der Elektrode entweder in das Nanowire fließen ( $R_1$ ) oder in die SiO<sub>2</sub>-Schicht ( $R_3$ ). Der Widerstand zum NW sollte geringer sein als der zum Substrat, da im Experiment eine Aufladung des NWs beobachtet wird. Diese Beobachtung führt zu der Überlegung, dass das NW und die Isolationsschicht als Kondensator dargestellt werden können. Somit kann das geladene Nanowire als Teil eines geladenen Kondensators verstanden werden. Das Potential über diesem Kondensator, beziehungsweise über diesem RC-Glied, bestehend aus  $c_1$  und  $R_{c1}$ ,

wird im Folgenden hinsichtlich der Aufladung des Nanowires betrachtet.

Im Experiment zeigt sich auch, dass das Substrat sich aufladen kann. Diese Beobachtung führt zu der Definition eines Widerstandes zwischen Platinelektrode und SiO<sub>2</sub>-Schicht. Andererseits wird ein Widerstand zwischen Nanowire und Isolationschicht definiert ( $R_{c1}$ ), welcher es den Elektronen erlaubt in das Substrat zu migrieren und dieses aufzuladen.

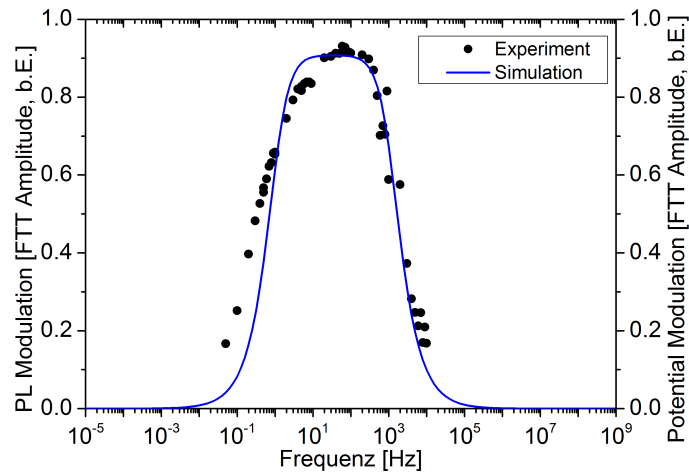
Zwischen SiO<sub>2</sub>-Schicht und ITO-Schicht werden ebenfalls ein Widerstand ( $R_{c2}$ ) und ein Kondensator ( $c_2$ ) definiert, dadurch kann das SiO<sub>2</sub> einerseits als Teil eines Kondensators geladen sein, andererseits aber über einen Widerstand entladen werden.

Die Details zur Simulation des Potentials auf dem Nanowire finden sich in Kapitel 6.5.

Zunächst wurde der Einfluss einer sinusförmigen Wechselspannung untersucht. Vergleicht man den zeitlichen Verlauf des simulierten Potentials zwischen Nanowire und SiO<sub>2</sub> mit dem experimentell bestimmten Verlauf von Ladung und PL stimmen diese qualitativ überein, zeigen also einen sinusförmigen Verlauf. Dieser Vergleich ist jedoch im Falle der Ladung nur für einen kleineren Frequenz-Bereich möglich als im Falle der PL. Der Grund hierfür ist, dass EFM-Messungen eine Integrationszeit von etwa 50  $\mu$ s aufweisen. Diese technisch bedingte Limitierung führt dazu, dass die Ladungsmodulation nur in einem Bereich unterhalb von 100 Hz mittels EFM dargestellt werden kann. Die PL-Modulation hingegen kann auch bei Frequenzen im Kilohertz-Bereich aufgelöst werden, indem zur Messung der PL-Zeitspuren eine PicoHarp-Box der Firma *PicoQuant* verwendet wird. Diese erlaubt eine zeitliche Auflösung der Messung im Nanosekunden-Bereich. Die auf diese Weise erhaltenen PL-Zeitspuren wurden mithilfe einer Fourier-Transformation ausgewertet, wobei die dabei erhaltene Amplitude als Maß für die PL-Modulation verwendet wurde. In Abb. 4.10 wird diese Amplitude der Fourier-Transformation aus den PL-Zeitspuren für unterschiedliche Frequenzen mit der Amplitude der Fourier-Transformation des zeitlichen Verlaufs für das simulierte Nanowire-Potential verglichen.

Abbildung 4.10 zeigt eine Auftragung sowohl der PL-Modulation als auch der Modulation des simulierten Potentials auf dem Nanowire. Die PL-Modulation ist als Amplitude der Fourier-Transformation unterschiedlicher PL-Zeitspuren dargestellt. Jeder Datenpunkt stellt dabei die Amplitude einer PL-Zeitspur dar, die bei einer





**Abbildung 4.10:** Auftragung der PL-Modulation und des simulierten Potentials des Nanowires gegen die Frequenz der angelegten sinusförmigen Wechselspannung. Die PL-Modulation ist als Amplitude der Fourier-Transformation der gemessenen PL-Zeitspur aufgetragen. Das Potential auf dem Nanowire wurde entsprechend Kapitel 6.5 berechnet und ist als Amplitude der Fourier-Transformation dargestellt.

angelegten sinusförmigen Wechselspannung von 8 V und entsprechender Frequenz gemessen wurde.

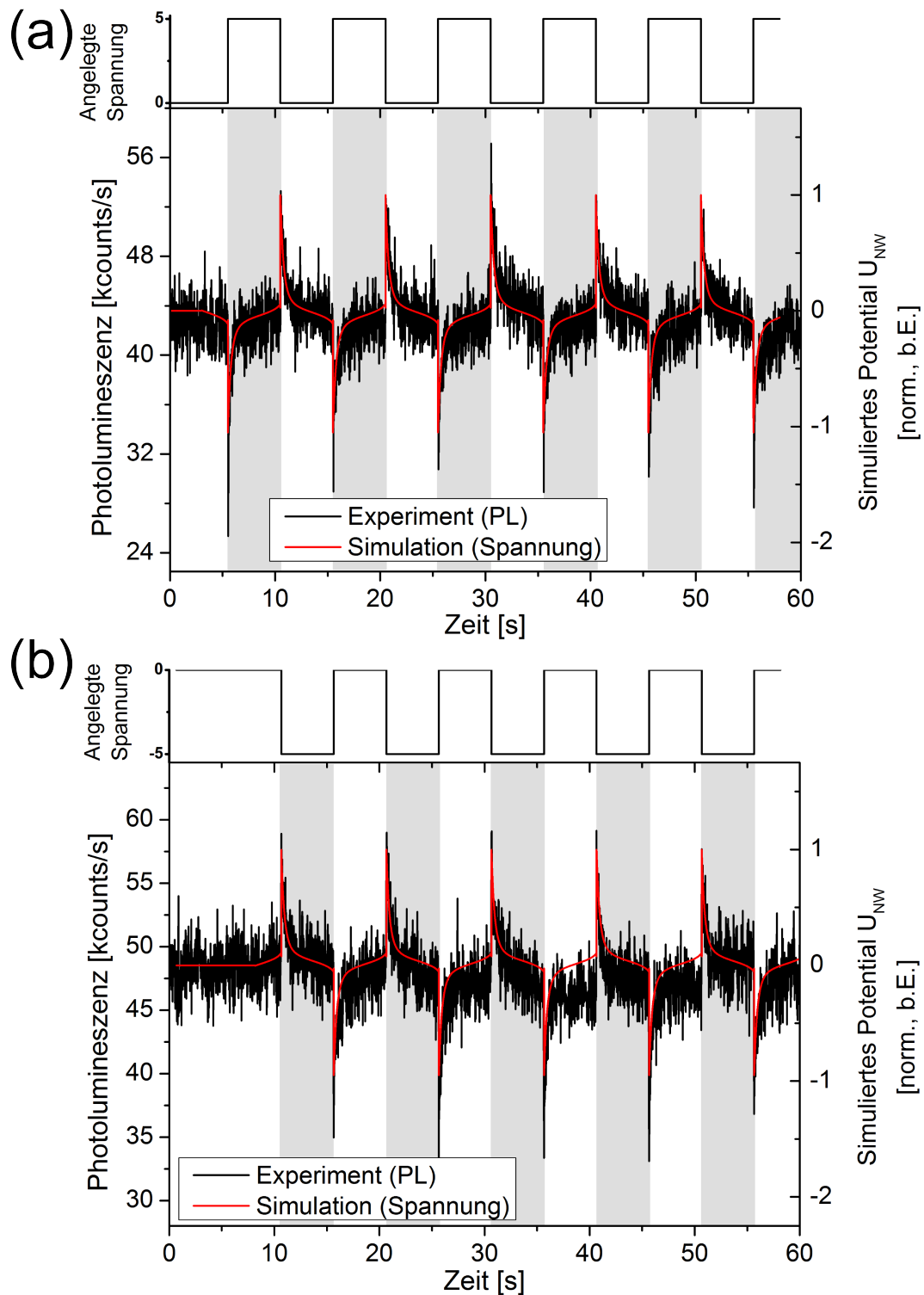
Die blaue Kurve in Abbildung 4.10 zeigt für unterschiedliche Frequenzen die simulierte Potential-Modulation auf dem Nanowire als Amplitude der Fourier-Transformation des Potentials in Abhängigkeit von der Zeit (Potential-Zeitspur). Die Werte für die unterschiedlichen Widerstände und Kapazitäten, die in der Simulation Verwendung fanden, wurden iterativ bestimmt indem die simulierte Kurve den experimentell bestimmten Werten angepasst wurde. Es ergibt sich für  $R_1 = 10 \Omega$ ,  $R_3 = 20 \Omega$  und  $R_{c1} = 100 \Omega$ . Der Widerstand zwischen der Elektrode und dem Substrat ist dabei doppelt so hoch wie der Widerstand zwischen Elektrode und Nanowire. Der Widerstand zwischen Nanowire und Substrat wiederum ist wesentlich höher (als beide zuvor genannten). Dieser lässt zwar Ladungsträger zu einem gewissen Grad in das Substrat migrieren, allerdings verbleibt ein Großteil der Ladungsträger im Nanowire. Weiterhin ergibt sich für  $R_{c2}$  ein Widerstand von 100 k $\Omega$ . Dieser Widerstand ist um mehrere Potenzen höher als die anderen Widerstände. Er verkörpert den isolierenden Charakter der SiO<sub>2</sub>-Schicht und führt dazu, dass sich das Substrat zwar aufladen kann, aber nur sehr langsam über das geerdete ITO entladen kann. Für die Kapazitäten ergeben sich geringe Werte von  $c_1 = 0.1 \text{ mF}$  und  $c_2 = 0.1 \text{ F}$ . Die Kapazität des Nanowires/SiO<sub>2</sub>-Kondensators ist hier um ein vielfaches geringer als

die des SiO<sub>2</sub>/ITO-Kondensators, da das Nanowire ein wesentlich geringeres Volumen als das Substrat aufweist.

Durch geeignete Wahl der Parameter, also der Werte für Widerstände und Kapazitäten, spiegelt die Modulation des simulierten Potentials auf dem Nanowire die gemessene PL-Modulation für eine angelegte sinusförmige Wechselspannung qualitativ wider. Dies zeigt, dass das aufgestellte Modell in Form des in Abbildung 4.9 gezeigten Schaltbildes geeignet ist, um die PL-Modulation zu simulieren. Die aus der Simulation für die Wechselspannung erhaltenen Werte für Widerstände und Kapazitäten werden folgend in der Simulation für das Anlegen einer niederfrequenten Rechteckspannung verwendet.

Abbildung 4.11 zeigt den simulierten Verlauf des Potentials auf dem Nanowire für das Anlegen einer niederfrequenten Rechteckspannung. Als Vergleich sind die PL-Zeitspuren aus Abbildung 4.8 jeweils in schwarz unterlegt. In Abbildung 4.11(a) wird eine Rechteckspannung an das Nanowire angelegt, die alle 5 s von 0 V auf 5 V, beziehungsweise von 5 V auf 0 V springt. Das simulierte Potential sinkt beim 'Einschalten' der Spannung schlagartig ab, um sich über einen Zeitraum von etwa einer Sekunde wieder zu erholen. Sobald die Spannung von 5 V auf 0 V fällt steigt das Potential kurzzeitig an, um sich über einen Zeitraum von etwa einer Sekunde wieder auf seinen Ausgangszustand zu normalisieren. In Abbildung 4.11(b) zeigt sich ein entsprechendes Verhalten. Für einen Zeitraum von 5 s ist jeweils abwechselnd eine Spannung von -5 V und 0 V an das Nanowire angelegt. Das simulierte Potential steigt im Moment des 'Einschaltens' der Spannung kurzzeitig an, während es beim 'Ausschalten' kurzzeitig abfällt.

Das in Abbildung 4.11 gezeigte Verhalten der gemessenen Photolumineszenz und des simulierten Potentials auf dem Nanowire stimmen qualitativ überein. Die Parameter für die Widerstände und Kapazitäten in der Simulation wurden aus der Simulation der sinusförmigen Wechselspannung in Abbildung 4.10 erhalten. Aufgrund der gefundenen Übereinstimmung lässt sich auch für die PL-Modulation durch eine niederfrequente Rechteckspannung auf einen Zusammenhang zwischen PL und Ladung auf dem Nanowire schließen, da das simulierte Potential als Ladung auf dem Nanowire gegenüber dem Substrat verstanden werden kann (beide sind jeweils als Teile eines Kondensators modelliert). Mithilfe der durchgeführten Simulationen lässt sich



**Abbildung 4.11:** PL-Zeitspuren mit periodisch konstanter Spannung von (a) 5 V und (b)  $-5$  V sind in schwarz dargestellt. Das simulierte Potential auf dem Nanowire ist in rot ebenfalls für (a) 5 V und (b)  $-5$  V dargestellt und über die entsprechende PL-Zeitspur gelegt. Die grauen Bereiche zeigen den Zeitraum an, in dem die Spannung angelegt wurde. Die Laserleistung des anregenden fokussierten Laserstrahls für die PL-Zeitspuren liegt bei  $5.9 \mu\text{W}$  ( $\lambda=488 \text{ nm}$ ).

das Verständnis des Mechanismus der PL-Modulation dahingehend erweitern, als dass die Ladung des Nanowires gegenüber dem Substrat eine wichtige Rolle spielt. Die Kombination aus Substrat, beziehungsweise dessen Isolationsschicht, und Nanowire könnten sich demnach bei zukünftigen Untersuchungen als entscheidender Faktor für das Vorhandensein von PL-Modulation herausstellen.

Möglicherweise lässt sich der Einfluss des Substrats auf die Modulation erklären, indem die Probe als dynamisches System betrachtet wird. Dabei wird das Nanowire durch die angelegte Spannung über die Elektrode schnell geladen. Über das Substrat wird diese Ladung dann langsam ausgeglichen, indem Ladungsträger vom Nanowire in das Substrat bzw. vom Substrat in das Nanowire fließen. In der Simulation führen dabei die Widerstände  $R_1$  ( $10 \Omega$ ) und  $R_{c1}$  ( $100 \Omega$ ) zu den unterschiedlichen, als schnell und langsam, beschriebenen Aufladungsprozessen. In weiteren Untersuchungen sollte daher ein entsprechender Fokus auf das Substrat und dessen isolierende Eigenschaften gelegt werden.

# 5 KPFM an beidseitig kontaktierten Nanowires unter Beleuchtung

Dieses Kapitel behandelt, wie auch Kapitel 4, kontaktierte CdS-Nanowires. In diesem Kapitel sind die CdS-NWs an beiden Enden kontaktiert. Es wird im Folgenden ein Hauptaugenmerk auf opto-elektronische Eigenschaften gelegt. Während sich mögliche Anwendungsgebiete solcher Probengeometrien vor allem auf Solarzellen<sup>[101,102]</sup>, Photodetektoren<sup>[44,103,104]</sup> und Gassensoren<sup>[105,106]</sup> erstrecken, bieten sie auch die Möglichkeit grundsätzliche Erkenntnisse zu erlangen. Diese Erkenntnisse könnten dann genutzt werden um gezielte Verbesserungen für unterschiedliche Anwendungen zu ermöglichen. In diesem Kapitel werden nicht nur unterschiedliche Untersuchungsmethoden mit einem Hauptaugenmerk auf KPFM gezeigt, sondern diese einzelnen Methoden auch miteinander kombiniert. Die einzelnen Methoden wurden bereits zur Charakterisierung von ähnlichen Proben, wie den in dieser Arbeit untersuchten, verwendet.

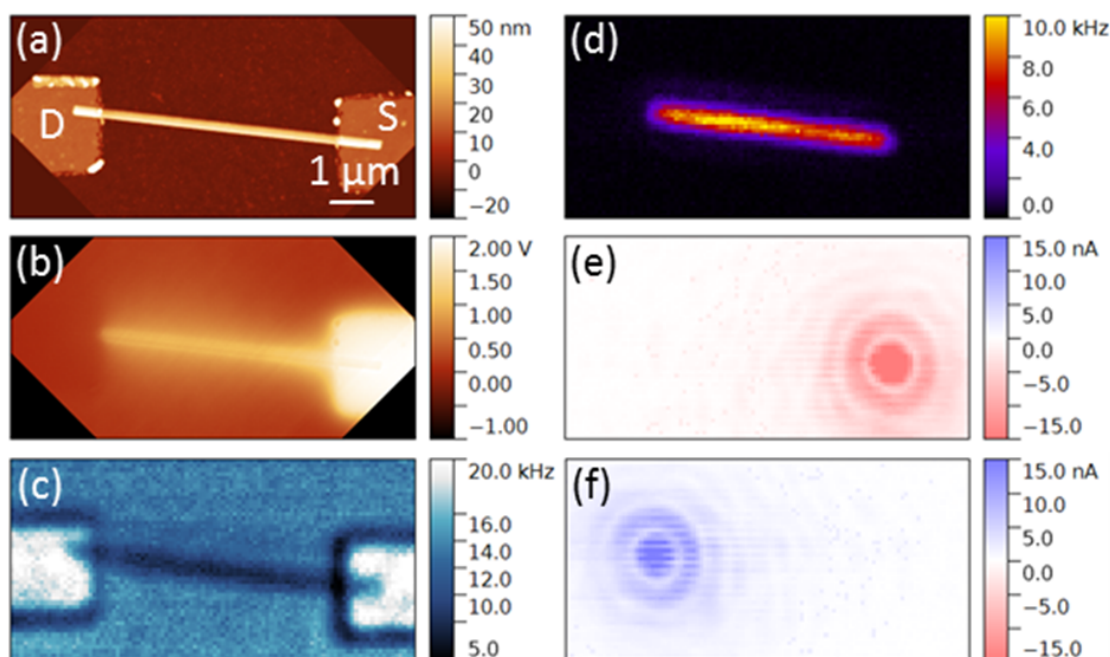
SPCM wurde verwendet um die Bandverbiegung zu bestimmen<sup>[41,48]</sup>. KPFM fand bereits Anwendung bei der Aufklärung der Oberflächenpotentiale von Heterostrukturen<sup>[107–109]</sup>, des Einflusses von Licht beziehungsweise angelegter Spannung auf Oberflächenpotentiale<sup>[74,110,111]</sup> sowie der Bandverbiegung<sup>[52,76,112]</sup>. Die Einführung einer Kombination aus KPFM mit gleichzeitiger, lokaler Beleuchtung durch einen fokussierten Laserstrahl eröffnet nun die Möglichkeit der Untersuchung dynamischer physikalischer Eigenschaften *in situ*. Die Möglichkeit nur lokal begrenzte Bereiche der Probe optisch anzuregen wird in dieser Arbeit zum ersten mal gezeigt. So wird im Folgenden die Bandverbiegung in Abhängigkeit von lokaler Beleuchtung und so deren tatsächlicher Einfluss auf die Bänder gezeigt.

Die Herstellung der in diesem Kapitel gezeigten Probe ist detailliert in 6.3 beschrie-

ben. Im wesentlichen wurde das Nanowire auf ein ITO-Substrat mit einer 200 nm SiO<sub>2</sub>-Schicht aufgebracht und anschließend an beiden Enden mittels Elektronenstrahl-Lithografie und Metall-Sputtering mit 15 nm hohen Platin-Elektroden kontaktiert.

## 5.1 Experimentelle Ergebnisse

Um das kontaktierte Nanowire grundsätzlich zu charakterisieren, wurden zunächst AFM-, KPFM- sowie opto-elektronische Bilder angefertigt. Diese sind in Abb. 5.1 dargestellt.



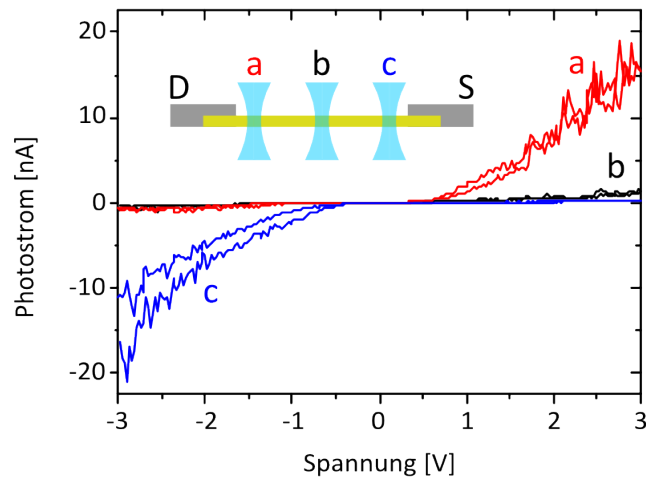
**Abbildung 5.1:** Charakterisierung eines CdS-Nanowires, kontaktiert mit zwei Platinelektroden. (a) AFM-Aufnahme des NWs. Die Source- bzw. Drain-Elektrode ist jeweils mit einem S bzw. D gekennzeichnet. (b) KPFM-Aufnahme des NWs mit einer angelegten Spannung von 2 V an der Source-Elektrode. (c) Reflexion und (d) Photolumineszenz des NWs gemessen mittels CLSM. (e)&(f) Photostrom mittels SPCM bei einer Spannung von -2 V (e) bzw. 2 V (f) an der Source-Elektrode.

Abbildung 5.1(a) zeigt eine AFM-Aufnahme des beidseitig kontaktierten CdS-NWs. Der Durchmesser des NWs wurde zu 60 nm und die Höhe der Platinelektroden zu 15 nm bestimmt. Der Abstand zwischen den Elektroden, also die Länge auf der das NW frei liegt, beträgt 7 µm. Abb. 5.1(b) zeigt eine KPFM-Aufnahme der Probe in

der an die Source-Elektrode (rechts) eine Spannung von 2 V angelegt ist. Die Elektrode zeigt ein Oberflächenpotential von 2 V, zu erkennen an ihrer hellen Färbung. Das Nanowire weist ebenfalls ein positives Potential von etwa 1 V auf. Das Substrat sowie die geerdete Drain-Elektrode (links) sind neutral, zu erkennen an ihrer rötlichen Färbung. Die AFM- und KPFM-Aufnahmen in 5.1(a)&(b) wurden gleichzeitig aufgenommen.

Abbildung 5.1(c)&(d) zeigen jeweils CLSM-Aufnahmen bei denen die Probe mit einem fokussierten Laserstrahl ( $\lambda=488$  nm,  $P=147$  nW) abgerastert wurde. In Abb. 5.1(c) ist das reflektierte Laserlicht aufgetragen. In Abb. 5.1(d) ist die Photolumineszenz der Probe dargestellt. Die PL ist hier gleichmäßig auf dem NW verteilt, allerdings ist keine PL unter den Elektroden zu beobachten, was auf die Wechselwirkung zwischen Metall und Halbleiter zurückzuführen ist. In Abbildung 5.1(e) ist eine SPCM-Messung der Probe gezeigt, bei der an die Source-Elektrode eine Spannung von  $-2$  V angelegt und eine Laserleistung von 147 nW verwendet wurde. Bei einer Beleuchtung am Übergang zwischen Source-Elektrode und Nanowire fließt ein Strom von etwa  $-15$  nA. In Abb. 5.1(f) lässt sich für eine positive an der Source-Elektrode angelegte Spannung von 2 V, bei Beleuchtung an der Drain-Elektrode, ein Photostrom von etwa 15 nA messen. Bei beiden Photostrom-Messungen fällt auf, dass um die Position an der der Photostrom lokalisiert ist, noch weitere ringförmige Signale gemessen werden. Diese Ringe entstehen durch die Fokussierung des Laserstrahls und werden als Beugungsscheibchen bezeichnet. Sie führen dazu, dass die Beleuchtung nicht nur punktförmig, sondern auch ringförmig ist. Diese Ringe besitzen jedoch eine wesentlich geringere Intensität als der Laserspot. Die Sichtbarkeit dieses Musters in den Photostrom-Messungen ist ein Hinweis auf eine sehr hohe Empfindlichkeit der Probe, beispielsweise als optischer Sensor, und ist in dieser Hinsicht eine Art Qualitätsmerkmal. Die elektrischen Eigenschaften des kontaktierten NWs wurden weitergehend durch Strom-Spannung-Messungen untersucht. Hierzu wurde die Probe an unterschiedlichen Positionen mit einem fokussierten Laserstrahl beleuchtet und jeweils der Strom für unterschiedliche angelegte Spannungen gemessen.

Abbildung 5.2 zeigt für unterschiedliche lokale Beleuchtungspositionen mit einem fokussierten Laserstrahl ( $P=147$  nW,  $\lambda=488$  nm) den gemessenen Photostrom in



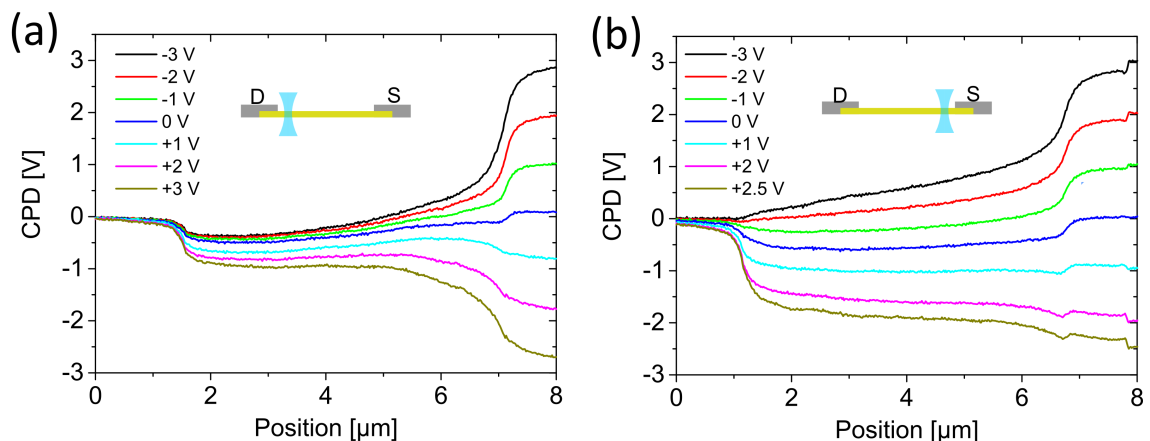
**Abbildung 5.2:** Strom-Spannung-Kurven des kontaktierten CdS-Nanowires unter lokaler Beleuchtung. Die Spannung wird an die Source-Elektrode angelegt. Die Laserleistung beträgt 147 nW ( $\lambda=488$  nm). Position des fokussierten Laserstrahls: (a) an der Drain-Elektrode, (b) in der Mitte des NWs und (c) an der Source-Elektrode.

Abhängigkeit von der an der Source-Elektrode angelegten Spannung. Wird das Nanowire an der Drain-Elektrode beleuchtet (a) kann für positive Spannungen von 0.5 V bis 3 V ein Strom von bis zu 15 nA gemessen werden. Wird das NW in der Mitte zwischen beiden Elektroden angeregt (b), ist kaum ein nennenswerter Strom zu messen. Für eine Beleuchtung an der Source-Elektrode (c) steigt der gemessene Strom zwischen  $-0.5$  V und  $-3$  V auf bis zu 20 nA. In letzterem Fall ist für die dargestellten Spannungsdurchläufe eine leichte Hysterese zu beobachten.

Der Dunkelstrom, also der Strom welcher bei angelegter Spannung aber ohne Beleuchtung fließt, liegt unterhalb des Detektionslimits des verwendeten Aufbaus von etwa 100 pA. Ein geringer Dunkelstrom legt die Vermutung nahe, dass die intrinsische Ladungsträgerdichte des kontaktierten CdS-NWs gering ist. Diese Vermutung stimmt mit den Annahmen für die Ladungsträgerdichte, welche beispielsweise Dufaux et al.<sup>[41]</sup> gemacht haben ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), überein. Wie Abbildung 5.2 zeigt, ist der Photostrom an den Elektroden lokalisiert. Diese Lokalisierung lässt sich dadurch erklären, dass es sich bei den vorliegenden Kontakten um Schottky-Kontakte handelt. Im Allgemeinen entsteht ein Photostrom wenn optisch generierte Ladungsträger getrennt werden. Dies ist der Fall, wenn an der beleuchteten Position eine starke Bandverbiegung vorliegt, wie Sie beispielsweise für p-n-Übergänge typisch ist. An dieser



Bandverbiegung trennen sich Elektronen und Löcher und fließen zu entgegengesetzten Elektroden. Schottky-Kontakte weisen eine solche Bandverbiegung direkt an den Kontakten auf, wie bereits in Kapitel 2.3 erläutert wurde. Das heißt bei Beleuchtung an den Elektroden werden die optisch dort generierten Elektronen-Loch-Paare aufgrund der Bandverbiegung des Schottky-Kontaktes getrennt und bei entsprechender angelegter Spannung fließt ein Strom. Um die genannte Bandverbiegung zu visualisieren sind im Folgenden KPFM-Messungen durchgeführt worden. Das durch KPFM gemessene Oberflächenpotential lässt direkt auf die Form der Bänder schließen. Bisher wurde diese Methode hauptsächlich ohne Beleuchtung oder ausschließlich unter globaler Beleuchtung angewandt. Um die gezeigte Lokalisierung des Photostroms in dieser Probe zu erklären, muss diese auch entsprechend lokal beleuchtet werden während das Oberflächenpotential mittels KPFM bestimmt wird. Nur so kann jene Bandverbiegung gezeigt werden, welche zu dem in Abb. 5.1(e)&(f) und Abb. 5.2 gezeigten Photostrom führt.



**Abbildung 5.3:** KPFM-Profile für unterschiedliche angelegte Spannungen unter lokaler Beleuchtung mit einem fokussierten Laserstrahl ( $\lambda=488$  nm,  $P=147$  nW) an der (a) Drain-Elektrode und (b) Source-Elektrode. Die Beleuchtungsposition ist schematisch dargestellt. Die Elektrodenkante befindet sich jeweils an der Position  $1\ \mu\text{m}$  (Drain) und  $7\ \mu\text{m}$  (Source). Bei (b) beträgt die höchste angelegte Spannung  $2.5\ \text{V}$ . Alle Spannungen werden jeweils an die Source-Elektrode angelegt.

In Abbildung 5.3(a) sind die KPFM-Profile des beidseitig kontaktierten CdS-NWs dargestellt. Während der Messung wird das NW an der Drain-Elektrode mit einem fokussierten Laserstrahl ( $\lambda=488$  nm,  $P=147$  nW) angeregt. Gezeigt sind jeweils KPFM-Profile für unterschiedliche an die Source-Elektrode angelegte Spannungen von  $-3\ \text{V}$  bis  $3\ \text{V}$ . Für positive Spannungen fällt das Potential an der Drain-Elektrode

im NW um etwa 1 V ab und bleibt über das NW hinweg zwischen  $-1\text{ V}$  bis  $-0.5\text{ V}$ . Zur Source-Elektrode hin, an welche die Spannung angelegt wird, fällt das Potential zwischen  $6\text{ }\mu\text{m}$  und  $7\text{ }\mu\text{m}$  weiter ab, wobei das Potential umso stärker abfällt je höher die angelegte Spannung ist. Ohne angelegte Spannung zeigt sich ein ähnlicher Bandverlauf wie für positive Spannung, allerdings in abgeschwächter Form, also mit  $-0.2\text{ V}$  bis  $0.4\text{ V}$  CPD und ohne einen Potentialabfall an der Source-Elektrode. Wird eine negative Spannung an die Source-Elektrode angelegt, zeigt sich ebenfalls ein Potentialabfall von etwa  $0.5\text{ V}$  an der Beleuchtungsposition. Zur Source-Elektrode hin steigt das Potential im Bereich von  $3\text{ }\mu\text{m}$  bis  $7\text{ }\mu\text{m}$  aber stetig um etwa  $0.7\text{ V}$  bis  $1.1\text{ V}$ , je nach Spannung, an. An der Source-Elektrode zeigt sich dann ein steiler Potentialanstieg um  $0.7\text{ V}$  bis  $2\text{ V}$ .

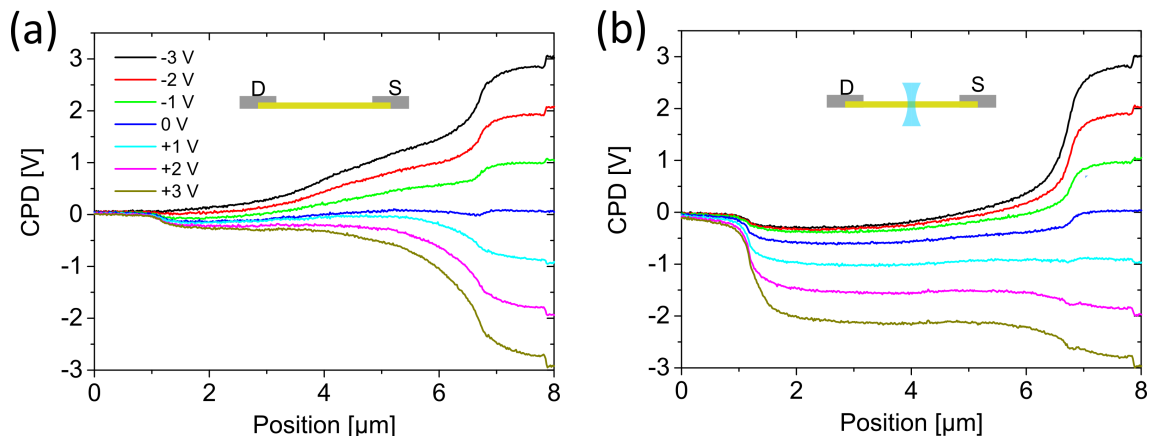
Abbildung 5.3(b) zeigt ebenfalls KPFM-Profile für unterschiedliche Spannungen von  $-3\text{ V}$  bis  $2.5\text{ V}$  an der Source-Elektrode, allerdings unter lokaler Beleuchtung an der Source-Elektrode. Für positive angelegte Spannungen fällt das Potential im NW an der Drain-Elektrode stark um, je nach Spannung, etwa  $0.9\text{ V}$  bis  $1.8\text{ V}$  und verläuft dann über das NW zur Source-Elektrode hin relativ konstant. Ohne angelegte Spannung fällt das Potential sowohl an der Drain- als auch an der Source-Elektrode um etwa  $0.5\text{ V}$  zum NW hin ab. Für eine negative angelegte Spannung von  $-2\text{ V}$  ( $-3\text{ V}$ ) zeigt sich von der Drain- zur Source-Elektrode ein stetiger Anstieg des Potentials auf dem NW von  $0.8\text{ V}$  ( $1.4\text{ V}$ ) zwischen  $1\text{ }\mu\text{m}$  und  $6.8\text{ }\mu\text{m}$ . An der Source-Elektrode ist ein steiler Potentialanstieg um  $0.8\text{ V}$  bis  $1.8\text{ V}$  zwischen  $6.8\text{ }\mu\text{m}$  und  $7\text{ }\mu\text{m}$  zu erkennen.

Abbildung 5.3 zeigt also, dass für den Fall der lokalen Beleuchtung an der Drain-Elektrode (5.3(a)) eine starke Bandverbiegung für alle angelegten Spannungen an dieser Elektrode vorliegt. Außerdem zeigt sich auch an der Source-Elektrode eine starke Bandverbiegung nach oben (unten) für negative (positive) Spannungen. Bei lokaler Beleuchtung an der Source-Elektrode (5.3(b)), liegt an dieser lediglich für negative Spannungen eine starke Bandverbiegung vor. Für positive angelegte Spannungen zeigt sich hingegen eine starke Bandverbiegung an der Drain-Elektrode. Auf dem Nanowire zeigt sich für positive Spannungen ein waagerechter Verlauf der Bänder, bei negativen Spannungen ein linearer Anstieg von der Drain- zur Source-Elektrode.

Bei kombinierter Betrachtung der Strom-Spannung-Kurven in Abbildung 5.2 und

der Bandverläufe in Abbildung 5.3 lässt sich jeweils ein Photostrom-Fall und ein Nicht-Photostrom-Fall unterscheiden und erklären. Bei lokaler Beleuchtung an der Drain-Elektrode liegt für positive Spannungen der Photostrom-Fall vor, während für negative Spannungen der Nicht-Photostrom-Fall vorliegt (Abb. 5.2(a)). Unter der Annahme, der Photostrom entstehe durch Trennung der optisch generierten Elektronen-Loch-Paare, lässt sich dieses Verhalten anhand von Abb. 5.3(a) erklären. Hier zeigt sich, dass an der Beleuchtungsposition, an der Elektronen-Loch-Paare entstehen, eine starke Bandverbiegung vorliegt. Diese Bandverbiegung ist derart geformt, dass Löcher in die Drain-Elektrode fließen, während Elektronen in Richtung der Source-Elektrode beschleunigt werden. Für positive Spannungen an der Source-Elektrode erlaubt der Bandverlauf einen problemlosen Abfluss der Elektronen in die Source-Elektrode. Der für sie energetisch günstige Abfall der Bänder an der Elektrode begünstigt dies weiter und in diesem Fall wird ein Photostrom gemessen. Für negative Spannungen an der Source-Elektrode kann hingegen kein Photostrom gemessen werden. An der Beleuchtungsposition liegt für diesen Nicht-Photostrom-Fall eine Bandverbiegung vor an der Elektronen und Löcher getrennt werden könnten. Allerdings steigt der Bandverlauf zur Source-Elektrode hin an und verhindert so einen Elektronenfluss zur Source-Elektrode. Wie bereits erwähnt sind die Bänder an der Drain-Elektrode derart gebogen, dass Löcher zu dieser beschleunigt werden. Das heißt, bei negativen Spannungen können die Elektronen von der Beleuchtungsposition nicht in eine der Elektroden abfließen und somit kein Photostrom gemessen werden.

Für den Fall lokaler Beleuchtung an der Source-Elektrode, lässt sich der in Abbildung 5.2(c) gezeigte Photostrom anhand der in Abb. 5.3(b) gezeigten Bandverläufe erklären. Dort ist für negative Spannungen eine starke Bandverbiegung an der Beleuchtungsposition an der Source-Elektrode zu erkennen. Das heißt die an dieser Stelle entstehenden Elektronen-Loch-Paare können durch die Bandverbiegung getrennt werden. Die Löcher fließen dabei direkt in die Source-Elektrode ab. Die Elektronen fließen durch das Nanowire zur energetisch günstig gelegenen Drain-Elektrode ab, womit ein Photostrom vorhanden ist. Für positive Spannung, also den Nicht-Photostrom-Fall, zeigt sich in Abb. 5.3(b) keine Bandverbiegung an der Source-Elektrode, also dem Ort der Beleuchtung. Zusätzlich verlaufen die Bänder im Nanowire für diese Spannungen annähernd waagrecht, wodurch die Ladungsträ-



**Abbildung 5.4:** KPFM-Profile für unterschiedliche angelegte Spannungen (a) ohne Beleuchtung und (b) unter lokaler Beleuchtung mit einem Laser ( $\lambda=488$  nm,  $P=147$  nW) in der Mitte des NWs. Die Beleuchtungsposition ist schematisch dargestellt. In beiden gezeigten Fällen fließt jeweils (a) kein bzw. (b) ein vernachlässigbarer Strom. Die Elektrodenkante befindet sich jeweils an der Position  $1\ \mu\text{m}$  (Drain) und  $7\ \mu\text{m}$  (Source).

ger zu keiner Elektrode hin beschleunigt werden und insgesamt also Elektronen und Löcher nicht getrennt werden. Es liegt also, in Übereinstimmung mit Abbildung 5.2(c), bei lokaler Beleuchtung an der Source-Elektrode für positive Spannungen kein Photostrom vor.

In Abbildung 5.4(a) sind die KPFM-Profile für unterschiedliche an die Source-Elektrode angelegte Spannungen gezeigt, in diesem Fall allerdings ohne Beleuchtung. Für positive Spannungen zeigt sich ein geringer Potentialabfall von unter  $0.4$  V an der Drain-Elektrode. Zwischen  $1.2\ \mu\text{m}$  und  $4\ \mu\text{m}$  bleibt das Potential annähernd konstant und beginnt dann zwischen  $4\ \mu\text{m}$  und  $5.5\ \mu\text{m}$  zur Source-Elektrode hin auf dessen Potential abzufallen. Bis auf den Potentialabfall an der Source-Elektrode trifft diese Beschreibung ebenfalls auf den Fall ohne angelegte Spannung zu. Für negative an die Source-Elektrode angelegte Spannungen steigt das Potential auf dem Nanowire von der Drain- zur Source-Elektrode hin an, wobei zwischen  $3\ \mu\text{m}$  und  $4\ \mu\text{m}$  ein Knick im Potentialverlauf zu erkennen ist. An der Source-Elektrode zeigt sich ein stärkerer Potentialanstieg um etwa  $0.5$  V bis  $0.9$  V über einen Bereich von etwa  $0.2\ \mu\text{m}$ .

Für die in Abbildung 5.4(a) gezeigten KPFM-Profile lässt sich kein Strom messen. Zum einen wird die Probe nicht beleuchtet, somit stehen auch keine optisch generierten Ladungsträger zur Verfügung, aus welchen ein Photostrom hervorgehen könnte. Die KPFM-Messungen zeigen allerdings, dass der Bandverlauf im CdS-NW einem

Dunkelstrom prinzipiell nicht im Wege steht. Vergleicht man die KPFM-Profile in Abb. 5.4(a) mit denen in Abb. 5.3 so fällt auf, dass diese dem jeweiligen Photostrom-Fall entsprechen. Das heißt bei negativen Spannungen ähnelt der Bandverlauf qualitativ dem für negative Spannungen und einer Beleuchtung an der Source-Elektrode. Für positive Spannungen ähnelt der Bandverlauf qualitativ dem der positiven Spannungen bei Beleuchtung an der Drain-Elektrode. Die Tatsache, dass trotzdem kein Dunkelstrom gemessen wird, lässt sich, wie bereits erwähnt, möglicherweise auf das geringe Doping sowie die vorhandenen Schottky-Kontakte zurückführen.

Abbildung 5.4(b) zeigt die KPFM-Profile für das beidseitig kontaktierte CdS-NW für unterschiedliche Spannungen an der Source-Elektrode unter lokaler Beleuchtung in der Mitte des Nanowires. Bei positiven angelegten Spannungen fällt das CPD an der Drain-Elektrode stark ab, je nach Spannung, auf  $-1\text{ V}$  bis  $-2.1\text{ V}$ . Das Potential verläuft über das NW zur Source-Elektrode hin konstant auf diesem Niveau. Für negative Spannungen zeigt sich ein leichter Abfall des Potentials an der Drain-Elektrode und für das gesamte NW ein leicht negatives CPD. Direkt an der Source-Elektrode zwischen  $6.5\text{ }\mu\text{m}$  und  $7\text{ }\mu\text{m}$  steigt das Potential stark um etwa  $1\text{ V}$  bis  $2.2\text{ V}$  an. Ohne angelegte Spannung fällt das Potential auf dem Nanowire an beiden Elektroden von  $0\text{ V}$  auf etwa  $0.5\text{ V}$  ab.

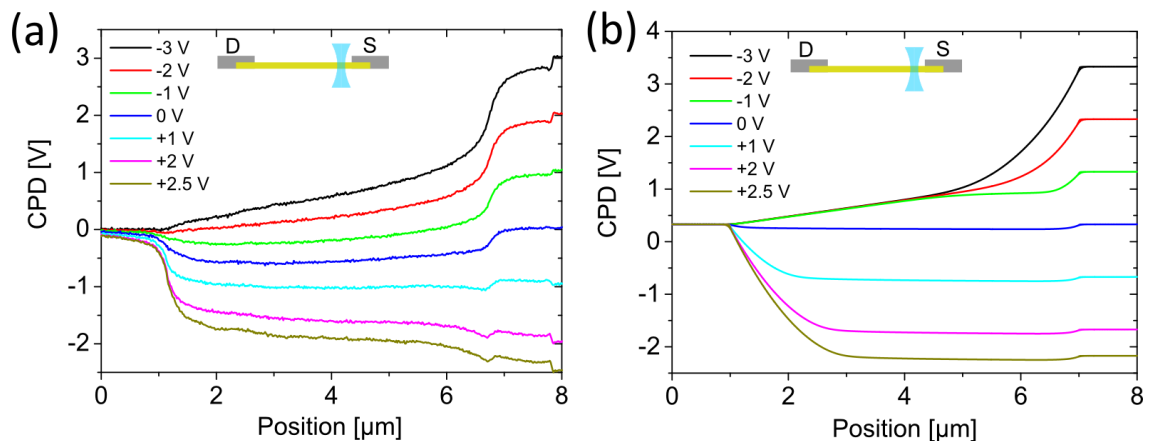
Die in Abbildung 5.4(b) gezeigten KPFM-Profile sind unter lokaler Beleuchtung in der Mitte des NWs (zwischen den Elektroden) aufgenommen. Der fehlende Photostrom kann in diesem Fall mithilfe der gezeigten Bandverläufe erklärt werden. Diese verlaufen an der Beleuchtungsposition alle waagrecht. Das bedeutet optisch generierte Elektronen-Loch-Paare werden hier nicht aufgrund einer Bandverbiegung getrennt und somit ist kein Photostrom messbar (Abb. 5.2(b)). Vergleicht man die Bandverläufe in Abb. 5.4(b) mit denen in Abb. 5.3, zeigt sich eine qualitative Übereinstimmung für die jeweiligen Nicht-Photostrom-Fälle. Also für positive Spannungen den Fall positiver Spannung unter Beleuchtung an der Drain-Elektrode und für negative Spannungen den entsprechenden Fall bei Beleuchtung an der Source-Elektrode.

Das Photostrom-Verhalten kontaktierter CdS-Nanowires lässt sich also anhand von KPFM-Messungen erklären. Hierbei zeigt sich, dass der Ort lokaler Beleuchtung einen entscheidenden Einfluss auf die KPFM-Profile und damit auf die Bandverläufe hat. Diese Unterschiede in den Bandverläufen, je nach Beleuchtungsposition, stellen

einen wichtigen Teil der Erklärung für das Photostromverhalten der untersuchten CdS-NWs dar. Weitergehend wurde die Rolle der optisch generierten Ladungsträger bereits mehrfach als entscheidend für die Erklärung unterschiedlicher Phänomene wie Ladungstransport und Photostrom herausgestellt. Im folgenden Kapitel wird diese Rolle anhand der KPFM-Messungen, welche um Simulationen der Bandverläufe erweitert werden, weiter untersucht.

## 5.2 Simulation eines 2D Modells des kontaktierten Nanowires

Um die Rolle der optisch generierten Ladungsträger besser zu verstehen, wurden das Oberflächenpotential sowie entsprechende Ladungsverteilungen mit Hilfe eines 2D-Modells berechnet. Diese Simulationen erfolgten mit der Software *Comsol Multiphysics* unter Einbeziehung nur weniger aus der Literatur bekannter Parameter. Details zur Durchführung der Simulation finden sich unter 6.5. Die Ergebnisse der Simulationen werden für den Fall der lokalen Beleuchtung an der Source-Elektrode im Folgenden exemplarisch dargestellt und mit den experimentellen Ergebnissen der KPFM-Messungen verglichen.

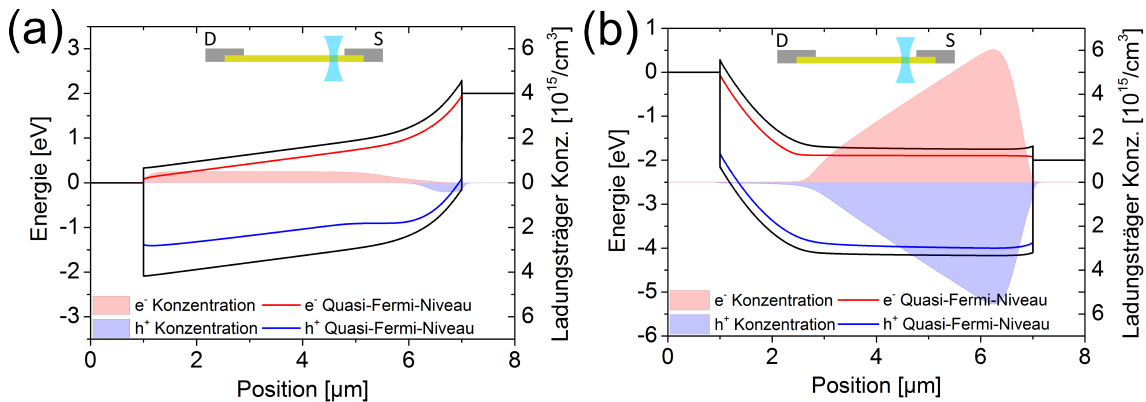


**Abbildung 5.5:** (a) Gemessene KPFM-Profile für angelegte Spannungen an der Source-Elektrode von  $-3\text{ V}$  bis  $2.5\text{ V}$  aus Abb. 5.3(b). (b) Simuliertes Oberflächenpotential für das Modell des beidseitig kontaktierten CdS-NWs. Das NW wird jeweils mit einem fokussierten Laserstrahl ( $\lambda = 488\text{ nm}$ ,  $P=147\text{ nW}$ ) an der Source-Elektrode optisch angeregt. Bei negativen Spannungen fließt ein Photostrom (siehe Abb. 5.2(c)).

Abbildung 5.5(a) zeigt KPFM-Profile für unterschiedliche Spannungen bei lokaler Beleuchtung an der Source-Elektrode. Diese Ergebnisse wurden bereits in Abb. 5.3(b) gezeigt und beschrieben. Sie sind hier noch einmal als Vergleich für die simulierten Oberflächenpotentiale dargestellt. Abbildung 5.5(b) zeigt die simulierten Oberflächenpotentiale, also im Grunde die simulierten KPFM-Profile, für den Fall der lokalen Beleuchtung an der Source-Elektrode. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Geometrie der Probe zweidimensional modelliert wurde und die geometrischen Parameter wie Dicke des Nanowires und Höhe der Elektroden in Anlehnung an die experimentellen Daten, dargestellt in 5.1, gewählt wurden. Anschließend wurden Potentiale, Bandverläufe und Ladungsträgerkonzentrationen für die unterschiedlichen Spannungen und Beleuchtungspositionen simuliert. Für die optische Anregung in der Simulation wurde eine Rate verwendet, welche aus der Laserleistung im Experiment (147 nW) und dem Absorptionsquerschnitt der CdS-Nanowires berechnet wurde.<sup>[37]</sup> Für positive an die Source-Elektrode angelegte Spannungen zeigt sich in Abb. 5.5(b) ein starker Potentialabfall an der Drain-Elektrode. Dieser Abfall erstreckt sich je nach Spannung zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 2.5  $\mu\text{m}$ . Im restlichen Verlauf des Nanowires bleibt das Potential konstant. Für negative Spannungen zeigt sich zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 4.2  $\mu\text{m}$  ein linearer Anstieg des Potentials von der Drain-Elektrode aus. An der Source-Elektrode ist dann ein starker Potentialanstieg zu beobachten. Bei einem Vergleich zwischen den in Abbildung 5.5 gezeigten experimentellen und simulierten Bandverläufe zeigt sich, dass diese qualitativ miteinander übereinstimmen. Für positive Spannungen zeigt sich eine starke Bandverbiegung an der Drain-Elektrode. Diese erstreckt sich in der Simulation lediglich etwa 1  $\mu\text{m}$  weiter in das NW als in der Messung. Für den mittleren Teil des Nanowires zeigen sowohl Experiment als auch Simulation einen konstanten Bandverlauf. Insgesamt zeigt sich in 5.5 für alle positiven Spannungen, sowie auch für den Fall keiner angelegten Spannung, ein negatives CPD im NW. Dies wiederum zeigt ein positiv geladenes NW an. Bei einer positiven angelegten Spannung entspricht dies der Erwartung. Für den Fall keiner angelegten Spannung bestätigt dies das Modell aus Kapitel 4.1, bei dem aufgrund unterschiedlicher Mobilitäten und Ladungstrennung sich ein kontaktiertes NW unter Beleuchtung positiv auflädt.

Für negative an der Source-Elektrode angelegte Spannungen zeigt sich in Abbildung 5.5(a) im Experiment jeweils ein starker Abfall des Potentials an der Source-

Elektrode. Zwischen  $6.8\ \mu\text{m}$  und  $1\ \mu\text{m}$  fällt das Potential zur Drain-Elektrode annähernd linear ab. In der Simulation in Abbildung 5.5(b) weisen die Bandverläufe für negative angelegte Spannungen ebenfalls einen starken Abfall an der Source-Elektrode mit anschließendem linearem Verlauf auf. Ein Unterschied zwischen Experiment und Simulation liegt darin, dass in der Simulation im linear verlaufenden Teil kein Offset zwischen den Potentialen für unterschiedliche negative Spannungen vorliegt und die Bänder zwischen  $1\ \mu\text{m}$  und  $4.2\ \mu\text{m}$  hier die gleichen Werte besitzen. Die zur Erklärung des Photostrom-Falles notwendigen Merkmale im Bandverlauf sind trotzdem sowohl im Experiment als auch in der Simulation gegeben, in Form des starken Abfalls und des linearen Verlaufes. Dies gilt genauso für den Nicht-Photostrom-Fall. Das heißt, für positive Spannungen an der Source-Elektrode stimmen die simulierten und gemessenen Bandverläufe qualitativ überein. Aufgrund der in Abbildung 5.5 dargestellten, qualitativen Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation, erscheint das verwendete Modell geeignet, um in weiteren Simulationen zusätzliche Aussagen über die Ladungsträgerdichte von Elektronen und Löchern sowie deren Quasi-Fermi-Niveaus zu treffen.



**Abbildung 5.6:** Simulierter Bandverlauf für eine angelegte Spannung an der Source-Elektrode von (a)  $-2\ \text{V}$  und (b)  $2\ \text{V}$ . Dargestellt sind jeweils die Leitungs- und Valenzbänder mit entsprechenden Quasi-Fermi-Niveaus und Ladungsträgerkonzentrationen für den Fall der lokalen optischen Anregung mit einem Laserstrahl ( $488\ \text{nm}$ ) an der Source-Elektrode. Es entspricht: (a) Photostrom-Fall, (b) Nicht-Photostrom-Fall. Das Doping des NWs wurde als  $5 \times 10^{14}\ \text{cm}^{-3}$  angenommen.

Abbildung 5.6 zeigt den simulierten Bandverlauf für einen Photostrom-Fall (a) und einen Nicht-Photostrom-Fall (b). Die Spannung ist jeweils an der Source-Elektrode angelegt und das NW wird an der Source-Elektrode optisch angeregt. Dargestellt



sind das Valenz- und Leitungsband des NWs zwischen  $1\ \mu\text{m}$  und  $7\ \mu\text{m}$ , also zwischen den Elektroden. In rot und blau sind ebenfalls das Quasi-Fermi-Niveau der Elektronen bzw. Löcher im NW als Linien eingezeichnet. Zusätzlich sind die Ladungsträgerkonzentrationen jeweils in rot und in blau für Elektronen und Löcher als farbige Fläche hinterlegt. In Abbildung 5.6(a) zeigt sich für Valenz- und Leitungsband der bereits beschriebene (Abb. 5.5) Bandverlauf mit einer starken Bandverbiegung an der Source-Elektrode. Die Quasi-Fermi-Niveaus folgen diesem Verlauf. Zwischen  $1\ \mu\text{m}$  und  $5\ \mu\text{m}$  verläuft das QFN der Elektronen in konstantem Abstand zum Leitungsband, welcher sich dann zwischen  $5\ \mu\text{m}$  und  $7\ \mu\text{m}$  vergrößert. Auch das QFN der Löcher verläuft entsprechend zwischen  $1\ \mu\text{m}$  und  $4.6\ \mu\text{m}$  in konstantem Abstand zum Valenzband, nähert sich dann aber zwischen  $4.6\ \mu\text{m}$  und  $7\ \mu\text{m}$  dem Valenzband an. Die Ladungsträgerkonzentration beträgt zwischen etwa  $6.2\ \mu\text{m}$  und  $7\ \mu\text{m}$  für die Löcher  $10^{15}\ \text{cm}^{-3}$  und ist für die Elektronen kaum vorhanden. Zwischen  $1\ \mu\text{m}$  und  $6\ \mu\text{m}$  beträgt die Elektronenkonzentration etwa  $10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ , während in diesem Bereich so gut wie keine Löcher vorhanden sind.

Für den Nicht-Photostrom-Fall, welcher in Abbildung 5.6(b) gezeigt ist, verlaufen die Bänder wie bereits in Abbildung 5.5(b) beschrieben. Die angelegte Spannung von  $2\ \text{V}$  führt zu einer starken Bandverbiegung an der Drain-Elektrode und einem waagerechten Verlauf im restlichen Nanowire. Die QFN verlaufen parallel zu den Bändern, wobei der Abstand zwischen Band und QFN sich zur Drain-Elektrode hin vergrößert. Die Ladungsträgerkonzentrationen sind am Ort der optischen Anregung, an der Source-Elektrode, am höchsten. Sie liegen für Elektronen bei  $6 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$  und für Löcher bei  $5.5 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ . Vom Maximum der Ladungsträgerkonzentration an der Beleuchtungsposition fällt diese zu den Elektroden hin ab, wobei sie stärker zur nahegelegenen Source-Elektrode abfällt als zur weiter entfernten Drain-Elektrode. Entlang der Bandverbiegung von  $1\ \mu\text{m}$  bis  $2.8\ \mu\text{m}$  liegt die Konzentration der Elektronen bei  $10^{13}\ \text{cm}^{-3}$ , während die Konzentration der Löcher auf etwa  $6 \times 10^{13}\ \text{cm}^{-3}$  abfällt.

Es zeigt sich in Abbildung 5.6(a) für den Photostrom-Fall, dass die optisch generierte Ladungsträger getrennt werden. Es sammeln sich kaum optisch generierten Ladungsträger im NW an, wie an den niedrigen gezeigten Ladungsträgerkonzentrationen von unter  $10^{15}\ \text{cm}^{-3}$  zwischen  $5\ \mu\text{m}$  und  $7\ \mu\text{m}$  zu erkennen ist. Auch die im restlichen NW ( $1\ \mu\text{m}$  bis  $5\ \mu\text{m}$ ) auftretende Konzentration der Elektronen ist lediglich auf Dotie-

rung zurückzuführen, die als  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  angenommen wurde (Details hierzu in Kapitel 6.5). Im Umkehrschluss lässt sich sagen, dass die vom Laserstrahl optisch generierten Elektronen-Loch-Paare getrennt werden und zu Photostrom führen. Diese Ladungstrennung zeigt sich auch anhand der gezeigten Quasi-Fermi-Niveaus, genauer gesagt an deren unterschiedlichem Abstand zum Leitungs- und Valenzband. Das Quasi-Fermi-Niveau der Löcher ist energetisch abgesenkt (Abstand zum Valenzband ist größer), da Löcher aus dem NW abfließen bzw. in Richtung der Source-Elektrode driften. Für die Elektronen ist der Abstand deren QFNs an der Source-Elektrode größer als im restlichen NW. Aufgrund der Bandverbiegung werden optisch generierte Elektronen und Löcher getrennt (vgl. p-n-Übergang in Kapitel 2.2) und die Elektronen fließen zur Drain-Elektrode ab.

Im Nicht-Photostrom-Fall (Abb. 5.6(b)) findet keine Ladungstrennung an der Beleuchtungsposition statt. In diesem Fall akkumulieren die optisch generierten Ladungsträger im Nanowire. Das zeigt sich auch am Verlauf der Quasi-Fermi-Niveaus. Der jeweilige Abstand dieser zu den Bändern verhält sich ähnlich. Lediglich an der Drain-Elektrode zeigt sich für die QFNs der Elektronen und Löcher ein Unterschied, welcher auf die Bandverbiegung an dieser Stelle zurückzuführen ist. Insgesamt führt diese Bandverbiegung zu einer Verarmung an Ladungsträgern in diesem Bereich des Nanowires.

Es zeigt sich also in den Simulationen, dass wenn kein Photostrom fließt, sich die optisch generierten Ladungsträger im Nanowire akkumulieren. Fließt ein Photostrom, so lässt sich vermuten, dass dieser in der Tat aus den getrennten optisch generierten Elektronen-Loch-Paaren besteht. Es konnte also in Abbildung 5.5 zunächst gezeigt werden, dass mithilfe der Comsol-Simulationen Oberflächenpotentiale erhalten werden, welche sich mit den experimentell gemessenen KPFM-Profilen für die Probe unter lokaler Beleuchtung decken. Anhand der Simulationen konnten anschließend weitere Eigenschaften der Probe, wie Ladungsträgerkonzentrationen, Bandverläufe und Quasi-Fermi-Niveaus betrachtet werden. Diese liefern weitere Erkenntnisse im Hinblick darauf, wie der Photostrom entsteht und bestätigen die Vermutung, dass vor allem die optisch generierten Ladungsträger für den Photostrom verantwortlich sind.

# 6 Experimentelle Details

## 6.1 Lithografie

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Arten von Lithografie verwendet. Grobe Strukturen ( $>150\ \mu\text{m}$ ) wurden mittels optischer Lithografie dargestellt, während feine Strukturen ( $0.5\ \mu\text{m}$  bis  $100\ \mu\text{m}$ ) mittels Elektronenstrahl-Lithografie definiert wurden. Die Durchführung beider Methoden, sowie die verwendeten Parameter sind im Folgenden beschrieben.

### Optische Lithografie

Für die optische Lithografie wurde als Photolack der Negativ-Lack "AZ nLOF 2070" der Firma *Microchemicals* in Verbindung mit dem Entwickler "AZ 826 MIF", welcher ebenfalls von der Firma *Microchemicals* stammt, verwendet. In einem ersten Schritt wurde das Substrat vollständig mit dem Fotolack bedeckt und bei 10 000 rpm geschleudert, um eine gleichmäßig dünne Photolack-Schicht zu erhalten. Anschließend wurde das Substrat 8 min bei  $100\ ^\circ\text{C}$  vorgebacken. Die zuvor auf eine Folie gedruckte Maske wurde auf das Substrat gelegt und 60 s mit UV-Licht einer Wellenlänge von  $366\ \text{nm}$  belichtet. Im Anschluss wurde das Substrat 2 min bei  $110\ ^\circ\text{C}$  ausgehärtet. Das ausgehärtete Substrat wurde daraufhin 100 s in der Entwickler-Lösung geschwenkt, mit Wasser gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Im Anschluss wurden zunächst etwa 2 nm Titan als Haftschiicht und anschließend 50 nm Gold aufgedampft. Danach wurde der so genannte Lift-Off durchgeführt, indem das Substrat in 1-Methyl-2-pyrrolidinon gegeben und 10 min sonifiziert wurde. Das auf diese Weise entwickelte Substrat wurde mit 2-Propanol gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

## Elektronenstrahl-Lithografie

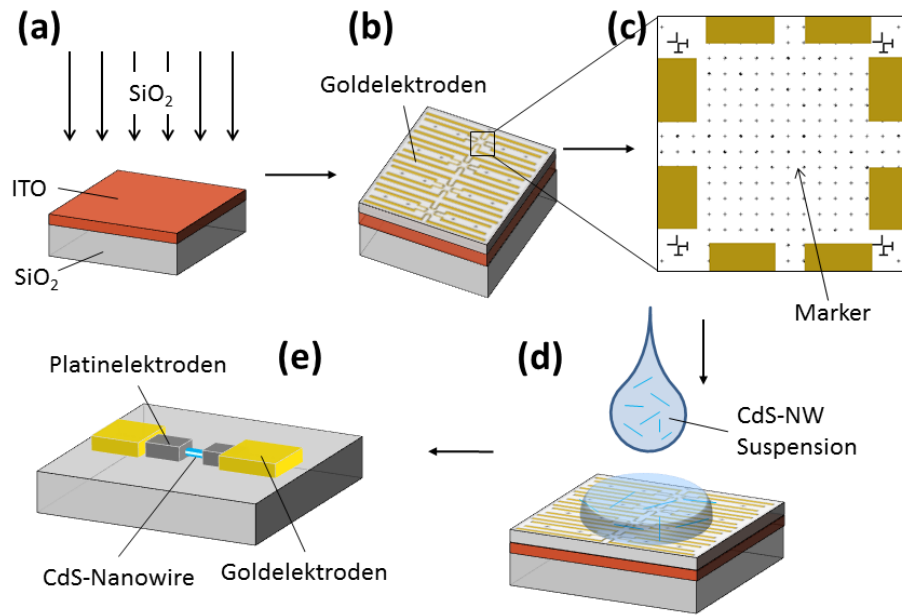
Es wurde zunächst der zu verwendende Photolack hergestellt, indem 0.825 g Polymethylmethacrylat in 25 ml Chlorbenzol gelöst und drei Tage geschüttelt wurden. Das Substrat wurde vollständig mit dem Photolack benetzt und dieser mit 4000 rpm 60 s lang gleichmäßig durch schleudern verteilt. Anschließend wurde der Photolack 2 min bei 160 °C ausgehärtet. Im Zuge der Belichtung wurde die vordefinierte Maske mit einem Rasterelektronenmikroskop der Firma *FEI* in den Photolack geschrieben. Dabei wurde eine Ladungsdichte von  $100 \text{ C cm}^{-2}$  verwendet. Der Lack wurde nach der Belichtung 70 s in einer 25%igen Lösung aus 4-Methyl-2-pentanone in 2-Propanol entwickelt, 30 s in 2-Propanol gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Im Anschluss wurden 20 nm Platin aufgesputtert und der Lift-Off durchgeführt, indem das Substrat 2 Tage in Aceton gegeben wurde.

## 6.2 CdS-Nanowire Synthese

Die in dieser Arbeit untersuchten Cadmiumsulfid-Nanowires wurden mittels Solvothermal-Synthese hergestellt. Hierzu wurden 0.2 mmol Bis(diethyldithiocarbamat)-Cadmium ( $[\text{Cd}(\text{DDTC})_2]_2$ ) unter Rühren vollständig in 20 mL Ethylendiamin gelöst. Die erhaltene Lösung wurde 48 Stunden in einem Autoklaven auf 200 °C erhitzt. Der erhaltene Niederschlag wurde jeweils drei mal mit Wasser, Ethanol und 1 mM Salzsäure-Lösung gewaschen, im Vakuum getrocknet und unter Stickstoff-Atmosphäre gelagert.<sup>[113]</sup>

## 6.3 Herstellung der Proben

Im Folgenden sind die unterschiedlichen Arbeitsschritte bei der Herstellung einer Probe zur Untersuchung mittels EFM, KPFM, CLSM und SPCM dargestellt. Der Gesamtprozess ist in Abbildung 6.1 schematisch zusammengefasst.



**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung der unterschiedlichen Schritte zur Kontaktierung eines CdS-Nanowires. (a) Aufputtern von SiO<sub>2</sub> auf ein Glas-Plättchen mit ITO-Beschichtung. (b) Definieren von makroskopischen Goldelektroden mittels optischer Lithografie. Die verwendete Maske ist in Gold auf der Oberfläche des Substrats abgebildet. (c) Definieren von Markern mittels Elektronenstrahl-Lithografie. Gezeigt ist die verwendete Maske. (d) Auftropfen der CdS-Nanowires in Form einer stark verdünnten Suspension. (e) Definieren von Platinelektroden und Leiterbahnen mittels Elektronenstrahl-Lithografie, welche isolierte Nanowires kontaktieren und leitend mit den Goldelektroden (b) verbinden.

Zunächst wurde ein ITO-Substrat (20 mm × 20 mm × 0.15 mm Glas-Plättchen, etwa 145 µm dick, mit ITO-Beschichtung, Hersteller: *Präzisions Glas & Optik*) mit 200 nm Siliziumdioxid beschichtet (Abbildung 6.1(a)). Hierzu wurde eine Sputteranlage (PECS der Firma *Gatan*) verwendet und viermal jeweils 50 nm Siliziumdioxid mit einer Beschleunigungsspannung von 9 keV aufgesputtert.

Anschließend wurden auf diesem Substrat großflächige Elektroden mittels optischer Lithografie definiert. Hierbei handelt es sich um Goldelektroden mit einer Titan-Haftschiicht (Höhe etwa 2 nm) und einer Höhe (Dicke) von insgesamt etwa 50 nm. Die verwendete Maske, beziehungsweise die laterale Geometrie dieser Elektroden, ist in Abbildung 6.1(b) schematisch dargestellt. Es laufen jeweils acht Elektroden zentral zusammen und bilden eine quadratische Messfläche. In dieser Messfläche werden mittels Elektronenstrahl-Lithografie so genannte Marker definiert (Abbildung 6.1(c)). Marker sind individuell geformte Strukturen die in regelmäßigen Abständen

in der Messfläche definiert werden. Sie dienen der späteren Orientierung auf der Probe und haben beispielsweise die Form von Kreuzen mit individualisierten Merkmalen.

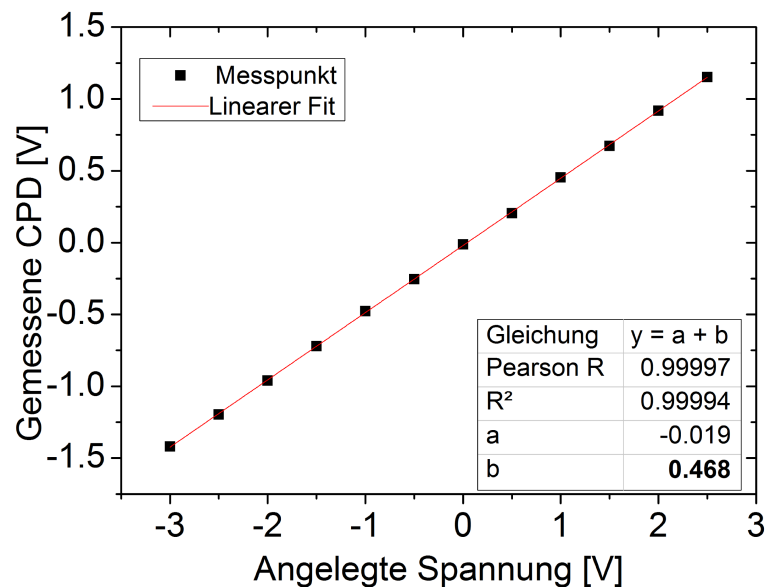
Auf die mit Markern versehenen Substrate werden die CdS NWs aufgetragen indem eine stark verdünnte (nur noch leicht gelblich schimmernde) Suspension der NWs in Ethanol auf das Substrat aufgetropft wird (Abbildung 6.1(d)) und unter einem Stickstoffstrahl das Lösungsmittel wieder entfernt wird. Das Ziel dieses *drop-castings* ist es, isolierte NWs mit einer Dichte von etwa 1-2 NWs auf  $50 \mu\text{m}^2$  zu erhalten.

Die aufgetragenen NWs werden im nächsten Schritt mit einem Mikroskop kartografiert, um ihre Position in Relation zu den definierten Markern festzustellen. Diese Informationen sind notwendig um in einem letzten Schritt einzelne Nanowires mittels Elektronenstrahl-Lithografie zu kontaktieren (Abbildung 6.1(e)). Hierbei muss darauf geachtet werden, dass der Liftoff-Prozess nicht durch Ultraschallbehandlung unterstützt werden kann, da die NWs hierbei an den Kontakten abbrechen würden.

### 6.4 Lineare Dekonvolution der KPFM-Messungen

Bei der KPFM-Messung spielen weitreichende elektrostatische Kräfte eine Rolle. Aufgrund der großen Reichweite dieser Coulomb-Kräfte wechselwirkt die Spitze weiträumig mit der Probe, was in den KPFM-Aufnahmen zu einem Durchschnitts-Signal über eine größere Probenfläche führt. Zusätzlich wird das gemessene Signal von Gegebenheiten auf der Probe beeinflusst, wie z.B. ein möglicherweise vorhandener Wasserfilm. All dies führt dazu, dass das gemessene KPFM-Signal quantitativ verfälscht sein kann. Um diese Effekte zu nivellieren wurde bei allen in dieser Arbeit gezeigten KPFM-Messungen das gemessene Signal um einen Skalierungsfaktor korrigiert. Der Faktor wurde ermittelt, indem verschiedene Spannungen an eine Elektrode angelegt wurden und anschließend ihr Potential mittels KPFM gemessen wurde.

Wie in Abbildung 6.2 gezeigt, wurde für verschiedene an einer Elektrode angelegte Spannungen das KPFM-Signal gemessen und dieses gegen die angelegte Spannung aufgetragen. Durch einen linearen Fit wird der Skalierungs-Faktor als Steigung mit



**Abbildung 6.2:** Auftragung des gemessenen KPFM-Signals gegen eine an die gemessene Elektrode angelegte Spannung. Über den linearen Fit wurde der Skalierungsfaktor zur Korrektur weiterer KPFM-Messungen erhalten.

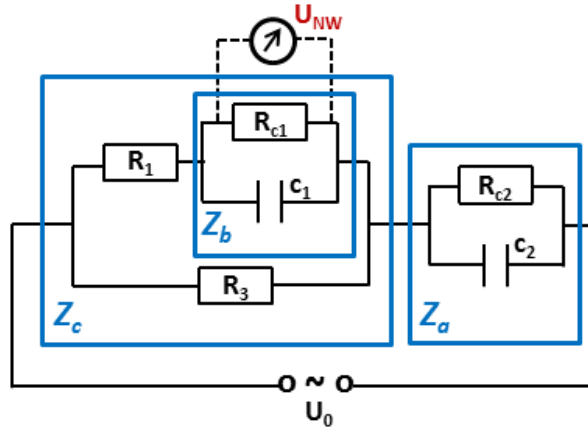
einem Wert von 0.468 erhalten. Alle in dieser Arbeit gezeigten Werte für KPFM-Messungen wurden mit diesem Faktor korrigiert.

## 6.5 Simulationen

Im Folgenden sind die Details zur Durchführung der in dieser Arbeit gezeigten Simulationen zusammengefasst. Der eine Teil der Berechnungen wurde von Dr. Christian Strelow und der andere Teil von Dr. Sebastian Schäfer durchgeführt.

### Berechnung des Nanowire-Potentials anhand eines Schaltbildes

Das Modell zur Simulation des Potentials eines kontaktierten CdS-Nanowires bei angelegter Spannung wurde in Kooperation mit Dr. Christian Strelow entwickelt und die Berechnungen von ihm durchgeführt. Hierzu wurde das in Kapitel 4.3, Abbildung 4.9 gezeigte Schaltbild als Grundlage verwendet. Die einzelnen Elemente des Schaltbildes wurden zu RC-Gliedern zusammengefasst und mithilfe der in Kapitel 2.4 dargestellten Zusammenhänge für Impedanzen berechnet.



**Abbildung 6.3:** Schaltbild zur Berechnung des Potentials auf dem kontaktierten Nanowire  $U_{NW}$ . Die Kapazitäten  $c_1$  und  $c_2$  und Widerstände  $R_{c2}$ ,  $R_{c1}$ ,  $R_1$ ,  $R_3$ , werden jeweils zu unterschiedlichen RC-Gliedern  $Z_a$ ,  $Z_b$ ,  $Z_c$  zusammengefasst.

Abbildung 6.3 zeigt das schematische Schaltbild, welches in Kapitel 4.3 entwickelt wurde und beinhaltet alle für die Simulation relevanten Parameter. Für die Impedanzen der Kondensatoren gilt entsprechend Gleichung 2.12 jeweils

$$Z_{\text{cap1}} = \frac{-i}{c_1 \cdot \omega} \quad (6.1)$$

und

$$Z_{\text{cap2}} = \frac{-i}{c_2 \cdot \omega}, \quad (6.2)$$

mit den Kapazitäten  $c_1$  und  $c_2$ . Die Frequenz der angelegten Spannung ist  $\omega$ . Wie in Abbildung 6.3 gezeigt, lassen sich die Kondensatoren mit den zu ihnen parallel geschalteten Widerständen zu RC-Gliedern zusammenfassen. Somit ergibt sich für die drei RC-Glieder

$$Z_a = \left( \frac{1}{R_{c2} + Z_{\text{cap2}}} \right)^{-1}, \quad (6.3)$$

$$Z_b = \left( \frac{1}{R_{c1} + Z_{\text{cap1}}} \right)^{-1} \quad (6.4)$$

und

$$Z_c = \left( \frac{1}{R_3} + \frac{1}{(Z_b + R_1)} \right)^{-1}. \quad (6.5)$$

Mithilfe der Gleichungen 6.1 bis 6.5 lässt sich für eine bestimmte Frequenz  $\omega$  das



Potential auf dem Nanowire berechnen nach

$$U_{NW}(\omega) = U_0(\omega) \cdot \frac{Z_c}{(Z_c + Z_a)} \cdot \frac{Z_b}{(R_1 + Z_b)}. \quad (6.6)$$

Um auch das experimentell beobachtete Verhalten der PL während des Anlegens einer niederfrequenten Rechteckspannung mit Hilfe der Simulation zu erklären, wurde zunächst das Rechteckspannungssignal mittels Fourier-Transformation in seine Frequenzanteile  $U(\omega)$  zerlegt. Die am Nanowire anliegende Teilspannung bei einer Frequenz  $U_{NW}(\omega)$  kann nun gemäß Gleichung 6.6 mit

$$U_0 = U(\omega) \quad (6.7)$$

berechnet werden. Der zeitliche Verlauf der Spannung am Nanowire, der sich als Resultat der von außen angelegten Rechteckspannung ergibt, wird durch Überlagerung aller Frequenzkomponenten der am Nanowire entstehenden Spannung  $U_{NW}(\omega)$  erhalten. Dies ist mathematisch durch die inverse Fourier-Transformation der am Nanowire entstehenden Spannungen  $U_{NW}(\omega)$  für alle Frequenzen gegeben.

## Berechnung der Bänder und Ladungsträgerkonzentrationen

Die in Kapitel 5.2 gezeigten Simulationen der Bänder und Ladungsträgerkonzentrationen erfolgten mit der *Comsol Multiphysics Software* und wurden von Dr. Sebastian Schäfer durchgeführt. Die verwendeten Parameter sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

**Tabelle 6.1:** Verwendete Parameter für die Simulation mit Comsol Multiphysics.

Austrittsarbeit von Platin	5.65 eV <sup>[99]</sup>
Bandlücke von Cadmiumsulfid	2.45 eV <sup>[100]</sup>
Elektronenaffinität von Cadmiumsulfid	4.45 eV <sup>[114,115]</sup>
Zustandsdichte des CdS-LB.	$2 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$
Zustandsdichte des CdS-VB.	$1.5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ <sup>[116]</sup>
Mobilität der Elektronen in CdS	$350 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>[117]</sup>
Mobilität der Löcher in CdS	$40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>[117]</sup>
(N-)Dotierung von CdS	$5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
Rekombinationsrate im CdS	$10^{23} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Generationsrate am Laserspot	$2.5 \times 10^{24} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Das Doping wird für CdS-Nanowires, welche mit der gleichen Synthese hergestellt wurden, in der Literatur als  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ <sup>[41]</sup> angegeben. Der tatsächlich verwendete Wert wurde durch eine Näherung erhalten, indem die bei der Simulation erhaltene Bandverbiegung mit dem gemessenen KPFM-Profil verglichen wurde. Ein Wert von  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  ist als geringes Doping einzustufen. Ein weiteres Indiz für ein derart geringes Doping ist die geringe Leitfähigkeit der Nanowires. In Gating-Experimenten mit bis zu 10 V blieb der Dunkelstrom durchgehend unterhalb der Nachweisgrenze des Aufbaus von  $10^{-11} \text{ A}$  Strom (1 V Source-Drain-Spannung).

In einigen Rechnungen wurde die optische Anregung, also der fokussierte Laserstrahl simuliert. Hierfür wurde an der Position der Beleuchtung in einem Bereich von 400 nm eine Generationsrate für Elektronen und Löcher verwendet, welche aus der Laserleistung und dem Absorptionsquerschnitt berechnet wurde. Der Absorptionsquerschnitt eines CdS-Nanowires wurde nach Puthussery et al.<sup>[37]</sup> berechnet. Die Rekombinationsrate ergibt sich aus einer angenommenen Lebensdauer von 20 ps.

## 7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden kontaktierte Cadmiumsulfid-Nanowires eingehend hinsichtlich ihrer optischen und elektrischen Eigenschaften untersucht. Hierzu wurden die hochauflösenden rasterkraftmikroskopischen Methoden EFM und KPFM mit der optischen Methode der CLSM beziehungsweise der opto-elektrischen Methode SPCM kombiniert. Aufgrund der Neuartigkeit der Kombination lokaler optischer Anregung (CLSM) mit KPFM, wurden zunächst die Einflüsse von Spannung und Beleuchtung auf die KPFM-Messung, sowie die Besonderheiten bei KPFM-Messungen an Halbleitern diskutiert.

Mithilfe der Kombination aus EFM und CLSM wurde zunächst gezeigt, dass die lokale Beleuchtung eines CdS-Nanowires zu einer Ladungstrennung auf dem Nanowire führt. Die Ergebnisse ergänzen die bereits von Schäfer et al.<sup>[59]</sup> berichtete Ladungstrennung in CdSe-Nanowires aufgrund lokaler Beleuchtung. Weiter wurden CdS-Nanowires einseitig mit einer Platinelektrode kontaktiert. Dies ermöglichte es die Ladung des Nanowires durch Anlegen einer Spannung zu manipulieren. Es konnte gezeigt werden, dass eine angelegte Wechselspannung die Ladung und Photolumineszenz des NWs in gleicher Weise moduliert. Für einen sinusförmigen Verlauf der Spannung wird also ein sinusförmiger Verlauf der PL-Intensität und Ladung gemessen, wobei positive Ladungen mit einer Verringerung der PL und negative Ladungen mit einer Erhöhung der PL einhergehen.

Durch das Anlegen einer niederfrequenten Rechteckspannung an das einseitig kontaktierte CdS-NW konnte gezeigt werden, dass die PL für diesen Fall nicht direkt dem Verlauf der Spannung folgt, sondern nur im Moment der Spannungsänderung beeinflusst wird. Das heißt innerhalb von Perioden konstanter Spannung wird die PL nicht dauerhaft über den gesamten Zeitraum der angelegten Spannung erhöht oder erniedrigt, im Gegensatz zu Beobachtungen welche von Schäfer et al.<sup>[59]</sup> bei

CdSe-NWs gemacht wurden.

Um das Zusammenspiel von Ladung und PL weiter zu verstehen, wurde ein Schaltbild formuliert, anhand dessen das einseitig kontaktierte NW modelliert werden konnte. Das anhand dieser Simulationen erhaltene Potential auf dem Nanowire wurde mit experimentellen Messungen zur PL-Modulation in Abhängigkeit von der Frequenz verglichen und so Parameter gefunden, welche zu einer qualitativen Übereinstimmung der Daten führen. Mithilfe dieser Parameter konnte dann auch das Verhalten der Photolumineszenz im Falle des Anlegens einer Rechteckspannung in der Simulation dargestellt werden. Dabei zeigt sich, dass die PL dem Potential des Nanowires (gegenüber dem Substrat) folgt und dieses somit eine wichtige Rolle bei der PL-Modulation spielt.

Weiterhin wurde ein CdS-Nanowire beidseitig mit Platinelektroden kontaktiert. Für dieses konnte mit ortsaufgelösten Photostrom-Messungen (SPCM) gezeigt werden, dass der Photostrom von etwa 20 nA bei 147 nW Laserleistung an den Elektroden lokalisiert ist. Durch KPFM-Messungen unter lokaler Beleuchtung konnte der Bandverlauf experimentell bestimmt werden. Hierbei zeigte sich der Einfluss der Beleuchtung auf den Bandverlauf, welcher wiederum zu einer Einteilung in Photostrom-Fall und Nicht-Photostrom-Fall führte. Anschließend wurden mithilfe von Simulationen des Bandverlaufs und der Ladungsträgerkonzentrationen die optisch-generierten Ladungsträger als ausschlaggebend für den Photostrom identifiziert.

# Literatur

- [1] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* **2002**, *295*, 2425–2427.
- [2] Z. Yang, C.-Y. Chen, P. Roy, H.-T. Chang, **2011**, *47*, 9561–9571.
- [3] Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 4087–4108.
- [4] P. V. Kamat, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 908–918.
- [5] P. V. Kamat, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 18737–18753.
- [6] J. Lee, V. C. Sundar, J. R. Heine, M. G. Bawendi, K. F. Jensen, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 1102–1105.
- [7] F. Qian, S. Gradečak, Y. Li, C.-Y. Wen, C. M. Lieber, *Nano Letters* **2005**, *5*, 2287–2291.
- [8] J. Kwak, W. K. Bae, D. Lee, I. Park, J. Lim, M. Park, H. Cho, H. Woo, D. Y. Yoon, K. Char, S. Lee, C. Lee, *Nano Letters* **2012**, *12*, 2362–2366.
- [9] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 1578–1586.
- [10] B. Ding, M. Wang, X. Wang, J. Yu, G. Sun, *Materials Today* **2010**, *13*, 16–27.
- [11] C. Zhu, G. Yang, H. Li, D. Du, Y. Lin, *Analytical Chemistry* **2015**, *87*, 230–249.
- [12] J. Shi, Y. Zhu, X. Zhang, W. R. G. Baeyens, A. M. Garcí'a-Campaña, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2004**, *23*, 351–360.
- [13] Z. Wang, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 432–436.
- [14] G. Konstantatos, E. H. Sargent, *Nature Nanotechnology* **2010**, *5*, 391–400.

- [15] R. Yan, D. Gargas, P. Yang, *Nature Photonics* **2009**, *3*, 569–576.
- [16] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, P. Yang, *Advanced Materials* **2002**, *14*, 158–160.
- [17] A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, M. Moskovits, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 997–1000.
- [18] A. Tao, F. Kim, C. Hess, J. Goldberger, R. He, Y. Sun, Y. Xia, P. Yang, *Nano Letters* **2003**, *3*, 1229–1233.
- [19] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C. M. Lieber, *Science* **2001**, *293*, 1289–1292.
- [20] S. Bangsaruntip, G. M. Cohen, K. L. Saenger, *Nanowire field-effect transistors*, United States Patent: 7795677, **2010**.
- [21] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W. U. Wang, C. M. Lieber, *Nano Letters* **2003**, *3*, 149–152.
- [22] J. Xiang, W. Lu, Y. Hu, Y. Wu, H. Yan, C. M. Lieber, *Nature* **2006**, *441*, 489–493.
- [23] Z. Fan, D. Wang, P.-C. Chang, W.-Y. Tseng, J. Lu, *Applied Physics Letters* **2004**, *85*, 5923–5925.
- [24] V. Schmidt, J. V. Wittemann, S. Senz, U. Gösele, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 2681–2702.
- [25] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, C. M. Lieber, *Nature* **2007**, *449*, 885–889.
- [26] X. Chen, S. S. Mao, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2891–2959.
- [27] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science* **2001**, *292*, 1897–1899.
- [28] Z. Li, Y. Xiong, Y. Xie, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 8105–8109.
- [29] Z. Wang, Z. Li, A. Kornowski, X. Ma, A. Myalitsin, A. Mews, *Small* **2011**, *7*, 2464–2468.
- [30] Z. Li, Ö. Kurtulus, N. Fu, Z. Wang, A. Kornowski, U. Pietsch, A. Mews, *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 3650–3661.
- [31] F. Wang, A. Dong, J. Sun, R. Tang, H. Yu, W. E. Buhro, *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 7511–7521.

- 
- [32] H. Yu, W. Buhro, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 416–419.
- [33] X. Duan, J. wang, C. M. Lieber, *Applied Physics Letters* **2000**, *76*, 1116–1118.
- [34] F. Wang, H. Yu, J. Li, Q. Hang, D. Zemlyanov, P. C. Gibbons, Wang, D. B. Janes, W. E. Buhro, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 14327–14335.
- [35] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C. M. Lieber, *Nature* **2001**, *409*, 66–69.
- [36] F. Zafar, A. Iqbal, *Proc. R. Soc. A* **2016**, *472*, 20150804.
- [37] J. Puthussery, A. Lan, T. H. Kosel, M. Kuno, *ACS Nano* **2008**, *2*, 357–367.
- [38] D. Xu, Z. Liu, J. Liang, Y. Qian, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 14344–14349.
- [39] C. J. Barrelet, Y. Wu, D. C. Bell, C. M. Lieber, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 11498–11499.
- [40] H. J. Böttcher, *Synthesis and characterization of Group II-VI semiconductor nanowires*, Ecole Polytechnique Federal de Lausanne, Lausanne, **2010**.
- [41] T. Dufaux, M. Burghard, K. Kern, *Nano Letters* **2012**, *12*, 2705–2709.
- [42] Y. Gu, E.-S. Kwak, J. L. Lensch, J. E. Allen, T. Odom, L. J. Lauhon, *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, 043111.
- [43] H. Li, X. Wang, J. Xu, Q. Zhang, Y. Bando, D. Golberg, Y. Ma, T. Zhai, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 3017–3037.
- [44] K. Deng, L. Li, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 2619–2635.
- [45] T. D. Krauss, S. O’Brien, L. E. Brus, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 1725–1733.
- [46] Y. Martin, C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe, *Journal of Applied Physics* **1988**, *61*, 4723.
- [47] Y. Martin, D. W. Abraham, H. K. Wickramasinghe, *Applied Physics Letters* **1988**, *52*, 1103.
- [48] E. J. H. Lee, K. Balasubramanian, J. Dorfmueller, R. Vogelgesang, N. Fu, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, *Small* **2007**, *3*, 2038–2042.

- [49] D. V. Lang, C. H. Henry, *Solid-State Electronics* **1978**, *21*, 1519–1524.
- [50] M. Nonnenmacher, M. O’Boyle, H. Wickramasinghe, *Applied Physics Letters* **1991**, *58*, 2921–2923.
- [51] A. Henning, G. Günzburger, R. Jöhr, Y. Rosenwaks, B. Bozic-Weber, C. E. Housecroft, E. C. Constable, E. Meyer, T. Glatzel, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2013**, *4*, 418–428.
- [52] S. Saraf, Y. Rosenwaks, *Surface Science* **2005**, *574*, L35–L39.
- [53] I. Amit, U. Givan, J. G. Connell, D. F. Paul, J. S. Hammond, L. J. Lauhon, Y. Rosenwaks, *Nano Letters* **2013**, *13*, 2598–2604.
- [54] N. Reim, A. Littig, D. Behn, A. Mews, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 18520–18527.
- [55] N. Fu, Z. Li, A. Myalitsin, M. Scolari, R. T. Weitz, M. Burghard, A. Mews, *Small* **2010**, *6*, 376–380.
- [56] Z. Li, A. Kornowski, A. Myalitsin, A. Mews, *Small* **2008**, *4*, 1698–1702.
- [57] D. Franz, A. Reich, C. Strelow, Z. Wang, A. Kornowski, T. Kipp, A. Mews, *Nano Letters* **2014**, *14*, 6655–6659.
- [58] A. Myalitsin, C. Strelow, Z. Wang, Z. Li, T. Kipp, A. Mews, *ACS Nano* **2011**, *5*, 7920–7927.
- [59] S. Schäfer, Z. Wang, T. Kipp, A. Mews, *Physical Review Letters* **2011**, *107*, 137403.
- [60] A. Littig, H. Lehmann, C. Klinke, T. Kipp, A. Mews, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 12184–12192.
- [61] S. Schäfer, Z. Wang, R. Zierold, T. Kipp, A. Mews, *Nano Letters* **2011**, *11*, 2672–2677.
- [62] A. H. Nethercot, *Physical Review Letters* **1974**, *33*, 1088–1091.
- [63] J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente, A. Morales-Acevedo, O. Vigil-Galán, F. Cruz-Gandarilla, J. Vidal-Larramendi, A. Escamilla-Esquivel, H. Hernández-Contreras, M. Hesiquio-Garduño, A. Arias-Carbajal, M. Chavarría-Castañeda, G. Arriaga-Mejía, *Semiconductor Science and Technology* **2002**, *18*, 111.



- 
- [64] J. J. Ramsden, M. Grätzel, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1984**, *80*, 919–933.
- [65] P. A. M. Dirac, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical Physical and Engineering Sciences* **1926**, *112*, 661–677.
- [66] M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors*, 2. Edition, Springer, Berlin, Heidelberg, **2010**.
- [67] J. Tersoff, *Physical Review Letters* **1984**, *52*, 465–468.
- [68] M. M. Rojo, O. C. Calero, A. F. Lopeandia, J. Rodriguez-Viejo, M. Martín-Gonzalez, *Nanoscale* **2013**, *5*, 11526–11544.
- [69] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, S. Lee, *Surface Science Reports* **2011**, *66*, 1–27.
- [70] B. Bercu, W. Geng, O. Simonetti, S. Kostchev, C. Sartel, V. Sallet, G. Léron del, M. Molinari, L. Giraudet, C. Couteau, *Nanotechnology* **2013**, *24*, 415202.
- [71] G. Elias, T. Glatzel, E. Meyer, A. Schwarzman, A. Boag, Y. Rosenwaks, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2011**, *2*, 252–260.
- [72] I. Amit, *Spatial Electronic Profiling of In-Situ and Ex-Situ Doped Silicon Nanowires*, Tel Aviv University, Tel Aviv, **2015**.
- [73] T. Wagner, *High-resolution Kelvin probe force microscopy of active nanoelectronic devices*, ETH-Zürich, Zürich, **2016**.
- [74] N. J. Quidrono, R. N. Sanderson, S.-S. Bae, R. Ragan, *Nanotechnology* **2013**, *24*, 205704.
- [75] Y. Rosenwaks, R. Shikler, T. Glatzel, S. Sadewasser, *Physical Review B* **2004**, *70*, 085320.
- [76] E. Halpern, G. Cohen, S. Gross, A. Henning, M. Matok, A. V. Kretinin, H. Shtrikman, Y. Rosenwaks, *physica status solidi (a)* **2014**, *211*, 473–482.
- [77] V. Palermo, M. Palma, P. Samorì, *Advanced Materials* **2006**, *18*, 145–164.
- [78] S. Schäfer, *Optical and electrical properties of individual semiconductor nanowires*, Universität Hamburg, Hamburg, **2012**.
- [79] T. D. Krauss, L. E. Brus, *Physical Review Letters* **1999**, *83*, 4840–4843.

- [80] O. Cherniavskaya, L. Chen, L. Brus, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 4946–4961.
- [81] O. Cherniavskaya, L. Chen, M. A. Islam, L. Brus, *Nano Letters* **2003**, *3*, 497–501.
- [82] O. Cherniavskaya, L. Chen, V. Weng, L. Yuditsky, L. E. Brus, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 1525–1531.
- [83] R. Costi, G. Cohen, A. Salant, E. Rabani, U. Banin, *Nano Letters* **2009**, *9*, 2031–2039.
- [84] S. Schäfer, A. Reich, Z. Wang, T. Kipp, A. Mews, *Applied Physics Letters* **2012**, *100*, 022110.
- [85] L. Brus, *Applied Physics A* **1991**, *53*, 465–474.
- [86] A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*, 933–937.
- [87] L.-s. Li, J. Hu, W. Yang, A. P. Alivisatos, *Nano Letters* **2001**, *1*, 349–351.
- [88] M. S. Gudixsen, J. Wang, C. M. Lieber, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 4036–4039.
- [89] R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko, *Physical Review Letters* **1994**, *72*, 416–419.
- [90] M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto, *Journal of Applied Physics* **1998**, *83*, 7953–7957.
- [91] C. Bullen, P. Mulvaney, *Langmuir* **2006**, *22*, 3007–3013.
- [92] F. Vietmeyer, T. Tchelidze, V. Tsou, B. Janko, M. Kuno, *ACS Nano* **2012**, *6*, 9133–9140.
- [93] H. Zang, M. Cristea, X. Shen, M. Liu, F. Camino, M. Cotlet, **2015**, *7*, 14897–14905.
- [94] H. Gu, L. Bi, Y. Fu, N. Wang, S. Liu, Z. Tang, *Chemical Science* **2013**, *4*, 4371–4377.
- [95] J. S. Ross, P. Klement, A. M. Jones, N. J. Ghimire, J. Yan, D. G. Mandrus, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. Kitamura, W. Yao, D. H. Cobden, X. Xu, *Nature Nanotechnology* **2014**, *9*, 268–272.

- 
- [96] V. Protasenko, S. Gordeyev, M. Kuno, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 13160–13171.
- [97] V. L. Wayman, P. J. Morrison, F. Wang, R. Tang, W. E. Buhro, R. A. Loomis, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **20. Sep. 2012**, *3*, 2627–2632.
- [98] Y. Gu, J. P. Romankiewicz, J. K. David, J. L. Lensch, L. J. Lauhon, *Nano Letters* **2006**, *6*, 948–952.
- [99] L. A. DuBridgde, *Physical Review* **1928**, *31*, 236–243.
- [100] C. G. Van de Walle, J. Neugebauer, *Nature* **2003**, *423*, 626–628.
- [101] D. Caselli, Z. Liu, D. Shelhammer, C.-Z. Ning, *Nano Letters* **2014**, *14*, 5772–5779.
- [102] M. Y. Bashouti, M. Pietsch, G. Brönstrup, V. Sivakov, J. Ristein, S. Christiansen, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2014**, *22*, 1050–1061.
- [103] Y. Xi, C. Hu, C. Zheng, H. Zhang, R. Yang, Y. Tian, *Materials Research Bulletin* **2010**, *45*, 1476–1480.
- [104] T.-Y. Wei, C.-T. Huang, B. J. Hansen, Y.-F. Lin, L.-J. Chen, S.-Y. Lu, Z. L. Wang, *Applied Physics Letters* **2010**, *96*, 013508.
- [105] T.-Y. Wei, P.-H. Yeh, S.-Y. Lu, Z. L. Wang, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 17690–17695.
- [106] S. Das, V. Jayaraman, *Progress in Materials Science* **2014**, *66*, 112–255.
- [107] C. Liu, Y. J. Hwang, H. E. Jeong, P. Yang, *Nano Letters* **2011**, *11*, 3755–3758.
- [108] S. Vinaji, A. Lochthofen, W. Mertin, I. Regolin, C. Gutsche, W. Prost, F. J. Tegude, G. Bacher, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 385702.
- [109] S. U. Nanayakkara, G. Cohen, C.-S. Jiang, M. J. Romero, K. Maturova, M. Al-Jassim, J. van de Lagemaat, Y. Rosenwaks, J. M. Luther, *Nano Letters* **2013**, *13*, 1278–1284.
- [110] K. Prashanthi, R. Gaikwad, T. Thundat, *Nanotechnology* **2013**, *24*, 505710.
- [111] S.-S. Bae, N. Prokopuk, N. J. Quitarano, S. M. Adams, R. Ragan, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 405706.

- [112] A. Soudi, C.-H. Hsu, Y. Gu, *Nano Letters* **2012**, *12*, 5111–5116.
- [113] T. Dufaux, J. Boettcher, M. Burghard, K. Kern, *Small* **2010**, *6*, 1868–1872.
- [114] K. K. Kasem, N. Zia, *Materials Sciences and Applications* **2012**, *03*, 719.
- [115] K. K. Kasem, A. Finley, *International Journal of Chemistry* **2013**, *5*, 76.
- [116] M. Mostefaoui, H. Mazari, S. Khelifi, A. Bouraiou, R. Dabou, *Energy Procedia*, The International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability –TMREES15 **2015**, *74*, 736–744.
- [117] MatWeb, Material Property Data, CdS, Hexagonal (Greenockide), Material Property Data (MatWeb), **16. Juli 2015**, <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=ed98067c0794478298165f61e610f7a2&n=1&ckck=1> (besucht am 11.10.2017).
- [118] Landoldt-Börnstein Substance / Property Index, Landoldt-Börnstein, **31. Jan. 2017**, <http://lb.chemie.uni-hamburg.de/index.php> (besucht am 31.01.2017).

# Erklärung der Selbstständigkeit

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.




Hamburg, 24.02.2017











---







Dino A. Behn

# Sicherheit und Entsorgung



**Tabelle 7.1:** Verwendete Substanzen mit entsprechenden GHS-Symbolen, sowie H- und P-Sätzen.<sup>[118]</sup>

Substanz	GHS-Symbol	H-Sätze	P-Sätze
Aceton		225-319-336	210-233-240-241-242-243-264-280-303+361+353-305+351+338-337+313-370+378-403+235-501
Cadmiumoxid		330-341-350-361fd-372-410	201-202-260-264-270-271-273-281-284-304+340-308+313-310-314-320-391-403+233-405-501
Cadmiumsulfid		302-341-350-361fd-372-413	201-202-260-264-270-273-281-301+312-308+313-314-330-405-501

Bis(diethyldithio- carbamat)- Cadmium ([Cd(DDTC) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> )		302-312-332-410	261-264-270-271-273-280- 301+312-302+352- 304+340-312-322-330-363- 391-501
Chlorbenzol	   	226-332-411	210-233-240-241-242-243- 261-271-273-280- 303+361+353-304+340- 312-370+378-391-403+235- 501
Ethanol		225	210-233-240-241-242-243- 280-303+361+353- 370+378-403+235-501
Ethylendiamin	   	226-302-312-314-317-334	210-233-240-241-242-243- 260-261-264-270-272-280- 285-301+312- 301+330+331-302+352- 303+361+353-304+340- 304+341-305+351+338- 310-312-321-322-330- 333+313-342+311-363- 370+378-403+235-405-501

4-Methyl-2-pentanon	 	225-319-332-335	210-233-240-241-242-243- 261-264-271-280- 303+361+353-304+340- 305+351+338-312- 337+313-370+378- 403+233-403+235-405-501
1-Methyl-2-pyrrolidinon		315-319	264-280-302+352- 305+351+338-321- 332+313-337+313-362
Polymethylmethacrylat	-	-	-
2-Propanol	 	225-319-336	210-233-240-241-242-243- 264-280-303+361+353- 305+351+338-337+313- 370+378-403+235-501
Salzsäure-Lösung 1 mM		290	234-390



Toluol		225-361fd-304-373-315-336	201-202-210-233-240-241- 242-243-260-264-280-281- 301+310-302+352- 303+361+353-308+313- 314-321-331-332+313-362- 370+378-403+235-405-501
Trichlormethan		302-315-351-373	201-202-260-264-270-280- 281-301+312-302+352- 308+313-314-321-330- 332+313-362-405-501

## H-Sätze

H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
H226	Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
H290	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.
H301	Giftig bei Verschlucken.
H302	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
H312	Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
H315	Verursacht Hautreizungen.
H317	Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
H319	Verursacht schwere Augenreizung.
H330	Lebensgefahr bei Einatmen.
H332	Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
H334	Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.
H335	Kann die Atemwege reizen.
H336	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
H341	Kann vermutlich genetische Defekte verursachen.
H350	Kann Krebs erzeugen.
H351	Kann vermutlich Krebs erzeugen.
H361	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen.
H361fd	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
H372	Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition.
H373	Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.
H410	Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
H411	Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.

H413 Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.

## P-Sätze

P201 Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.

P202 Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen.

P210 Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.

P233 Behälter dicht verschlossen halten.

P234 Nur im Originalbehälter aufbewahren.

P240 Behälter und zu befüllende Anlage erden.

P241 Explosionsgeschützte elektrische Geräte/Lüftungsanlagen/Beleuchtung/... verwenden.

P242 Nur funkenfreies Werkzeug verwenden.

P243 Maßnahmen gegen elektrostatische Entladungen treffen.

P260 Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.

P261 Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden.

P264 Nach Gebrauch ... gründlich waschen.

P270 Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.

P271 Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.

P272 Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes tragen.

P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.

P280 Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.

P281 Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.

P284 Atemschutz tragen.

P285 Bei unzureichender Belüftung Atemschutz tragen.

P301+P310 BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.

P301+P312	BEI VERSCHLUCKEN: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P301+P330+P331	BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen.
P302+P352	BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.
P303+P361+P353	BEI KONTAKT MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle beschmutzten, getränkten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.
P304+P340	BEI EINATMEN: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
P304+P341	BEI EINATMEN: Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.
P308+P313	BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P312	Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P314	Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P320	Besondere Behandlung dringend erforderlich (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
P321	Besondere Behandlung (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
P322	Gezielte Maßnahmen (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
P330	Mund ausspülen.
P331	KEIN Erbrechen herbeiführen.

P332+P313	Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P333+P313	Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P337+P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P342+P311	Bei Symptomen der Atemwege: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P362	Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen.
P363	Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen.
P370+P378	Bei Brand: ... zum Löschen verwenden.
P390	Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden.
P391	Verschüttete Mengen aufnehmen.
P403+P233	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Behälter dicht verschlossen halten.
P403+P235	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Kühl halten.
P405	Unter Verschluss aufbewahren.
P501	Inhalt/Behälter ... zuführen.

## Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Hilfe einiger Personen nicht möglich gewesen, daher möchte ich mich an dieser Stelle bedanken bei:

- Prof. Dr. Alf Mews, der mich in seinen Arbeitskreis aufnahm und mir die Möglichkeit zur Arbeit an diesem spannenden Thema, sowie dem großartigen Aufbau gab.
- Dr. Sebastian Schäfer für die Durchführung der Simulationen der Bandverläufe mit Comsol sowie seiner Einführung in den AK und das Thema.
- Dr. Christian Strelow für die Simulationen des Nanowire-Potentials mit deren Hilfe die PL-Modulation erklärt werden konnte und die vielen wissenschaftlichen Diskussionen.
- Dr. Tobias Kipp, ohne dessen Motivation, Anmerkungen und Diskussionen diese Arbeit wohl so nicht möglich gewesen wäre.
- Andi und Tim für die schöne Zeit im Büro.
- dem AK Rosenwaks, insbesondere Alex Henning, von denen ich viel über KPFM gelernt habe.
- Dr. Thomas Dufaux für die ersten CdS-Nanowires.
- meinen Praktikanten: Mirko Fahning, Dennis Eisert, Felix Kandelhard, Jan-Mirko Schulz und Alexandra Hinsch.
- dem gesamten Arbeitskreis Mews für die angenehme Zeit und den einen oder anderen lustigen Abend.
- Anna, die mich immer unterstützt hat.
- meiner Mutter, auf die ich immer bauen kann.