

**Elektrische Charakterisierung  
freistehender Nanodrähte  
mit dem  
Low Energy Electron Point Source  
Mikroskop**

**Dissertation**

**zur**

**Erlangung des Dokortitels  
der Naturwissenschaften**

**(Dr. rer. nat.)**

**vorgelegt der Fakultät für Physik  
der Universität Bielefeld von**

**Dirk Henning Weber  
aus Bielefeld**

**Bielefeld, März 2008**

Erstgutachter: Prof. Dr. Armin Gölzhäuser

Zweitgutachter: Prof. Dr. Andreas Hütten

## **Danksagung**

Diese Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe „Physik supramolekularer Systeme“ an der Universität Bielefeld durchgeführt. Ich danke in erster Linie meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Armin Gölzhäuser für die motivierende Betreuung, die durchweg offene und stets konstruktive Kritik, sowie für die Möglichkeit, unter anderem an einer internationalen Tagung in San Francisco teilzunehmen. Vielen Dank auch für das Drängen und das Vertrauen, mich auf den dort gewonnenen „Best Student Paper Award“ zu bewerben.

Insbesondere während der Einarbeitung waren die vielen technischen Diskussionen mit Dr. Berthold Völkel, der jederzeit ein offenes Ohr für Fragen oder Materialanforderungen hat, sehr hilfreich. Ebenfalls viel Unterstützung habe ich von Dr. André Beyer erhalten, der stets offen war für detaillierte Diskussionen.

In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei den Doktoranden Christoph Nottbohm, Mark Schnietz und Heiko Muzik für die viele starke Kaffeetassen während den Diskussionen vor der Tafel bedanken. Ein besonderer Dank gebührt dem Studenten Henning Vieker, der mich als „Assistent“ vor allem durch seinen unermüdlichen und selbstständigen Einsatz bei zahlreichen experimentellen Vorbereitungen und Umbauten unterstützt hat. Bei Inga Ennen, Andrea Niemeyer und Nils Mellech bedanke ich mich für die Goldbeschichtung der Probenräger.

Ein besonderes Dankeschön gebührt Frau Lorentzen, die bei allen organisatorischen Abläufen von der Einstellung bis zum Einreichen der Arbeit mit ihrer warmherzigen Art eine große Hilfe gewesen ist.

Für die Finanzierung dieser Arbeit danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Unter allen Kooperationspartnern gilt ein besonderer Dank Eva Schlenker für die vielen Telefonkonferenzen und die Versorgung mit ZnO-Nanodrähten, Jens Böttcher für zahlreiche fruchtbare Diskussionen und die Lieferung seiner CdS-Nanodrähte, Martin Graeser für die gute Zusammenarbeit und die Co-Nanodrähte, sowie Dr. Cornelius Thomas für die Bi-Drähte.

Außerdem bedanke ich mich herzlich bei dem mittlerweile Physikalisch-Technischen Assistenten Lennart Ochel, der während zweier Praktikumsaufenthalte eine tatkräftige Unterstützung als Programmierer war und anschließend im Rahmen eines Werksvertrages mit viel Engagement ein Softwarepaket für die Analyse und Filterung von LEEPS Bildern entwickelt hat.

Für die Anfertigung zahlreicher REM Aufnahmen danke ich Dr. André Beyer, Dr. Berthold Völkel, Christoph Nottbohm und Heiko Muzik.

Desweiteren möchte ich mich bei allen bedanken, die die Dissertation während ihrer Fertigstellung Korrektur gelesen haben, insbesondere Dr. André Beyer, Dr. Andrey Turchanin, Henning Vieker und Christoph Nottbohm, sowie Claudia Uffmann und Henrike.

An letzter Stelle möchte ich mich bei der für mich wichtigsten Person bedanken, meiner Frau Henrike. Du hast weit mehr getan als mir den Rücken freizuhalten und Dich neben unseren beiden Kleinkindern um einen oftmals überarbeiteten Wissenschaftler zu kümmern. Du hast mich nach Misserfolgen immer wieder ermutigt und mit Deinen kritischen Fragen oft neue Impulse gegeben.

Vielen Dank!

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	1
1 Einleitung .....	5
2 Ladungstransport in Nanodrähten .....	9
2.1 Ladungsträgerkonzentration .....	10
2.2 Ladungsträgerbeweglichkeit .....	12
2.3 Größeneffekte .....	13
2.3.1 „Quantum – Size“ Effekt (QSE) .....	13
2.3.2 Oberflächeneffekte .....	14
2.3.3 Optische Charakterisierung von Oberflächeneffekten .....	15
2.4 Elektrischer Nanokontakt .....	18
2.4.1 Makroskopischer Schottky – Kontakt .....	20
2.4.2 Schottky – Kontakt auf Nanometerskala .....	26
2.5 Elektrische Transporteigenschaften und Synthese von Nanodrähten .....	30
3 Das LEEPS Mikroskop als Instrument für die elektrische Charakterisierung von Nanodrähten .....	31
3.1 Low Energy Electron Point Source Mikroskop .....	33
3.1.1 Aufbau und Funktionsweise .....	33
3.1.2 Spitzenpräparation .....	35
3.1.3 Probenpräparation .....	38
3.2 Längenabhängige Transportmessungen mit dem LEEPS .....	41

3.2.1	Experimenteller Aufbau für elektrische Transportmessungen .....	42
3.2.2	Annähern der Manipulatorspitze.....	45
3.2.3	Messung von I/V – Kurven an Einzeldrähten.....	46
3.2.4	Interpretation einzelner I/V – Kennlinien .....	49
3.2.5	Bestimmung des spezifischen Widerstandes .....	54
4	Visualisierung der elektrischen Leitfähigkeit einzelner Nanodrähte im LEEPS Mikroskop.....	59
4.1	Positive Aufladungseffekte im LEEPS Bild .....	62
4.2	Negative Aufladungseffekte im LEEPS Bild.....	65
4.3	Inhomogene Ladungsverteilung entlang eines Nanodrahtes.....	70
4.4	Modell zur Interpretation von positiven Aufladungseffekten.....	74
4.4.1	Das Emissionsprofil der Punktquelle.....	76
4.4.2	Stromfluss und Spannungsabfall entlang eines Nanodrahtes .....	78
4.4.3	Potential und Linienladungsdichte entlang eines Nanodrahtes .....	81
4.4.4	Einfluss der Parameter des Emissionsprofils.....	83
4.4.5	Anwendung des Modells bei einzelnen Nanodrähten.....	85
5	Darstellung und Interpretation der elektrischen Transportmessungen .....	95
5.1	ZnO – Nanodrähte: Verschiedene Wachstumsmethoden.....	96
5.1.1	ZnO – Nanodrähte aus der Gasphase.....	97
5.2	Größeneffekt bei ZnO – Nanodrähten aus der Gasphase.....	107
5.3	Geometrisches Modell zur Beschreibung des Größeneffekts .....	115
5.4	Cadmiumsulfid – Nanodrähte .....	120
5.4.1	Undotierte CdS – Nanodrähte.....	120

5.4.2	Mangandotierte CdS – Nanodrähte.....	123
5.4.3	Indiumdotierte CdS – Nanodrähte .....	126
5.4.4	Vergleich der elektrischen Eigenschaften der CdS – Nanodrähte .....	130
5.4.5	Strominstabilität bei indiumdotierten CdS – Nanodrähten .....	131
5.5	Metallische Nanodrähte via Elektrospinnen .....	139
5.5.1	Kupfer – Nanodrähte.....	140
5.5.2	Kobalt – Nanodrähte .....	143
5.6	Bismut – Nanodrähte via Elektrodeposition .....	147
5.6.1	Elektrische Transportmessungen an einzelnen Bismut – Nanodrähten.....	147
5.6.2	Thermische Effekte bei Bismut – Nanodrähten.....	152
6	Zusammenfassung.....	157
7	Ausblick .....	159
8	Anhang.....	161
8.1	Wichtige Symbole und Abkürzungen .....	161
8.2	Tabellenverzeichnis.....	163
8.3	Abbildungsverzeichnis .....	164
8.4	Literaturverzeichnis.....	175



## 1 Einleitung

Bei hinreichend kleinen Abmessungen zeigen Festkörperstrukturen andere physikalische Eigenschaften als das makroskopische Ausgangsmaterial. Im Mittelpunkt der modernen Nanotechnologie steht daher die Realisierung eines Bauteildesigns, bei dem alle physikalischen Eigenschaften einer Nanostruktur auf die gewünschte Funktionalität abgestimmt sind. Insbesondere für elektronische Anwendungen bieten Nanodrähte<sup>1,2</sup> vielfältige Möglichkeiten. Als Beispiele für die erfolgreiche Realisierung eines angepassten Bauteildesigns auf Nanometerskala sind thermoelektrische Elemente aus Nanodrähten<sup>3-5</sup> zu nennen, die Temperaturunterschiede (z.B. Fahrzeugmotor, Kleidung) effizienter in eine elektrische Spannung umwandeln können als herkömmliche Bauteile. Piezoelektrische Nanogeneratoren, bei denen ein hochgeordnetes Array von piezoelektrischen Zinkoxid-Nanodrähten mit einer sägezahnförmigen Elektrode kontaktiert wird, können mechanische (Vibrations-) Energie, zum Beispiel bei Maschinen oder Kleidungsstücken, direkt in elektrische Energie umwandeln.<sup>6-8</sup> Auf Grund ihres großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen bieten sich Nanodrähte als chemische Sensoren an.<sup>9</sup> Solarzellen,<sup>10</sup> die aus einem großflächigen Ensemble aufrechtstehender Nanodrähte bestehen, wurden ebenso realisiert wie transparente Einzeldraht-Feldeffekttransistoren (Nano-FET)<sup>11</sup> für die Displaytechnologie und logische Schaltelemente.<sup>12</sup> Darüber hinaus bietet die fortschreitende Miniaturisierung elektronischer Bauteile eine stete Effizienzsteigerung bei minimalem Ressourceneinsatz, was angesichts schwindender Ressourcen und steigendem Energiebedarf ein starkes Argument der Nanotechnologie ist. Sowohl für die Optimierung und Weiterentwicklung als auch für die Entstehung völlig neuer Anwendungen ist ein tiefgehendes Verständnis der physikalischen Eigenschaften, insbesondere der elektrischen Transporteigenschaften, eine wichtige Voraussetzung.

Zur elektrischen Charakterisierung werden typischerweise einzelne Nanodrähte mittels Elektronenstrahl-Lithographie auf einem Substrat liegend kontaktiert. Anschließend sind die Drähte auf dem Substrat fixiert und können nur eingeschränkt mit weiteren Analysemethoden untersucht werden. Ein Einfluss des Substrats auf die intrinsischen elektrischen Transporteigenschaften des Nanodrahtes kann nicht ausgeschlossen werden. Darüber hinaus erfordert diese Charakterisierungsmethode eine Vielzahl an zeitaufwendigen Arbeitsschritten, was den Probendurchsatz einschränkt.

Die übergeordnete Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer einfachen und schnellen Methode zur elektrischen Charakterisierung einzelner

freistehender Nanodrähte aus verschiedenen metallischen und halbleitenden Materialien mit dem Low Energy Electron Point Source (LEEPS) Mikroskop.

Bisher wurde das LEEPS Mikroskop für einzelne elektrische Transportmessungen an freistehenden DNA-Molekülen<sup>13</sup> und Kohlenstoff-Nanoröhren<sup>14</sup> verwendet. Anstelle einzelner Transportmessungen wurden in der vorliegenden Arbeit längenabhängige Widerstandsmessungen durchgeführt, was die Separation des Drahtwiderstandes vom Kontaktwiderstand ermöglicht. Während der Abbildung freistehender Nanodrähte mit dem LEEPS Mikroskop, wurden diese mit einer beweglichen Metallspitze an einer beliebigen Position elektrisch kontaktiert.

Das LEEPS Mikroskop ist ein Projektionsmikroskop, das mit niederenergetischen Elektronen (40 eV bis 200 eV) arbeitet.<sup>15</sup> Auf Grund der niedrigen Elektronenenergie lässt es sich besonders gut für die Abbildung organischer Makromoleküle einsetzen.<sup>13,16-18</sup> Allerdings reagieren die niederenergetischen Elektronen sehr sensitiv auf lokale elektrostatische Felder, sodass Aufladungseffekte die Interpretation von LEEPS Bildern in der Regel erheblich erschweren. Dies ist der Hauptgrund, warum sich das LEEPS Mikroskop bislang als Mikroskopie-Methode nicht durchsetzen konnte. In dieser Arbeit wurde ein Interpretationsmodell entwickelt, welches die sonst als störend betrachtete Wechselwirkung der abbildenden Elektronen mit geladenen Objekten ausnutzt, um den spezifischen Widerstand eines Nanodrahtes direkt aus dem LEEPS Bild zu ermitteln. Einerseits deckt dieses Modell die physikalische Ursache für eine vielfach in der Literatur<sup>19-21</sup> beobachtete positive Aufladung von leitfähigen Objekten im LEEPS Mikroskop auf. Andererseits beschreibt es einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Linienladungsdichte eines Nanodrahtes und seinem spezifischen elektrischen Widerstand. Das LEEPS Mikroskop bietet als einzige Mikroskopie-Methode eine Möglichkeit, die intrinsischen elektrischen Transporteigenschaften einzelner freistehender Nanodrähte direkt aus einem Bild zu extrahieren.

Zunächst werden in Kapitel 2 einige physikalische Grundlagen zum Ladungstransport in Nanodrähten erläutert. Dabei liegt ein Schwerpunkt auf den elektrischen Kontakten bei typischen 2-Punkt-Messungen an Halbleiterproben. Der Einfluss der Kontaktgröße bei elektrischen Messungen an nanoskaligen Strukturen wird erläutert und die Relevanz für diese Arbeit herausgestellt.

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit bestand in der Entwicklung der Methode zur elektrischen Charakterisierung einzelner freistehender Nanodrähte mit dem LEEPS

Mikroskop. Daher widmet sich das dritte Kapitel einer ausführlichen Beschreibung des experimentellen Aufbaus und der Messmethode selbst.

In Kapitel 4 wird der Einfluss von Objektladungen auf die Abbildung im LEEPS Mikroskop detailliert diskutiert. Ein quantitatives Interpretationsmodell wird hergeleitet und an zwei unterschiedlichen ZnO-Nanodrähten getestet. Die aus den LEEPS Abbildungen extrahierten elektrischen Leitfähigkeiten werden mit den Ergebnissen von elektrischen Transportmessungen verglichen.

Eine ausführliche Darstellung und Diskussion der elektrischen Transportmessungen an einzelnen freistehenden Nanodrähten erfolgt im fünften Kapitel. Mit Hilfe von längenabhängigen Transportmessungen wurde der spezifische Widerstand einzelner Kobalt- und Kupfer-Nanodrähte<sup>22</sup> ermittelt. Neben der Bestimmung des spezifischen Widerstandes wurde das thermische Verhalten einzelner freistehender Bismut-Nanodrähte während der elektrischen Messungen analysiert. Desweiteren wurde der Einfluss unterschiedlicher Dotierungen auf die elektrischen Transporteigenschaften von Cadmiumsulfid-Nanodrähten untersucht. Bei unterschiedlich synthetisierten Zinkoxid-Nanodrähten wurde eine Abhängigkeit der elektrischen Transporteigenschaften vom Herstellungsverfahren bestätigt. Darüber hinaus war an Zinkoxid-Nanodrähten aus der Gasphase ein Größeneffekt bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten. Ein geometrisches Modell zur Beschreibung des Größeneffektes wird entwickelt und ausführlich diskutiert.<sup>23</sup>



## 2 Ladungstransport in Nanodrähten

In Nanostrukturen ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen enorm groß, sodass der Ladungstransport in Nanodrähten häufig von Oberflächeneigenschaften dominiert wird und sich erheblich von makroskopischen Festkörperstrukturen unterscheidet. Deshalb ist die Untersuchung des Ladungstransports in Nanodrähten nicht nur aus wissenschaftlicher Sicht interessant, sondern auch für die Optimierung und Entwicklung elektronischer Anwendungen äußerst wichtig.

Allgemein erfolgt der Ladungstransport in einem Festkörper über frei bewegliche Ladungsträger mit der effektiven Masse  $m^*$ , die auf Grund eines extern angelegten elektrischen Feldes durch den Festkörper driften. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  eines Materials ist definiert als:

$$\sigma = qn_e(T)\mu_e(T) + qn_h(T)\mu_h(T) \quad [2.1]$$

Dabei ist  $q$  die Elementarladung,  $n$  die Ladungsträgerkonzentration und  $\mu$  die Beweglichkeit der Ladungsträger, beide Funktionen der Temperatur  $T$ . Die Indizes  $e$  und  $h$  stehen für die negativen, beziehungsweise positiven Ladungsträger (Elektronen und Löcher). Bei den in dieser Arbeit untersuchten Halbleitern handelt es sich ausschließlich um n-dotierte Materialien. Deshalb wird im Folgenden nur der Ladungstransport mittels Elektronen berücksichtigt. Für den spezifischen elektrischen Widerstand  $\rho$  gilt:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad [2.2]$$

In diesem Kapitel erfolgt zunächst ein Überblick über einige wichtige Eigenschaften der Ladungsträgerdichte  $n(T)$  und der Beweglichkeit  $\mu(T)$ . Desweiteren wird auf Unterschiede des Ladungstransports in Nanodrähten im Vergleich zu makroskopischen Festkörpern – im Folgenden als Bulkmaterial bezeichnet – eingegangen. Zusätzlich werden optische Charakterisierungsmethoden als Werkzeug zur Untersuchung der elektronischen Bandstruktur erläutert. Bei Transportmessungen an Halbleiter-Nanostrukturen spielen die elektrischen Kontakte eine kritische Rolle. Daher werden die Transportmechanismen an den Kontaktstellen ausführlich diskutiert. Insbesondere wird der Einfluss der Kontaktgröße herausgestellt. Abschließend wird der Zusammenhang zwischen der Synthese von Nanodrähten und ihren elektrischen Transporteigenschaften beleuchtet.

## 2.1 Ladungsträgerkonzentration

Die Ladungsträgerkonzentration  $n(T)$  wird von der elektronischen Bandstruktur eines Festkörpers bestimmt. In einem Halbleiter sind das Valenzband und das Leitungsband durch die Energielücke  $E_G$  voneinander getrennt, während sich die Energiebänder in einem Metall überlappen. Auf Grund des Bandüberlapps ist im Metall die Ladungsträgerkonzentration unabhängig von der Temperatur. Dagegen hängt die Ladungsträgerkonzentration im Halbleiter von der Zustandsdichte  $N(E)$  im Leitungsband und der Besetzungswahrscheinlichkeit ab, welche durch die Fermi-Dirac-Verteilung  $F(E,T)$  beschrieben wird. Bei Raumtemperatur (300 K) kann diese in guter Näherung durch eine Boltzmann-Verteilung ausgedrückt werden, sodass für die Ladungsträgerkonzentration folgt:<sup>24</sup>

$$n = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}} \quad [2.3]$$

Hier ist  $E_C$  die Unterkante des Leitungsbandes,  $E_F$  die Fermienergie,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die Temperatur und  $N_C$  die effektive Zustandsdichte im Leitungsband. Die Ladungsträgerdichte hängt exponentiell von der Temperatur und von der Energiedifferenz zwischen der Fermienergie und Leitungsbandkante ab.

Durch Einbringen von Fremdatomen (Dotierung) wird die Ladungsträgerkonzentration geändert. Innerhalb der Bandlücke entstehen dabei zusätzliche Energieniveaus. Im Falle einer n-Dotierung liegen diese sogenannten Donatorniveaus dicht unterhalb der Leitungsbandkante. Diese können bereits bei niedrigen Temperaturen zusätzliche Elektronen an das Leitungsband abgeben. Die Anzahl der ionisierten Donatorniveaus mit der Energie  $E_D$  wird näherungsweise durch folgende Boltzmann-Verteilung beschrieben:<sup>24</sup>

$$n \approx \sqrt{\frac{N_D N_C}{2}} e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \propto e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad [2.4]$$

Dabei ist  $N_D$  die Dichte, der Donatorniveaus und  $E_A \equiv E_C - E_D$  die Aktivierungsenergie, welche wesentlich kleiner als die Bandlücke  $E_G$  ist.

In Abbildung 1 ist die typische Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration am Beispiel von n-dotiertem Silizium dargestellt.<sup>24</sup> Mit steigender Temperatur werden zunächst die Donatorniveaus entleert (Freeze-out range). Sind alle Donatorniveaus ionisiert, bleibt die Ladungsträgerdichte konstant (Saturation range). Bei noch höheren

Temperaturen können Elektronen die gesamte Bandlücke überwinden (Intrinsic range) und die Eigenleitung setzt ein. Wegen der exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration ist bei elektrischen Transportmessungen eine Erwärmung der Probe zu vermeiden. In der Regel werden elektrische Transportmessungen deshalb bei möglichst geringen elektrischen Leistungen durchgeführt.

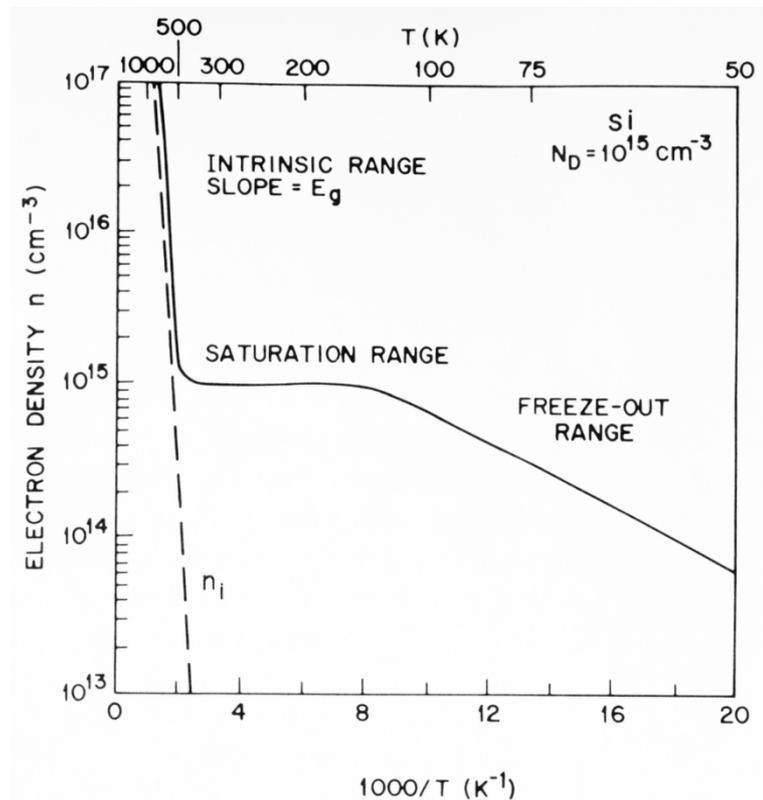


Abbildung 1: Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte bei n-dotiertem Silizium.<sup>25</sup>

Häufig sind Halbleiter durch Gitterdefekte oder Verunreinigungen während der Herstellung ungewollt dotiert. Zu diesen Defekten gehören Gitterfehlstellungen oder Fehlbesetzungen, die im Allgemeinen als Punktdefekte bezeichnet werden.<sup>26</sup> Ein Beispiel für einen ungewollt n-dotierten Halbleiter ist Zinkoxid (ZnO). In der Literatur werden drei Ursachen diskutiert. Fehlende Sauerstoffatome wirken ebenso als Donatorniveaus wie Zinkatome auf Gitterzwischenplätzen. Desweiteren werden Wasserstoffatome im Inneren des Kristallgitters für eine erhöhte n-Leitung verantwortlich gemacht.<sup>27</sup>

Im Wesentlichen hängt die Ladungsträgerkonzentration in Halbleitern von der Dichte und energetischen Lage der Donatorniveaus, sowie von der Temperatur ab.

## 2.2 Ladungsträgerbeweglichkeit

Liegt ein elektrisches Feld an einem Leiter an, so werden die freien Ladungsträger von diesem Feld beschleunigt. Bei kleinen Feldstärken ist die Driftgeschwindigkeit  $v_d$  proportional zur elektrischen Feldstärke  $E$ :

$$v_d = \mu E \quad [2.5]$$

Die Proportionalitätskonstante ist als Beweglichkeit  $\mu$  definiert. Dieser lineare Zusammenhang zwischen der Driftgeschwindigkeit und dem elektrischen Feld, beziehungsweise der angelegten Spannung, wird vom Ohmschen Gesetz  $V = RI$  widergespiegelt.

Die Ladungsträgerbeweglichkeit wird von verschiedenen Streumechanismen beeinflusst. Je größer die mittlere freie Zeit  $\tau$  zwischen zwei Streuprozessen und je geringer die effektive Masse  $m^*$  der Ladungsträger ist, desto größer ist ihre Beweglichkeit.

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \quad [2.6]$$

Tendenziell verhält sich die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu(T)$  als Funktion der Temperatur für Metalle und Halbleiter identisch; sie nimmt mit steigender Temperatur ab. Bei sehr hohen Feldstärken (ab einigen kV/cm) verläuft die Driftgeschwindigkeit nichtlinear und der Ladungstransport kann nicht länger mit dem Ohmschen Gesetz beschrieben werden. In einigen Fällen kommt es zu einer Sättigung (z.B. Si) oder sogar zu einem Absinken (z.B. GaAs) der mittleren Driftgeschwindigkeit. Letzteres tritt in sogenannten TEDs („Transferred Electron Devices“) auf und wird zur Erzeugung von Mikrowellenoszillationen genutzt.<sup>25</sup> In Kapitel 5.4.5 wird bei der Diskussion von Strominstabilitäten, die an Cadmiumsulfid-Nanodrähten beobachtet wurden, näher auf solche TEDs eingegangen.

Im Vergleich zum Bulk-Material ist in Nanodrähten die Beweglichkeit in der Regel durch Streueffekte an der Drahtoberfläche vermindert, sodass eine geringere spezifische Leitfähigkeit zu erwarten ist.

## 2.3 Größeneffekte

Auf Grund der extrem kleinen Abmessungen zeigen Nanostrukturen in der Regel andere physikalische Eigenschaften als makroskopische Festkörperstrukturen. Ist die räumliche Ausdehnung in mindestens einer Dimension mit der Wellenlänge der Ladungsträger vergleichbar, so treten deren quantenmechanischen Eigenschaften in den Vordergrund und die elektronische Bandstruktur spaltet sich in Subbänder auf. Dieses Phänomen wird als „Quantum-Size“-Effekt (QSE) bezeichnet und wird im Folgenden am Beispiel von Bismut-Nanodrähten erläutert.

Während der QSE auf der räumlichen Begrenzung des Bulkmaterials beruht, werden auch Oberflächeneffekte in der Literatur oft als Größeneffekte bezeichnet. Im Allgemeinen unterscheiden sich die Oberflächeneigenschaften von den Bulkigenschaften. Je größer das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen ist, desto größer ist der Einfluss der Oberfläche. Daher können die Eigenschaften von Nanostrukturen unter Umständen vollständig von Oberflächen oder Grenzflächen dominiert werden. Das gilt insbesondere für Transportprozesse.

### 2.3.1 „Quantum – Size“ Effekt (QSE)

Bismut-Nanodrähte (Bi) verfügen über ein großes Potential für technische Anwendungen wie beispielsweise thermoelektrische Bauelemente.<sup>3</sup> Dabei ist der Wirkungsgrad umso höher, je größer das Verhältnis von elektrischer Leitfähigkeit zu thermischer Leitfähigkeit ist. Beide Transporteigenschaften hängen vom Drahtdurchmesser ab. Deshalb wurden Größeneffekte bezüglich der Transporteigenschaften in Bi-Nanodrähten sowohl theoretisch<sup>28</sup> als auch experimentell<sup>29-33</sup> intensiv untersucht. Bi-Nanodrähte stellen ein gutes Beispiel für das Auftreten des QSE bei Nanodrähten dar. Bei Raumtemperatur beträgt die Fermiwellenlänge der Elektronen 40 nm. Ab einem Durchmesser von ungefähr 50 nm kann durch die Aufspaltung der Energiebänder in Subbänder anstelle eines Bandüberlapps eine Energielücke entstehen. Bei diesem kritischen Durchmesser findet ein Übergang vom Halbmetall zum Halbleiter statt.<sup>28</sup> Die relative Verschiebung der Energiebänder  $\Delta E$  hängt von der effektiven Masse  $m^*$  der Ladungsträger und dem Drahtdurchmesser  $d$  wie folgt ab:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{m^* d^2} \quad [2.7]$$

In den Infrarot-Transmissionspektren einzelner Bismut-Nanodrähte wurde eine durchmesserabhängige Blauverschiebung der Absorptionskante beobachtet.<sup>32</sup> Diese Blauverschiebung spiegelt in Übereinstimmung mit Gleichung [2.7] eine Vergrößerung der Energielücke wider. Entsprechende Ergebnisse elektrischer Transportmessungen an Einzeldrähten liegen bisher nicht vor.

Erwähnenswert ist hier noch die an polykristallinen Bismut-Drähten beobachtete Abhängigkeit der Korngrößen vom Nanodrahtdurchmesser. Unterhalb eines kritischen Durchmessers entspricht die mittlere Korngröße dem Durchmesser eines Nanodrahtes. Dadurch hängt die Korngrenzenanzahl entlang eines Nanodrahtes von dessen Größe ab. An jeder Korngrenze werden Ladungsträger gestreut, sodass die Beweglichkeit reduziert wird. Insgesamt ist somit die elektrische Leitfähigkeit eine Funktion des Durchmessers, obwohl kein QSE vorliegt.<sup>29</sup>

### 2.3.2 Oberflächeneffekte

Generell fehlen den Atomen an der Oberfläche eines Festkörpers Nachbaratome als Bindungspartner. Das führt zu sogenannten „dangling bonds“ (baumelnde Bindungen). Ungesättigte Bindungen sind energetisch ungünstig. Um die Oberflächenenergie zu minimieren, ordnen sich die Oberflächenatome neu an. Diese geometrische Rekonstruktion führt zu einer vom Volumen (Bulk) abweichenden elektronischen Struktur, den Oberflächenzuständen. Zusätzlich kommt es an einer Festkörperoberfläche oder Grenzfläche zu einer Bandverbiegung, dem sogenannten Fermi-Pinning, was zu einer Verarmungszone führen kann. Beispielsweise wurde bei Nanodrähten aus Galliumnitrid (GaN) unterhalb eines kritischen Durchmessers eine Ladungsträger-Verarmung des gesamten Nanodrahtes beobachtet.<sup>34</sup>

Die Oberflächenzustände können einerseits wie eine zusätzliche Dotierung wirken und die Ladungsträgerdichte erhöhen, andererseits reduzieren sie durch eine Erhöhung der Streuung freier Ladungsträger deren Beweglichkeit an der Oberfläche. Mit geeigneten Beschichtungen können die Oberflächenzustände passiviert werden. An Feldeffekt-Transistoren (FETs) aus einzelnen Zinkoxid-Nanodrähten (ZnO) wurde durch eine Passivierung der Oberflächenzustände eine Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit um zwei Größenordnungen nachgewiesen.<sup>35</sup> Ebenfalls an ZnO-Nanodrähten wurde durch Beschichtung mit unterschiedlichen selbstorganisierten Molekülschichten ein Anstieg der Leitfähigkeit um bis zu sechs Größenordnungen beobachtet.<sup>36</sup> Allerdings konnte die physikalische Ursache für diesen enormen Anstieg nicht eindeutig identifiziert werden.

Eine Verbesserung der elektrischen Kontakte zu den Metallelektroden kommt ebenso in Betracht wie die Abgabe zusätzlicher Ladungsträger von den adsorbierten Molekülen an den Nanodraht. Beide Artikel<sup>35,36</sup> belegen den großen Einfluss, den die Oberfläche auf die elektrischen Transporteigenschaften einzelner Nanodrähte ausüben kann.

Die Größenordnung der Leitfähigkeitsänderung hängt vom Verhältnis der Oberfläche zum Volumen ab und macht Nanodrähte zu idealen Kandidaten für chemische Sensoren. Beispielsweise verwendeten Cui et al.<sup>9</sup> aus einzelnen Silizium-Nanodrähten bestehende Feldeffekttransistoren als chemische Sensoren. Dabei wurde an funktionalisierten Nanodrähten die Anbindung von Proteinen durch Änderung der elektrischen Leitfähigkeit nachgewiesen. Mit der erreichten Empfindlichkeit konnten Lösungskonzentrationen bis hinunter zu 10 pM detektiert werden.

An der Oberfläche eines Festkörpers werden nicht nur freie Ladungsträger gestreut, sondern auch Phononen, wodurch die spezifische Wärmeleitfähigkeit in Nanodrähten deutlich reduziert wird. Dies ist im Hinblick auf eine Anwendung von Nanodrähten in Thermoelementen sehr nützlich. Mit abnehmendem Drahtdurchmesser sinkt die Wärmeleitfähigkeit stärker als die elektrische Leitfähigkeit. Für Thermoelemente ist eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit bei möglichst niedriger thermischer Leitfähigkeit erwünscht. Folglich kann allein durch die Wahl des optimalen Durchmessers die Effizienz von Thermoelementen aus Nanodrähten gegenüber makroskopischen Bauteilen optimiert werden.<sup>3-5</sup> Thermoelemente aus Nanodrähten stellen ein gutes Beispiel für Nanostrukturen dar, bei denen physikalische Schlüsseleigenschaften über die Strukturgröße gezielt angepasst wird.

### 2.3.3 Optische Charakterisierung von Oberflächeneffekten

Im Zusammenhang mit den beschriebenen Oberflächeneffekten stellt sich die Frage, wie weit diese in das Bulkmaterial hineinreichen. Systematisch untersucht wurden Oberflächeneffekte bisher vor allem mit optischen Charakterisierungsmethoden.

Typischerweise werden die optischen Eigenschaften von Halbleitern durch eine Analyse der PL- (photoluminescence) oder CL-Spektren (cathodoluminescence) charakterisiert. Bei der Aufnahme von PL-Spektren wird die Probe mit einem Laser, dessen Wellenzahl oberhalb der Bandlücke liegt, optisch angeregt. Durch Rekombination der angeregten Ladungsträger entsteht ein charakteristisches Emissionsspektrum, welches Informationen über die elektronische Bandstruktur enthält. Einzelne Peaks des PL-Spektrums lassen sich

dem Übergang zwischen bestimmten Elektronenzuständen zuordnen. Darüber hinaus ist es möglich, die Dynamik einzelner Rekombinationsprozesse durch zeitaufgelöste PL-Messungen zu untersuchen.

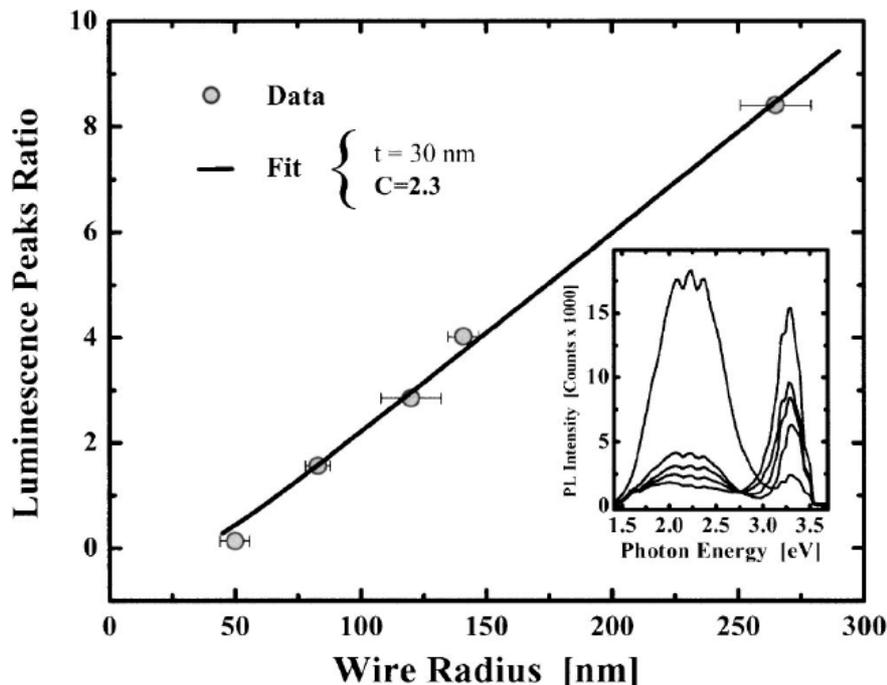


Abbildung 2: Größeneffekt auf das Photolumineszenz-Spektrum von ZnO-Nanodrähten. Das Verhältnis von Bulkemission zu Oberflächenrekombinationen sinkt mit abnehmendem Durchmesser. Die Oberflächenrekombinationen finden innerhalb einer Oberflächenschicht mit einer Dicke von 30 nm statt.<sup>37</sup>

Mit abnehmendem Drahtdurchmesser ist ein Anstieg des relativen Beitrags der Oberflächenzustände zur gesamten PL-Intensität zu beobachten.<sup>37,38</sup> Im Inset von Abbildung 2 sind typische PL-Spektren von Nanodrahtensembles mit unterschiedlichen Durchmessern dargestellt. Das Intensitätsverhältnis zwischen Bulkemission (3,37 eV) und Oberflächenemission (2,25 eV) ist im Graphen gegen den Drahtdurchmesser aufgetragen. Die durchgezogene Linie repräsentiert ein Modell, welches die relativen Beiträge der PL-Emission berechnet. Aus der Datenanpassung folgern Shalish et al.<sup>37</sup>, dass die Oberflächenlumineszenz durch Rekombinationen innerhalb einer Oberflächenschicht mit einer Dicke von 30 nm verursacht wird. Voss et al.<sup>38</sup> führten eine analoge Analyse der PL-Spektren von einzelnen ZnO-Nanodrähten durch, die eine bis zu 20 nm dicke

Oberflächenschicht ergab. Zusätzlich deutet die zeitaufgelöste PL-Charakterisierung der Oberflächenrekombinationen auf eine reduzierte Beweglichkeit der Ladungsträger hin.

Während bei PL-Messungen Elektronen mit Photonen angeregt werden, geschieht dies bei CL-Messungen durch Elektronenstrahlung. Auch hier entsteht durch Rekombinationen der angeregten Ladungsträger ein charakteristisches Spektrum. CL-Messungen bieten den Vorteil, dass die Spektren in einem entsprechend ausgestatteten Elektronenmikroskop mit hoher Ortsauflösung durchgeführt werden können.

Bei der Aufnahme orts aufgelöster CL-Spektren an einzelnen ZnO-Nanodrähten in einem TEM haben Liao et al.<sup>39</sup> eine Schichtstruktur der Drähte beobachtet, wobei in einer bis zu 40 nm dicken Oberflächenschicht jedes zweite Sauerstoffatom fehlt. Dadurch wird einerseits der Ladungstransport in dieser Schicht beeinflusst, andererseits könnte aber auch ein Verlust an mechanischer Stabilität die Folge sein. Die Autoren führen das beobachtete Schichtwachstum auf den Wachstumsprozess selbst zurück. Weiterhin vermuten sie, dass es sich bei der Schichtstruktur um eine typische Erscheinung für aus der Gasphase hergestellte ZnO-Nanodrähte handelt. In einer weiteren orts aufgelösten CL-Untersuchung an ZnO-Nanodrähten haben Pan et al.<sup>40</sup> eine Oberflächenschicht mit einer Dicke von 10 nm ermittelt. Aus den optischen Charakterisierungen geht hervor, dass bei aus der Gasphase hergestellten ZnO-Nanodrähten Oberflächenzustände die Rekombinationsprozesse innerhalb einer bis zu 40 nm dicken Oberflächenschicht beeinflussen.

In Kapitel 5.2 werden die elektrischen Transportmessungen an aus der Gasphase gewachsenen ZnO-Nanodrähten vorgestellt, bei denen ein ähnlicher Größeneffekt beobachtet wurde.

## 2.4 Elektrischer Nanokontakt

Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Transportmessungen handelt es sich um Zwei-Kontakt-Messungen. Das heißt der zu charakterisierende Nanodraht wird von zwei Metallelektroden kontaktiert. Im Falle von halbleitenden Nanodrähten ergeben sich zwei Metall-Halbleiter-Kontakte. Diese sogenannten Schottky-Kontakte haben in der Regel ein nichtlineares und asymmetrisches Strom-Spannungs-Verhalten mit einer Sperrichtung und einer Durchlassrichtung.

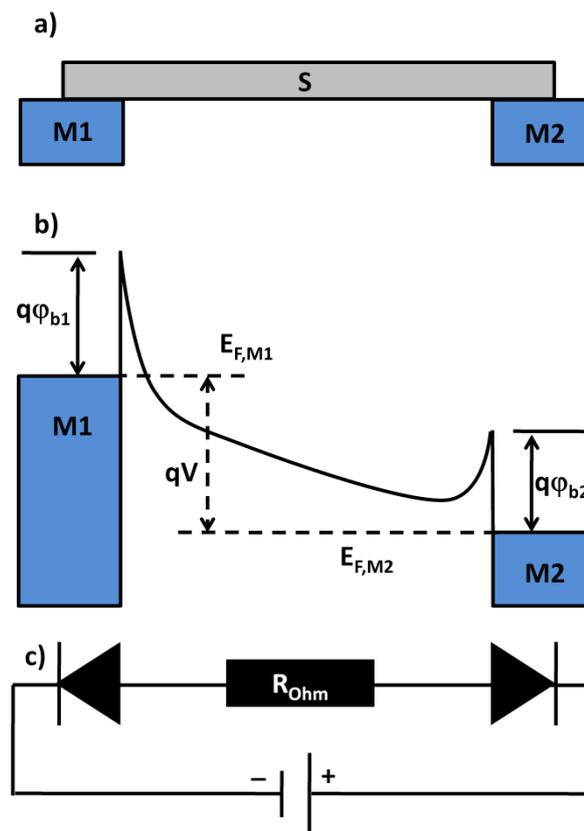


Abbildung 3: a) Schematische Darstellung der elektrischen Kontaktierung. b) Banddiagramm bei angelegter Spannung  $V$ . An den Kontaktstellen bilden sich Schottky-Barrieren mit den Höhen  $\phi_{b1}$  und  $\phi_{b2}$ . c) Ersatzschaltbild der „back-to-back“ geschalteten Schottky-Dioden.

Die schematische Darstellung der Zwei-Kontakt-Messung an einem halbleitenden Nanodraht in Abbildung 3a zeigt den Nanodraht (S) in Kontakt mit zwei Elektroden aus unterschiedlichen Metallen (M1 und M2). An beiden Kontaktstellen bilden sich Schottky-Barrieren, deren Höhen ( $\phi_{b1}$  und  $\phi_{b2}$ ) jeweils von der Materialkombination abhängen. Unter einer anliegenden Spannung  $V$  ergibt sich ein Banddiagramm wie es in Abbildung

3b vereinfacht dargestellt ist. Während der linke Kontakt in Sperrrichtung geschaltet ist, befindet sich der rechte Kontakt in Durchlassrichtung. Insgesamt entspricht die elektrische Kontaktierung zwei entgegen gerichteten („back-to-back“) in Reihe geschalteten Dioden, sodass sich immer ein Kontakt in Sperrrichtung befindet (siehe Abbildung 3c).

Um die Ergebnisse der elektrischen Transportmessungen an einzelnen halbleitenden Nanodrähten interpretieren zu können, ist ein grundlegendes Verständnis der Transporteigenschaften eines Schottky-Kontakts nötig. Insbesondere der in Sperrrichtung dominierende Transportmechanismus, der quantenmechanische Tunnelstrom, spielt für die Interpretation einzelner I/V-Kennlinien eine wichtige Rolle.

Zhang et al.<sup>41,42</sup> haben einzelne I/V-Kurven von Zwei-Kontakt-Messungen an halbleitenden Nanodrähten detailliert analysiert. Dabei wurden die Messdaten an eine Modellfunktion angepasst, die der Schaltung in Abbildung 3c entspricht und die Transportprozesse durch makroskopische Schottky-Kontakte beschreibt. Aus der Datenanpassung ermitteln sie alle für den Ladungstransport relevanten Größen, die Höhe der Schottky-Barriere, die Ladungsträgerkonzentration des Nanodrahtes und die Beweglichkeit der Ladungsträger, sowie deren effektive Masse. Trotz einiger Abweichungen von anderen Literaturwerten tragen diese Arbeiten einiges zum Verständnis des Ladungstransports in Nanodrähten bei.

Allerdings kann die von Zhang et al. angewendete makroskopische Theorie nicht die Erhöhung der Stromdichte bei extrem kleinen Kontaktflächen erklären, was beispielsweise von Park et al.<sup>43</sup> bei Transportmessungen an freistehenden Nanodrähten mit einer AFM-Spitze beobachtet wurde. Eine theoretische Erklärung sowie eine systematische experimentelle Untersuchung des Einflusses der Kontaktgröße zwischen Metallen und Halbleitern haben Smith et al. erarbeitet.<sup>44,45</sup>

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die wichtigsten Transportprozesse durch einen makroskopischen Metall-Halbleiter-Kontakt beschrieben. Anschließend wird der Einfluss der Kontaktgröße bei Schottky-Kontakten auf Nanometerskala diskutiert.

### 2.4.1 Makroskopischer Schottky – Kontakt

Immer dann, wenn zwei Festkörper miteinander in Kontakt gebracht werden, kommt es zu Diffusionsprozessen freier Ladungsträger über die Kontaktstelle. Im Festkörper nehmen die freien Ladungsträger immer den energetisch niedrigsten Zustand ein, das gilt auch an der Kontaktstelle. In der Regel sind die Fermienergien zweier Festkörper unterschiedlich. Dadurch driften Ladungsträger aus dem Material mit der höheren Fermienergie in das Material, in dem sie einen niedrigeren Energiezustand besetzen können. Die Folge ist eine Ladungstrennung, die wiederum ein elektrisches Gegenfeld erzeugt. Im Gleichgewicht bildet sich eine Raumladungszone. Gemäß der Poisson-Gleichung erstreckt sich über diesen Bereich eine Potentialbarriere. Allerdings hängt die Breite der Raumladungszone, und damit auch die Barrierenbreite, stark von der Ladungsträgerdichte ab. Bei Metallen ist die Ladungsträgerdichte sehr groß, sodass die Barriere an einem Metall-Metall-Kontakt für Elektronen quasi transparent ist. Dagegen bildet sich bei Halbleitern auf Grund der geringen Ladungsträgerkonzentration eine wesentlich breitere Barriere aus, die sogenannte Schottky-Barriere. Das gilt sowohl für p-n-Übergänge als auch für Metall-Halbleiter-Kontakte.

In Abbildung 4 sind die vereinfachten Banddiagramme eines Metalls (M) und eines n-dotierten Halbleiters (S) dargestellt, die miteinander in Kontakt gebracht werden. Solange sich beide Festkörper nicht berühren (a) unterscheiden sich die Fermienergien. Im Metall entspricht die Potentialdifferenz  $\phi_m$  zwischen dem Fermienergielevel und dem Vakuumniveau gerade der Austrittsarbeit. Wie im Diagramm zu sehen, liegt die Fermienergie des Halbleiters innerhalb der Bandlücke, wobei der Abstand zur Leitungsbandkante mit  $V_n$  (siehe Abbildung 4b) bezeichnet ist. Die Austrittsarbeit  $q\phi_s$  und eine weitere charakteristische Größe, die Elektronenaffinität  $\chi = \phi_s - V_n$  sind ebenfalls eingezeichnet. Sobald ein Kontakt hergestellt ist (b), driften Elektronen aus dem Halbleiter in das Metall. Der Driftprozess ist äquivalent zu einer Absenkung des Halbleiter-Fermienergielevels auf das Metall-Fermienergielevel. Durch das interne elektrische Feld wird eine Bandverbiegung verursacht, sodass Elektronen, welche den Kontakt passieren, eine Potentialbarriere sehen. Die Barrierenhöhe ist für beide Richtungen unterschiedlich. Vom Metall in den Halbleiter beträgt sie  $\phi_{Bn} = \phi_m - \chi$ , vom Halbleiter ins Metall beträgt sie  $V_{bi} = \phi_{Bn} - V_n$  und wird häufig als „built-in potential“ bezeichnet.

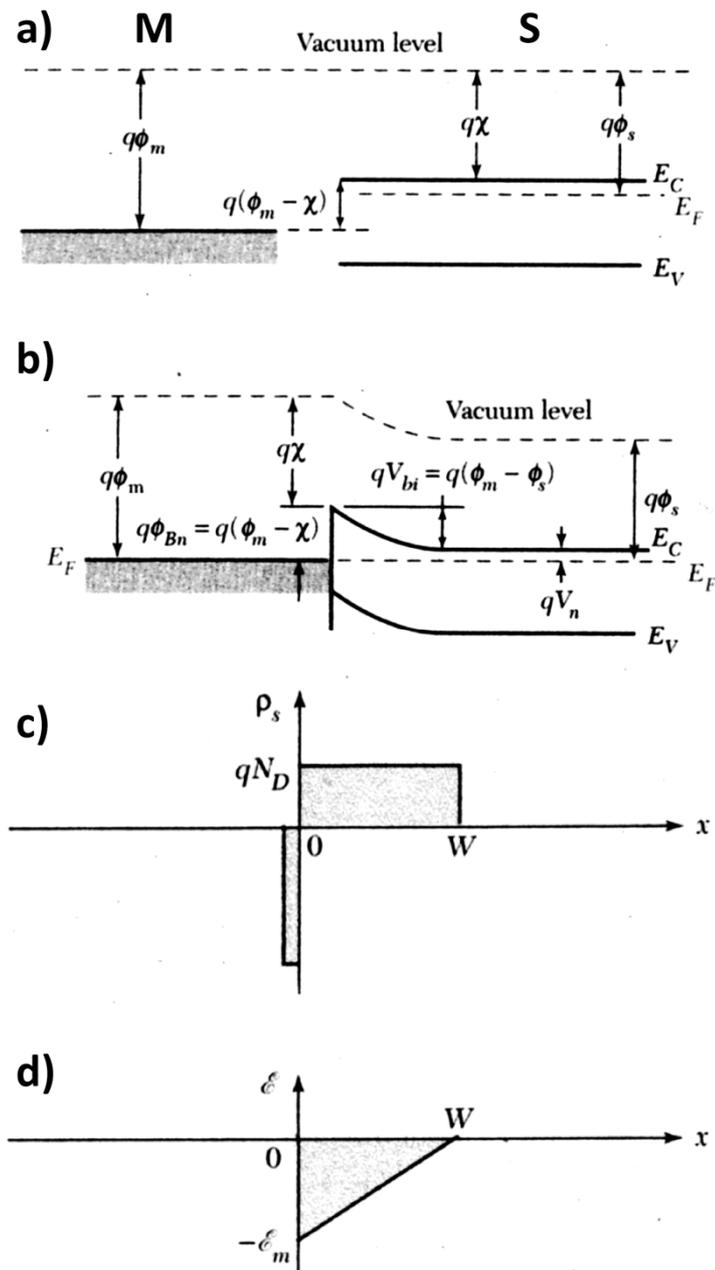


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Schottky-Barriere. a) Metall und Halbleiter haben keinen Kontakt. b) Kontakt zwischen beiden Festkörpern. Die Fermienergiegleichung. Die resultierende Bandverbiegung bildet die Schottky-Barriere. c) Ladungsverteilung nach der „depletion layer approximation“. Auf der Halbleiterseite entsteht eine Raumladungszone mit der Breite  $W$ . d) Elektrisches Feld innerhalb der Raumladungszone.<sup>46</sup>

In Abbildung 4c und d sind die Ladungsverteilung und das elektrische Feld als Ortsfunktionen idealisiert dargestellt. Wie bereits erwähnt ist die Raumladungszone auf der Metallseite sehr schmal. Mit einer typischen Breite von einigen Anström ist sie auf

Grund des quantenmechanischen Tunnelprozesses transparent für Elektronen. Deshalb kann die Barriere auf der Metallseite vernachlässigt werden. Auf der Halbleiterseite hat die Raumladungszone die Breite  $W$  und eine konstante Ladungsdichte  $\rho \approx qN_D$ . Dabei ist  $q$  der Betrag der Elektronenladung und  $N_D$  die Donatordichte im Halbleiter. Diese vereinfachenden Annahmen werden als Verarmungszonen-Näherung (depletion layer approximation) bezeichnet. Gleichzeitig liefert diese Näherung die Randbedingungen für die Poissongleichung, welche zur Berechnung der Potentialbarriere gelöst werden muss.<sup>46</sup> In der Regel ist die Kontaktgröße  $a$  viel größer als die Barrierenbreite  $W$  ( $a \gg W$ ). Somit können die Kontaktflächen als unendlich ausgedehnte parallele Ebenen betrachtet werden. Mit Hilfe dieser geometrischen Vereinfachung kann die Poissongleichung in ein eindimensionales Problem überführt werden:

$$-\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = \frac{\rho(x)}{\epsilon_s} \quad [2.8]$$

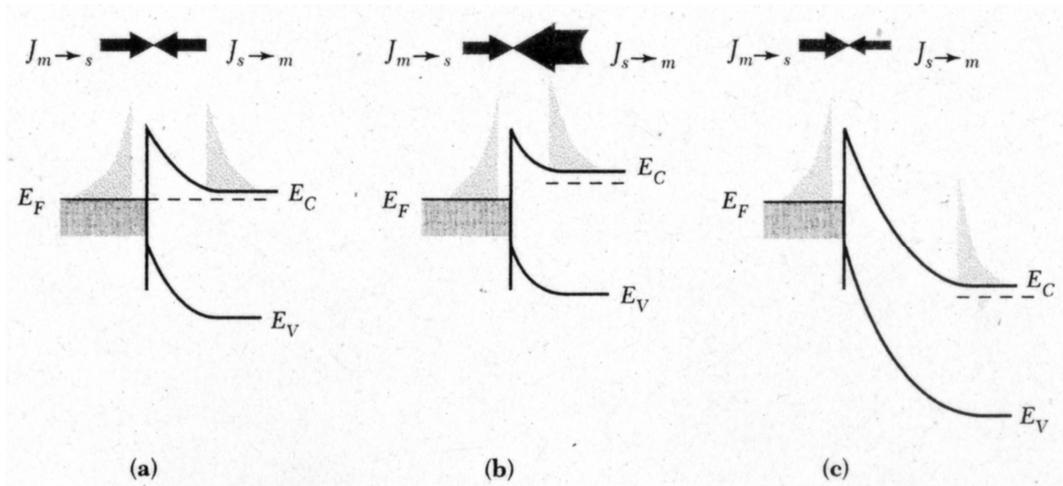
Hier ist  $\varphi(x)$  das elektrostatische Potential in der Raumladungszone,  $\rho(x)$  die Ladungsdichte und  $\epsilon_s = \epsilon_0 \epsilon_r$  die dielektrische Permittivität des Halbleiters. Durch Lösen der Poissongleichung ergibt sich für die Breite  $W$  der Potentialbarriere:<sup>46</sup>

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s (V_{bi} - V)}{qN_D}} = L_D \sqrt{2 \frac{q(V_{bi} - V)}{k_B T}} \quad [2.9]$$

Zu beachten ist hierbei sowohl die Abhängigkeit von intrinsischen Parametern wie  $\epsilon_s$ ,  $V_{bi}$  und  $N_D$  als auch die Abhängigkeit von einer extern angelegten Spannung  $V$  sowie der Temperatur  $T$ . Die Potentialbreite ist mit einer für Halbleiter charakteristischen Länge, der Debye-Länge  $L_D$ , verknüpft:<sup>24</sup>

$$L_D \equiv \sqrt{\frac{\epsilon_s k_B T}{q^2 N_D}} \quad [2.10]$$

Für den Ladungstransport durch die Kontaktstelle gibt es im Wesentlichen zwei Möglichkeiten, und zwar über die Potentialbarriere hinweg oder durch diese hindurch. Die erste Variante wird thermionische Emission genannt. Dieser Transportprozess beruht auf einem Ungleichgewicht der thermischen Diffusionsströme an der Kontaktstelle unter einer anliegenden Spannung  $V$ .



**Abbildung 5: Ladungstransport via thermionische Emission. a) Im thermischen Gleichgewicht sind beide Diffusionsströme gleich. b) Eine Spannung in Durchlassrichtung senkt die Barriere ab. c) Eine Spannung in Sperrrichtung erhöht die Barriere.<sup>25</sup>**

In Abbildung 5 ist das Banddiagramm eines Schottky-Kontakts bei verschiedenen Spannungen zu sehen. Ohne angelegte Spannung (a) ist der Diffusionsstrom in beide Richtungen gleich groß. Es fließt kein Nettostrom. Durch Anlegen einer externen Spannung in Durchlassrichtung (b) wird die Barriere abgesenkt und der Strom vom Halbleiter ins Metall dominiert. Dagegen bewirkt eine Spannung in Sperrrichtung (c) eine zusätzliche Erhöhung der Potentialbarriere, sodass der Strom ins Metall verringert wird. Der Strom in entgegengesetzter Richtung bleibt davon unbeeinflusst, sodass sich ein spannungsunabhängiger Nettostrom in den Halbleiter ergibt. Insgesamt besteht die thermionische Emissionsstromdichte  $J_{th}$  aus der Summe beider Beiträge:<sup>25</sup>

$$J_{th} = J_0 \left( e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad [2.11]$$

mit der Sättigungsstromdichte  $J_0$ :

$$J_0 \equiv A^* T^2 e^{-\frac{q\Phi_{Bn}}{k_B T}} \quad [2.12]$$

Dabei ist  $A^*$  die effektive Richardson-Konstante. Gleichung [2.11] beschreibt die typische exponentielle Abhängigkeit der Stromdichte einer Schottky-Diode. Für positive Spannungen (Vorwärtsrichtung) steigt die Stromdichte exponentiell an bis sie durch den

Festkörperwiderstand in Reihe begrenzt wird. Hier entspricht die Vorwärtsrichtung einem Elektronenfluss vom Halbleiter ins Metall, beziehungsweise einem Stromfluss vom Metall in den Halbleiter. Das bedeutet, dass für die Vorwärtsrichtung eine positive Spannung auf der Metallseite anzulegen ist. Dagegen wird der Ladungstransport bei negativer Spannung (Sperrrichtung) unterdrückt. Daher dominiert in Sperrrichtung meist der Tunnelstrom.

Die zweite Möglichkeit für den Ladungstransport durch die Kontaktstelle bietet der quantenmechanische Tunneleffekt. Elektronen können mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, die exponentiell von der Barrierenbreite abhängt, die Potentialbarriere durchtunneln. Der Tunnelprozess lässt sich in zwei Anteile aufspalten, Tunneln durch Feldemission und thermionische Feldemission. Bei der Feldemission sind nur Elektronen mit Energien nahe der Fermienergie beteiligt, während bei der thermionischen Feldemission thermisch angeregte Elektronen beitragen, die eine reduzierte Barrierenbreite sehen. Die beiden Tunnelstrombeiträge unterscheiden sich in erster Linie durch ihre Temperaturabhängigkeit, haben aber die gleiche exponentielle Abhängigkeit von der Barrierenbreite und der angelegten Spannung. Da für die Interpretation der in dieser Arbeit gemessenen  $I/V$ -Kurven das qualitative Verhalten der Kontakte im Vordergrund steht, beschränkt sich die Diskussion im Folgenden auf die Feldemissionsstromdichte  $J_{FE}$ . Diese wird für die Vorwärtsrichtung näherungsweise durch folgende Formel beschrieben:<sup>25</sup>

$$J_{FE} \approx \frac{A^{**} T \pi}{c_1 k_B \sin(\pi c_1 k T)} e^{-\frac{q(\Phi_{Bn} - V_F)}{E_{00}}} \quad [2.13]$$

Dabei ist  $c_1$  eine langsam mit der Vorwärtsspannung  $V_F$  variierende Funktion der Barrierenbreite.  $A^{**}$  ist eine reduzierte effektive Richardsonkonstante und  $E_{00}$  ein Maß für die Barrierenbreite:

$$E_{00} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{q^2 N_D}{m^* \epsilon_s}} = \frac{2\sqrt{k_B T}}{L_D \hbar \sqrt{m^*}} \quad [2.14]$$

Diese charakteristische Energie hängt von der externen Temperatur  $T$  und intrinsischen Parametern, der Debyelänge  $L_D$  und der effektiven Elektronenmasse  $m^*$ , ab. Für die Rückwärtsrichtung gilt folgende Formel:<sup>25</sup>

$$J_{FE} = A^{**} \left( \frac{E_{00}}{k_B} \right)^2 \left( \frac{\Phi_{Bn} + V_R}{\Phi_{Bn}} \right) e^{-\frac{2q\Phi_{Bn}^{1.5}}{3E_{00}\sqrt{\Phi_{Bn} + V_R}}} \quad [2.15]$$

Auch hier wird der Ausdruck im Exponenten mit steigender Rückwärtsspannung  $V_R$  kleiner, sodass die Stromdichte insgesamt anwächst.

Durch Ersetzen von  $E_{00}$  durch die Debyelänge  $L_D$  in beiden Formeln wird der Einfluss der Barrierenbreite offensichtlich. Es ergeben sich folgende Gleichungen für den Tunnelstrom:

$$J_{FE,F} \approx \frac{A^{**} T \pi}{c_1 k_B \sin(\pi c_1 k_B T)} e^{-\frac{2q\sqrt{m^*}}{\hbar\sqrt{k_B T}} L_D (\Phi_{Bn} - V_F)} \quad [2.16]$$

$$J_{FE,R} = A^{**} \left( \frac{\hbar\sqrt{k_B T}}{L_D 2k_B \sqrt{m^*}} \right)^2 \left( \frac{\Phi_{Bn} + V_R}{\Phi_{Bn}} \right) e^{-\frac{4q\sqrt{m^*}}{3\hbar\sqrt{k_B T}} \frac{L_D \Phi_{Bn}^{1.5}}{\sqrt{\Phi_{Bn} + V_R}}} \quad [2.17]$$

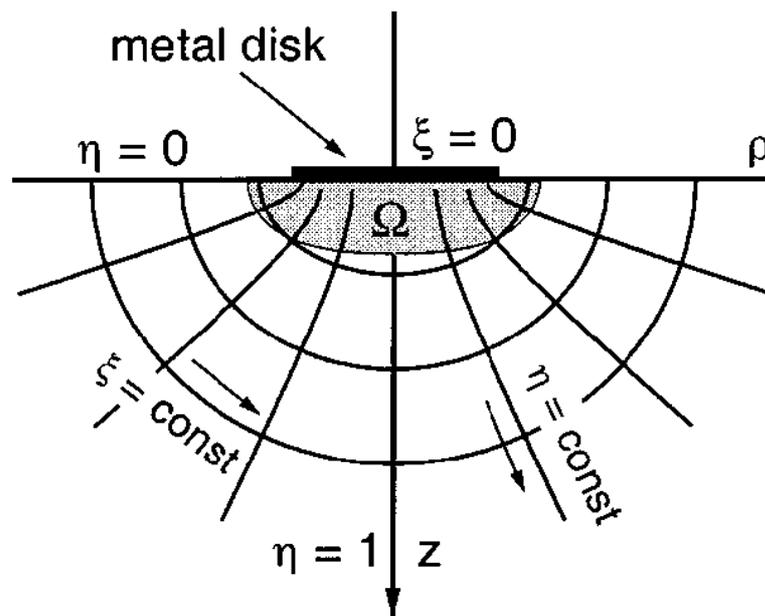
Da die Debyelänge die Barrierenbreite  $W$  widerspiegelt, wird hier der exponentielle Zusammenhang zwischen Stromdichte und Barrierenbreite besonders deutlich. Eine wichtige Kenngröße für elektrische Transportmessungen ist der Kontaktwiderstand  $R_C$ , welcher als reziproke Steigung der I/V-Kurve bei  $V = 0$  definiert ist:<sup>25</sup>

$$R_C \equiv \left( \frac{dJ}{dV} \right)_{V=0}^{-1} \propto e^{\frac{2q\sqrt{m^*}}{\hbar\sqrt{k_B T}} \Phi_{Bn} L_D} \quad [2.18]$$

Demnach kann der Kontaktwiderstand durch Reduzierung der Barrierenhöhe  $\phi_{Bn}$  oder der Barrierenbreite  $W$ , beziehungsweise der Debyelänge  $L_D$ , gesenkt werden. Für technische Anwendungen sind in der Regel Ohmsche Kontakte am Metall-Halbleiter-Übergang erwünscht, um die Leistung von Bauteilen zu optimieren. Ein Ohmscher Kontakt bedeutet, dass der Spannungsabfall an der Kontaktstelle im Vergleich zur angelegten Spannung vernachlässigt werden kann, sodass sich eine lineare (Ohmsche) Kennlinie ergibt. Zur elektrischen Charakterisierung von Halbleitern mit 2-Kontakt-Messungen sind Ohmsche Kontakte besonders wichtig. Oft wird versucht, die Barrierenhöhe durch Legierungen an der Kontaktstelle zu minimieren. Ein anderer Ansatz ist eine lokale Erhöhung der Dotierung an der Kontaktstelle, wodurch die Barrierenbreite reduziert wird (vergleiche Gleichung [2.9]). In beiden Fällen führt die resultierende Erhöhung des Tunnelstroms zu Ohmschen Kontakten.<sup>25</sup>

## 2.4.2 Schottky – Kontakt auf Nanometerskala

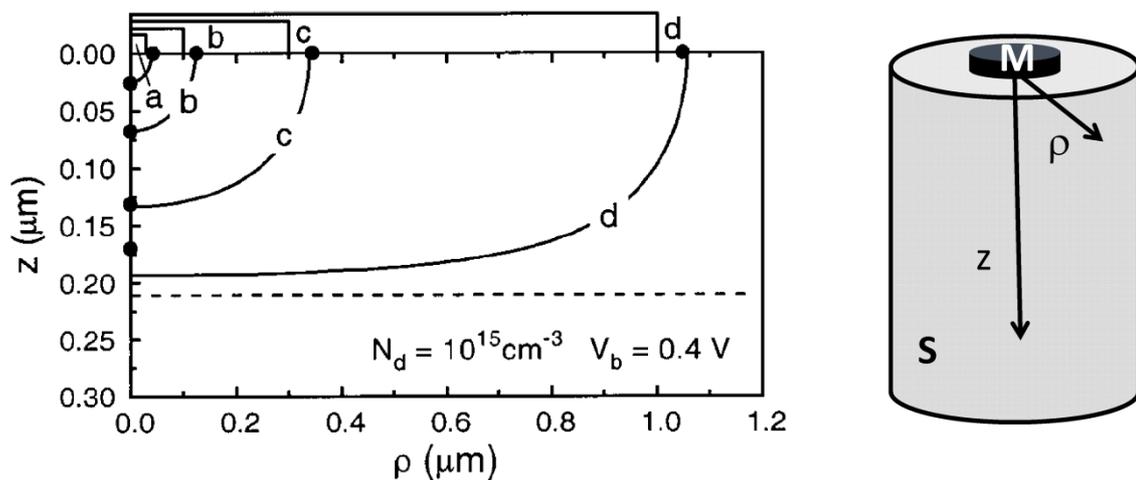
Bei elektrischen Transportmessungen an Nanoobjekten kann es zu signifikanten Abweichungen von den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Transportgleichungen kommen. In einigen Arbeiten konnte diese Abweichung der Kontaktgröße zugeordnet werden.<sup>43,44</sup> Für die Lösung der Poissongleichung an einem Schottky-Kontakt auf Nanometerskala (Nanokontakt) ist die eindimensionale Vereinfachung der Poissongleichung nicht zulässig. Stattdessen muss die dreidimensionale Poissongleichung gelöst werden.<sup>45,47</sup> Die Verarmungszonen-Näherung ist dabei nach wie vor gültig, obwohl unter Umständen eine große Abweichung der I/V-Charakteristika zwischen einzelnen Nanokontakten auftritt. Abhängig von der Dotierung kann die diskrete räumliche Verteilung der Dotieratome den Ladungstransport über den Nanokontakt stark beeinflussen.<sup>48</sup>



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung des Verlaufs der elektrischen Feldlinien ( $\eta = \text{konst.}$ ) auf der Halbleiterseite eines scheibenförmigen Nanokontaktes. Die mit  $\xi = \text{konst.}$  gekennzeichneten Linien stehen für Äquipotentiallinien.<sup>47</sup>

Eine realistische Kontaktgeometrie zusammen mit der entsprechenden Feldverteilung ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt. Hier berührt bei  $z = 0$  eine begrenzte Metallscheibe einen unendlich ausgedehnten Halbleiter. Die grau unterlegte Fläche  $\Omega$  kennzeichnet die resultierende Raumladungszone. Entlang der mit  $\xi = \text{konstant}$

gekennzeichneten Linien verlaufen die elektrostatischen Äquipotentiallinien. Als eine für den Tunnelprozess wichtige Größe wurde die Halbwertsbreite der Schottky-Barriere in Abhängigkeit der Kontaktgröße simuliert. In Abbildung 7 sind die entsprechenden Äquipotentiallinien für  $\varphi = V_{bi}/2$  eingezeichnet. Dabei wurde als effektive Barrierenhöhe  $V_{bi} = 0,4 \text{ eV}$  (CoSi<sub>2</sub> / Si(111)-Kontakt) eingesetzt (in Abbildung 7 mit  $V_b$  bezeichnet). Desweiteren wurden die Werte  $N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  und  $\epsilon_s = 11,7$  verwendet. An diesem Beispiel verdeutlicht die Graphik den generellen Trend, dass die Barriere bei konstanter Dotierung mit abnehmendem Kontaktradius immer schmäler wird. Dadurch ist ein rapider Anstieg der Tunnelstromdichte mit abnehmender Kontaktgröße zu erwarten. In dem Modell ist die „klassische“ Schottky-Barriere (waagerechte gestrichelte Linie) mit unendlich ausgedehnter Kontaktfläche als asymptotischer Grenzfall enthalten.<sup>47</sup>

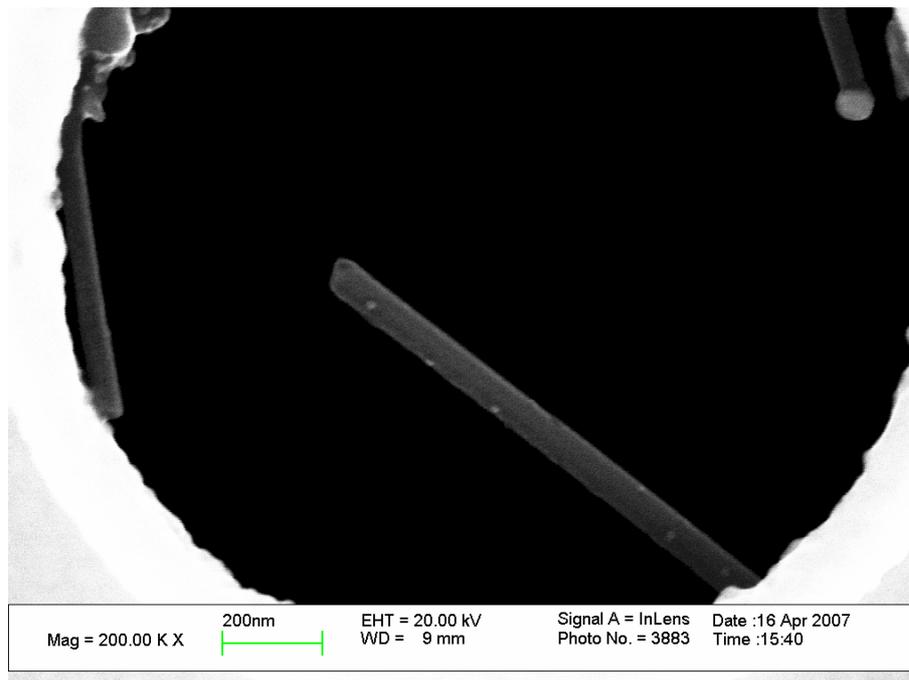


**Abbildung 7: Simulierte Halbwertsbreite der Potentialbarriere in Abhängigkeit der Kontaktgröße.** Mit  $z$  wird die Eindringtiefe in den Halbleiter bezeichnet und mit  $\rho$  der Abstand zur  $z$ -Achse. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die Halbwertsbreite der Potentialbarriere für Schottky-Kontakte mit den Radien 30 nm (a), 100 nm (b), 300 nm (c) und 1  $\mu\text{m}$  (d). Die schwarzen Punkte auf den Achsen symbolisieren analoge Berechnungen von Smit et al.<sup>45</sup>. Die gestrichelte waagerechte Linie steht für den eindimensionalen Grenzfall.<sup>47</sup> Die Skizze (rechts) zeigt die Metallscheibe (M) in Kontakt mit dem Halbleiter (S).

Für die gleiche Kontaktgeometrie zeigt Abbildung 8 Simulationen des reziproken Kontaktwiderstandes in Abhängigkeit der Kontaktgröße für drei verschiedene Dotierungen. Die Berechnungen wurden für einen CoSi<sub>2</sub> / Si(111)-Kontakt (siehe oben) durchgeführt. Der Graph zeigt einen Vergleich der beiden wesentlichen Ladungstransportbeiträge, den Tunnelstrom (tunnel) und den thermionischen



Anhand der REM Aufnahme eines ZnO-Nanodrahtes in Abbildung 9, die nach dessen elektrischer Charakterisierung entstand, kann die typische Kontaktgröße bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen abgeschätzt werden. Der Drahtdurchmesser beträgt  $76 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ . Auf dem REM Bild sind entlang des charakterisierten Drahtes weiße Punkte zu erkennen, die an den benachbarten Nanodrähten nicht zu sehen sind. Solche Merkmale wurden ausschließlich an Nanodrähten beobachtet, an denen elektrische Transportmessungen durchgeführt wurden. Hier sind sie besonders deutlich zu erkennen. Die Positionen der Punkte stimmen mit den Positionen überein, an denen der Nanodraht mit einer Manipulatorspitze elektrisch kontaktiert wurde, und deuten auf einen lokalen Materialunterschied hin. Höchstwahrscheinlich wurde während den elektrischen Transportmessungen Material der Manipulatorspitze auf dem Nanodraht deponiert. Die Flecken haben einen mittleren Durchmesser von ungefähr  $10 \text{ nm}$  ( $a \approx 5 \text{ nm}$ ). Folglich ist für alle elektrischen Transportmessungen, bei denen Schottky-Kontakte involviert sind, eine deutlich erhöhte Tunnelwahrscheinlichkeit zu erwarten.



**Abbildung 9: REM Aufnahme eines 76 nm dicken ZnO-Nanodrahtes nach der elektrischen Charakterisierung. An den Kontaktstellen ist eine Kontraständerung zu sehen.**

## 2.5 Elektrische Transporteigenschaften und Synthese von Nanodrähten

Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Ansätze für die Nanodrahtsynthese, den sogenannten „Bottom-Up“ Ansatz und den „Top-Down“ Ansatz.

Letztere Strategie basiert auf Lithographie-Verfahren der Halbleiterproduktion. Als Standardmethode der Halbleiterindustrie ermöglichen lithographische Verfahren eine großflächige Strukturierung und die Verwendung vielfältiger Materialien. Allerdings ist die Größe der Nanostrukturen nach unten durch die Wellenlänge der verwendeten optischen Strahlung beschränkt. Hier bietet Elektronenstrahl-Lithographie eine Alternative, die zwar Strukturen im Nanometerbereich erlaubt, aber sehr zeitintensiv ist.

Alle in dieser Arbeit charakterisierten Nanodrähte wurden nach dem „Bottom-Up“ Ansatz hergestellt, wobei die Nanodrähte mittels Selbstorganisationsprozessen wachsen. Das bedeutet, dass sich die Nanodrähte unter definierten äußeren Bedingungen selbstständig und in hoher kristalliner Qualität bilden. Dies kann an einer vordefinierten Position auf einem Substrat oder frei schwimmend in einer Lösung erfolgen.<sup>2</sup>

Einerseits ist es in vielen Fällen möglich, das Wachstum der Nanodrähte durch gezielte Manipulation der äußeren Parameter zu steuern. Andererseits hängen physikalische Eigenschaften wie beispielsweise mechanische Stabilität, optische Eigenschaften und elektrische sowie thermische Transporteigenschaften kritisch von der kristallinen Struktur der Nanodrähte ab. Somit können die physikalischen Eigenschaften der Nanodrähte, eine gute Wachstumskontrolle vorausgesetzt, indirekt während der Synthese vorgegeben werden. Gerade diese gezielte Möglichkeit des Materialdesigns macht die Faszination und das Potential der Nanotechnologie aus. Deshalb ist die Charakterisierung der elektrischen Transporteigenschaften immer im Zusammenhang mit den Wachstumsbedingungen zu sehen.

Eine kurze Beschreibung der Herstellungsverfahren der in dieser Arbeit charakterisierten Nanodrähte erfolgt jeweils eingangs der Darstellung der elektrischen Transportmessungen in Kapitel 0. Dabei wird auch der Zusammenhang zwischen Ladungstransport und Synthese herausgestellt.

### 3 Das LEEPS Mikroskop als Instrument für die elektrische Charakterisierung von Nanodrähten

Eine generelle Schwierigkeit bei elektrischen Messungen an Nanostrukturen ist deren Abbildung und die, meist anschließend durchgeführte, Kontaktierung. Optische Abbildungsverfahren und eine manuelle Kontaktierung kommen bei Nanostrukturen auf Grund ihrer Größe nicht in Frage. Die Rasterelektronenmikroskopie ist hier als Standardmethode für das Abbilden und lithographische Kontaktieren von Nanodrähten zu nennen. Die typische Vorgehensweise für elektrische Transportmessungen an Nanodrähten beginnt mit dem Deponieren der Drähte auf einem isolierenden Substrat, welches bereits über eine Elektrodenstruktur für spätere Messungen verfügen kann. Anschließend werden einzelne Nanodrähte, die für elektrische Messungen geeignet sind, beziehungsweise die auf bereits vorhandenen Elektroden liegen, mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) lokalisiert. Falls noch keine Elektroden vorhanden sind, werden diese an den entsprechenden Stellen mittels Elektronenstrahlolithographie aufgebracht. Die Vorteile dieser Vorgehensweise bestehen in einer beliebigen Elektrodenstruktur und nahezu frei wählbaren Materialkombinationen. Die intrinsischen Transporteigenschaften der kontaktierten Nanodrähte lassen sich durch 4-Kontakt-Messungen<sup>49</sup> oder durch Feldeffekt-Messungen (FET)<sup>11,50,51</sup> bestimmen. Allerdings limitiert die Vielzahl der Präparationsschritte den Probendurchsatz, und die Fixierung der Drähte auf einem Substrat schränkt eine anschließende Charakterisierung mit anderen Methoden ein.

Auch mit modifizierten Rastersondenmikroskopen (SPM) wurden erfolgreich 4-Punkt-Messungen an Einzeldrähten<sup>52</sup> durchgeführt und sogar einzelne Nanodraht-FETs durch ortsaufgelöste Potentialmessungen charakterisiert.<sup>53</sup> Allerdings kann bei allen diesen Charakterisierungsmethoden eine Beeinflussung der intrinsischen elektrischen Transporteigenschaften der Nanodrähte durch das unterliegende Substrat nicht ausgeschlossen werden. Einzelne freistehende Nanodrähte wurden mit einem Rasterkraftmikroskop<sup>43,54</sup> (AFM) oder mit einer beweglichen Elektrode im Transmissionselektronenmikroskop<sup>41,55</sup> (TEM) kontaktiert. Mit Hilfe eines Nanomanipulators wurden im Rasterelektronenmikroskop (REM) elektrische Transportmessungen an freistehenden Nanodrähten und -röhren durchgeführt.<sup>56-58</sup> Zum Teil kam es dabei zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Kontakte, welche durch die elektroneninduzierte Abscheidung von amorphem Kohlenstoff hervorgerufen wurde.<sup>57,58</sup> Bei Transportmessungen im TEM wurde ebenfalls eine Reduzierung des

Kontaktwiderstandes beobachtet, was auf eine elektroneninduzierte Umwandlung von amorphem Kohlenstoff in Graphit zurückgeführt wird.<sup>55</sup>

Unter Umständen kann die hochenergetische Elektronenstrahlung in konventionellen Elektronenmikroskopen (REM, TEM) die elektrische Leitfähigkeit verändern. In der vorliegenden Arbeit dient ein Low Energy Electron Point Source (LEEPS) Mikroskop mit Elektronenenergien zwischen 40 eV und 200 eV zur Abbildung der elektrisch charakterisierten Nanodrähte. Diese niederenergetische Strahlung bewirkte selbst nach tagelanger Bestrahlung keine nachweisbare Änderung der elektrischen Leitfähigkeit. Dagegen wurde an ZnO-Nanodrähten, die jeweils vor und nach der Abbildung im REM elektrisch charakterisiert wurden, eine deutliche Änderung der Transporteigenschaften festgestellt. Die spezifische Leitfähigkeit war nach der Bestrahlung im REM um einen Faktor 30 bis 100 größer als vorher. Mit dem LEEPS Mikroskop steht eine nicht-invasive Methode zur elektrischen Charakterisierung von freistehenden Nanodrähten im Ultra-Hochvakuum (UHV) zur Verfügung.

Im folgenden Kapitel wird zunächst der allgemeine experimentelle Aufbau und die Funktionsweise eines LEEPS Mikroskops erläutert. Ein bestehendes, von Berthold Völkel<sup>59</sup> aufgebautes, LEEPS Mikroskop wurde für die Durchführung elektrischer Transportmessungen an freistehenden Nanodrähten modifiziert. Die Beschreibung des experimentellen Aufbaus konzentriert sich im Wesentlichen auf diese Ergänzungen des bestehenden LEEPS Mikroskops. Mit einer Metallspitze als bewegliche Elektrode können einzelne Nanodrähte an beliebigen Stellen kontaktiert werden, sodass durch längenabhängige Transportmessungen der Drahtwiderstand vom Kontaktwiderstand separiert werden kann. Die Durchführung sowie die Auswertung der längenabhängigen Transportmessungen werden detailliert beschrieben.

### 3.1 Low Energy Electron Point Source Mikroskop

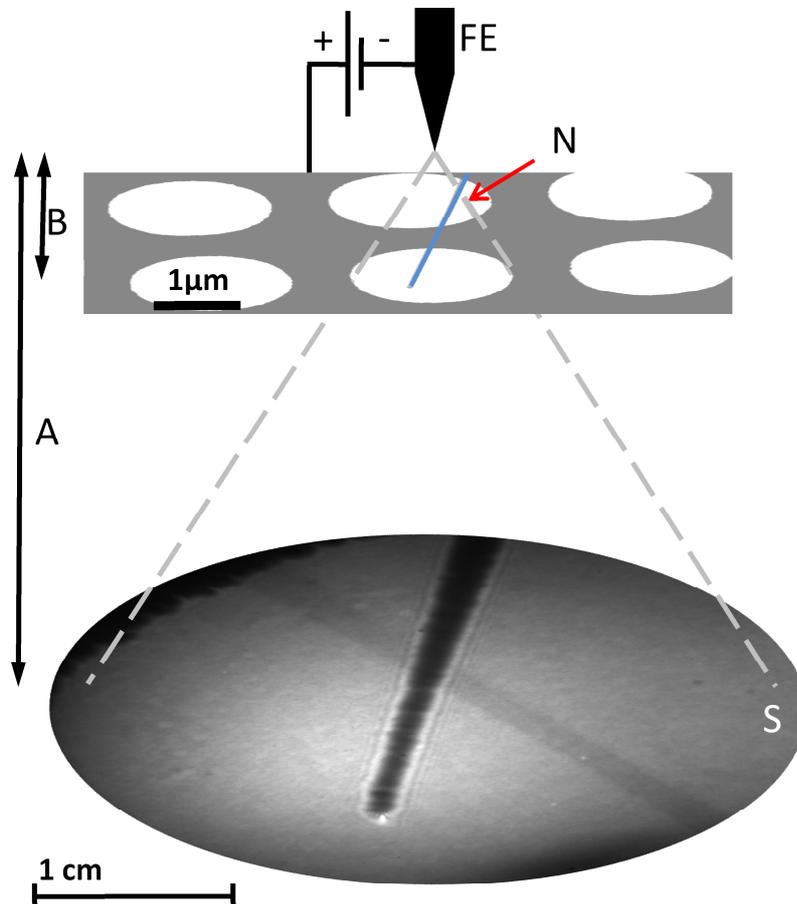
Das Grundkonzept des Low Energy Electron Point Source (LEEPS) Mikroskops geht auf D. Gabor zurück, der bereits 1948 seine Idee der Elektronen-Holographie veröffentlichte.<sup>60</sup> Dabei emittiert eine Punktquelle eine kugelförmige Elektronenwelle, welche an einem freistehenden oder transparenten Objekt gestreut wird. Anschließend propagieren sowohl der gestreute als auch der nicht gestreute Anteil der Elektronenwelle durch einen feldfreien Raum bis zum Detektor und interferieren miteinander. Das auf dem Detektor entstehende Interferenzmuster wird als Inline-Holographie bezeichnet. Erstmals realisiert wurde die Abbildung von freistehenden Nanostrukturen mit einer Elektronen-Punktquelle von H. W. Fink im Jahr 1990.<sup>15</sup>

Die Interpretation eines Inline-Hologramms ist recht aufwändig. Entweder wird die Objektinformation direkt durch eine numerische Rekonstruktion der gestreuten Elektronenwelle auf die Objektebene gewonnen oder indirekt durch den Vergleich zwischen dem aufgenommenen Interferenzmuster und einer Simulation des Detektorbildes. Eine ausführliche Diskussion der numerischen Rekonstruktion liegt mit der Dissertation von A. Eisele vor.<sup>18</sup> Dieser Ansatz erlaubt jedoch bisher nicht die Berücksichtigung lokaler elektromagnetischer Felder. Dagegen ist die vergleichende Analyse zwischen experimentellen Bildern und entsprechenden Simulation unter Einbeziehung von elektrostatischen und magnetostatischen Feldern bereits erfolgreich durchgeführt worden. Anhand der Simulationsparameter wurde beispielsweise die Linienladungsdichte und Magnetisierung von einzelnen Nickel-Nanodrähten abgeschätzt.<sup>20</sup> In Kapitel 4 folgt eine ausführliche Diskussion des Einflusses und der Entstehung von positiven Aufladungseffekten bei leitfähigen Objekten.

#### 3.1.1 Aufbau und Funktionsweise

Im Prinzip ist das LEEPS Mikroskop ein Projektionsmikroskop, welches mit niederenergetischen Elektronen abbildet. Dabei bietet der übersichtliche und kostengünstige Aufbau einen großen Vorteil gegenüber einem konventionellen Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM). Im Wesentlichen besteht der experimentelle Aufbau des LEEPS Mikroskops aus drei Teilen; einer ultrascharfen Feldemitterspitze als Punktquelle, einem Probenträger mit einem freistehenden Objekt und einem Elektronendetektor. Die Vergrößerung  $k = A/B$  des LEEPS Mikroskops hängt

vom Verhältnis des Spitzenabstands  $A$  zum Detektor und des Spitzenabstands  $B$  zur Probe ab, sodass auf eine Elektronenoptik verzichtet werden kann.



**Abbildung 10:** Schematische Darstellung des LEEPS Mikroskops. Der Feldemitter (FE) emittiert niederenergetische Elektronen, die vom freistehenden Objekt (N) gestreut werden. Auf dem Detektor (S) entsteht eine Schattenprojektion des Objekts. Hier: 80 nm breiter ZnO-Nanodraht, aufgenommen mit einer Elektronenenergie von 130 eV

Mit Hilfe eines piezogesteuerten Positioniersystems wird die Emitterspitze bis auf den Abstand  $B$  an die Probe angenähert. Durch Anlegen einer negativen Spannung emittiert die Spitze Elektronen, die von dem freistehenden Objekt gestreut werden. Anschließend werden die Elektronen im Abstand  $A$  von der Spitze detektiert. Der Detektor besteht aus einer Viel-Kanal-Platte (Multi-Channel-Plate = MCP), welche die auftreffende Elektronenintensität orts aufgelöst verstärkt. Die vervielfachten, aus dem MCP austretenden, Elektronen treffen auf einen Leuchtschirm, der die Elektronenintensität in

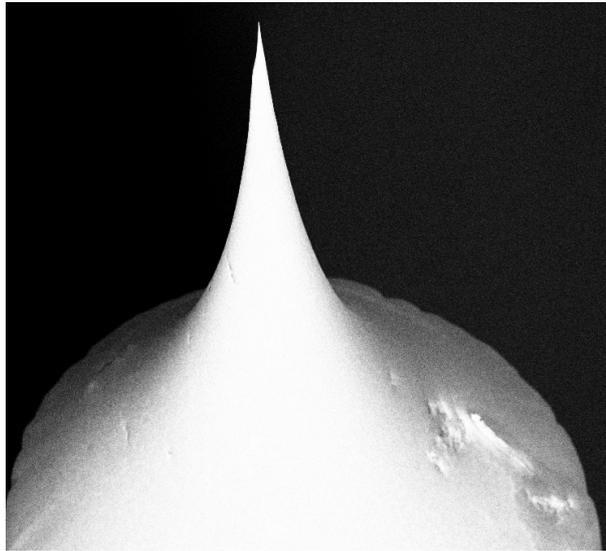
Licht umwandelt. Durch einen Glasflansch wird das Detektorbild mit einer Digitalkamera (Vosskühler COOL1300) fotografiert. Für die Annäherung an die Probe oder das Auffinden eines Objektes wird die Kamera im Videomodus (~8 fps) betrieben. Ein typisches LEEPS Bild ist in die schematische Darstellung (Abbildung 10) eingefügt. Es handelt sich um einen 80 nm dicken ZnO-Nanodraht, der mit einer Elektronenenergie von 130 eV aufgenommen wurde. Die Belichtungszeit der Kamera betrug einen typischen Wert von 5 sec.

Das LEEPS Mikroskop wird im Ultrahochvakuum (UHV) betrieben. Während der elektrischen Messungen lag der Kammerdruck zwischen  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar und  $8 \cdot 10^{-9}$  mbar. Oberhalb von ungefähr  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar verhielt sich der Feldemitter instabil. Weitere Details des experimentellen Aufbaus sind in der Dissertation von Berthold Völkel<sup>59</sup> zu finden.

### 3.1.2 Spitzenpräparation

Für den Betrieb des LEEPS Mikroskops ist die Punktquellenpräparation ein äußerst wichtiger Bestandteil der Versuchsvorbereitungen. Die Präparation ist zeitaufwendig und die durchschnittliche Lebensdauer der Feldemitter betrug einige Stunden bis wenige Tage. Daher bedeutet die Herstellung qualitativ hochwertiger und zuverlässiger Punktquellen bislang ein großes Hindernis auf dem Weg zu einer weitverbreiteten Anwendung des LEEPS Mikroskops. Die Manipulatorspitzen für die Kontaktierung freistehender Nanodrähte werden auf die gleiche Weise hergestellt wie die Feldemitter. Im Wesentlichen entspricht die Vorgehensweise bei der Spitzenherstellung der in der Diplomarbeit von Berthold Völkel<sup>61</sup> ausführlich beschriebenen Methode. Auf Grund der Wichtigkeit für die Versuchsvorbereitungen in dieser Arbeit werden die Präparation und insbesondere die anschließende Platinbeschichtung<sup>62</sup> im Folgenden kurz beschrieben.

Das Ausgangsmaterial für die Spitzenherstellung ist polykristalliner Wolframdraht mit einem Durchmesser von 100  $\mu\text{m}$ . Durch elektrochemisches Ätzen wird zunächst eine konische Spitze mit einem Spitzenradius von weniger als 100 nm geformt. Dazu wird der Wolframdraht ungefähr drei Millimeter tief in eine 2-normale Natronlauge getaucht. Zwischen dem Draht und einer ringförmigen Gegenelektrode wird eine Potentialdifferenz von typischerweise 3,6 V angelegt, sodass ein Strom von ungefähr 3 A durch die Lösung fließt. Während der Draht immer dünner wird, sinkt der Ätzstrom kontinuierlich ab. Bei ungefähr 0,8 A bis 1 A reißt das äußerste Drahtende ab. Die resultierende unmittelbare Änderung der Stromstärke löst eine Abschaltautomatik aus, welche ein weiteres Ätzen des Drahtes verhindert. Abbildung 11 zeigt die REM Aufnahme einer typischen Spitze.

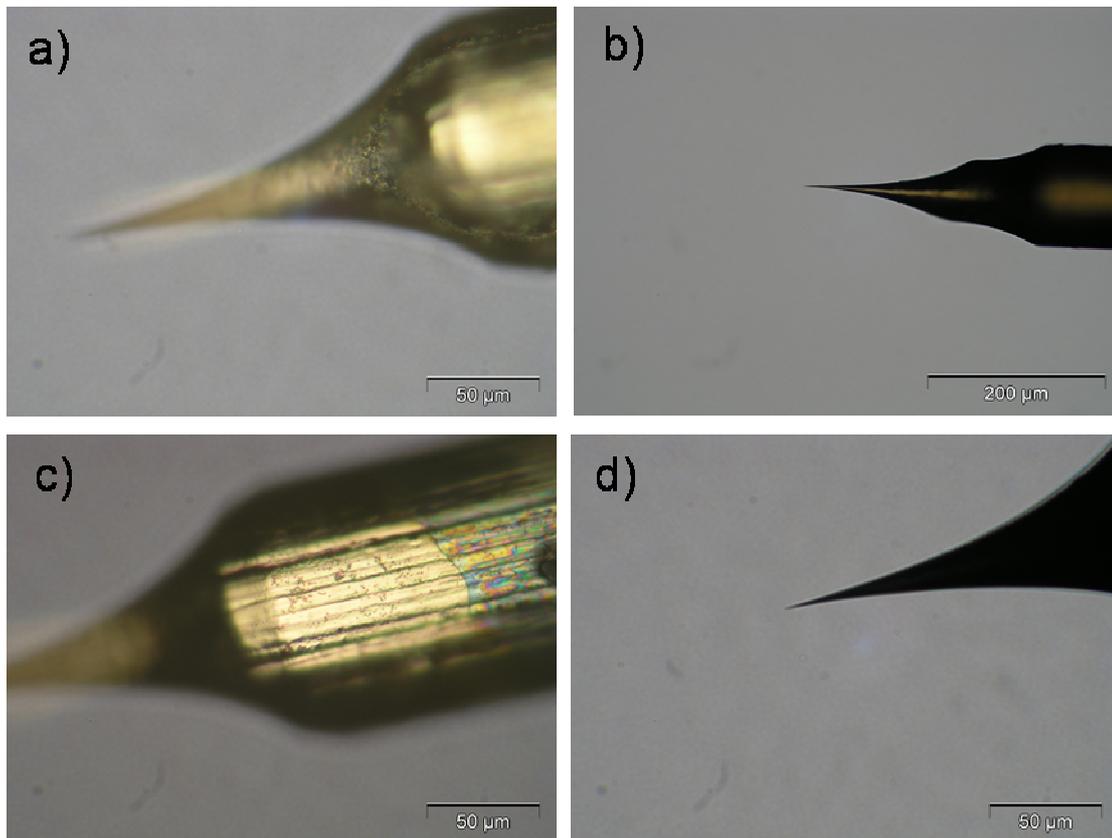


**Abbildung 11: REM Aufnahme einer Feldemitterspitze nach dem Ätzen. Die Bildbreite, welche dem Drahtdurchmesser entspricht, beträgt 100  $\mu\text{m}$ .**

Direkt nach dem Ätzen wird die Spitze unter einem Lichtmikroskop mit 50-facher Vergrößerung vorcharakterisiert. Dabei kann die globale Spitzenform qualitativ beurteilt werden und eine eventuelle grobe Verschmutzung entdeckt werden. In Abbildung 12a ist eine gleichmäßig geformte Spitze abgebildet. Dagegen weist die Spitze in Abbildung 12b eine unregelmäßige Form auf. Diese Unregelmäßigkeiten sind auf eine erhöhte Blasenbildung während des Ätzprozesses zurückzuführen. Daraus resultiert in der Regel eine zu stumpfe Spitze, die für den Einsatz als Feldemitter oder Manipulatorspitze ungeeignet ist. Der Spitzenradius muss mit ungefähr 100 nm klein genug sein, um in definierter Weise einzelne Nanodrähte zu kontaktieren oder im Bereich weniger hundert Volt Elektronen zu emittieren. In der Praxis hat sich auch hier eine optische Vorcharakterisierung bewährt. Solange das Ende der Spitze mit dem Lichtmikroskop nicht aufgelöst werden kann, wie in Abbildung 12d gezeigt, ist sie für den Einsatz als Manipulatorspitze oder als Feldemitter geeignet.

Anschließend können die Spitzen mit einer Platinschicht versehen werden.<sup>62</sup> Dazu wird eine frisch geätzte Wolframspitze in eine 0,1 molare Salzsäure (HCl) getaucht und eine Spannung von -0,6 V an die Spitze angelegt. Dadurch wird zunächst über einen Zeitraum von ca. zwei Minuten die Wolframoxidschicht entfernt. Sobald der mit der Ätzrate korrelierende Strom (einige nA) einen Sättigungswert erreicht, werden 3-5 Tropfen einer Platinchloridlösung (0.1 M HCl + 0.01 mM PtCl<sub>2</sub>) hinzugegeben. Es wird ein kurzer

Anstieg des Stroms beobachtet. Nach einigen Sekunden stellt sich wieder ein Sättigungswert ein und die Spitze wird aus der Lösung gezogen. Eine Angabe der absoluten Stromwerte ist schwierig, da die Stromstärke vor allem von der schwer zu reproduzierenden Eintauchtiefe des Drahtes abhängt. Typische Werte für den Sättigungsstrom sind 1 nA bis 10 nA. Abbildung 12c zeigt eine mit Platin beschichtete Spitze. Im nicht geätzten Bereich des Drahtschafte sind farbige Interferenzeffekte zu erkennen, welche durch die Wolframoxidschicht hervorgerufen werden. Deutlich ist der Übergang zum beschichteten oxidfreien Teil des Drahtes zu sehen. Durch die Platinbeschichtung stehen oxidfreie Spitzen für die elektrische Kontaktierung zur Verfügung. Beim Betrieb als Feldemitter wiesen die beschichteten Spitzen eine hohe Stabilität auf, allerdings muss die Vakuumpräparation noch optimiert werden.



**Abbildung 12: Lichtmikroskopische Aufnahmen verschiedener Spitzen. a) Gleichmäßig geformte Spitze. b) Ungleichmäßig geformte Spitze. c) Spitze mit Platinschicht. Die Wolframoxidschicht am Schaft führt zu farbigen Interferenzeffekten. d) Nahaufnahme des Spitzenendes.**

Im Vakuum werden die Spitzen zur Reinigung für ca. eine Minute auf leichte orangefarbene Glut geheizt. Nach dem Heizen wird die Spitze in der Regel durch

Argonsputtern weiter geschärft. Hierfür wird Argon als Sputtergas in die UHV-Kammer eingelassen, wobei die Ionengetter Pumpe ausgeschaltet sein muss. Bei einem Restgasdruck zwischen  $10^{-6}$  mbar und  $10^{-5}$  mbar wird eine negative Spannung an die Spitze angelegt. Erreicht die Feldstärke, beziehungsweise die angelegte Spannung, an der Spitze einen kritischen Wert, können Elektronen aus dem Festkörper tunneln. Durch Elektronenstöße werden Argonatome in Spitzennähe ionisiert und auf Grund ihrer positiven Ladung in Richtung Emitterspitze beschleunigt. Dabei treffen sie bevorzugt in der Region mit der höchsten Feldstärke, direkt am Spitzenende, auf. Beim Auftreffen der Argonionen werden Atome aus dem Festkörper der Spitze geschlagen, sodass sich die Spitzengeometrie lokal ändert, was einen Einfluss auf die Emissionsrichtung hat. Gleichzeitig bewirkt das Ionenbombardement aber auch einen globalen Materialabtrag an den Seitenflächen der Spitze, sodass diese mit der Zeit schärfer wird, wodurch die Einsatzspannung für die Feldemission absinkt. Bei zu hohen Sputterraten ist der Energieeintrag so hoch, dass das Material schmelzen kann. Deshalb wird der Emissionsstrom auf  $2 \mu\text{A}$  begrenzt. Bei vorsichtigem Betrieb des Detektors (niedrige Spannung), ist eine optische Kontrolle des Vorgangs möglich. Sobald sich eine zufriedenstellende Emissionscharakteristik ergibt, wird der Sputterprozess durch Abschalten der Emissionsspannung beendet.

Die Emissionscharakteristik des Feldemitters hängt von der Sorgfalt während der Präparation sowie vom Ausgangsmaterial ab. Monokristalliner Wolframdraht ist für die Herstellung einer optimalen Punktquelle eine bessere Wahl als polykristalliner Draht. Allerdings wurde auf die Verwendung des teuren monokristallinen Materials verzichtet, da in dieser Arbeit die elektrischen Transportmessungen im Vordergrund standen.

### 3.1.3 Probenpräparation

Alle in dieser Arbeit charakterisierten Nanodrähte wurden von externen Arbeitsgruppen synthetisiert. Daher bezieht sich die folgende Beschreibung der Probenpräparation ausschließlich auf Arbeitsschritte, die unmittelbar für die elektrische Charakterisierung erforderlich waren. Eine kurze Beschreibung des Herstellungsverfahrens findet sich jeweils am Anfang der Darstellung der elektrischen Transportmessungen in Kapitel 0.

Sowohl für das Abbilden als auch für das Kontaktieren der Nanodrähte im LEEPS Mikroskop müssen diese freistehend präpariert sein. Als Probenträger für die Drähte dient ein strukturierter Kohlefilm (Quantifoil, Jena) auf einem Kupfergitter. Der gesamte Film hat einen Durchmesser von 3 mm und weist ein regelmäßiges Lochmuster mit einer

Lochgröße von 2 bis 3  $\mu\text{m}$  auf. Um die elektrische Leitfähigkeit des Kohlefilms zu erhöhen, wurde dieser auf der Ober- und Unterseite mit einer 100 nm dicken Goldschicht bedampft. Hierfür wurde eine Plasma-Verdampferanlage der Arbeitsgruppe von Prof. Reiss in Bielefeld verwendet.

Für die Deposition der Nanodrähte auf dem Probenträger wurden diese zunächst in einer kleinen Menge Ethanol (0,5 ml) dispergiert. Durch eine kurze Behandlung von wenigen Minuten im Ultraschallbad wurden die Drähte voneinander separiert und in der Lösung verteilt. Anschließend wurde der Probenträger in diese Dispersion eingetaucht und leicht geschwenkt, um möglichst viele Nanodrähte aus der Lösung zu „fischen“. Indem der Probenträger in die Nanodraht-Dispersion eingetaucht wurde, konnte eine gleichmäßigere Verteilung der Drähte auf dem Probenträger erreicht werden als durch Auftropfen. Je nach Herstellungsprozess der Nanodrähte waren für die Dispersion der Nanodrähte unterschiedliche Arbeitsschritte notwendig.

Die CdS-Nanodrähte wurden bereits in Ethanol dispergiert verschickt. Hier war lediglich eine kurze Behandlung im Ultraschallbad ( $\sim 1\text{min.}$ ) notwendig, um ein Verklumpen der Einzeldrähte zu vermeiden.

Bei den elektrogesponnen metallischen Drähten wurde das Nanofasergeflecht gegebenenfalls mit einer Pinzette von der Aluminiumelektrode abgelöst und etwas auseinandergezogen. Anschließend wurde ein ca.  $1\text{ cm}^2$  großes Stück des Geflechts in Ethanol für einige Minuten im Ultraschallbad behandelt, bis es sich aufgelöst hat.

Im Falle der ZnO-Nanodrähte mussten diese zunächst von dem Substrat, auf dem sie gewachsen waren, entfernt werden. Mit einem Skalpell wurden die Drähte vom Substrat ( $1\text{ cm}^2$  bis  $3\text{ cm}^2$ ) abgeschabt. Dabei wurde die Probe über einen mit Ethanol gefüllten Behälter gehalten, sodass die abgelösten Drähte hinein fielen. Ein Nachteil dieser Vorgehensweise ist, dass viele Nanodrähte zerbrechen. Insbesondere die kurzen ( $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ ) nasschemisch hergestellten Nanodrähte, die das Substrat mit einer hohen Flächendichte bedeckten, sind beim Abschaben größtenteils zerbrochen.

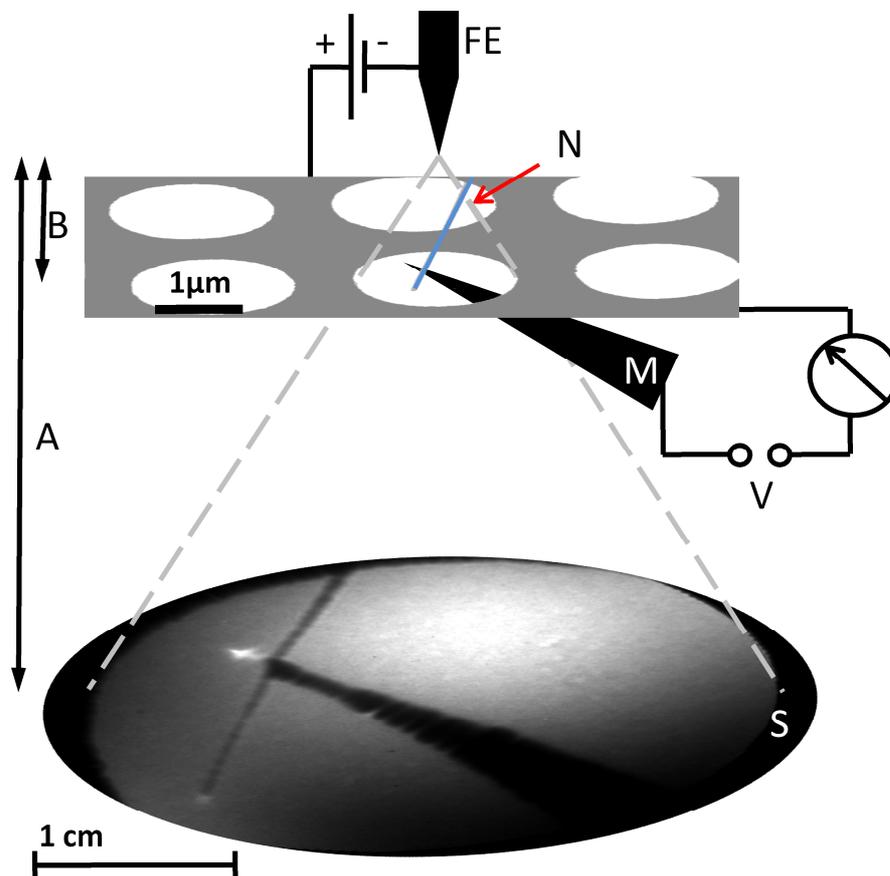
Den höchsten Präparationsaufwand erforderten die in einer Polycarbonatmatrix eingeschlossenen Bismutdrähte. Um die Polymermatrix aufzulösen, wurde ein etwa  $1\text{ cm}^2$  großes Stück in Dimethylformamid (DMF) gelegt. Nach je 12 Stunden wurde das Lösungsmittel insgesamt sechsmal ausgewechselt. Anschließend blieb lediglich eine dünne Kupferelektrode mit den freistehenden Nanodrähten übrig. Diese wurde in Ethanol gelegt und für einige Minuten ins Ultraschallbad gestellt, bis sie sich vollständig

aufgelöst hatte. Um eine Oxidation der Drähte an Luft zu vermeiden, wurden diese möglichst schnell auf den Probenträger gebracht und ins Vakuum eingeschleust.

Nach dem Aufbringen aus der Dispersion liegen die Nanodrähte lose auf dem rauen Probenträger. Daher gibt es keine geschlossene Kontaktfläche zwischen Nanodraht und Probenträger, sondern eine Reihe von Punktkontakten. Somit lässt sich das in Kapitel 2.4 beschriebene Modell der Nanokontakte auch auf den elektrischen Kontakt zum Probenträger anwenden.

### 3.2 Längenabhängige Transportmessungen mit dem LEEPS

Bisher wurden LEEPS Mikroskope für elektrische Transportmessungen an DNA Molekülen<sup>13</sup> und Kohlenstoff-Nanoröhren<sup>14</sup> eingesetzt. Dabei wurden die DNA Moleküle mit einer zusätzlichen Manipulatorspitze kontaktiert, während die Kohlenstoff-Nanoröhren direkt mit der feldemittierenden Spitze kontaktiert wurden. In beiden Experimenten handelte es sich allerdings um einzelne I/V-Kurven. Deshalb konnte nur ein Maximalwert für den intrinsischen elektrischen Widerstand ermittelt werden, da die Kontaktwiderstände einen unbekanntem Beitrag lieferten. In der vorliegenden Arbeit wird der Kontaktwiderstand durch Widerstandsmessungen an verschiedenen Kontaktpositionen vom Drahtwiderstand separiert. Bei bekannter Drahtgeometrie kann anschließend der spezifische Widerstand eines einzelnen Nanodrahtes berechnet werden.



**Abbildung 13:** Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zum Abbilden und Kontaktieren von freistehenden Nanodrähten. Der Feldemitter (FE) emittiert Elektronen, die auf dem Schirm (S) eine Schattenprojektion des Nanodrahtes (N) erzeugen, während dieser mit der Manipulatorspitze (M) kontaktiert wird.

Ein vorhandenes LEEPS Mikroskop<sup>59</sup> wurde durch den Einbau eines Nanomanipulators (Kleindiek MM3), an dem eine feine Manipulatorspitze befestigt wird, erweitert. Die schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus in Abbildung 13 zeigt, wie das freistehende Ende eines Nanodrahtes (N) mit der Manipulatorspitze (M) an einer beliebigen Stelle kontaktiert wird. Die Manipulatorspitze wird als bewegliche Elektrode zur Messung positionsabhängiger I/V-Kurven verwendet, während der Probenträger die Gegenelektrode bildet. Um einen Einfluss der emittierten Elektronen auf die Messung auszuschließen, wird der Feldemitter während der Transportmessung spannungslos geschaltet. Das LEEPS Mikroskop dient in dieser Anordnung zur Abbildung des Nanodrahtes. Die Kontaktierung des Drahtes kann mit dem Videomodus der Digitalkamera (~8 fps) abgebildet werden.

### 3.2.1 Experimenteller Aufbau für elektrische Transportmessungen

Die Abbildung 14a zeigt ein Foto des experimentellen Aufbaus innerhalb der Vakuumkammer, in dem einige wichtige Komponenten hervorgehoben sind. Auf dem eingefügten Detailfoto (Inset Abbildung 14a) des Probenhalters sind sechs ringförmig angeordnete Öffnungen zu erkennen. In diesen befindet sich jeweils ein mit Gold beschichteter Probenträger. Die schlüssellochförmige Öffnung in der Mitte dient dem Probentransfer. Der Feldemitter kann mit Hilfe von Inchworm-Motoren positioniert werden. Der hier nicht abgebildete Elektronendetektor befindet sich jenseits des unteren Bildrandes. Am rechten Bildrand ist der Kleindiek MM3 Nanomanipulator zu sehen. Die Pfeile deuten die Bewegungsfreiheitsgrade des Manipulators an. Mit einem selbst gebauten Adapter, der mit den „Parkplätzen“ in der Spitzengarage kompatibel ist, wird die Manipulatorspitze am Nanomanipulator befestigt. Im Vordergrund von Abbildung 14a ist die Spitzengarage zu sehen, in der drei Manipulatorspitzen aufbewahrt und präpariert werden können. Mit Hilfe eines Inchworm-Motors lässt sich die gesamte Garage ca. 5 cm weit in den Strahlengang hineinfahren, sodass sie sich in der Reichweite des Kleindiek MM3 befindet. In der Detailansicht (Abbildung 14b) ist der Wolframdraht, an dessen Ende sich die Manipulatorspitze befindet, zu erkennen. Der Feldemitter wird durch die senkrechte rote Linie symbolisiert. Ein Vergleich mit der schematischen Darstellung (Abbildung 14c) verdeutlicht die einfache Realisierung des experimentellen Aufbaus des LEEPS Mikroskops.

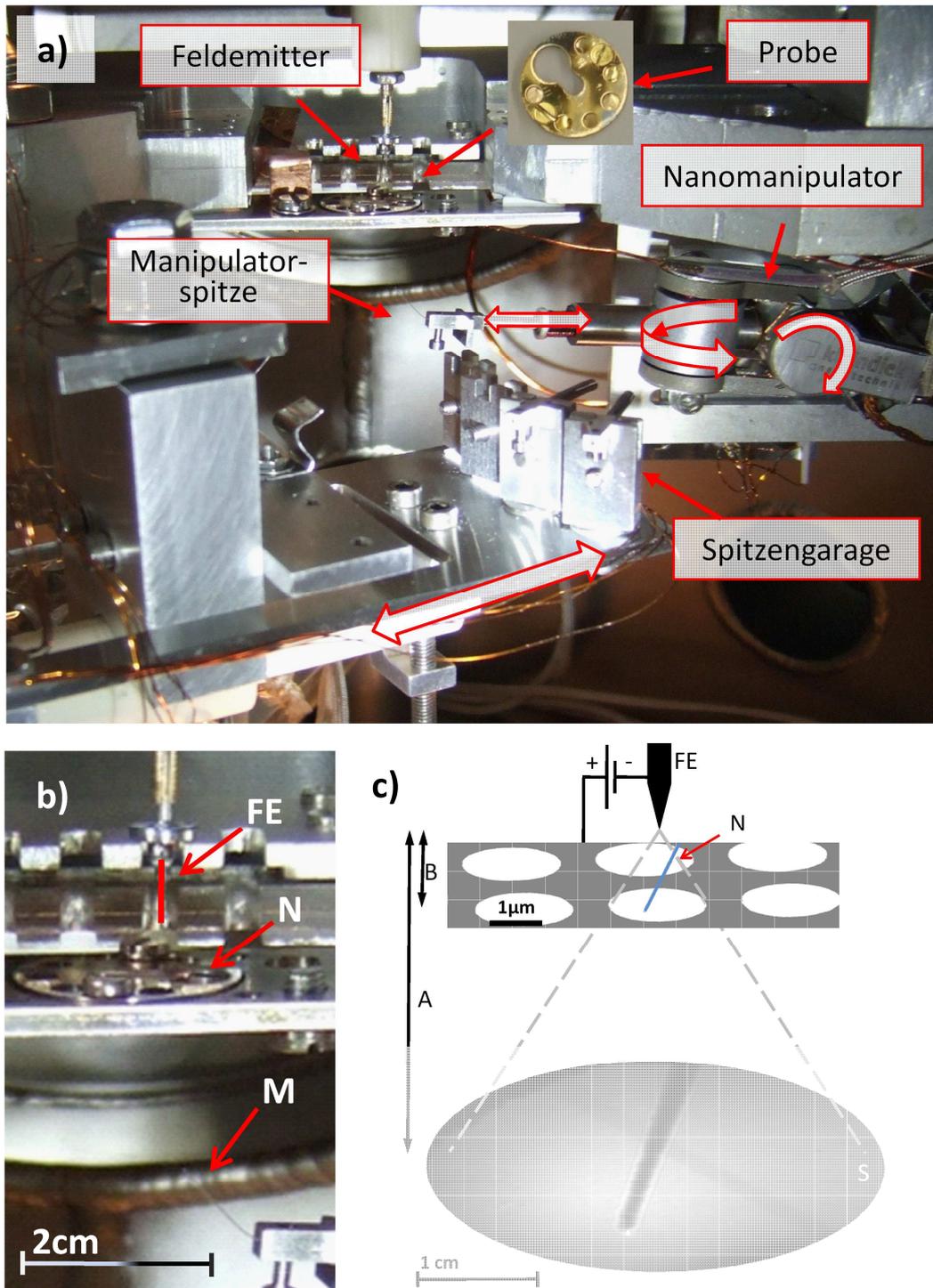
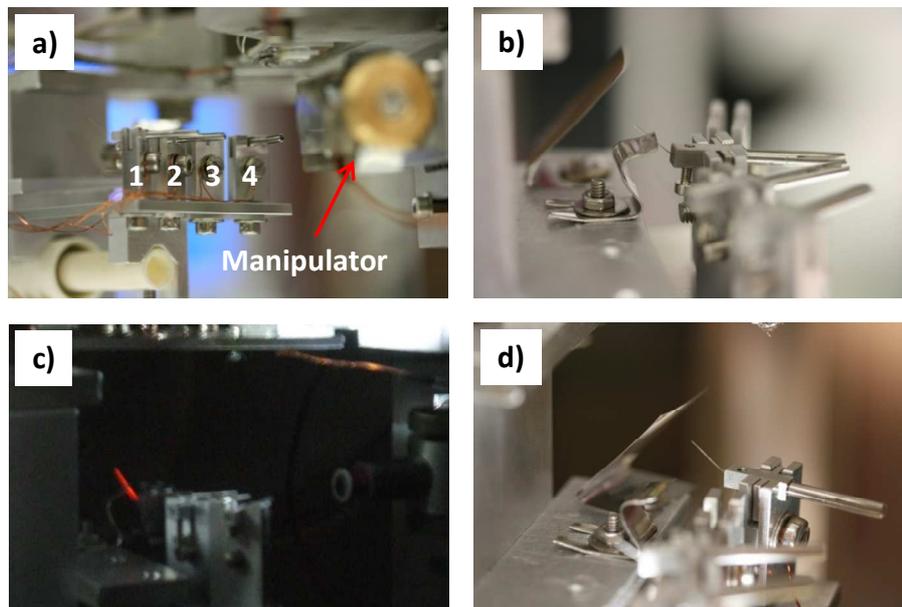


Abbildung 14: a) Foto des experimentellen Aufbaus für längenabhängige Widerstandsmessungen an Einzeldrähten. b) Detailansicht des Probenhalters und der Manipulatorspitze. c) Schematische Darstellung: Der Detektor (transparent dargestellt) ist auf den Fotos (a, b) nicht abgebildet.



**Abbildung 15: Fotos der Spitzengarage. a) Zu sehen sind die vier Parkpositionen. b) Detailansicht der Heizposition. c) Auf Rotglut geheizte Manipulatorspitze. d) Detailansicht der Sputterposition.**

Abbildung 15a zeigt die Spitzengarage aus der Sicht des Nanomanipulators. Insgesamt gibt es vier Parkpositionen, die auf den Nanomanipulator ausgerichtet sind, um einen Spitzentausch zu ermöglichen. Auf Grund des hohen Spitzenverschleißes beim Kontaktieren eines Nanodrahtes muss im Mittel für jeden elektrisch charakterisierten Nanodraht eine frisch präparierte Manipulatorspitze verwendet werden. Deshalb ist ein Spitzenwechsel im Vakuum wichtig. Wegen der geringen Stromstärke (max. 20 mA) und Spannung (max. 200 V), für die der Nanomanipulator ausgelegt ist, wurde die Spitzengarage zusätzlich für die Vakuum-Präparationsschritte (vergleiche Kapitel 3.1.2) der Manipulatorspitze konzipiert. Zurzeit können maximal drei Manipulatorspitzen in die Garage eingesetzt werden, wobei die Apparatur belüftet werden muss. Eine sinnvolle Ergänzung des experimentellen Aufbaus wäre eine Schleuse für die Manipulatorspitzen, um das häufige Ausheizen der gesamten Apparatur zu vermeiden.

Die Parkplätze der Spitzengarage bestehen aus Edelstahlquadern, die an der Oberseite so geformt sind, dass die Spitzenhalter locker hineingelegt werden können, wie in den Abbildungsteilen (b) und (c) zu erkennen. Die Metallblöcke sind elektrisch vom Rest der Vakuumkammer isoliert und können separat über elektrische Durchführungen angesteuert werden. Für den Abbildungsbetrieb des LEEPS Mikroskops wird die gesamte Garage mit

Hilfe des Inchworm-Motors (weiße Keramikzylinder in Abbildung 15a) aus dem Strahlengang gefahren. In dieser Position findet auch die Spitzenpräparation statt. In Abbildung 15b und Abbildung 15c befindet sich die Manipulatorspitze in der Heizposition. Der Schaft der in Parkposition 3 abgelegten Spitze berührt die Kante eines geerdeten Edelstahlblechs, sodass der Draht elektrisch geheizt werden kann. In Abbildung 15c ist der rot glühende Wolframdraht zu erkennen. Das Argonsputtern der Manipulatorspitze wird in Parkposition 4 durchgeführt. Dort befindet sich das Ende der Manipulatorspitze in einem Abstand von wenigen Millimetern vor einem Edelstahlblech, welches als Anode dient. Durch Anlegen einer negativen Spannung von einigen hundert Volt kann die Spitze mit Argonionen gesputtert werden. Liegt dabei die Emissionsspannung unterhalb von 500 V, ist die Spitze in der Regel scharf genug, um einzelne Nanodrähte an definierten Positionen kontaktieren zu können.

### 3.2.2 Annähern der Manipulatorspitze

Für die elektrische Kontaktierung der Nanodrähte im LEEPS Mikroskop ist einerseits eine exakte Positionierung im Nanometerbereich erforderlich. Andererseits umfasst der gesamte erforderliche Positionierbereich einige Zentimeter in allen Raumrichtungen, um einen Spitzenaustausch zu ermöglichen und um gegebenenfalls alle sechs eingebauten Probenräger zu erreichen. Der Kleindiek MM3 erfüllt beide Anforderungen, die exakte Positionierung durch eine kontinuierliche (analoge) Ansteuerung der Piezoaktuatoren und den großen Bereich durch einen schrittweisen Betrieb. Um eine Beschädigung der Manipulatorspitze durch Vibrationen während des Annäherns an die Probe im Schrittbetrieb zu vermeiden, wurde der Kleindiek MM3 zusätzlich auf einem xyz-Piezotisch der Firma Piezosysteme Jena mit einem Verfahrbereich von 100  $\mu\text{m}$  fixiert. Dadurch wurde der analoge vibrationsfreie Annäherungsweg entsprechend vergrößert. Allerdings benötigt der Piezotisch eine Zeitspanne von einigen Minuten, bis nach einer Spannungsänderung kein Driften der Manipulatorspitze mehr festzustellen ist. Daher wurde er nur zur groben Annäherung benutzt. Alle feinen Bewegungen der Manipulatorspitze wurden mit dem Kleindiek MM3 durchgeführt. Generell ist beim Kontaktieren darauf zu achten, dass sich die gesamte Vakuumkammer im thermischen Gleichgewicht mit dem Nanomanipulator befindet, um den thermischen Drift der Piezoelemente zu minimieren. Dies erfordert eine Wartezeit von mindestens einem Tag nach dem Ausheizen der Apparatur auf 110°C. Beim Ausheizen darf die Maximaltemperatur des Kleindiek MM3 von 120°C nicht überschritten werden.

### 3.2.3 Messung von I/V – Kurven an Einzeldrähten

Um elektrische Transportmessungen vorzunehmen, wird der Manipulatorspitzenhalter in den vorderen Teil der linearen Achse des Nanomanipulators geklemmt. Über eine interne Leitung des Kleindiek MM3 ist die Spitze elektrisch mit einer Ausgangsbuchse am Controller des Manipulators verbunden. Durch Variation der Spannungen an den Piezoaktuatoren des Kleindiek MM3 werden Stromschwankungen im Nanoamperebereich verursacht, was die elektrischen Messungen beeinflusst. Deshalb wurde der interne elektrische Anschluss des Kleindiek MM3, das heißt die Manipulatorspitze, bei allen Transportmessungen auf Masse gelegt und das Potential des Probenträgers variiert.

Die direkteste Methode zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes ist eine Widerstandsmessung an einer Probe mit bekannter Geometrie. An die Probe wird eine Spannung  $V$  angelegt und der resultierende Strom  $I$  gemessen. Über das Ohmsche Gesetz lässt sich aus der Steigung einer linearen Strom-/Spannungskurve (I/V-Kurve) der Widerstand  $R$  bestimmen:

$$V = R \cdot I \quad [3.1]$$

#### **Gleichstrom-Messung**

Als Spannungsquelle und Amperemeter diente bei Gleichstrom-Messungen ein Keithley 236 source/meter. Der mögliche Spannungsbereich des Gerätes umfasst  $\pm 0,1\text{mV}$  bis  $\pm 110\text{V}$ . Die bestmögliche Stromauflösung des gesamten Messaufbaus betrug  $0,1\text{ pA}$ . Um zu hohe Feldstärken und eine Erwärmung der Nanodrähte zu vermeiden, wurden die Transportmessungen bei möglichst geringen Spannungen, beziehungsweise niedrigen elektrischen Leistungen, durchgeführt.

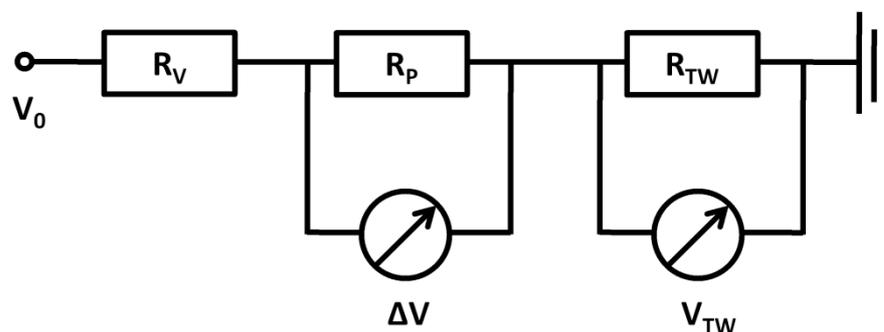
Durch die Beschränkung auf minimale Spannungen liegen die gemessenen Ströme zum Teil im Pikoamperebereich. Deshalb ist eine optimale Rauschunterdrückung erforderlich. Bei allen elektrischen Messungen war die Genauigkeit vorrangig gegenüber der Messgeschwindigkeit. Deshalb wurden alle verfügbaren Signalfilter des Keithley 236 genutzt. Zunächst wurde die Stromstärke bei der maximalen Integrationszeit von 200 ms (50 Hz) gemessen und anschließend über 32 Messwerte gemittelt. Zusätzlich wurde nach jeder Spannungsänderung eine Verzögerungszeit von bis zu 5 Sekunden abgewartet, in der sich der Strom stabilisieren konnte. So konnte eine zuverlässige Auflösung von  $1\text{ pA}$  erreicht werden. Eine weitere Verbesserung der Stromauflösung wurde durch die lückenlose Abschirmung aller Kabel, inklusive der Bananenbuchse am Kleindiek-

Kontroller, realisiert. Bei zusätzlicher Abdeckung aller Fensterflansche mit Alufolie wurde insgesamt eine Auflösung von 0,1 pA erreicht. Allerdings ist bei den Transportmessungen auf einen Kammerdruck unterhalb von  $10^{-8}$  mbar zu achten, da sonst die Ionengetterpumpe wie ein Elektronenemitter wirkt und parasitäre Ströme von einigen Pikoampere verursacht.

Das Auslesen der Messdaten und die Ansteuerung des Keithley 236 erfolgt mit einem Microsoft-Excel-Makro, welches der Physikalisch-Technische Assistent Lennart Ochel während eines Praktikumsaufenthaltes geschrieben hat. Dieses kleine Programm ist sehr variabel gestaltet, sodass alle Parameter für die Messung einer I/V-Kurve frei wählbar sind. Dazu gehören beispielsweise die Form und der Bereich der Spannungsrampe, sowie die Filtereinstellungen und die Messzeit pro Datenpunkt. Die entsprechenden Befehle sind der Betriebsanleitung des Keithley 236 zu entnehmen und werden in eine Excel-Tabelle eingetragen. Anschließend wird das Makro gestartet und die einprogrammierte Spannungsrampe durchgeföhren. Am Ende der Messung werden alle aufgenommenen Datenpunkte aus dem internen Speicher des Messgerätes in eine Excel-Tabelle übertragen. Von dort aus können die Daten als Textdatei exportiert werden.

### Wechselstrom-Messung

Die oben beschriebene Gleichstrom-Messung ist die direkteste Methode, um mit einer Zwei-Kontakt-Messung den Ohmschen Probenwiderstand zu bestimmen. Allerdings ist sie nur anwendbar, wenn der Widerstand der Probe wesentlich größer ist als die Widerstände der elektrischen Zuleitungen. Darüber hinaus ist im Falle von Nanodrähten mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit eine Strombegrenzung wichtig, um ein Schmelzen des Drahtes oder Elektromigrationsprozesse zu vermeiden.



**Abbildung 16:** Ersatzschaltbild des Messaufbaus für Wechselstrom-Messungen. Der sehr große Vorwiderstand  $R_V$  dient als Strombegrenzung.

Deshalb wurde für Transportmessungen an Nanodrähten mit hoher elektrischer Leitfähigkeit ein Messaufbau mit zwei gekoppelten Lock-In-Verstärkern verwendet. Der erste Lock-In-Verstärker dient dabei als Spannungsquelle  $V_0$  und misst den Spannungsabfall  $\Delta V$  über der Probe mit dem Widerstand  $R_p$ . Um die Stromstärke  $I_0$  zu ermitteln misst der zweite Verstärker den Spannungsabfall  $V_{TW}$  über einem bekannten Testwiderstand  $R_{TW}$ , welcher mit der Probe in Reihe geschaltet ist. In Abbildung 16 ist das Ersatzschaltbild dieses Messaufbaus dargestellt. Die folgenden Gleichungen zeigen den Zusammenhang der einzelnen Messgrößen:

$$\Delta V = R_p \cdot I_0 \quad [3.2]$$

$$V_{TW} = R_{TW} \cdot I_0 \quad [3.3]$$

$$R_p = \frac{\Delta V}{V_{TW}} \cdot R_{TW} \quad [3.4]$$

Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass durch einen sehr hohen Vorwiderstand ( $\sim 10 \text{ M}\Omega$ ) die Stromstärke begrenzt werden kann. Auf Grund der resultierenden niedrigen Stromstärke ist der Spannungsabfall über der Probe allerdings so gering, dass er bei Gleichstrommessungen nicht vom Rauschen zu unterscheiden ist. Dieses Problem wird durch die Lock-In-Verstärker umgangen, indem eine langsam oszillierende Wechselspannung von 18 Hz angelegt wird. Beide Verstärker filtern diese Wechselspannung aus dem Rauschen und können so extrem kleine Spannungsamplituden im Submikrovoltbereich messen. Diese Methode bietet zusätzlich die Möglichkeit, die Transportmessung mit dem LEEPS Mikroskop zu überwachen, da der konstante Emissionsstrom des Feldemitters herausgefiltert wird und die Transportmessung nicht beeinflusst.

Bei Messungen mit den Lock-In-Verstärkern erfolgte das Auslesen der Messdaten über ein von Andre Beyer geschriebenes LabView-Programm, welches automatisch eine Textdatei der Daten erstellt. Wenn nicht anders erwähnt, handelt es sich bei den im Folgenden dargestellten elektrischen Transportmessungen um Gleichstrom-Messungen.

### 3.2.4 Interpretation einzelner I/V – Kennlinien

Nach der ausführlichen Beschreibung des elektrischen Messaufbaus im vorangegangenen Kapitel, folgt nun eine generelle Erläuterung zur Interpretation der beobachteten I/V-Kurven. Es wurden drei unterschiedliche Kennlinien-Typen gemessen; lineare Kennlinien, nichtlineare Kennlinien mit einem Ohmschen Kontaktverhalten und nichtlineare Kennlinien mit Tunnelkontaktverhalten.

#### Lineare I/V - Kennlinien

In Abbildung 17 sind zwei typische lineare Kennlinien dargestellt. Die Steigung der Geraden spiegelt den Ohmschen Gesamtwiderstand wider. Bei Kupfernanodrähten (links) liegen die gemessenen Gesamtwiderstände im Bereich von  $40 \Omega$ . Deshalb wurden hier Wechselstrom-Messungen durchgeführt. Dagegen wurden die sehr hohen Widerstände ( $\sim 30 \text{ G}\Omega$ ) bei einem ZnO-Nanodraht (rechts) mit Gleichstrom gemessen. Die beiden dargestellten I/V-Kurven demonstrieren den großen Messbereich von neun Größenordnungen, der durch die Charakterisierungsmethode abgedeckt wird.

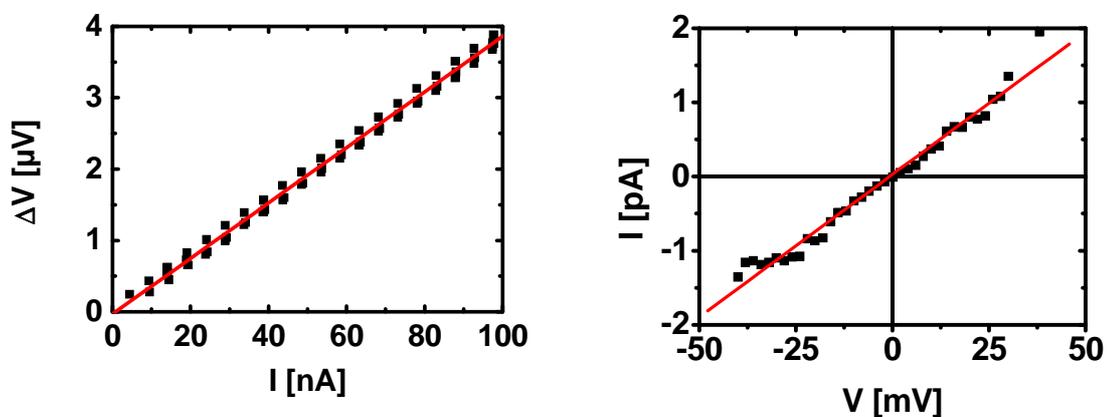


Abbildung 17: Typische lineare I/V-Kennlinien, gemessen mit Wechselstrom (links bei Cu) und Gleichstrom (rechts bei ZnO). Die gemessenen Gesamtwiderstände betragen  $R_{ges} = 38,9 \Omega$  (a) und  $R_{ges} = 27,8 \text{ G}\Omega$  (b).

### Nichtlineare I/V – Kennlinie mit Ohmschen Kontakten

Hohe Stromstärken, hohe elektrische Leistungen oder hohe Feldstärken können die Transporteigenschaften eines Nanodrahtes beeinflussen. Insbesondere ist bei halbleitenden Nanodrähten durch die exponentielle Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte von der Temperatur bereits bei einer moderaten Erwärmung eine erhebliche Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit möglich.

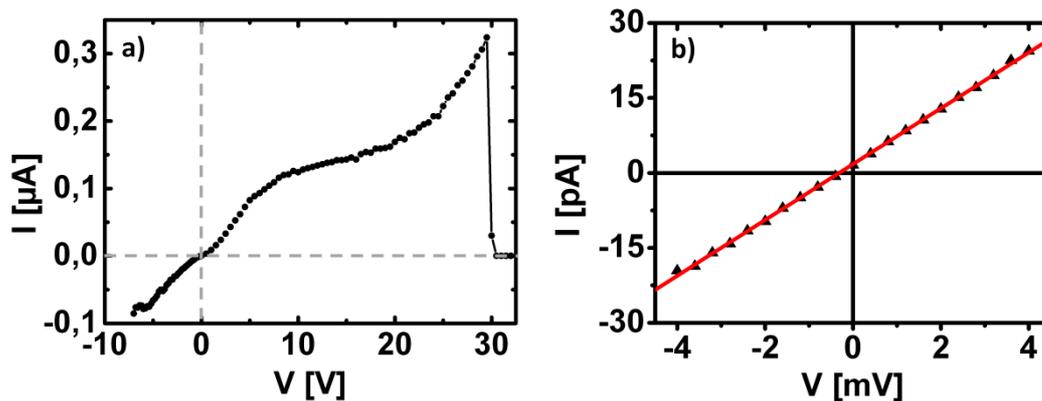


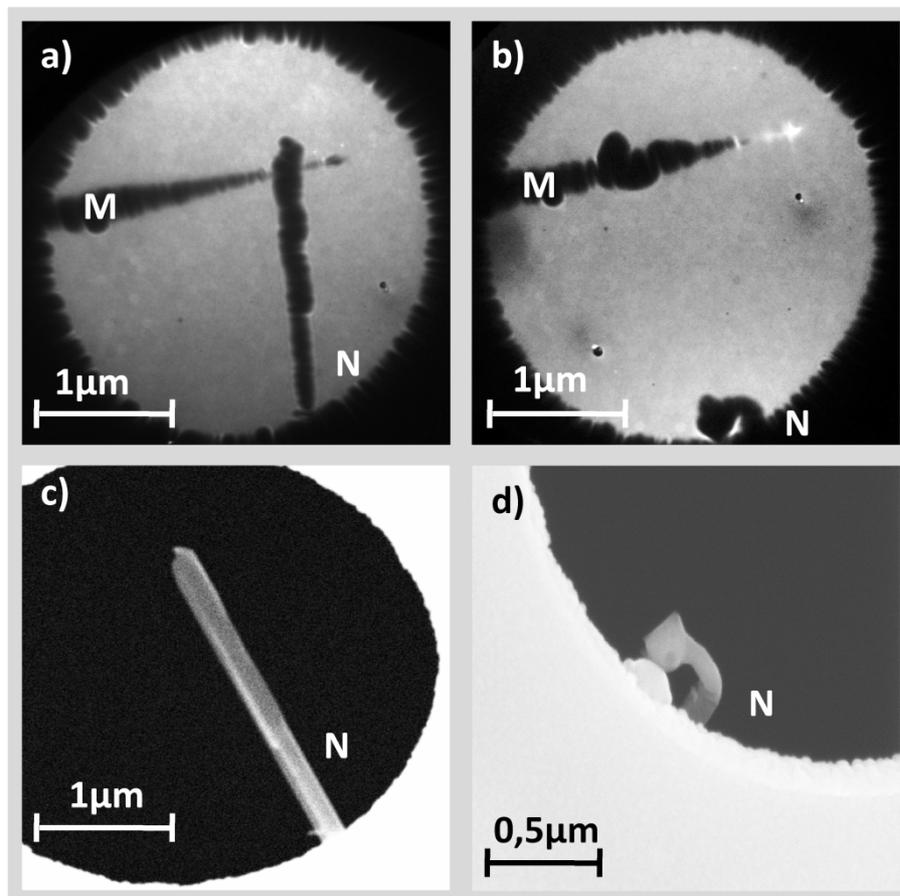
Abbildung 18: a) I/V-Kennlinie eines 150 nm dicken ZnO-Nanodrahtes. Der nichtlineare Kurvenverlauf wird als thermischer Effekt interpretiert. Bei etwa 30 V ist der Nanodraht geschmolzen. b) Linearer Verlauf der Kennlinie bei niedriger Spannung (thermisches Gleichgewicht).

In Abbildung 18a ist die I/V-Kennlinie eines ZnO-Nanodrahtes über einen sehr großen Spannungsbereich von -8 V bis 30 V dargestellt. Der Strom wächst um 0 V symmetrisch exponentiell mit der Spannung an. Bei etwa 10 V verläuft die Kennlinie deutlich flacher, was auf einen Sättigungsbereich hindeutet, bis die Stromstärke ab 20 V erneut nichtlinear anwächst. Bei einer maximalen Stromstärke von 324 nA bei 29,5 V ist der Nanodraht geschmolzen. Dagegen verläuft die Kennlinie im Millivoltbereich linear, was auf ein Ohmsches Kontaktverhalten schließen lässt.

In Abbildung 19 sind LEEPS Aufnahmen und REM Bilder des entsprechenden Nanodrahtes vor und nach der elektrischen Transportmessung abgebildet. Die Abbildungsteile (b) und (d) zeigen den zerstörten Nanodraht. Im LEEPS Bild (b) ist sowohl an der Manipulatorspitze (M) als auch am Rand des Probenträgers (unterer Bildrand) jeweils ein Rest des geschmolzenen Nanodrahtes zu erkennen.

Prinzipiell kommt bei der gemessenen maximalen Stromdichte von  $1,8 \text{ kA/cm}^2$  Elektromigration als Ursache für die Zerstörung des Nanodrahtes während der

Transportmessung in Frage. Allerdings würde Elektromigration eine Erhöhung des Widerstands kurz vor der punktuellen Unterbrechung des Drahtes bewirken, was hier nicht beobachtet wurde. Zudem hängt das Auftreten von Elektromigrationsprozessen von der kristallinen Qualität ab.<sup>63</sup> Bei monokristallinen Nanodrähten, wie sie hier untersucht wurden, spielen Elektromigrationsprozesse keine Rolle.



**Abbildung 19:** a) LEEPS Aufnahme eines 150 nm dicken ZnO-Nanodrahtes (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). b) LEEPS Aufnahme des gleichen Drahtes nach Messung der I/V-Kurve in Abbildung 18. Der Draht ist während der Messung geschmolzen. c, d) REM Aufnahmen des Nanodrahtes vor und nach der elektrischen Transportmessung.

Die maximale elektrische Leistungsdichte während der Transportmessung betrug  $54 \text{ kW/cm}^2$ . Die spezifische Wärmeleitfähigkeit ist bei Nanodrähten wesentlich kleiner als beim Bulkmaterial<sup>64</sup>; beispielsweise um einen Faktor 10 bis 100 im Falle von Zinndioxid-Nanostrukturen.<sup>65</sup> Die hohe Leistungsdichte in Verbindung mit einer reduzierten Wärmeleitfähigkeit spricht für eine Erwärmung und ein anschließendes

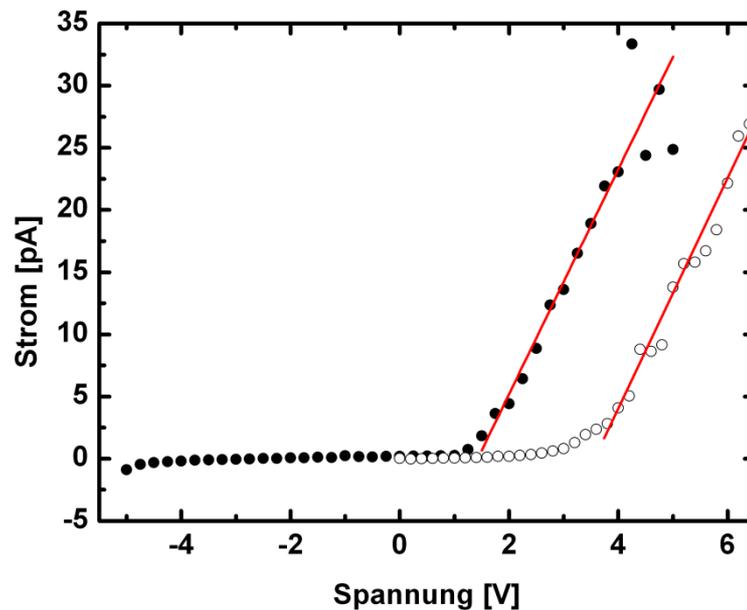
Schmelzen des freistehenden Nanodrahtes. Hinzu kommt, dass durch Taylor-Instabilitäten (vergleiche Kapitel 5.6) der Schmelzpunkt eines Nanodrahtes im Vergleich zum Bulkmaterial deutlich herabgesetzt ist. Durch diese Abweichungen der thermischen Eigenschaften vom Bulkmaterial wird eine Abschätzung der Temperatur des Nanodrahtes während der Transportmessung erheblich erschwert. Unter der Annahme einer Temperaturerhöhung lässt sich die gesamte I/V-Kennlinie des Nanodrahtes zumindest qualitativ folgendermaßen interpretieren. Bei sehr niedrigen Spannungen und Strömen (Abbildung 18b) bleibt die elektrische Leistungsdichte unterhalb von  $1,4 \text{ mW/cm}^2$ . Somit ist der Nanodraht im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung. Der lineare Kennlinienverlauf entspricht einem Ohmschen Kontaktverhalten. Mit steigender elektrischer Leistung steigt die Temperatur des Nanodrahtes, wodurch mehr Ladungsträger in das Leitungsband angeregt werden. Die thermische Anregung zusätzlicher freier Ladungsträger erklärt den überproportionalen Anstieg der I/V-Kurve bis ca. 10 V. Zwischen 10 V und 20 V liegt ein Sättigungsbereich, in dem keine weiteren Donatoren ionisiert werden. Gleichzeitig sinkt die Ladungsträgerbeweglichkeit mit steigender Temperatur, daher flacht die Kurve etwas ab. Die Ursache für den erneuten überproportionalen Anstieg der I/V-Kurve könnte eine weitere thermische Anregung von Ladungsträgern mit höherer Aktivierungsenergie oder das Erreichen der Eigenhalbleitung sein. Eine weitere mögliche Ursache wäre ein Avalanche-Durchbruch.<sup>25</sup>

Um eine Beeinflussung der Messergebnisse durch eine Erwärmung des Nanodrahtes zu vermeiden, wurden alle elektrischen Transportmessungen bei möglichst geringen Leistungsdichten durchgeführt. Anhand des linearen Bereichs der I/V-Kennlinie, das heißt bei geringen Leistungsdichten, ließen sich erfolgreich längenabhängige Transportmessungen durchführen.

### **Nichtlineare I/V-Kennlinien mit Tunnelkontakten**

Bei elektrischen Transportmessungen an Cadmiumsulfid-Nanodrähten (CdS) wurden ebenfalls nichtlineare I/V-Kennlinien aufgenommen. In Abbildung 20 sind zwei Kennlinien eines CdS-Nanodrahtes (vergleiche Kapitel 5.4.5) zu sehen. Im Bereich kleiner Spannungen verlaufen die Kennlinien exponentiell, was auf einen Schottky-Kontakt (Tunnelkontakt) hindeutet. Mit steigender Spannung erreicht die Stromstärke einen linearen Bereich. In diesem Regime geht die Tunnelwahrscheinlichkeit in Sättigung und der Kontaktwiderstand bleibt konstant. Daher wird die Kennlinie vom Ohmschen

Gesamtwiderstand dominiert.<sup>25</sup> Anhand des linearen Bereichs kann durch längenabhängige Messungen der Drahtbeitrag extrahiert werden.



**Abbildung 20: I/V-Kennlinien eines CdS-Nanodrahtes (0,01% Indiumdotierung). Beide Messungen wurden an der gleichen Kontaktstelle durchgeführt. Die Kurven werden bei niedriger Spannung von Tunnelkontakten dominiert. Im linearen Bereich bestimmt der Ohmsche Nanodrahtwiderstand den Kurvenverlauf. Das asymptotische Verhalten wird von der Kontaktqualität nicht beeinflusst.**

Beide Kennlinien wurden am selben Nanodraht an derselben Kontaktstelle direkt hintereinander aufgenommen. Zwischen den beiden Messungen wurde der Kontakt gelöst und an gleicher Stelle wiederhergestellt. Die Einsatzspannungen des linearen Bereichs (ca. 1 V, beziehungsweise ca. 4 V) unterscheiden sich deutlich. Anscheinend ist die Kontaktqualität im Fall der höheren Einsatzspannung (offene Datenpunkte) schlechter, wodurch die Tunnelwahrscheinlichkeit gesenkt wird. Die Ursache für den Unterschied in der Kontaktqualität könnte eine Oberflächenkontamination auf der Manipulatorspitze oder eine kleine Abweichung der mikroskopischen Kontaktgeometrie sein. Das asymptotische Verhalten, die Steigung des linearen Bereichs, ist jedoch identisch.

Die Darstellung und Diskussion der einzelnen I/V-Kennlinien in diesem Abschnitt macht deutlich, dass erst die Kombination von längenabhängigen Einzelmessungen zuverlässige Informationen über die intrinsischen elektrischen Transporteigenschaften liefert.

### 3.2.5 Bestimmung des spezifischen Widerstandes

Im Folgenden wird die Durchführung und Auswertung der längenabhängigen elektrischen Transportmessungen zur Ermittlung des spezifischen Nanodrahtwiderstands erläutert. Insbesondere werden die Zuverlässigkeit der Methode und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse diskutiert.

Allgemein ist der spezifische Widerstand  $\rho$  einer Probe folgendermaßen definiert:

$$\rho = \frac{R}{L} F \quad [3.5]$$

Dabei ist  $R$  der Ohmsche Probenwiderstand,  $L$  die Länge und  $F$  die Querschnittfläche der Probe. Das heißt der spezifische Widerstand eines zylindrischen Drahtes mit dem Durchmesser  $d$  ist gegeben durch:

$$\rho = R_L \cdot \frac{\pi d^2}{4} \Leftrightarrow R_L = \frac{4\rho}{\pi d^2} \quad [3.6]$$

Hier ist  $R_L$  der Drahtwiderstand pro Längeneinheit (z.B. in  $\Omega/\text{nm}$ ). Alle charakterisierten Nanodrähte werden im Folgenden näherungsweise als zylindrische Drähte betrachtet. Für die Berechnung des Maximalfehlers  $\Delta\rho$  des spezifischen Widerstandes wurden jeweils die maximalen Fehler  $\Delta R_L$  und  $\Delta d$  über die Fehlerfortpflanzung berücksichtigt:

$$\Delta\rho = \left| \frac{\partial\rho}{\partial R_L} \right| \cdot \Delta R_L + \left| \frac{\partial\rho}{\partial d} \right| \cdot \Delta d = R_L \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot \left( \frac{\Delta R_L}{R_L} + \frac{2\Delta d}{d} \right) \quad [3.7]$$

Generell besteht bei jeder 2-Kontakt-Messung der gemessene Widerstandswert  $R_{ges}$  aus der Summe der Kontaktwiderstände  $R_C$ , und dem Drahtwiderstand  $R_N$  selbst:

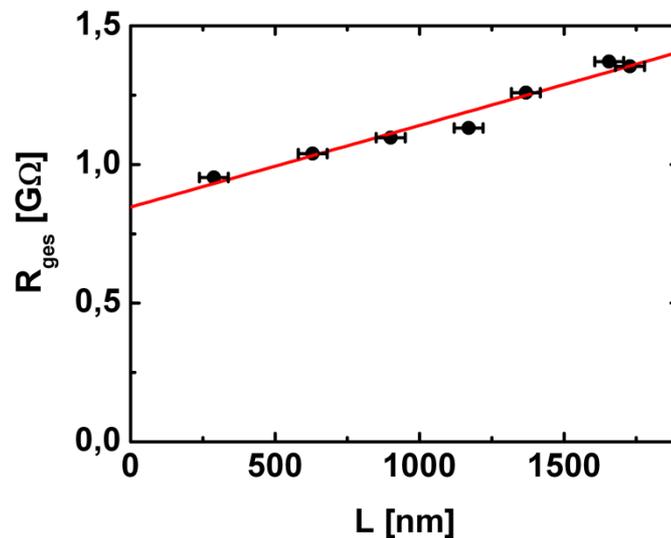
$$R_{ges} = R_N + R_C \quad [3.8]$$

Solange kein ballistischer Ladungstransport vorliegt, ist der Drahtwiderstand proportional zur kontaktierten Drahtlänge  $L$ , sodass gilt:

$$R_{ges} = R_L \cdot L + R_C \quad [3.9]$$

Gleichung [3.9] stellt den gemessenen Gesamtwiderstand  $R_{ges}$  als lineare Funktion der Länge  $L$  des kontaktierten Drahtstückes dar. Dabei spiegelt die Steigung der Geraden den

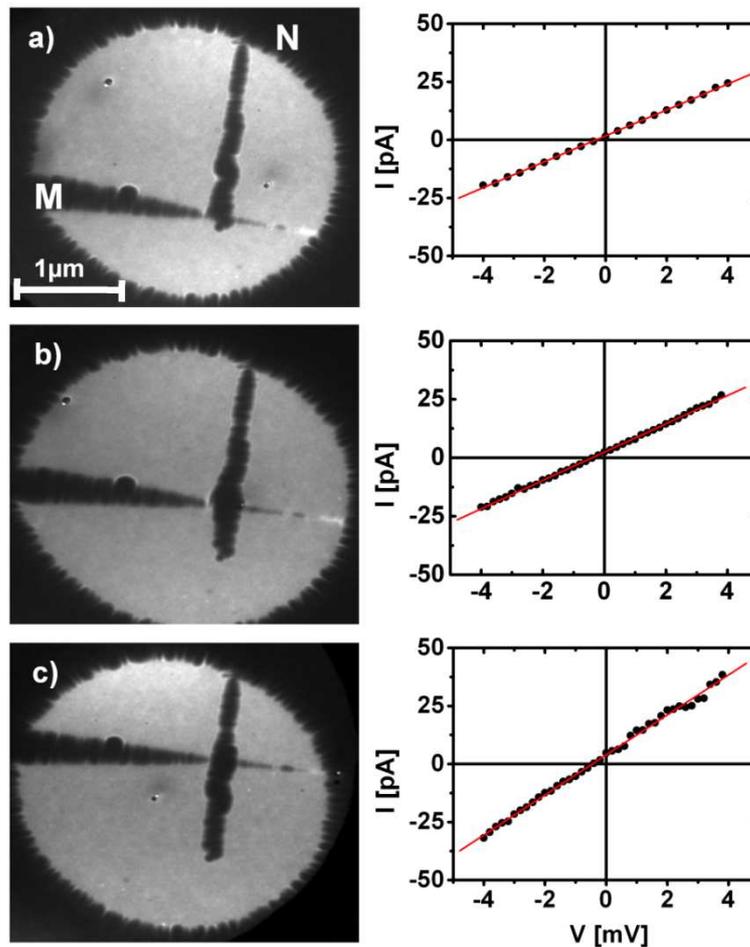
Drahtwiderstand pro Längeneinheit  $R_L$  wider, während der Schnittpunkt mit der y-Achse der Summe aller Kontaktwiderstände  $R_C$  entspricht.



**Abbildung 21:** Längenabhängige Messung an einem mit Indium dotierten Cadmiumsulfid-Nanodraht. Die gemessenen Gesamtwiderstände liegen auf einer Geraden mit der Steigung  $R_L = 294 \text{ k}\Omega/\text{nm} \pm 26 \text{ k}\Omega/\text{nm}$  und dem y-Achsenabschnitt  $R_C = 846 \text{ M}\Omega \pm 31 \text{ M}\Omega$ .

Abbildung 21 zeigt eine repräsentative längenabhängige Widerstandsmessung an einem mit Indium dotierten Cadmiumsulfid-Nanodraht. Die gemessenen Gesamtwiderstände wurden über die Länge der kontaktierten Drahtstücke aufgetragen. Die Messwerte liegen auf einer Geraden mit der Steigung  $R_L = 294 \text{ k}\Omega/\text{nm} \pm 26 \text{ k}\Omega/\text{nm}$ . Der Schnittpunkt mit der y-Achse beziehungsweise die Summe aller Kontaktwiderstände beträgt  $R_C = 846 \text{ M}\Omega \pm 31 \text{ M}\Omega$ . Die angegebenen Maximalfehler ergeben sich aus der Datenanpassung. Die Genauigkeit, mit der die Kontaktstelle aus einem LEEPS Bild abgelesen werden kann, hängt im Wesentlichen vom Durchmesser der Manipulatorspitze ab und beträgt typischerweise  $\Delta x = \pm 50 \text{ nm}$ .

Um eine längenabhängige Widerstandsmessung an einem Nanodraht durchzuführen, müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein. Zunächst muss das freistehende Ende des Nanodrahtes möglichst weit in ein Loch des Probenträgers hineinragen. Die Auflagefläche des Drahtes auf dem Probenträger muss sowohl einen guten elektrischen Kontakt als auch eine ausreichende mechanische Stabilität gewährleisten.



**Abbildung 22:** LEEPS Bilder eines 150 nm dicken ZnO-Nanodrahtes (N) im Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). An den Drahtpositionen  $L = 2155 \text{ nm}$  (a),  $L = 1670 \text{ nm}$  (b) und  $L = 1060 \text{ nm}$  (c) wurde jeweils die entsprechende I/V-Kennlinie gemessen. Je länger das kontaktierte Drahtstück ist, desto steiler verläuft die I/V-Kurve.

Auf den LEEPS Bildern in Abbildung 22 ist ein 150 nm dicker Zinkoxid-Nanodraht (N) im Kontakt mit der Manipulatorspitze (M) zu sehen. Die Aufnahmen dokumentieren zusammen mit den zugehörigen I/V-Kurven die längenabhängigen Transportmessungen. Um den Nanodrahtwiderstand pro Einheitslänge  $R_L$  zu bestimmen, wird der Draht zunächst direkt an seinem Ende kontaktiert, wie in Abbildung 22a zu sehen. Die entsprechende I/V-Kurve wird gemessen und aus ihr der Ohmsche Gesamtwiderstand  $R_{ges}$  bestimmt. Anschließend wird der Nanodraht an weiteren Stellen erneut kontaktiert und die entsprechenden I/V-Kurven gemessen. Die Kennlinien verlaufen umso steiler, je kürzer das kontaktierte Drahtstück ist (siehe Abbildung 22b und c).

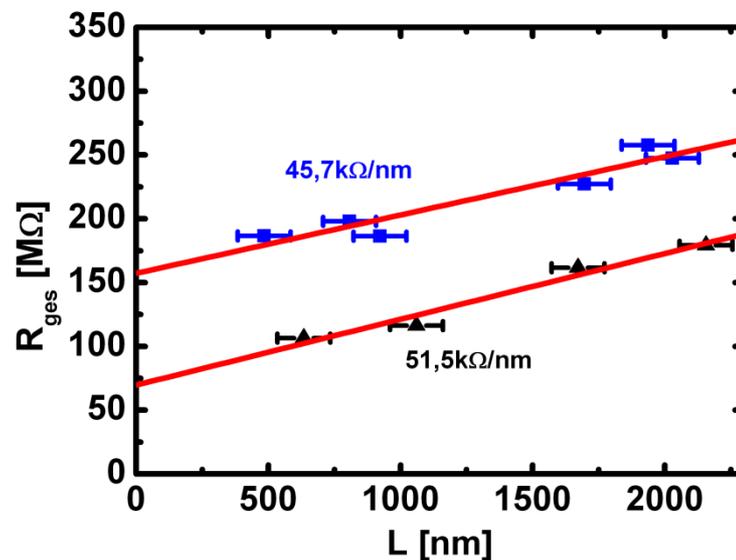


Abbildung 23: Zwei längenabhängige Widerstandsmessungen, die an demselben Nanodraht (ZnO, 150 nm) mit unterschiedlichen Manipulatorspitzen durchgeführt wurden.

Für die oben beschriebene Auswertung der längenabhängigen Widerstandsmessung ist es wichtig, dass die Kontakte jeweils den gleichen Beitrag liefern, was auf den ersten Blick sehr unwahrscheinlich erscheint. Allerdings bieten hier die Beweglichkeit der Messelektrode und die Möglichkeit zur mechanischen Manipulation einen Vorteil. Das Verhalten des Spitzenkontaktes wird durch die Beschaffenheit und Größe der Kontaktfläche bestimmt. Da das Kontaktieren im LEEPS Mikroskop im Videomodus der Digitalkamera live beobachtet werden kann, ist es mit guter Reproduzierbarkeit möglich, den Nanodraht an unterschiedlichen Positionen immer wieder mit der gleichen Kontaktfläche der Manipulatorspitze zu berühren. So lässt sich die statistische Streuung des Kontaktwiderstandes minimieren. Desweiteren kann durch mechanische Manipulation oder Erhöhung des Anpressdrucks zwischen Spitze und Nanodraht der Kontaktwiderstand verbessert werden. An jeder einzelnen Kontaktstelle des Nanodrahtes wurde auf diese Weise der minimale Gesamtwiderstand „gesucht“ und gemessen. Lag ein Datenpunkt deutlich oberhalb einer bereits ermittelten Geraden, so wurde die I/V-Messung an dieser Kontaktstelle wiederholt. Falls ein neuer Datenpunkt deutlich unterhalb der Geraden lag, wurde die gesamte längenabhängige Messung wiederholt. In einigen Fällen wurde die Messung sogar mit einer neu präparierten Manipulatorspitze wiederholt. Diese Vorgehensweise bedeutet zwar unter Umständen einen großen Zeitaufwand von bis zu zwei Tagen für einen Nanodraht, erlaubt aber eine zuverlässige Bestimmung der

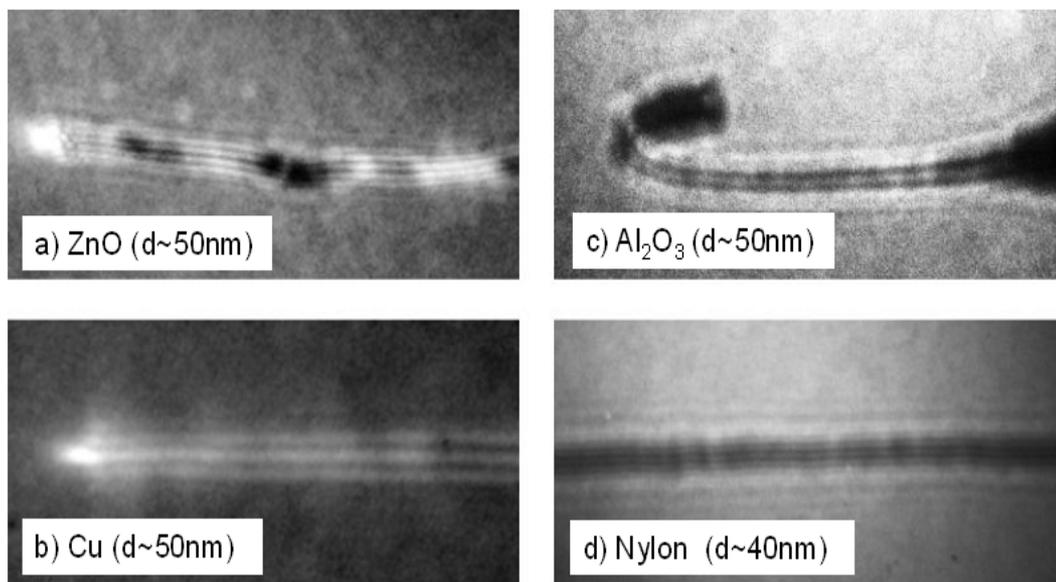
Messgrößen. Der Graph in Abbildung 23 belegt die gute Reproduzierbarkeit der Messmethode. Dargestellt sind zwei längenabhängige Widerstandsmessungen, die mit unterschiedlichen Manipulatorspitzen an demselben Nanodraht durchgeführt wurden. Die beiden Geraden unterscheiden sich lediglich in den Kontaktwiderständen, wie es bei der Verwendung von zwei verschiedenen Manipulatorspitzen zu erwarten ist.

Für die Berechnung des spezifischen Nanodrahtwiderstands mit Gleichung [3.6] wurde der Drahtdurchmesser anhand einer REM Aufnahme bestimmt, die nach der elektrischen Charakterisierung aufgenommen wurde.

Abschließend sollte an dieser Stelle eine qualitative Beobachtung bezüglich des Kontaktierens erwähnt werden. Bei den elektrischen Transportmessungen an ZnO-Nanodrähten mit Wolframspitzen wurde der Kontaktwiderstand nach einigen Messungen immer größer. Gleichzeitig wurden im LEEPS Bild die Anzeichen für eine negative Aufladung der Manipulatorspitze immer deutlicher. Dies lässt sich durch eine Kontamination der Spitze mit Schmutz von der Drahtoberfläche erklären. Allerdings wurde bei Manipulatorspitzen mit Platinbeschichtung keine Verschmutzung, beziehungsweise keine Verschlechterung der Kontaktqualität, beobachtet. Eine naheliegende Erklärung ist, dass die Oberflächenatome der Wolframspitze mit dem Sauerstoff in den ZnO-Nanodrähten reagiert und sich so eine lokale Oxidschicht an der Manipulatorspitze bildet. Dieser Prozess findet an einer Platinoberfläche nicht statt.

## 4 Visualisierung der elektrischen Leitfähigkeit einzelner Nanodrähte im LEEPS Mikroskop

Auf Grund ihrer niedrigen Energie reagieren die abbildenden Elektronen im LEEPS Mikroskop sehr sensitiv auf elektrische Felder. Es existieren einige theoretische<sup>66</sup> und experimentelle<sup>19-21,67-69</sup> Arbeiten über den Einfluss elektrischer Felder auf LEEPS Abbildungen. Eine systematische Untersuchung des Zusammenhangs zwischen dem LEEPS Bild eines Objektes und seiner elektrischen Eigenschaften gibt es bisher nicht. In diesem Kapitel wird zunächst ein qualitativer Vergleich zwischen leitfähigen und isolierenden Nanodrähten dargestellt. Der zugrunde liegende Mechanismus wird diskutiert und die Beobachtungen werden mit anderen Arbeiten verglichen. Anschließend werden einige Beispiele für Aufladungseffekte und ihre Interpretation im Bezug auf elektrische Transportmessungen dargestellt. Basierend auf den in der vorliegenden Arbeit beobachteten Aufladungseffekten wurde ein Modell für die Interpretation der LEEPS Bilder entwickelt, anhand dessen sich der spezifische Widerstand eines Nanodrahtes direkt aus dem LEEPS Bild bestimmen lässt.



**Abbildung 24: Qualitativer Vergleich der Interferenzbilder von leitfähigen (a, b) und isolierenden (c, d) Nanodrähten.**

Als Einstieg in die Thematik zeigt Abbildung 24 einen Vergleich von typischen Interferenzbildern leitfähiger (a, b) und isolierender (c, d) Nanodrähte. Die elektrischen Eigenschaften wurden jeweils durch Transportmessungen überprüft. Um die einzelnen Interferenzbilder möglichst direkt miteinander vergleichen zu können, wurden Nanodrähte mit ungefähr gleichem Durchmesser ( $\sim 50$  nm) und bei gleicher Elektronenenergie ( $\sim 60$  eV) aufgenommen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Interferenzmuster der leitfähigen Nanodrähte wesentlich heller als der Hintergrund sind. Dagegen haben die Interferenzbilder der isolierenden Nanodrähte einen dunklen zentralen Bereich.

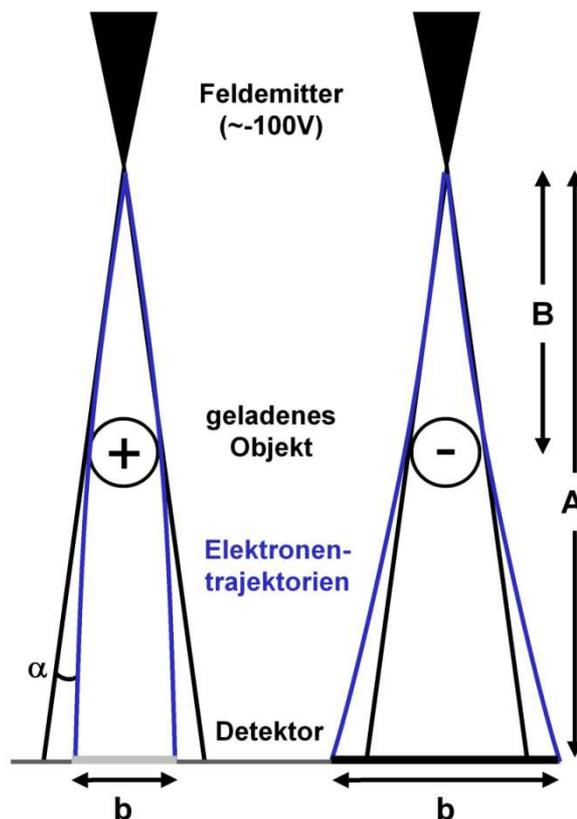


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Elektronen-Trajektorien bei geladenen Objekten.

Eine intuitive Erklärung für diesen Effekt ist in Abbildung 25 schematisch dargestellt. Auf vorbei fliegende Elektronen übt ein positiv geladenes Objekt eine anziehende Kraft aus, sodass die abbildenden Elektronen nach innen abgelenkt werden. Dadurch erscheint die Schattenprojektion eines positiv geladenen Objekts schmaler als die geometrische

Projektion. Zusätzlich wird durch diese „Fokussierung“ die Stromdichte auf dem Detektor am Rand des geometrischen Schattenbereichs erhöht. Deshalb scheinen positiv geladenen Objekte zu leuchten. Beim Passieren eines negativ geladenen Objekts erfahren die abbildenden Elektronen dagegen eine abstoßende Kraft. Ihre Trajektorien werden nach außen abgelenkt. Dadurch wird die Schattenprojektion breiter als der geometrische Schatten. Für den Winkel  $\alpha$ , um welchen die Elektronen mit der kinetischen Energie  $E_{kin}$  beim Passieren eines geladenen Nanodrahtes abgelenkt werden, gilt in Analogie zum Möllenstedt'schen Biprisma:<sup>70</sup>

$$\alpha = \frac{\pi e \lambda}{\epsilon_0 E_{kin}} = \frac{\pi \lambda}{\epsilon_0 V_0} \quad [4.1]$$

Dabei ist  $e$  die Elektronenladung,  $\lambda$  die Linienladungsdichte,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und  $V_0$  die Emissionsspannung. Die beobachtete Breite  $b$  der Schattenprojektion eines geladenen Nanodrahtes mit dem Durchmesser  $d$  hängt somit wie folgt von der Linienladungsdichte  $\lambda$  ab:<sup>69</sup>

$$b = dk - 2\alpha A = d \frac{A}{B} - \frac{2\pi A}{\epsilon_0 V_0} \lambda \quad [4.2]$$

Für neutrale Objekte hängt das Projektionsbild nur von der geometrischen Vergrößerung  $k = A/B$  ab. Dabei ist  $A$  der Abstand zwischen Feldemitter und Detektor und  $B$  der Abstand zwischen Feldemitter und Probe. Im Falle eines positiv geladenen Objekts verringert sich die Breite  $b$  der Schattenprojektion, während sie sich bei negativer Aufladung vergrößert.

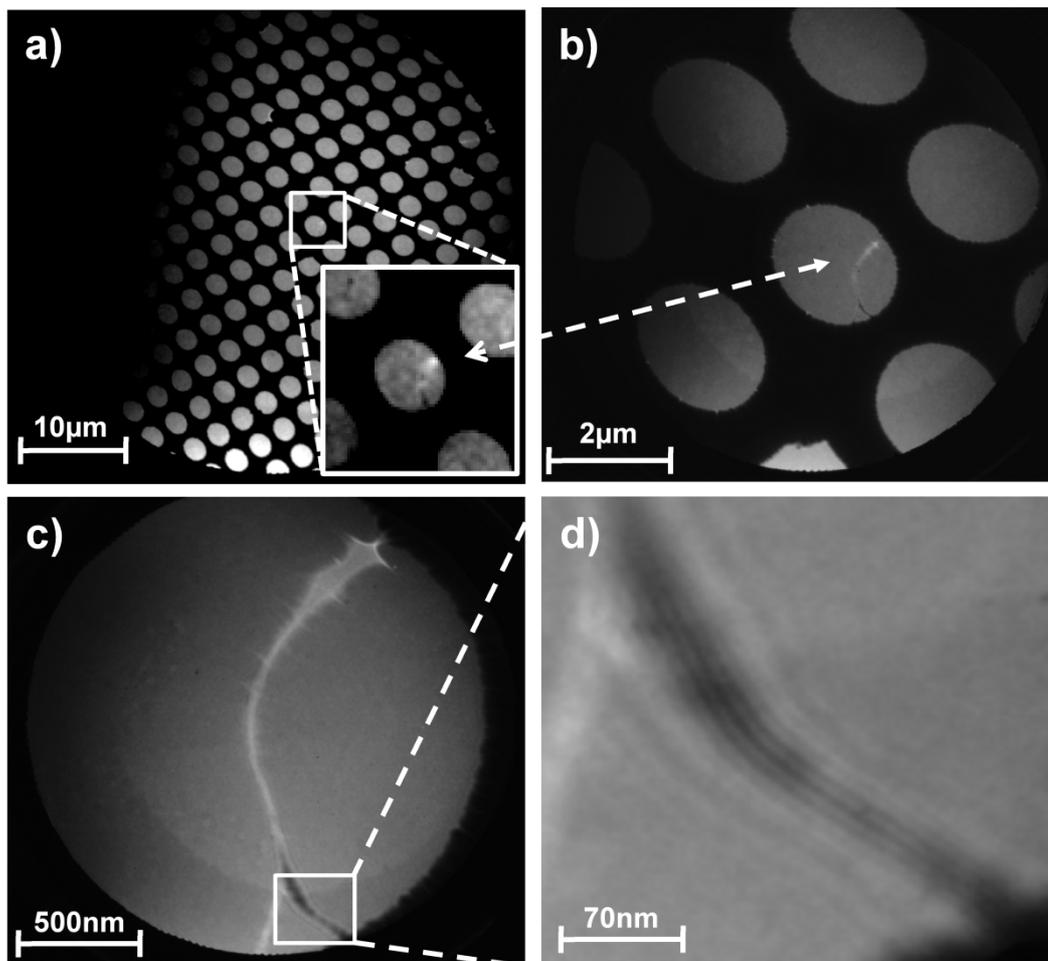
Bei sehr hoher Vergrößerung  $k$  wird das LEEPS Bild von äquidistanten Interferenzstreifen im Kernschattenbereich dominiert, sodass sich Gleichung [4.2] zur Bestimmung des Ablenkwinkels, beziehungsweise der Ladungsdichte, nicht direkt anwenden lässt. In diesem Fall lässt sich der Ablenkwinkel  $\alpha$  wie beim Möllenstedt'schen Biprisma<sup>70</sup> aus dem Abstand  $\Delta$  der Interferenzstreifen ermittelt:

$$\alpha = \frac{\lambda_e k}{2\Delta} = \frac{h}{\sqrt{2m_e e V_0}} \cdot \frac{k}{2\Delta} \quad [4.3]$$

Hier ist  $\lambda_e$  die de Broglie Wellenlänge der Elektronen,  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum und  $m_e$  die Elektronenmasse.

## 4.1 Positive Aufladungseffekte im LEEPS Bild

Die in Abbildung 26 dargestellten LEEPS Aufnahmen entstanden während der Annäherung des Feldemitters an einen 60 nm dicken Kobalt-Nanodraht und zeigen typische Aufladungseffekte von leitfähigen Nanodrähten.



**Abbildung 26:** Annäherung des Feldemitters an einen 60 nm dicken Kobalt-Nanodraht. a) Übersichtsbild bei mittlerer Vergrößerung. Zu sehen sind die regelmäßigen Löcher im Probenträger. Das Inset zeigt eine vergrößerte Darstellung der Bildmitte, in der die Bildverzerrung eines 60 nm dicken Nanodrahtes auszumachen ist. b, c) Nahaufnahmen des Kobalt-Nanodrahtes. d) Die Detailansicht zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus Bild c. In diesem Bereich dominieren Interferenzstreifen die Nanodrahtprojektion.

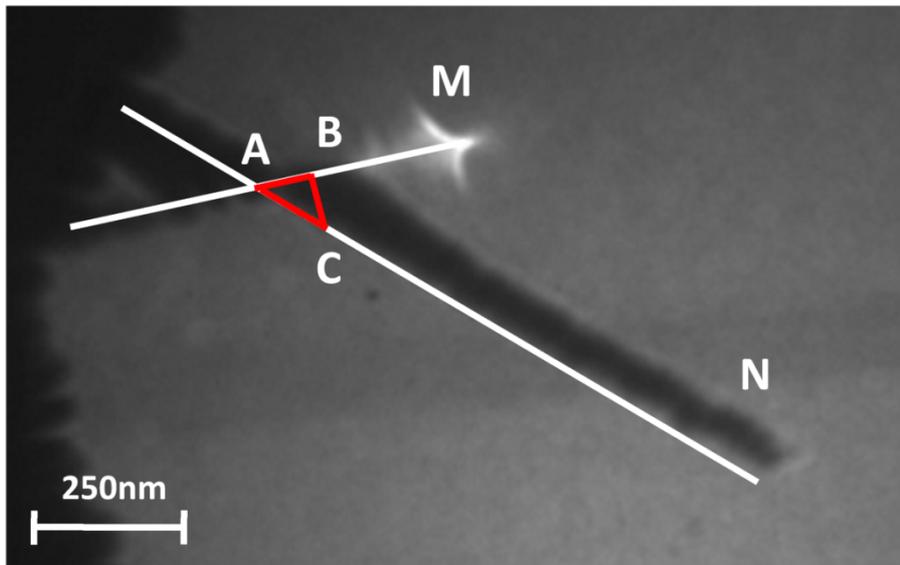
Bereits bei mittlerer Vergrößerung ( $k \approx 1000$ ) ist im Abbildungsteil (a) eine Bildverzerrung zu erkennen, welche durch lokale elektrostatische Felder, die den feinen

Nanodraht umgeben, hervorgerufen wird. Die Bildverzerrung fällt durch den helleren Kontrast im Vergleich zur Umgebung auf. Das Inset in Abbildung 26a zeigt eine vergrößerte Darstellung der Bildmitte. Die LEEPS Bilder (b) und (c) zeigen Nahaufnahmen des Kobalt-Nanodrahtes bei Vergrößerungen von  $k \approx 5000$ , beziehungsweise  $k \approx 20000$ . Auch hier ist deutlich der helle Kontrast der Drahtprojektion im Vergleich zum Hintergrund zu beobachten. Abbildung 26d stellt einen Teilbereich aus Abbildungsteil (c) vergrößert dar, in dem die Drahtprojektion von Interferenzstreifen dominiert wird.

Wie an den Übersichtsbildern in Abbildung 26 zu sehen, ist der erhöhte Helligkeitskontrast von positiv geladenen Objekten hilfreich beim Auffinden von Nanodrähten. Bereits bei einer geringen Vergrößerung, bei der ein großer Bereich des Probenträgers auf den Detektor projiziert wird, sind sehr feine einzelne Nanodrähte auszumachen. Offensichtlich weisen leitfähige Objekte die gleichen Charakteristika in LEEPS Aufnahmen auf wie positiv geladene Objekte.

Ein ebenfalls typischer Abbildungseffekt, welcher beim Annähern der Manipulatorspitze beobachtet wurde, ist eine starke Kontraständerung der Manipulatorspitze, sobald diese die Probenträgerebene durchdringt. Der Teil der Spitze, welcher sich zwischen Probenträger (Gegenelektrode für Feldemission) und Feldemitter befindet, wirkt in diesem Fall auf Grund der antennenartigen Geometrie der Manipulatorspitze als feldüberhöhende Gegenelektrode. Dadurch werden in der Manipulatorspitze verstärkt positive Oberflächenladungen induziert, welche zu einer fokussierenden Verzerrung der Elektronentrajektorien führen. Solange sich die Manipulatorspitze jedoch innerhalb oder unterhalb der Probenträgerebene befindet, taucht dieser Aufladungseffekt kaum auf. Das lässt sich dadurch erklären, dass die Durchdringung der Probenträgeröffnungen vom elektrischen Feld des Feldemitters vernachlässigbar klein ist. Folglich kann der Probenträger näherungsweise als homogene Gegenelektrode betrachtet werden.

Die Abbildung 27 zeigt das LEEPS Bild eines 80 nm dicken ZnO-Nanodrahtes (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M), anhand dessen der Spiegelladungseffekt gut zu sehen ist. Die positiv geladene Manipulatorspitze zieht die abbildenden Elektronen an und ändert deren Trajektorien in fokussierender Weise. Die Ablenkung erfolgt senkrecht zur Achse der Manipulatorspitze, wodurch eine entsprechende Versetzung der Schattenprojektion des Nanodrahtes auf den beiden Seiten der Manipulatorspitze entsteht. Gleichzeitig bewirkt die Bildverzerrung eine Verkürzung der Nanodrahtprojektion.

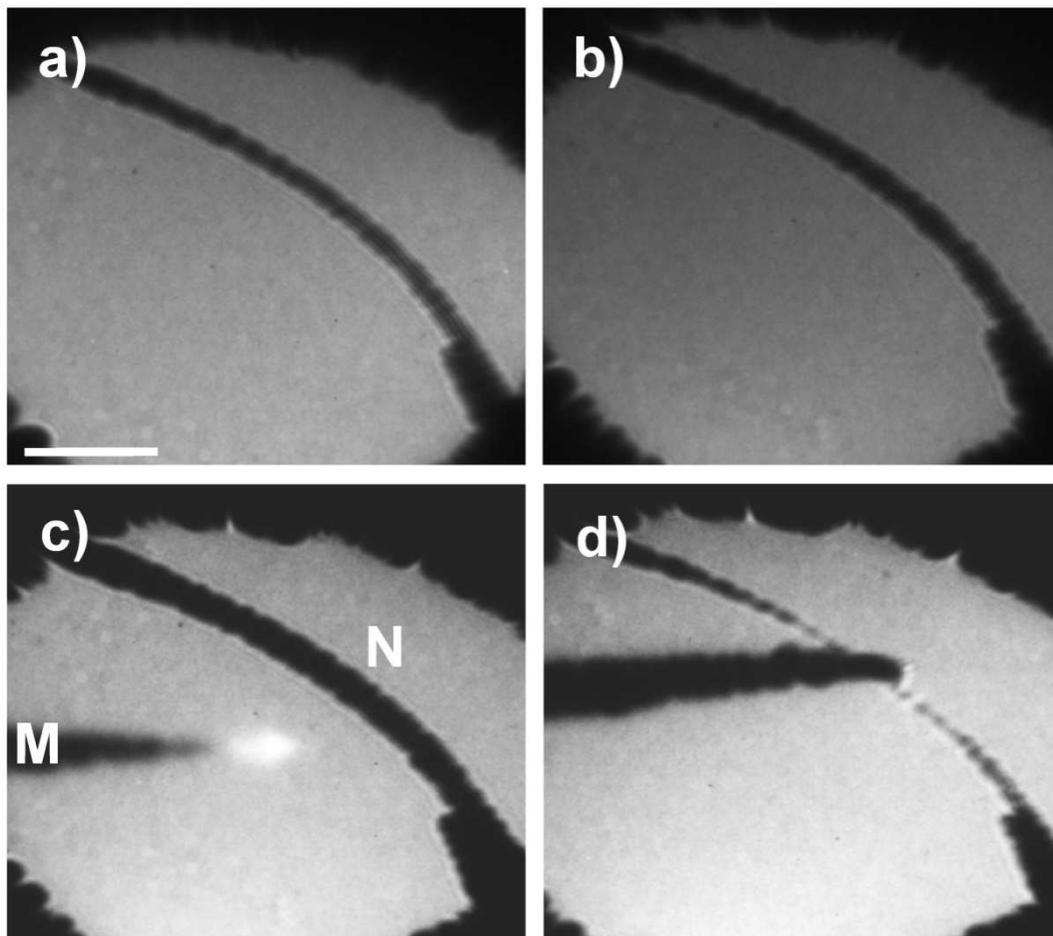


**Abbildung 27: Geometrische Abschätzung der Bildverzerrung durch die positiv aufgeladene Manipulatorspitze (M).**

Anhand des LEEPS Bildes lässt sich eine geometrische Abschätzung der Länge des fehlenden Drahtstückes machen. Das eingezeichnete Dreieck ABC stellt eine Skizze der geometrischen Verschiebung des unteren Drahtabschnitts dar. Die Ablenkung der Elektronen bewirkt eine Bildstauchung, die der Strecke BC im Dreieck entspricht. Die resultierende Verkürzung des Nanodrahtes entspricht der Strecke AC, welche ca. 100 nm beträgt. Die Bildverzerrung vergrößert somit den Betrag des maximalen Fehlers bei der Bestimmung der Länge des kontaktierten Nanodrahtabschnitts. Bei einer Vergrößerung von  $k = 11400$  beträgt nach Gleichung [4.1] der Ablenkwinkel  $\alpha = 4,1 \text{ mrad}$ . Daraus lässt sich mit Gleichung [4.2] eine Linienladungsdichte abschätzen von  $\lambda = 7,2 \cdot 10^{-22} \text{ C/nm}$ . Das entspricht einer Linienladung der Manipulatorspitze von 4,5 fehlenden Elektronen pro  $\mu\text{m}$ .

## 4.2 Negative Aufladungseffekte im LEEPS Bild

Im Vergleich zu den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen positiven Aufladungen zeigt Abbildung 28 typische Beispiele für einen Aufladungseffekt bei einem sehr schlecht leitfähigen Nanodraht. Zu sehen ist ein 60 nm dicker CdS-Nanodraht.



**Abbildung 28:** Aufladungseffekt an einem 60 nm dicken CdS-Nanodraht. Die Elektronenenergie beträgt bei allen Aufnahmen 56 eV. a) Aufnahmezeitpunkt  $t = 0$  min. b)  $t = 7,5$  min. c)  $t = 17,5$  min. d) Nanodraht im elektrischen Kontakt mit der Manipulatorspitze. Der Skalierungsbalken entspricht 500 nm.

Auf der ersten Aufnahme (a) sind Interferenzstreifen im Kernschatten des Nanodrahtes zu erkennen, wobei der Schatten bereits deutlich verbreitert ist. Nach 7,5 min unter konstantem Elektronenbeschuss von ungefähr  $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  entstand die zweite Aufnahme (b). Die Schattenprojektion des Drahtes ist breiter und dunkler als in (a).

Interferenzstreifen im Inneren des Schattens sind nur schwer auszumachen. Nach weiteren 10 min wurde das dritte Bild (c) aufgenommen. Hier hat sich die mittlerweile völlig schwarze Schattenprojektion nochmals verbreitert. Dies lässt darauf schließen, dass sich dieser CdS-Nanodraht unter dem Elektronenstrahl mit der Zeit negativ auflädt. Nach einiger Zeit stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein. Die ebenfalls abgebildete Manipulatorspitze leuchtet an ihrem Ende sehr hell, da sie sich zwischen Probenträger und Feldemitter befindet und somit eine positive Oberflächenladung induziert wird (vergleiche Ende Kapitel 4.1). In der vierten Aufnahme (d) befindet sich der Nanodraht in elektrischem Kontakt mit der geerdeten Manipulatorspitze. Der elektrische Kontakt zur Manipulatorspitze scheint eine Änderung der Ladungsdichte, beziehungsweise eine Änderung des Potentials entlang des Nanodrahtes zu bewirken. Während der Drahtdurchmesser an den Auflagepunkten zum Probenträger nahezu unverändert bleibt, ist er an der Kontaktstelle zur Manipulatorspitze drastisch reduziert.

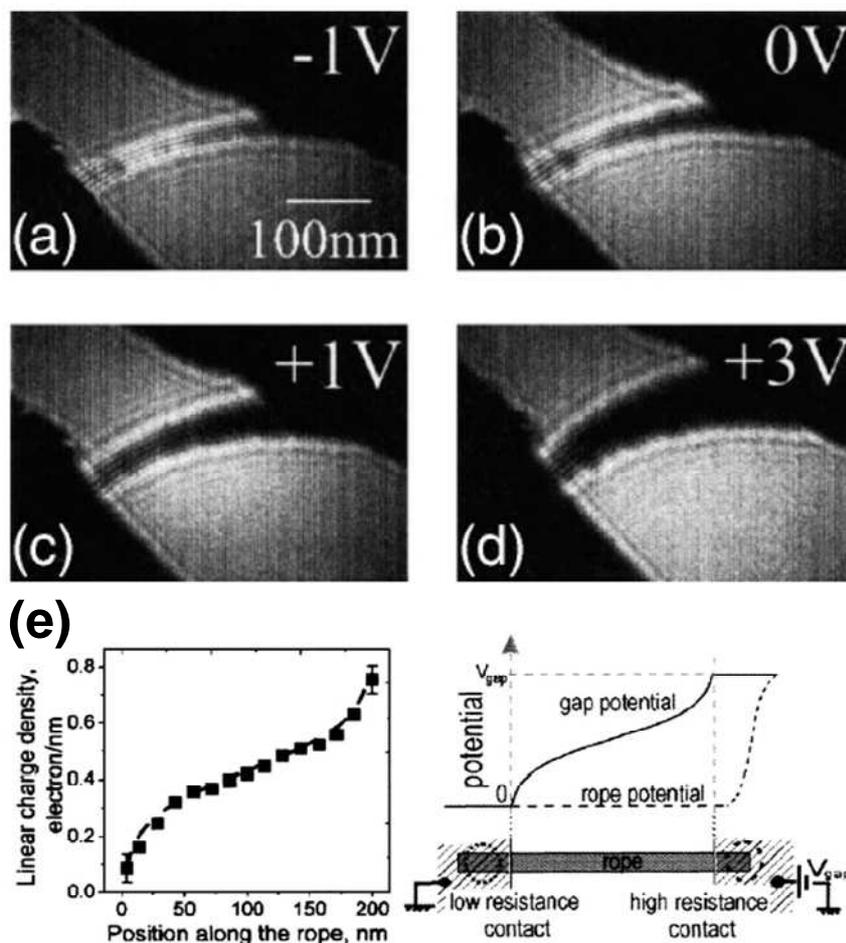
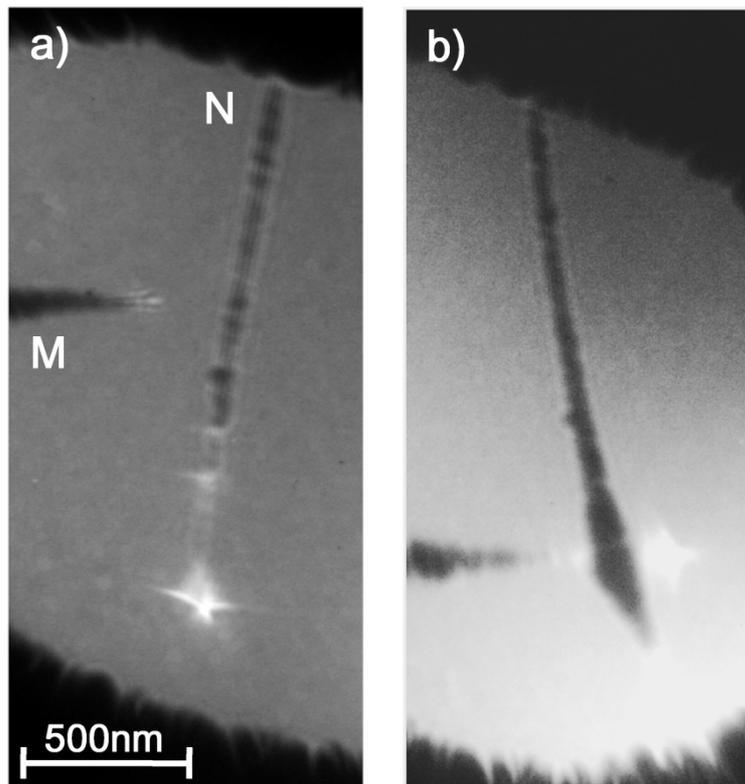


Abbildung 29: Extraktion der linearen Ladungsdichte aus LEEPS Bildern. a-d) LEEPS Aufnahmen einer Kohlenstoff Nanoröhre, aufgespannt zwischen Metallelektroden mit unterschiedlichen Potentialdifferenzen. e) Lineare Ladungsdichte und Potentialverlauf entlang der Nanoröhre bei +3 V Potentialunterschied.<sup>69</sup>

Ein sehr ähnlicher Effekt wurde von Dorozhkin et al. bei einer Kohlenstoff Nanoröhre, die zwei Metallelektroden miteinander verbindet, beschrieben (Abbildung 29). Durch Erhöhung der Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden wird die Schattenprojektion der Nanoröhre am rechten Kontakt zur Elektrode immer breiter, während die linke Seite unverändert bleibt. In dieser Versuchsanordnung ist die Linienladungsdichte proportional zum Potential zwischen den Elektroden. Der Graph in Abbildungsteil (e) zeigt die nach Gleichung [4.2] ermittelte Linienladungsdichte. Die Modellrechnung (durchgezogene Linie) beruht auf der Annahme, dass der linke Kontakt einen niedrigen Widerstand hat, während der Rechte, im Vergleich zum Nanoröhrenwiderstand, wesentlich größer ist.<sup>69</sup>

Die LEEPS Bilder in Abbildung 29 weisen Ähnlichkeiten mit der LEEPS Abbildung des CdS-Nanodrahtes in Abbildung 28d auf, welche sich ähnlich interpretieren läßt. Die LEEPS Bilder in Abbildung 28 zeigen eine negative homogene Ladungsverteilung des CdS-Nanodrahtes, die mit der Zeit wächst. Dies läßt auf einen schlechten elektrischen Kontakt zum Probenträger schließen. Elektrische Transportmessungen ergaben an dem gezeigten CdS-Nanodraht unabhängig von der Kontaktposition einen Widerstand von etwa 200 M $\Omega$ . Das heißt der Kontaktwiderstand war in diesem Fall erheblich größer als der Drahtwiderstand. Der elektrische Kontakt zwischen Manipulatorspitze und Nanodraht ist dagegen wesentlich besser als zum Probenträger. Deshalb wird die Schattenprojektion des Nanodrahtes am Spitzenkontakt schmaler, genau wie an der Kontaktstelle zur linken Elektrode in Abbildung 29.

Eine analoge Beobachtung wurde auch bei der elektrischen Transportmessung an dem ZnO-Nanodraht in Abbildung 30 gemacht. Hier ergaben die längenabhängigen Transportmessungen einen konstanten Widerstand von 700 k $\Omega$ . Der Abbildungsteil (b) zeigt ein typisches LEEPS Bild dieser Versuchsreihe. Die deutliche Verbreiterung der Drahtprojektion an der Kontaktstelle wird durch eine Ladungsträgeransammlung verursacht. In diesem Fall ist der Kontaktwiderstand zwischen Nanodraht und Manipulatorspitze deutlich größer als der Drahtwiderstand. Diese beiden Beispiele (Abbildung 28 und Abbildung 30) zeigen, wie sich die Ergebnisse der Transportmessungen und die Abbildungseigenschaften des LEEPS Mikroskops ergänzen. Die Ladungsträgeransammlungen, die sich an schlechten elektrischen Kontakten bilden, sind in den LEEPS Aufnahmen sichtbar. Somit ermöglicht diese besondere Abbildungseigenschaft des LEEPS Mikroskops eine schnelle qualitative Bestimmung der lokalen Kontaktqualität bei einer elektrischen Transportmessung.



**Abbildung 30:** a) LEEPS Bild eines 65 nm dicken ZnO-Nanodraht (N) zusammen mit einer Wolframspitze (M). b) Nanodraht in Kontakt mit der Wolframspitze. Die Ladungsansammlung an der Kontaktstelle deutet auf einen schlechten elektrischen Kontakt zur Wolframspitze hin. Der hellere Bildhintergrund in b) liegt an einer Veränderung des Feldemitters, hat aber hier keinen Einfluss auf den Aufladungseffekt.

Ein extrem schlechter elektrischer Kontakt zwischen einem CdS-Nanodraht und dem Proben­träger ist in Abbildung 31 zu beobachten. Die elektrische Transportmessung ergab keinen messbaren Stromfluss bis zu einer angelegten Spannung von 40 V. Dementsprechend können die Elektronen, welche den Draht treffen, nicht, beziehungsweise nur sehr schwer, abfließen. In der Folge ist die Schattenprojektion extrem verbreitert, wie in Abbildungsteil (b) zu sehen ist. Durch Kontaktieren mit der Manipulatorspitze (a) wurde der Draht geerdet und die Ladungen konnten abfließen. Außerdem erfolgte die Aufladung des Nanodrahtes in Abbildung 31 innerhalb weniger Sekunden und damit deutlich schneller als die Aufladung des Nanodrahtes in Abbildung 28. Demnach enthalten sowohl der Gleichgewichtszustand als auch die zeitliche Dynamik der negativen Aufladung eine Information über den Kontaktwiderstand. In Abbildung 30 war der Gleichgewichtszustand sehr instabil, was sich in einem „Flackern“ der

Drahtprojektion bemerkbar machte. Wahrscheinlich kam es bei einer kritischen Ladungsdichte im Nanodraht zum Überspringen von Elektronen zum Probenträger. Im LEEPS Bild bewirkte die Ladungsinstabilität eine unscharfe Kante der Nanodrahtprojektion, da die Belichtungszeit mit 5 Sekunden deutlich länger als die Zeitskala der Ladungsfluktuationen war.

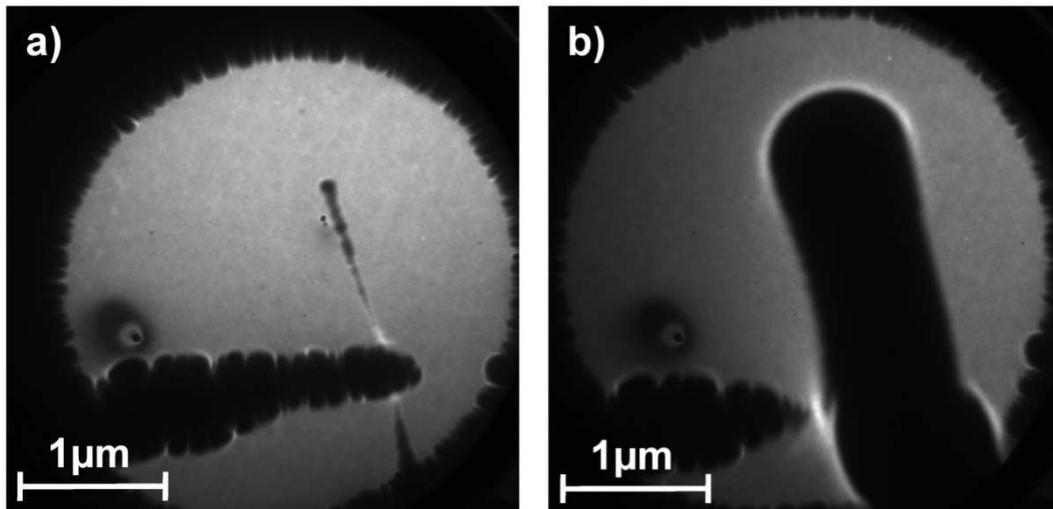
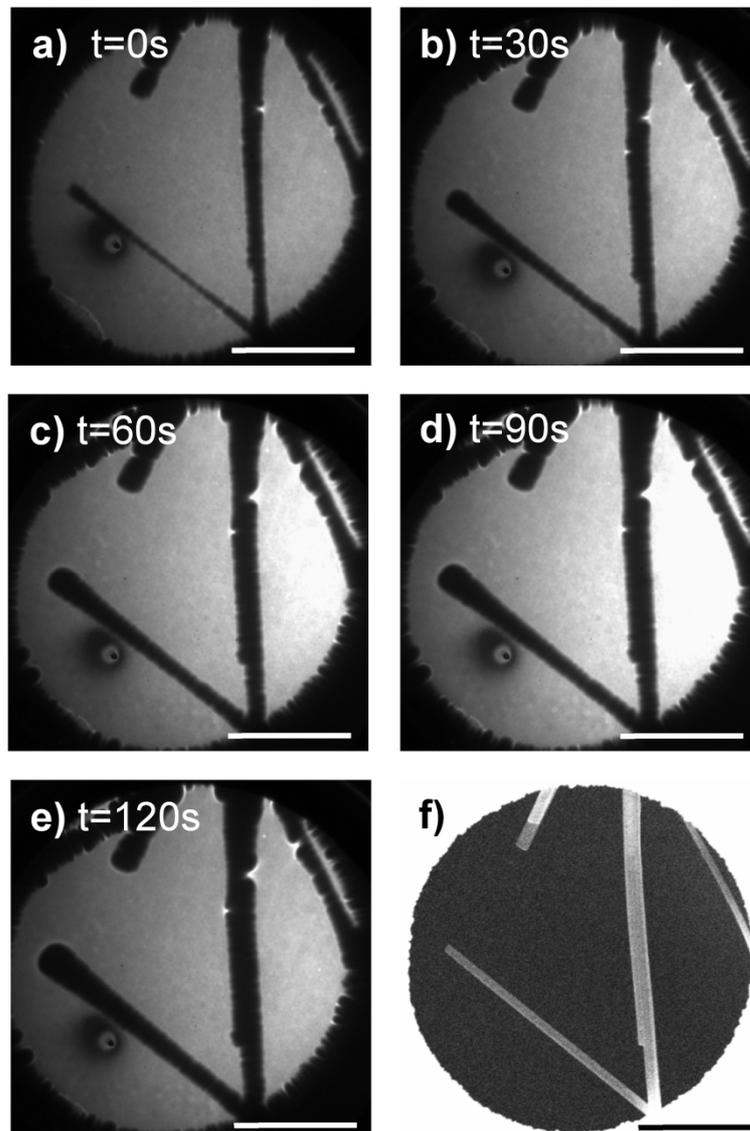


Abbildung 31: Aufladungseffekt an einem 70 nm dicken CdS-Nanodraht mit (a) und ohne (b) elektrischem Kontakt zur Manipulatorspitze.

### 4.3 Inhomogene Ladungsverteilung entlang eines Nanodrahtes

Bisher wurden Beispiele für negative Aufladungseffekte diskutiert, die auf einen hohen Kontaktwiderstand zum Probenträger zurückzuführen waren. Im Folgenden werden zwei Beispiele diskutiert, bei denen der Aufladungseffekt auf dem Drahtwiderstand selbst beruht.

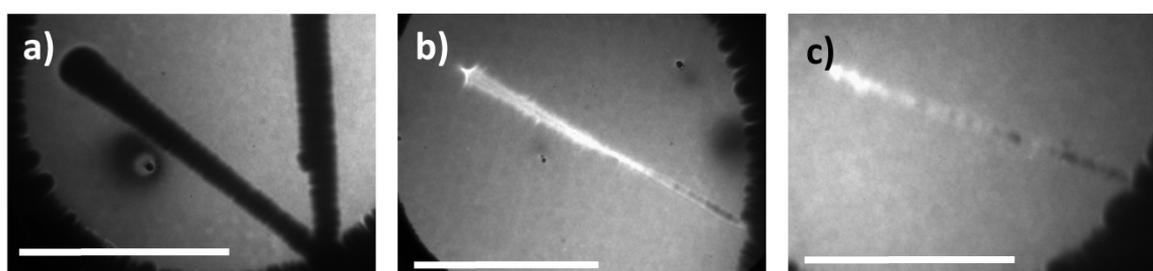


**Abbildung 32:** a-e) Zeitliche Entwicklung der negativen Aufladung an einem 70 nm dicken CdS-Nanodraht. f) REM Aufnahme des Nanodrahtes. Der Skalierungsbalken entspricht 1  $\mu\text{m}$ . Der dunkle Fleck unterhalb des Nanodrahtes ist ein defekter Detektorbereich.

In Abbildung 32 ist eine Serie von LEEPS Bildern eines 70 nm dicken CdS-Nanodrahtes abgebildet, die in einem zeitlichen Abstand von jeweils 30 Sekunden entstanden sind. Wie die Abbildung zeigt, verläuft die negative Aufladung wesentlich schneller als bei dem CdS-Nanodraht in Abbildung 28. Die längenabhängigen elektrischen Transportmessungen an dem Nanodraht in Abbildung 32 ergaben einen spezifischen Widerstand von  $\rho = 12,5 \text{ k}\Omega\text{cm}$ . Die absoluten Stromwerte der Transportmessungen waren drei Größenordnungen kleiner als bei dem 60 nm dicken CdS-Nanodraht in Abbildung 28. Wegen des viel größeren elektrischen Drahtwiderstandes fließen weniger Elektronen pro Zeiteinheit ab und die negative Aufladung erfolgt schneller. Durch eine systematische Untersuchung der Dynamik ließe sich möglicherweise die Zeitkonstante der Aufladung ermitteln und so der Widerstand eines einzelnen Nanodrahtes bestimmen.

Anhand des homogenen Drahtdurchmessers in den LEEPS Bildern in Abbildung 28 ist zu sehen, dass die Linienladungsdichte entlang des Nanodrahtes ebenfalls homogen ist. Dagegen ist in Abbildung 32 eine Verbreiterung des Drahtes zum Ende hin erkennbar, obwohl der gleiche Draht, im REM abgebildet, völlig homogen im Durchmesser ist (Abbildung 32f). Die Verbreiterung im LEEPS Bild ist gleichbedeutend mit einer höheren Ladungsdichte am Drahtende. Hier stellt sich die Frage nach dem Unterschied zwischen den beiden Nanodrähten, von denen einer eine homogene Ladungsverteilung aufweist (Abbildung 28) und der andere eine zum Drahtende hin anwachsende (Abbildung 32).

Den entscheidenden Hinweis zur Beantwortung dieser Frage liefern die elektrischen Transportmessungen an den Nanodrähten. Im Falle eines, verglichen mit dem Drahtwiderstand, wesentlich höheren Kontaktwiderstandes ergibt sich eine homogene Ladungsverteilung. Ist dagegen der Drahtwiderstand größer als der Kontaktwiderstand, so entsteht eine inhomogene Ladungsverteilung.



**Abbildung 33: Drei CdS-Nanodrähte im Vergleich. a) Reines CdS mit  $\rho = 9580 \Omega\text{cm}$ . b) Dotiertes CdS (0,001% Indium) mit  $\rho = 423 \Omega\text{cm}$ . c) Dotiertes CdS (0,01% Indium) mit  $\rho = 69,8 \Omega\text{cm}$ . Der Skalierungsbalken entspricht jeweils  $1 \mu\text{m}$ . Alle LEEPS Bilder wurden mit einer Elektronenenergie von 60 eV aufgenommen.**

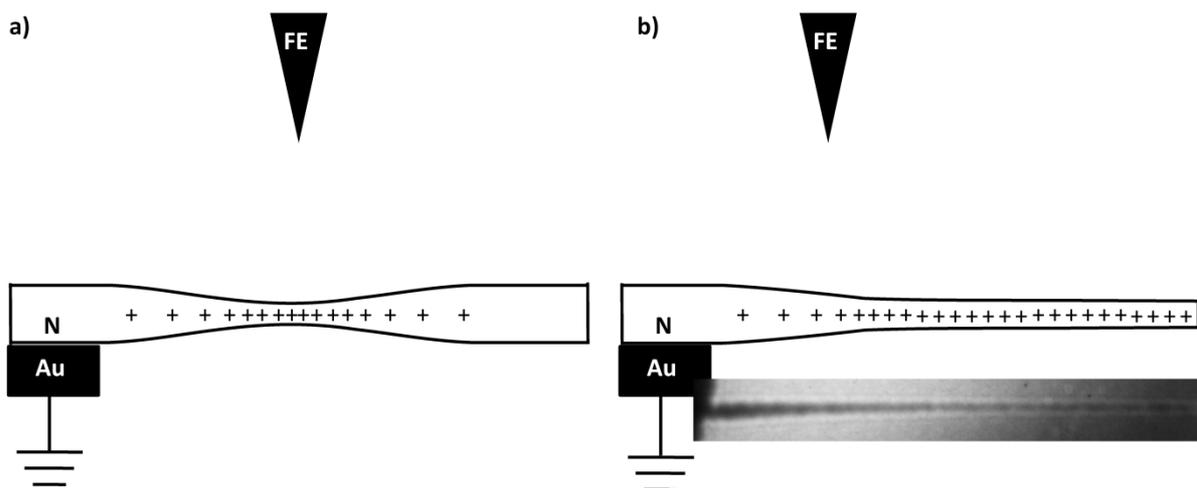
Analoge Beobachtungen wurden im Falle von positiven Aufladungen gemacht. In Abbildung 33 ist ein Vergleich der Aufladungseffekte von drei verschiedenen CdS-Nanodrähten dargestellt. Bei dem reinen CdS-Nanodraht (a), welcher einen sehr hohen spezifischen Widerstand hat, ist eine negative inhomogene Linienladung zu beobachten. Dagegen trägt der mit 0,001% Indiumanteil dotierte Draht (b) eine positive inhomogene Linienladung. Diese nimmt vom Auflagepunkt zum Drahtende hin zu. Etwa in der Mitte der Drahtprojektion gibt es einen besonders dünnen Bereich. An diesem dünnsten Punkt ist der Ablenkwinkel gerade so groß, dass sich die innersten Elektronenbahnen auf dem Detektor kreuzen. Bei noch größeren Ablenkwinkeln – am Drahtende – überschneiden sich die Elektronentrajektorien zwischen dem Draht und dem Detektor, sodass eine diffus leuchtende verbreiterte Projektion entsteht. Alle LEEPS Bilder in Abbildung 33 wurden mit einer Emissionsspannung von 60 V aufgenommen und die Nanodrähte haben nahezu den gleichen Durchmesser von ungefähr 60 nm bis 70 nm. Der einzige Unterschied besteht in der Dotierung, beziehungsweise in der elektrischen Leitfähigkeit. Im nächsten Bild (c) ist ein stärker dotierter Nanodraht (0,01% Indium) mit einem geringeren spezifischen Widerstand abgebildet. Er zeigt ebenfalls eine positive inhomogene Aufladung. Allerdings ist diese weniger stark ausgeprägt als bei dem mittleren Nanodraht.

Für die folgende qualitative Interpretation dieser drei LEEPS Bilder ist die Sekundärelektronenausbeute zusammen mit dem spezifischen Drahtwiderstand von entscheidender Bedeutung. Die negative Aufladung des nicht dotierten Nanodrahtes (a) mit der geringsten Ladungsträgerkonzentration lässt sich auf eine Sekundärelektronenausbeute mit einem Wert kleiner als eins zurückführen. Auf Grund des großen elektrischen Drahtwiderstandes resultiert die Elektronenbestrahlung in einer inhomogenen Ladungsverteilung, da die Elektronen nur in eine Richtung abfließen können. Dagegen verfügt der leicht dotierte Nanodraht (b) über eine höhere Ladungsträgerdichte, welche eine Sekundärelektronenausbeute mit einem Wert größer als eins zur Folge haben könnte. Dies würde die positive Aufladung der dotierten Nanodrähte im Vergleich zum undotierten, negativ geladenen, Draht erklären. Auch hier stellt sich im Gleichgewicht eine inhomogene Aufladung ein, da die fehlenden Elektronen nur aus einer Richtung ausgeglichen werden können. Wegen der höheren elektrischen Leitfähigkeit des stärker dotierten Drahtes (c) kann dort der Elektronenverlust schneller kompensiert werden, da mehr Elektronen pro Zeiteinheit in den Draht zurückfließen können. Deshalb ist die Ortsabhängigkeit der Ladungsdichte weniger stark ausgeprägt. Anhand der LEEPS Bilder lässt sich demnach eine qualitative Aussage über die Sekundärelektronenausbeute und den spezifischen Widerstand eines Nanodrahtes machen.

Insgesamt wurde bisher eine eindeutige Zuordnung der Bildeffekte zu einer positiven beziehungsweise negativen Ladungsdichte auf dem Nanodraht gefunden. Mit Hilfe der elektrischen Transportmessungen an den abgebildeten Drähten konnte eine negative Aufladung isolierenden oder sehr schlecht leitfähigen Nanodrähten zugewiesen werden. Dagegen verhalten sich leitfähige Nanodrähte im LEEPS Mikroskop wie positiv geladene Objekte. Anhand eines Vergleichs der LEEPS Abbildungen von CdS-Nanodrähten mit unterschiedlichen Dotierungen und elektrischen Leitfähigkeiten wurde bereits eine mögliche Ursache diskutiert, nämlich Unterschiede in der Sekundärelektronenausbeute. Die Ortsabhängigkeit einer inhomogenen Ladungsdichte entlang eines Nanodrahtes ist dabei umso stärker ausgeprägt je größer der spezifische Widerstand ist.

## 4.4 Modell zur Interpretation von positiven Aufladungseffekten

Im vorrausgegangenen Kapitel wurden typische Aufladungseffekte und ihr Einfluss auf LEEPS Abbildungen einzelner Nanodrähte dargestellt. Allerdings stellt sich nach wie vor die Frage nach der Ursache für die Aufladungen und einer möglichen Anwendung dieser speziellen Abbildungseigenschaften des LEEPS Mikroskops. In der Literatur werden verschiedene Ursachen für positive Aufladungen kontrovers diskutiert. Die Vorschläge umfassen intrinsische Ladungen sowie aufgeladene Oberflächenverunreinigungen<sup>19,20</sup>, Spiegelladungen<sup>21</sup>, welche von der Emissionsspitze induziert werden, und eine Sekundärelektronenausbeute größer als eins.<sup>20</sup> Die letzten beiden Erklärungsversuche erscheinen am plausibelsten, da die beobachteten Aufladungseffekte zu universell und systematisch sind, um sie auf Verschmutzungen zurückzuführen.



**Abbildung 34: Schematische Darstellung der positiven Ladungsdichte entlang eines einseitig kontaktierten Nanodrahtes. a) Induzierte Oberflächenladungen. b) Modell für eine Sekundärelektronenausbeute  $\gamma > 1$  zusammen mit einem typischen LEEPS Bild.**

Abbildung 34a zeigt die schematische Darstellung einer positiven Aufladung durch induzierte Spiegelladungen. Ein zunächst neutraler leitfähiger Nanodraht (N) hat einen einseitigen elektrischen Kontakt zum geerdeten Probenträger (Au). Der Feldemitter liegt auf einem negativen Potential und induziert so positive Gegenladungen (a) auf der Drahtoberfläche. Entsprechend der positiven Ladungsdichte wäre die Projektion des Nanodrahtes eingeschnürt. Dabei befände sich die dünnste Stelle direkt unterhalb der Emitterspitze. Obwohl dieser Effekt in der Skizze übertrieben dargestellt ist, wird

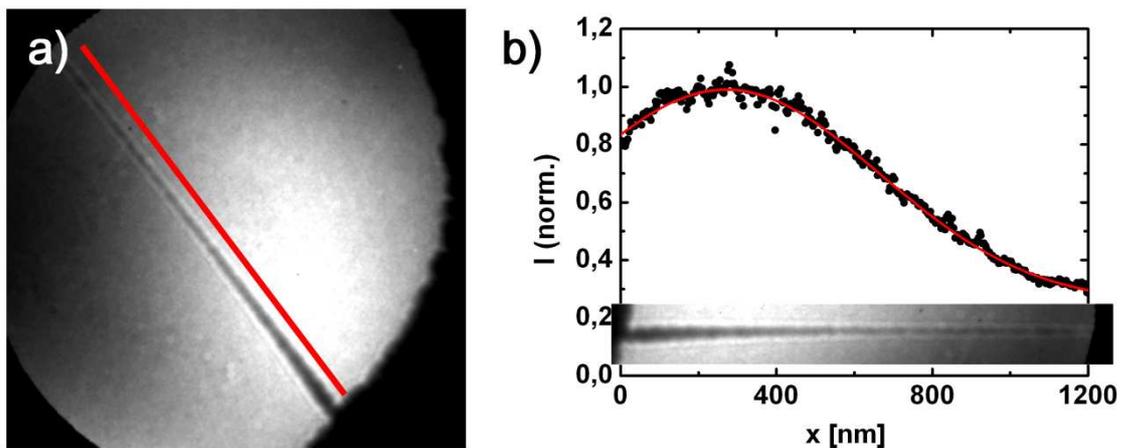
deutlich, dass das freistehende Drahtende dicker sein müsste als die Stelle direkt unterhalb des Feldemitters. Dieses Verhalten konnte weder mit dem LEEPS Mikroskop in dieser Arbeit beobachtet werden, noch sind entsprechende LEEPS Bilder in der Literatur zu finden.

Dagegen zeigt die LEEPS Abbildung in Abbildung 34b einen typischerweise zu beobachtenden inhomogenen Aufladungseffekt. Abgebildet ist ein 60 nm dicker ZnO-Nanodraht, dessen linkes Ende einen elektrischen Kontakt zum Probenträger hat. Das gegenüber liegende freistehende Drahtende liegt außerhalb des Abbildungsfeldes. Die hellste Stelle des Bildhintergrundes entspricht der Position der Emitterspitze, wie in der Skizze eingezeichnet. Direkt unterhalb des Feldemitters ist die Dichte der auftreffenden Elektronen am größten. Ausgehend von einer Sekundärelektronenausbeute, die größer ist als eins, werden an dieser Stelle die meisten Elektronen aus dem Draht herausgeschlagen. Der Elektronenverlust führt zu einer positiven Aufladung. Allerdings werden die fehlenden Elektronen aus dem Reservoir des geerdeten Probenträgers ausgeglichen. Für diesen ausgleichenden Strom ist eine Potentialdifferenz zwischen dem betreffenden Drahtstück und dem Probenträger nötig. Diese Potentialdifferenz muss umso größer sein, je höher der elektrische Drahtwiderstand ist, und je größer die Distanz zwischen dem Drahtsegment und der Kontaktstelle zum Probenträger ist. Erzeugt wird der Potentialunterschied wiederum von der positiven Ladung entlang des Nanodrahtes. Letztendlich stellt sich im Nanodraht ein Gleichgewicht ein, bei dem der ausgleichende Elektronenstrom vom Probenträger in den Nanodraht gerade den Verlust an Sekundärelektronen ausgleicht. Die für dieses Gleichgewicht erforderliche Ladungsverteilung ist direkt im LEEPS Bild zu sehen, da sie die Ursache für die Ablenkung der abbildenden Elektronen ist.

Demnach hängt die „Morphologie“ freistehender Nanodrähte im LEEPS Mikroskop letztendlich im Wesentlichen von ihrem spezifischen Widerstand ab. Je größer der elektrische Drahtwiderstand, desto höher muss die Potentialdifferenz zwischen Drahtsegment und Probenträger sein, um den Elektronenverlust auszugleichen. Je größer das Drahtpotential, desto stärker werden die abbildenden Elektronen abgelenkt und desto schmaler wird die Schattenprojektion des Nanodrahtes. Am Beispiel des in Abbildung 34b dargestellten ZnO-Nanodrahtes wird im Folgenden ein quantitatives Modell entwickelt, welches eine direkte Extraktion des Drahtwiderstandes pro Längeneinheit  $R_L$  aus dem LEEPS Bild ermöglicht.

#### 4.4.1 Das Emissionsprofil der Punktquelle

Der für eine positive Aufladung verantwortliche Prozess ist die Emission von Sekundärelektronen. Der Elektronenverlust im Nanodraht ist proportional zur Anzahl der Elektronen, die in einem bestimmten Drahtabschnitt auftreten. Die Abbildung 35a zeigt das LEEPS Bild eines 60 nm dicken ZnO-Nanodrahtes mit einer freistehenden Gesamtlänge  $L_{ges} = 1370 \text{ nm}$ . Die Bildhelligkeit ist proportional zur Elektronenintensität. Entlang der roten Linie, welche einer Länge von 1200 nm entspricht, wurde das Intensitätsprofil bestimmt. Für die folgenden quantitativen Betrachtungen ist eine analytische Beschreibung des Profils erforderlich. Wie Abbildung 35b zeigt, lässt sich eine Gaussche Verteilungsfunktion gut an das Emissionsprofil anpassen. Zur Veranschaulichung wurde ein gedrehter Ausschnitt des LEEPS Bildes (a) in den Graphen eingefügt.

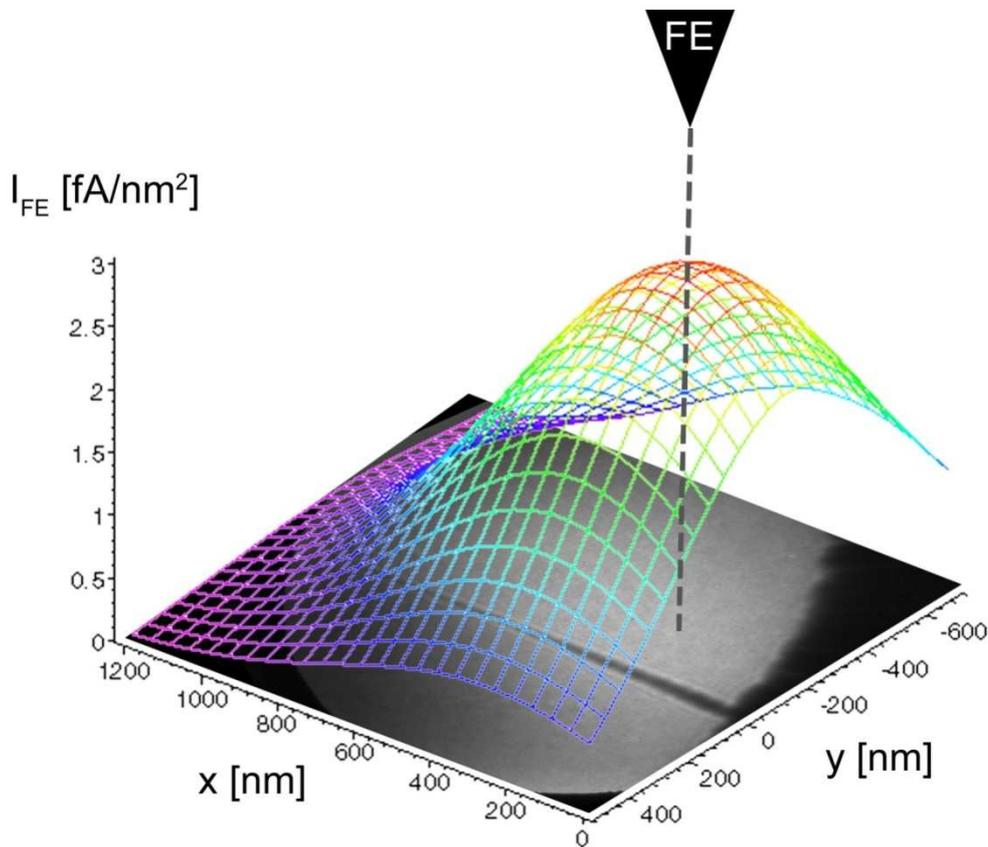


**Abbildung 35:** Bestimmung des Emissionsprofils. a) LEEPS Bild eines 60 nm dicken ZnO-Nanodrahtes, aufgenommen mit 118 eV. Entlang der roten Linie wurde das Intensitätsprofil ermittelt. b) Anpassung des Intensitätsprofils an eine Gaussverteilungsfunktion.

Für alle folgenden Betrachtungen ist die x-Achse entlang des Nanodrahtes mit ihrem Ursprung am Auflagepunkt (in Abbildung 35a unten rechts) definiert. Das Emissionsprofil, und damit auch der Sekundärelektronenstrom  $I_S(x)$ , hat folgende Form:

$$\frac{I_S(x)}{(\gamma-1)I_{FE,\max}} = a + b \cdot e^{-\left(\frac{x-x_0}{\Delta x}\right)^2} \quad [4.4]$$

Dabei ist  $I_{FE,max}$  die maximale Intensität des auf dem Nanodraht auftreffenden Emissionsprofils und  $\gamma$  die Sekundärelektronenausbeute. Falls  $\gamma$  kleiner ist als eins, wird der Sekundärelektronenstrom negativ, was einer negativen Aufladung entspricht. Die Parameter  $a$ ,  $b$ ,  $x_0$  und  $\Delta x$  bestimmen die angepasste Gaussfunktion. In diesem Fall ergeben sich  $x_0 = 271 \text{ nm}$  für die Position des Maximums, beziehungsweise für die Feldemitterposition. Die Breite der Kurve beträgt  $\Delta x = 557 \text{ nm}$ . Die Werte  $a = 0,25$  und  $b = 0,75$  beschreiben einen Offset der Detektorhelligkeit. Die Elektronenintensität sollte jedoch im Unendlichen auf Null abfallen. Der Offset wird wahrscheinlich von einer diffusen Streuung des Detektorlichtes in der Vakuumkammer erzeugt. Nach Abzug des Offsets ( $a = 0$  und  $b = 1$ ) ließ sich bei der anschließenden Anpassung des Interpretationsmodells die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Messdaten erzielen.



**Abbildung 36:** Simulation des Emissionstroms bei  $I_{FE,max} = 3 \text{ fA/nm}^2$ . Der Nanodraht liegt auf der x-Achse. Die Schematische Darstellung der Feldemitterposition ( $x/y = 271/-176$ ) entspricht dem Emissionsmaximum.

Um den gesamten auf den Nanodraht treffenden Primärelektronenstrom  $I_{ges}$  abzuschätzen, wurde das Emissionsprofil für einen typischen Gesamtemissionsstrom von  $I_{FE,ges} = 3 \text{ nA}$  dreidimensional simuliert (Abbildung 36). Das zweidimensionale rotationssymmetrische Emissionsprofil in der Nanodrahtebene lässt sich durch folgende Funktion beschreiben:

$$I_{FE} = I_{FE,max} \cdot e^{-\frac{(x-x_0)^2+(y-y_0)^2}{\Delta x^2}} \quad [4.5]$$

Dabei ist  $(x_0/y_0)$  die Position des Maximums beziehungsweise des Feldemitters und  $\Delta x = \Delta y = 557 \text{ nm}$  die Profilbreite. Hier wurde das Emissionsprofil in idealisierter Weise als rotationssymmetrisch angenommen. Durch Integration des obigen Ausdrucks über die gesamte x/y-Ebene wurde der maximale Emissionsstrom  $I_{FE,max} = 3 \text{ fA/nm}^2$  bestimmt.

In der Abbildung 36 wurde das Koordinatensystem so gewählt, dass der Nanodraht mit dem Durchmesser 60 nm auf der x-Achse liegt. Dieser nimmt in der x/y-Ebene die Fläche von  $x = 0$  bis  $x = L_{ges}$  und  $y = \pm 30 \text{ nm}$  ein. Durch Integration des Ausdrucks [4.5] über diese Fläche wurde der gesamte auf den Nanodraht treffende Primärelektronenstrom  $I_{ges}$  berechnet. Dieser beträgt  $I_{ges} = 120 \text{ pA}$ , was ungefähr einem Anteil von 4% des gesamten Emissionsstroms  $I_{FE,ges}$  entspricht. Der gesamte Sekundärelektronenstrom, welcher den Nanodraht verlässt, beträgt  $I_{S,ges} = (\gamma I) \cdot 120 \text{ pA}$ .

#### 4.4.2 Stromfluss und Spannungsabfall entlang eines Nanodrahtes

Bis auf die Sekundärelektronenausbeute  $\gamma$  ist der Sekundärelektronenstrom  $I_S(x)$ , der Elektronenverlust pro Zeit, aus der vorangegangenen Abschätzung bekannt. Die Gaussche Verteilungsfunktion gibt die Form des Emissionsprofils sehr gut wieder. Der Maximalwert  $I_{S,max}$  kann aus dem eindimensionalen Emissionsprofil entlang des Drahtes durch Integration über die gesamte freistehende Drahtlänge  $L_{ges}$  berechnet werden:

$$I_{S,ges} = \int_0^{L_{ges}} I_S(x) dx = I_{S,max} \int_0^{L_{ges}} e^{-\left(\frac{x-x_0}{\Delta x}\right)^2} dx \quad [4.6]$$

Hier ist  $I_{S,ges} = (\gamma I) \cdot 120 \text{ pA}$  der zuvor abgeschätzte Gesamtbetrag des Sekundärelektronenstroms. Für  $\gamma = 2$ , was einer Nettoladung von einem Verlust-Elektron pro eintreffendem Elektron entspricht, ergibt sich  $I_{S,max} = 162 \text{ fA/nm}$ .

Im nächsten Schritt wird nun der ausgleichende (neutralisierende) Strom  $I_N(x)$  berechnet. Dazu wird der Nanodraht in infinitesimale Segmente der Länge  $dx$  mit dem elektrischen Widerstand  $R_L dx$  ( $R_L =$  Drahtwiderstand pro Längeneinheit) unterteilt und als Widerstandskette betrachtet.

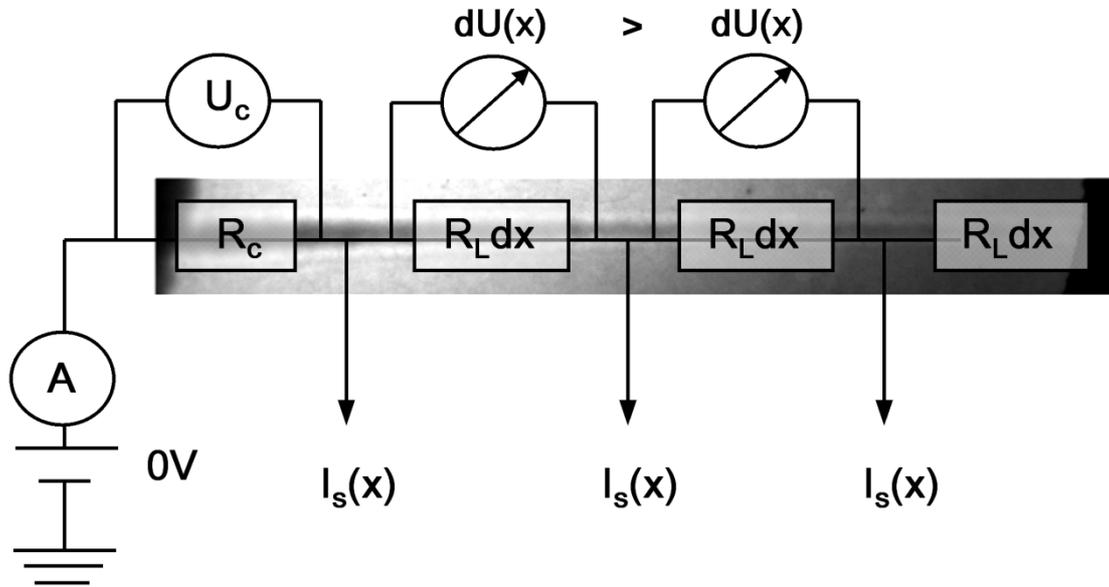


Abbildung 37: Ersatzschaltbild für den Spannungsabfall  $dU(x)$  über ein infinitesimales Drahtsegment mit dem Widerstand  $R_L dx$ . Im Hintergrund ist das entsprechende LEEPS Bild zu sehen.

Das Ersatzschaltbild (Abbildung 37) veranschaulicht dieses Modell. Abhängig vom Ort  $x$  entlang des Nanodrahtes, zweigt zwischen den Widerständen  $R_L dx$  jeweils der Sekundärelektronenstrom  $I_S(x)$  ab. Der neutralisierende Strom  $I_N(x)$ , der durch den Widerstand  $R_L dx$  am Ort  $x$  fließt, ist jeweils die Summe aller Sekundärströme, die auf den nachfolgenden Drahtstücken abzweigen:

$$I_N(x) = \int_x^{L_{ges}} I_S(x') dx' = I_{S,max} \int_x^{L_{ges}} e^{-\left(\frac{x'-x_0}{\Delta x}\right)^2} dx' \quad [4.7]$$

Unabhängig davon, ob das Drahtende im LEEPS Bild zu sehen ist, steht  $L_{ges}$  für die gesamte Drahtlänge, hier  $L_{ges} = 1370 \text{ nm}$ . Der neutralisierende Stromfluss  $I_N(x)$  ist demnach an der Auflagestelle am größten und nimmt entlang des Drahtes ab. Für  $x = 0$  ergibt sich gerade der gesamte Sekundärelektronenstrom  $I_{S,ges}$ .

Mit dem Ohmschen Gesetz folgt für den Spannungsabfall  $dU(x)$  über ein einzelnes Drahtsegment an der Stelle  $x$ :

$$\frac{dU(x)}{dx} = R_L I_N(x) = R_L I_{S,\max} \int_x^{L_{ges}} e^{-\left(\frac{x'-x_0}{\Delta x}\right)^2} dx' \quad [4.8]$$

Die Abbildung 38 zeigt eine Simulation des Spannungsabfalls pro Längeneinheit  $dU(x)/dx$ . Der Spannungsabfall nimmt mit zunehmender Drahtlänge ab, da der neutralisierende Strom zum Drahtende hin kleiner wird.

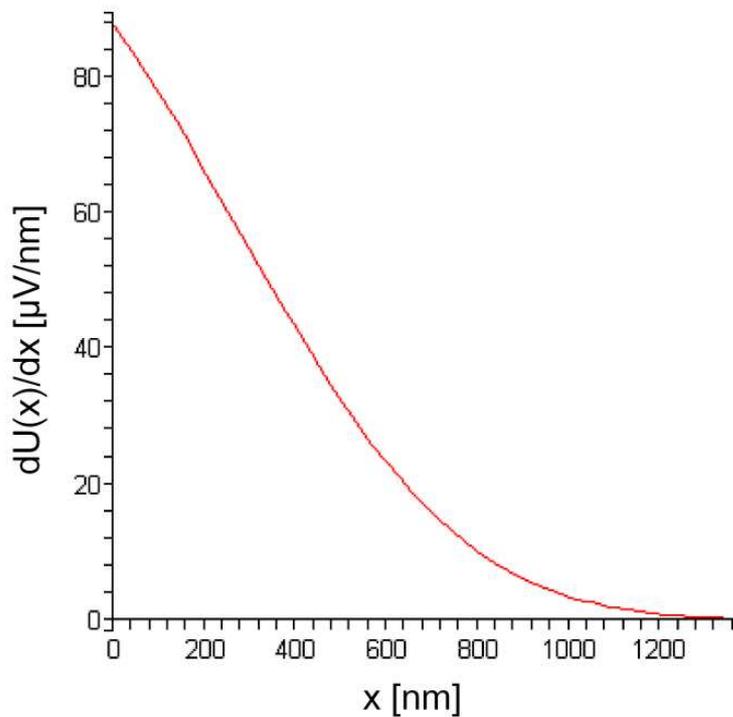


Abbildung 38: Simulation des Spannungsabfalls pro Drahtsegment  $dU(x)/dx$  für einen maximalen Sekundärelektronenstrom  $I_{S,\max} = 162 \text{ fA}/\text{nm}$  und einen Widerstand pro Längeneinheit  $R_L = 730 \text{ k}\Omega$

#### 4.4.3 Potential und Linienladungsdichte entlang eines Nanodrahtes

Dem Modell der Widerstandskette entsprechend ist das Nanodrahtpotential  $U(x)$  an einem Drahtabschnitt  $x$  die Summe aller Spannungsabfälle  $dU(x)$  vom Auflagepunkt ( $x = 0$ ) bis zum Ort  $x$ . Dabei ist der Spannungsabfall  $U_C$  über den Kontaktwiderstand  $R_{C,Au}$  zwischen dem Probenträger und dem Nanodraht gesondert zu berücksichtigen. Die Abbildung 39 zeigt ein Ersatzschaltbild für die Berechnung des Drahtpotentials. Die Funktion  $U(x)$  ergibt sich durch Integration von Gleichung [4.8] wie folgt:

$$U(x) = U_C + R_L \int_0^x I_N(x') dx' \quad [4.9]$$

Durch Einsetzen von Gleichung [4.7] ergibt sich:

$$U(x) = R_{C,Au} I_{S,ges} + R_L I_{S,max} \int_0^x \int_{x'}^{L_{ges}} e^{-\left(\frac{x''-x_0}{\Delta x}\right)^2} dx'' dx' \quad [4.10]$$

Dabei kann der Drahtwiderstand pro Längeneinheit  $R_L$  zusätzlich durch elektrische Transportmessungen bestimmt werden. Der Einzel-Kontaktwiderstand  $R_{C,Au}$  ist kleiner als bei den Transportmessungen, da dort immer beide Kontaktwiderstände eingehen. Bei bekanntem Gesamtmissionsstrom  $I_{FE,ges}$  kann der Sekundärelektronenstrom sehr genau abgeschätzt werden. Unter optimalen experimentellen Bedingungen ist sogar eine direkte Messung des Sekundärelektronenstroms mit einem Amperemeter zwischen Masse und Probenträger (siehe Abbildung 39) möglich, wie am Ende dieses Kapitels erläutert wird.

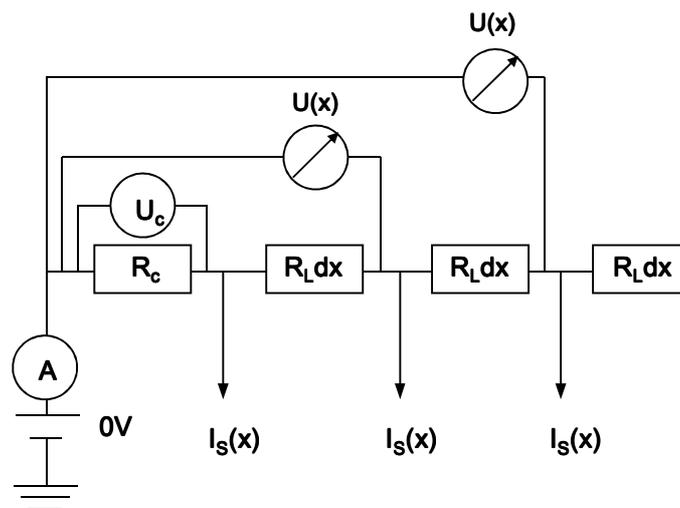
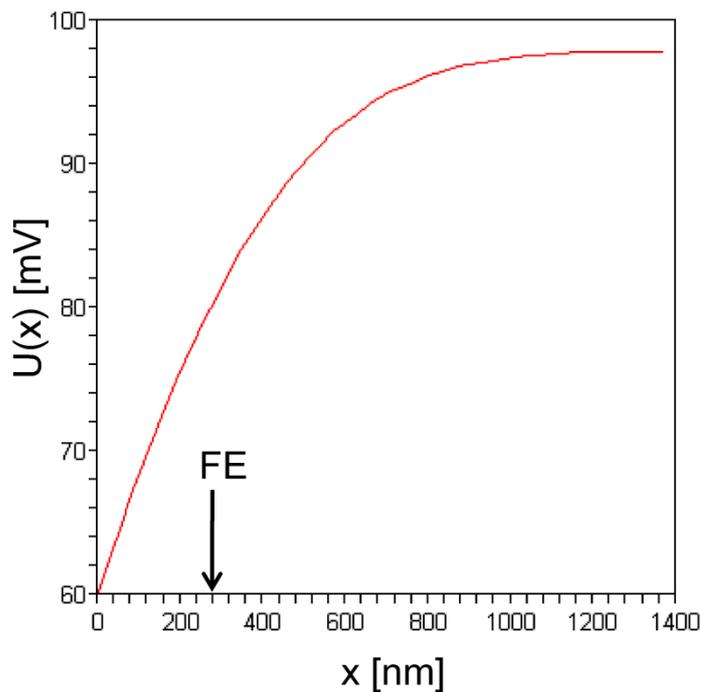


Abbildung 39: Ersatzschaltbild für die Berechnung des Nanodrahtpotentials  $U(x)$ .

Basierend auf den Ergebnissen der elektrischen Transportmessungen lässt sich das Drahtpotential  $U(x)$  für das Beispiel des 60 nm dicken ZnO-Nanodrahtes mit Gleichung [4.10] simulieren:

$$U(x) = 500 M\Omega \cdot 120 pA + 730 \frac{k\Omega}{nm} \cdot 162 \frac{fA}{nm} \int_0^x \int_{x'}^{1370 nm} e^{-\left(\frac{271 nm - x}{557 nm}\right)^2} dx'' dx' \quad [4.11]$$

$$U(x) = 60 mV + 0,18 \frac{\mu V}{nm^2} \int_0^x \int_{x'}^{1370 nm} e^{-\left(\frac{271 nm - x}{557 nm}\right)^2} dx'' dx'$$

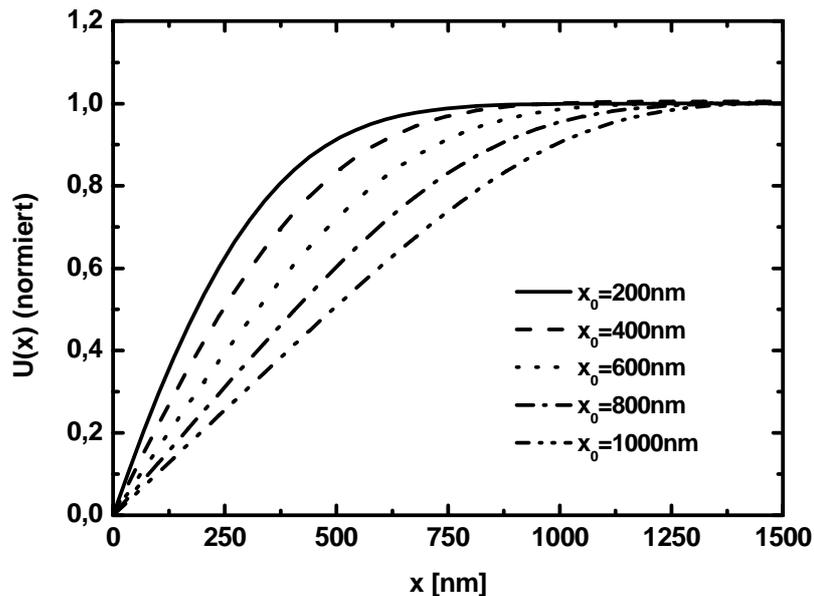


**Abbildung 40:** Simulation des Nanodrahtpotentials  $U(x)$  für  $I_{S,max} = 162 fA/nm$ ,  $I_{S,ges} = 120 pA$ ,  $R_L = 730 k\Omega$  und  $R_{C,Au} = 500 M\Omega$ . Der Pfeil kennzeichnet die Position des Feldemitters.

Der Simulation (Abbildung 40) zufolge steigt das positive Potential des Nanodrahtes zunächst näherungsweise linear an und geht zum Drahtende hin bei  $x = 1370 nm$  in Sättigung. Die Form des Potentials wird durch das Emissionsprofil vorgegeben, während der y-Achsenabschnitt und die Skalierung des Potentials in y-Richtung von den elektrischen Transporteigenschaften des Nanodrahtes abhängen. Im folgenden Kapitel wird der Einfluss der Position des Feldemitters sowie der Profilbreite auf das Drahtpotential diskutiert.

#### 4.4.4 Einfluss der Parameter des Emissionsprofils

Der Verlauf der Funktion  $U(x)$  wird von der Position des Feldemitters, der Lage des Maximums  $x_0$ , und der Breite  $\Delta x$  des Emissionsprofils bestimmt. Im Folgenden wird untersucht, welchen Einfluss die einzelnen Parameter des Emissionsprofils auf die Aufladung eines Nanodrahtes im LEEPS Mikroskop haben.



**Abbildung 41: Einfluss der Emitterposition auf das Drahtpotential. Simulationen des Drahtpotentials  $U(x)$  bei variierender Lage des Maximums  $x_0$  und konstanter Profilbreite  $\Delta x = 400 \text{ nm}$ .**

In Abbildung 41 sind auf eins normierte Simulationen des Drahtpotentials  $U(x)$  bei variierender Lage des Profilmaximums  $x_0$  dargestellt. Dabei bleibt die Profilbreite mit  $\Delta x = 400 \text{ nm}$  konstant. Je näher der Feldemitter am Auflagepunkt ( $x = 0$ ) platziert ist, desto eher erreicht das Drahtpotential seinen Maximalwert. Das bedeutet, die Emitterposition nimmt einen klar erkennbaren Einfluss auf das resultierende Drahtpotential und damit auf die Projektionsbreite des Nanodrahtes. Bei der Auswertung einer LEEPS Aufnahme muss die aus dem Emissionsprofil ermittelte Emitterposition  $x_0$  als feste Größe in die Modellfunktion eingesetzt werden. Dadurch lässt sich einerseits die Validität des Interpretationsmodells prüfen. Andererseits wird die Anzahl freier Parameter reduziert, wodurch eine Anpassung des Modells an die Messdaten eindeutiger wird.

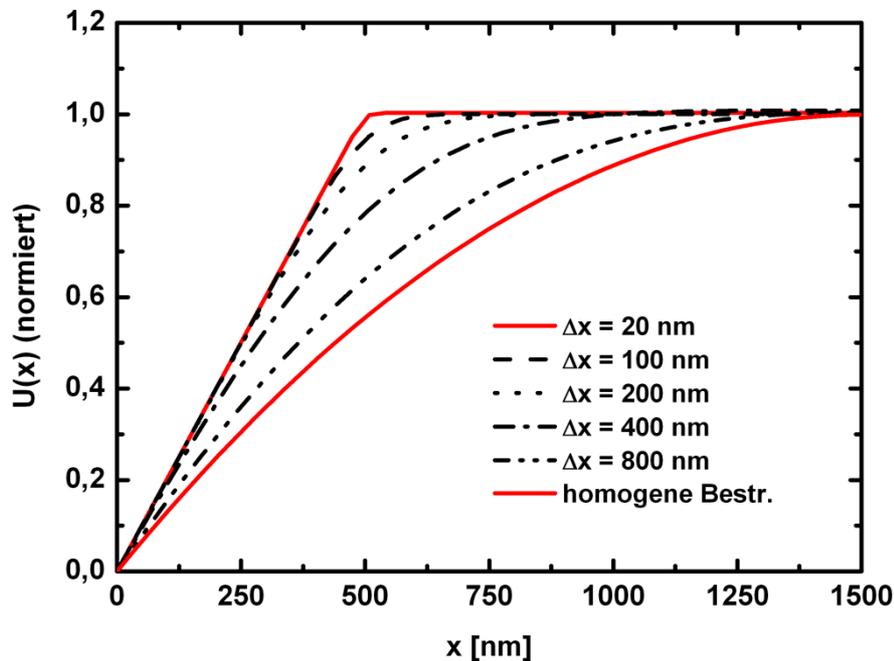


Abbildung 42: Einfluss der Breite des Emissionsprofils: Simulationen bei konstanter Lage des Profilmaximums  $x_0 = 500 \text{ nm}$  und variierender Profilbreite  $\Delta x$ .

Um den Einfluss der Profilbreite zu untersuchen, wurde das Drahtpotential für verschiedene Breiten  $\Delta x$  bei konstanter Lage des Maximums  $x_0 = 500 \text{ nm}$  simuliert (Abbildung 42). Die beiden roten Linien markieren die beiden Extremfälle einer nahezu punktförmigen Elektronenbestrahlung und einer räumlichen homogenen Bestrahlung. Je schmäler das Emissionsprofil ist, desto eingeschränkter ist der Bereich mit einer Steigungsänderung des Drahtpotentials. Dieser markante Bereich der Funktion  $U(x)$  spiegelt die Position des Feldemitters wieder. Das bedeutet die Verknüpfung des Emissionsprofils mit der beobachteten Aufladung im LEEPS Mikroskop ist umso eindeutiger je schmäler das Emissionsprofil ist. Für eine Beschreibung der Aufladungseffekte mit dem Modell ist demnach die Qualität des Feldemitters von entscheidender Bedeutung. Mit wachsender Profilbreite nähert sich der Verlauf des Drahtpotentials dem Verlauf bei räumlich homogener Elektronenbestrahlung an. Hier erstreckt sich der Bereich der Steigungsänderung praktisch über die gesamte Drahtlänge. Dadurch fällt die Emitterposition weniger stark ins Gewicht, und die Modellanpassung würde größere Fehlerbereiche liefern. Je schmäler das Emissionsprofil, desto einfacher ist die Anpassung des Interpretationsmodell an die experimentellen Daten.

Auffällig ist der lineare Verlauf vor dem Bereich der Steigungsänderung vor allem bei sehr schmalen Profildicken. Im Extremfall einer punktförmigen Bestrahlung ist der neutralisierende Strom  $I_N(x)$  entlang des Nanodrahtes bis zur Emitterposition  $x_0$  konstant, dahinter ist er Null. Diese Situation entspräche einer elektrischen Kontaktierung an der Stelle  $x_0$ . Das konstante elektrische Feld innerhalb des Drahtabschnittes zwischen Auflagepunkt und Emitterposition führt zu einem linearen Potentialverlauf, wie die obige Simulation des Modells für  $\Delta x = 20 \text{ nm}$  zeigt.

Die Simulationen verdeutlichen den Einfluss des Emissionsprofils auf den Verlauf des Drahtpotentials  $U(x)$  entlang des Nanodrahtes. Diese Erkenntnisse bieten die Möglichkeit, das Interpretationsmodell auf Konsistenz zu prüfen. Das Modell sollte bei bekanntem Emissionsprofil die Form des Potentials entlang eines mit dem LEEPS Mikroskops abgebildeten Nanodrahtes korrekt wiedergeben. Bei der folgenden Anwendung auf die LEEPS Abbildungen von ZnO-Nanodrähten werden die Parameter, die das Emissionsprofil beschreiben, fest vorgegeben. Bei variablen Werten  $x_0$  und  $\Delta x$  mussten bei der Modellanpassung vier statt zwei Parameter angepasst werden, was einen größeren Fehlerbereich zur Folge hatte.

#### 4.4.5 Anwendung des Modells bei einzelnen Nanodrähten

Um das in dieser Arbeit entwickelte Modell zur Interpretation der LEEPS Bilder zu testen, wurde es auf zwei LEEPS Abbildungen unterschiedlicher ZnO-Nanodrähte angewendet. Dazu muss einerseits die exakte Geometrie des betreffenden Nanodrahtes aus einer REM Aufnahme bekannt sein. Andererseits muss der Drahtwiderstand pro Längeneinheit  $R_L$  aus elektrischen Transportmessungen bekannt und hinreichend groß sein. Zusätzlich sollte das Emissionsprofil des Feldemitters zeitlich stabil sein und das Emissionsmaximum möglichst im Zentrum des Detektors liegen. Für die elektrischen Transportmessungen war die Qualität des Feldemitters zweitrangig, daher gibt es nur eine geringe Auswahl an Testbildern.

Zunächst wird der Ablenkwinkel  $\alpha(x)$  entlang des Nanodrahtes nach Gleichung [4.2] aus einer LEEPS Abbildung extrahiert (vergleiche Abbildung 25). Anschließend wird der Winkel mit Gleichung [4.1] in die Linienladungsdichte  $\lambda(x)$ , beziehungsweise in das Drahtpotential  $U_{exp}(x)$  umgerechnet. Für die Berechnung des Drahtpotentials  $U_{exp}(x)$  wurde der Nanodraht in vereinfachender Weise als unendlich ausgedehnt mit konstanter Linienladung  $\lambda$  betrachtet.

Folgende Gleichung beschreibt das elektrostatische Potential, welches den Nanodraht im Abstand  $r$  umgibt, und die Ablenkung der Elektronen bewirkt:

$$\varphi(r) = -\frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0} \ln \frac{r}{r_0} \quad [4.12]$$

Hier bezeichnet  $r_0$  den Abstand vom Nanodraht, bei dem das Potential auf Null abfällt. Näherungsweise wurde für  $r_0$  der mittlere Abstand zwischen Nanodraht und Lochbegrenzung eingesetzt. Daraus folgt für das Drahtpotential  $U_{exp}(x)$  an der Oberfläche des Drahtes ( $d =$  Drahtdurchmesser), beziehungsweise für die Ladungsdichte  $\lambda(x)$ :

$$\varphi(R, x) = U_{exp}(x) \approx -\frac{\lambda(x)}{2\pi\epsilon_0} \ln \left( \frac{d}{2r_0} \right) \quad [4.13]$$

$$\lambda(x) \approx -2\pi\epsilon_0 \left( \ln \frac{d}{2r_0} \right)^{-1} U_{exp}(x) \quad [4.14]$$

An die experimentellen Werte  $U_{exp}(x)$  wird schließlich die Modellfunktion  $U(x)$  (Gleichung [4.10]) angepasst. Dabei werden die Parameter des Emissionsprofils  $x_0$  und  $\Delta x$  konstant gehalten. Aus der Datenanpassung wird dann der Drahtwiderstand pro Längeneinheit  $R_L$  und der Kontaktwiderstand zum Probenträger  $R_{C,Au}$  ermittelt. Letzterer ist immer kleiner als der Kontaktwiderstand  $R_C$  der elektrischen Transportmessung, welcher sich aus der Summe der beiden Kontaktwiderstände zum Probenträger und zur Manipulatorspitze zusammensetzt.

Die folgende Abbildung 43 zeigt einen direkten Vergleich eines LEEPS Bildes mit der zugehörigen REM Aufnahme. Beide zeigen denselben 60 nm dicken ZnO-Nanodraht bei identischer Vergrößerung. In dem LEEPS Bild ist der positionsabhängige Aufladungseffekt deutlich zu erkennen, während der Drahtdurchmesser im REM Bild homogen ist. Der reduzierte Drahtdurchmesser im LEEPS Bild wurde folgendermaßen ermittelt. Da es sich bei der Elektroneninterferenz um Fresnelbeugung handelt, liegt die Kante des tatsächlichen geometrischen Schattens an jener Stelle, an der die Elektronenintensität auf  $1/e$  abgefallen ist. Im LEEPS Bild wurden Linienprofile senkrecht zum Draht mit einem Abstand von je 35 nm ermittelt. Anhand dieser Profile wurde die Breite  $b$  des geometrischen Schattens als Funktion des Ortes  $x$  bestimmt. Anschließend wurde diese gemessene Breite nach Gleichung [4.2] in den Ablenkwinkel umgerechnet. Der Abstand zum Detektor beträgt  $A = 14 \text{ cm}$ , die Vergrößerung  $k = 20000$  und die Emissionsspannung  $V_0 = 118 \text{ V}$ .

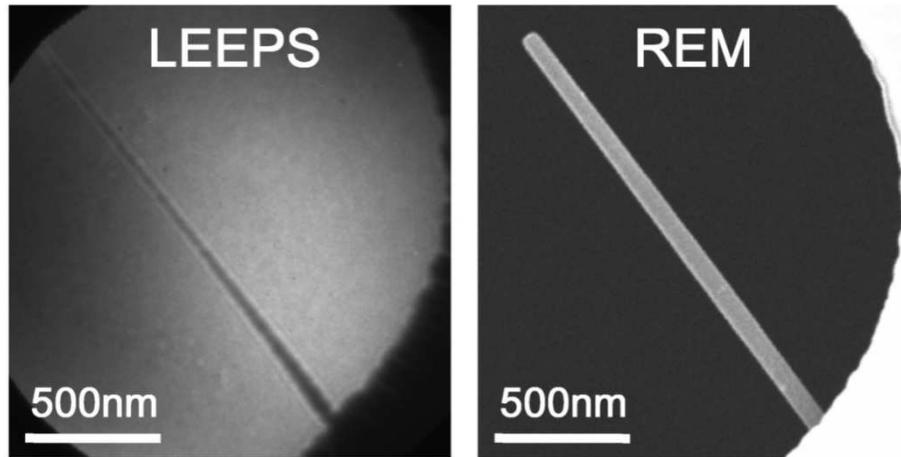


Abbildung 43: Direkter Vergleich eines LEEPS Bildes (a) mit der zugehörigen REM Aufnahme (b) eines 60 nm dicken ZnO-Nanodrahtes. Das LEEPS Bild wurde mit einer Elektronenenergie von 118 eV aufgenommen, die REM Abbildung mit 10 kV.

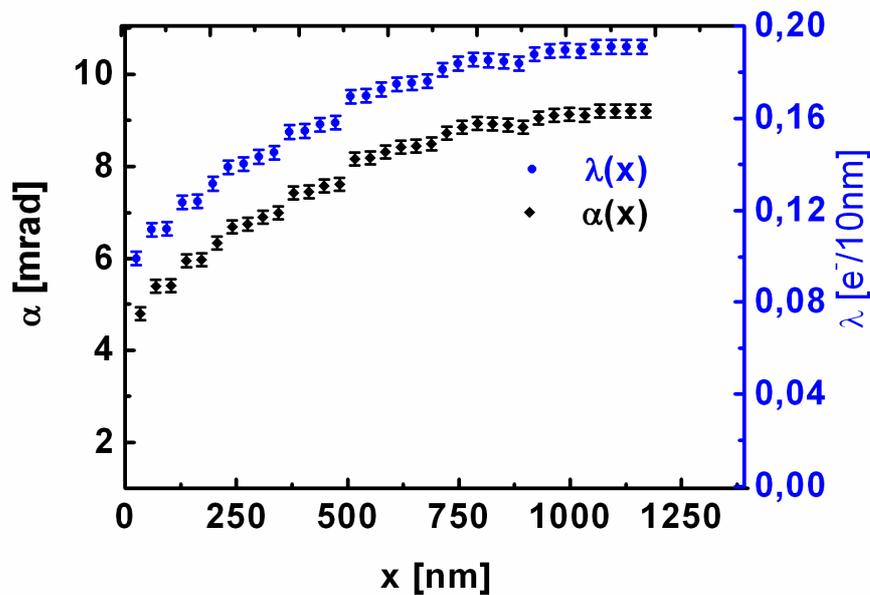


Abbildung 44: Auswertung des LEEPS Bildes: Ablenkwinkel  $\alpha$  und Ladungsdichte  $\lambda$  als Funktion der x-Koordinate entlang des Nanodrahtes.

In dem Graphen in Abbildung 44 sind jeweils der Ablenkwinkel  $\alpha$  und die Linienladungsdichte  $\lambda$  als Funktionen der x-Koordinate entlang des Nanodrahtes aufgetragen. Dabei betragen die y-Fehlerbalken weniger als 0,005 Elektronen pro 10 nm. Die Ortsauflösung liegt bei  $\Delta x = 7 \text{ nm}$ . Aus der Linienladungsdichte wurde mit Gleichung

[4.13] das Drahtpotential  $U_{exp}(x)$  berechnet. Dabei wurde  $d = 60 \text{ nm}$  und  $r_0 = 800 \text{ nm}$  eingesetzt. Für die y-Fehlerbalken (Maximalfehlerfortpflanzung) wurden als größte Fehlerquellen der gemessene Ablenkwinkel  $\Delta\alpha = \pm 0,14 \text{ mrad}$  und der abgeschätzte mittlere Abstand zur Lochbegrenzung  $\Delta r_0 = \pm 200 \text{ nm}$  angenommen. Aus der Datenanpassung ergibt sich als Proportionalitätsfaktor ein Drahtwiderstand pro Längeneinheit von  $R_L = 1778 \text{ k}\Omega/\text{nm}$  und aus dem y-Achsenabschnitt ein Einzelkontaktwiderstand von  $R_{C,Au} = 708 \text{ M}\Omega$ . Für den Sekundärelektronenstrom wurden die aus der Emissionsprofilanalyse abgeschätzten Werte  $I_{S,max} = 162 \text{ fA/nm}$ , beziehungsweise  $I_{S,ges} = 120 \text{ pA}$ , verwendet (Kapitel 4.4.1). Aus den elektrischen Transportmessungen ist der Drahtwiderstand pro Längeneinheit bekannt. Er beträgt  $R_L = 730 \text{ k}\Omega/\text{nm} \pm 56 \text{ k}\Omega/\text{nm}$ , der Kontaktwiderstand  $R_C = 511 \text{ M}\Omega$ . Die Werte aus der Datenanpassung liegen in der gleichen Größenordnung, weisen jedoch noch eine erhebliche Abweichung auf. Bislang wurde eine Sekundärelektronenausbeute von  $\gamma = 2$  angenommen, was einem Verlustelektron pro einfallendes Elektron entspricht. Wird die Ausbeute mit  $\gamma = 3,5$  in die Datenanpassung einbezogen, ergeben sich entsprechend andere Werte für  $I_{S,ges}$  und  $I_{S,max}$  (siehe Tabelle 1). Die Werte  $U_{exp}(x)$  wurden an folgende Funktion angepasst:

$$U(x) = R_{C,Au} \cdot 300 \text{ pA} + R_L \cdot 405 \frac{\text{fA}}{\text{nm}} \cdot \int_0^x \int_{x'}^{1370 \text{ nm}} e^{-\left(\frac{271 \text{ nm} - x}{557 \text{ nm}}\right)^2} dx'' dx' \quad [4.15]$$

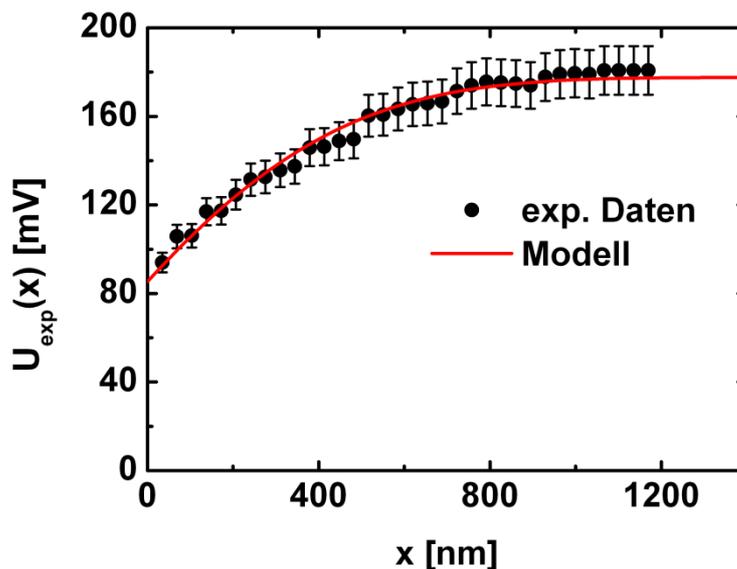


Abbildung 45: Experimentell bestimmtes Drahtpotential  $U_{exp}(x)$  entlang eines  $60 \text{ nm}$  dicken ZnO-Nanodrahtes. Die rote Linie repräsentiert die Anpassung des Aufladungsmodells  $U(x)$  an die Messdaten.

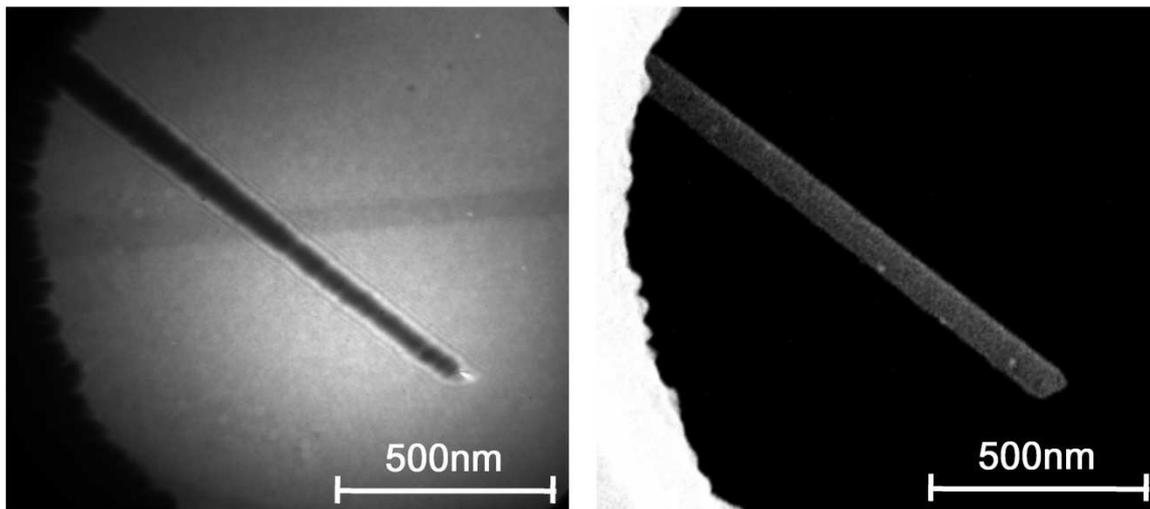
In Abbildung 45 wurde das experimentell bestimmte Drahtpotential  $U_{exp}(x)$  gegen die Koordinate  $x$  entlang des Drahtes aufgetragen. Die rote Linie entspricht der Modellanpassung mit der Funktion [4.15]. Daraus folgt ein Drahtwiderstand  $R_L = 716 \text{ k}\Omega/\text{nm}$  und ein Kontaktwiderstand  $R_{C,Au} = 284 \text{ M}\Omega$ . Diese Werte stimmen sehr gut mit der Transportmessung überein. Da es sich bei der Bildanalyse um eine Einzelkontaktmessung handelt, ist der aus dem Interpretationsmodell ermittelte Einzelkontaktwiderstand  $R_{C,Au}$  kleiner als der Kontaktwiderstand der Transportmessung  $R_C$ .

Tabelle 1 fasst die aus der Modellanpassung ermittelten Parameter für zwei unterschiedliche Sekundärelektronenausbeuten ( $\gamma = 2$  und  $\gamma = 3,5$ ), sowie für ein vorgegebenes beziehungsweise variables Emissionsprofil. Der relative Fehler des Drahtwiderstandes pro Längeneinheit  $R_L$  (in Klammern) ist im Falle eines variablen Emissionsprofils zehnmal größer als bei fest vorgegebenen Emissionsparametern. Der enorm große Fehlerbereich von  $x_0$  und  $\Delta x$  zeigt, dass eine Anpassung dieser Parameter an das Drahtpotential nicht sinnvoll ist, sondern zuvor aus dem Emissionsprofil ermittelt werden müssen.

**Tabelle 1: Auswertung der Modellanpassung bei einem 60 nm dicken ZnO-Nanodraht. Die Werte für  $R_{C,Au}$  und  $R_L$  wurden jeweils für zwei unterschiedliche Sekundärelektronenausbeuten  $\gamma$  bei konstantem beziehungsweise variablen Emissionsprofilparametern ermittelt. Der relative Fehler (in Klammern) ist deutlich kleiner bei festen Profilparametern.**

	$x_0, \Delta x$ konstant		$x_0, \Delta x$ variabel	
	$\gamma = 2$	$\gamma = 3,5$	$\gamma = 2$	$\gamma = 3,5$
$I_{S,ges}$ [pA]	120	300	120	300
$I_{S,max}$ [fA/nm]	162	405	162	405
$R_{C,Au}$ [M $\Omega$ ]	$708 \pm 13$ (1,8%)	$284 \pm 5$ (1,8%)	$758 \pm 17$ (2,3%)	$303 \pm 7$ (2,3%)
$R_L$ [k $\Omega$ /nm]	$1778 \pm 39$ (2,2%)	$711 \pm 16$ (2,2%)	$471 \pm 97$ (20,6%)	$188 \pm 39$ (20,6%)
$x_0$ [nm]	271	271	$257 \pm 414$	$257 \pm 414$
$\Delta x$ [nm]	557	557	$796 \pm 352$	$796 \pm 352$

Ein weiterer ZnO-Nanodraht, an dem das Aufladungsmodell getestet wurde, ist in Abbildung 46 zu sehen. Auch hier ist der inhomogene Aufladungseffekt an dem 80 nm dicken Nanodraht beim direkten Vergleich zwischen LEEPS Bild und REM Aufnahme deutlich erkennbar.



**Abbildung 46: Direkter Vergleich zwischen LEEPS Abbildung und REM Aufnahme eines 80 nm dicken ZnO-Nanodrahtes. Das LEEPS Bild wurde mit einer Elektronenenergie von 131 eV aufgenommen, das REM Bild mit 20 kV.**

Die Auswertung des LEEPS Bildes erfolgte analog zum vorangegangenen Beispiel. Für die quantitative Analyse der Anpassungsparameter wurde wie folgt vorgegangen. Der Emissionsstrom zum LEEPS Bild in Abbildung 46 wurde nicht direkt gemessen, aber alle Parameter, welche die Bildhelligkeit beeinflussen (Detektorspannungen und Kameraeinstellungen), sind im Vergleich zum vorigen Beispiel (Abbildung 43) nicht verändert worden. Da die maximale Bildhelligkeit identisch war, wurde der gleiche Wert für den Maximalwert des Emissionsprofils  $I_{FE,max} = 3 \text{ fA/nm}^2$  verwendet. Ebenso bleibt die Abschätzung der Sekundärelektronenausbeute mit  $\gamma = 3,5$  unverändert. Daraus lassen sich alle anderen relevanten Stromwerte berechnen:  $I_{FE,ges} = 1,75 \text{ nA}$ ;  $I_{S,ges} = 405 \text{ pA}$ ;  $I_{S,max} = 596 \text{ fA/nm}$ . Hier sieht die Modellfunktion wie folgt aus:

$$U(x) = R_{C,Au} \cdot 405 \text{ pA} + R_L \cdot 596 \frac{\text{fA}}{\text{nm}} \cdot \int_0^x \int_{x'}^{1170 \text{ nm}} e^{-\left(\frac{787 \text{ nm} - x}{430 \text{ nm}}\right)^2} dx'' dx' \quad [4.16]$$

Damit folgt aus der Datenanpassung ein Drahtwiderstand pro Längeneinheit von  $R_L = 337 \text{ k}\Omega/\text{nm}$  und ein Einzel-Kontaktwiderstand von  $R_{C,Au} = 8,2 \text{ M}\Omega$ . Die elektrischen

Transportmessungen an diesem Nanodraht ergaben  $R_L = 321 \text{ k}\Omega/\text{nm}$  und  $R_C = 465 \text{ M}\Omega$ . Auch diese Werte stimmen gut miteinander überein.

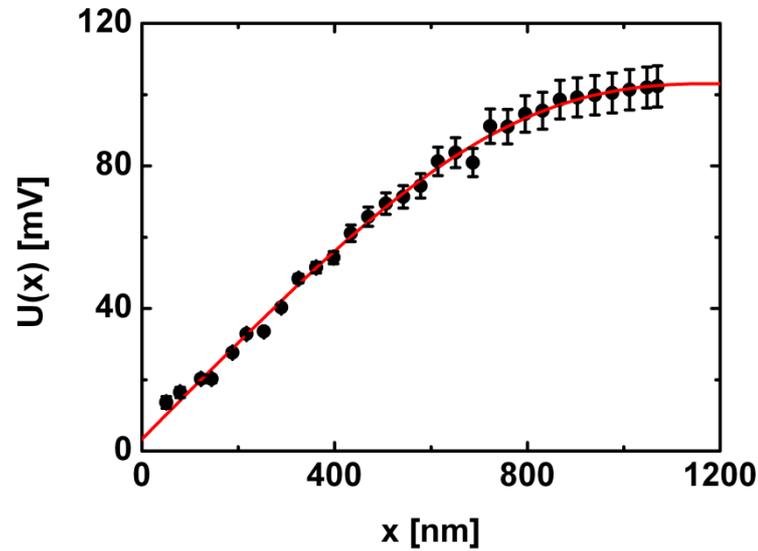


Abbildung 47: Drahtpotential  $U(x)$  entlang eines 80 nm dicken ZnO-Nanodrahtes. Die rote Linie repräsentiert die Anpassung des Aufladungsmodells an die Messdaten.

Tabelle 2: Zusammenfassung der Modellanpassung bei einem 80 nm dicken ZnO-Nanodraht. Die Werte für  $R_{C,Au}$  und  $R_L$  wurden für zwei unterschiedliche Sekundärelektronenausbeuten  $\gamma$  bei konstantem beziehungsweise variablen Emissionsprofilparametern ermittelt. Der relative Fehler von  $R_L$  (in Klammern) ist deutlich kleiner bei festen Profilparametern.

	$x_0, \Delta x$ konstant		$x_0, \Delta x$ variabel	
	$\gamma = 2$	$\gamma = 3,5$	$\gamma = 2$	$\gamma = 3,5$
$I_{S,ges}$ [pA]	162	405	162	405
$I_{S,max}$ [fA/nm]	238	596	238	596
$R_{C,Au}$ [M $\Omega$ ]	$21 \pm 5$ (24%)	$8,2 \pm 2$ (24%)	$29 \pm 7,5$ (26%)	$11,6 \pm 3$ (26%)
$R_L$ [k $\Omega/\text{nm}$ ]	$845 \pm 10$ (1,2%)	$337 \pm 4$ (1,2%)	$997 \pm 15,5$ (15,5%)	$399 \pm 62$ (15,5%)
$x_0$ [nm]	787	787	$785 \pm 20$	$785 \pm 20$
$\Delta x$ [nm]	430	430	$317 \pm 73$	$317 \pm 73$

Das in Abbildung 47 dargestellte Ergebnis der Modellanpassung zeigt, wie gut die experimentellen Daten von der Modellfunktion wiedergegeben werden. In diesem Fall befand sich die Position des Feldemitters näher zum freistehenden Drahtende, sodass der lineare Anstieg länger andauert und die Kurve später als im vorigen Beispiel den Sättigungswert erreicht (vergleiche Simulationen in Kapitel 4.4.4). Außerdem war hier die Profilbreite etwas geringer, sodass sich die Steigungsänderung über einen schmaleren Bereich erstreckt, wie es zuvor bei den Simulationen zu beobachten war. Eine Zusammenfassung der Anpassungsparameter findet sich in Tabelle 2. Der relative Fehler von  $R_L$  ist auch hier deutlich geringer, wenn die Emissionsparameter fest vorgegeben werden.

In den Graphen der Abbildung 45 und Abbildung 47 wird das Aufladungsmodell dahingehend bestätigt, dass die Modellfunktion  $U(x)$  den Verlauf des experimentell bestimmten Drahtpotentials sehr gut wiedergibt. Dabei ist zu betonen, dass die Parameter des Emissionsprofils, unabhängig von der Aufladung des Nanodrahtes, lediglich aus der Helligkeit des Bildhintergrundes ermittelt wurden. Bei der Datenanpassung wurden sie festgehalten. Somit bleiben nur zwei Freiheitsgrade für die Anpassung, nämlich der  $y$ -Achsenabschnitt  $I_{S,ges} \cdot R_{C,Au}$  und der Proportionalitätsfaktor  $I_{S,max} \cdot R_L$ , welcher eine Streckung, beziehungsweise Stauchung, entlang der  $y$ -Achse bewirkt. Für eine exakte quantitative Bestimmung der Widerstände muss der gesamte Sekundärelektronenstrom, der den Draht verlässt, bekannt sein. Dieser kann aus dem Emissionsprofil bei Kenntnis des gesamten Emissionsstroms  $I_{FE,ges}$  und der Sekundärelektronenausbeute  $\gamma$  berechnet werden, oder unter optimalen experimentellen Bedingungen direkt gemessen werden.

Dabei misst ein Amperemeter den Stromfluss, beziehungsweise den Elektronenfluss, vom Probenträger zur Masse, im Folgenden als Probenstrom bezeichnet. In der Regel fließen die Elektronen, die auf dem Probenträger auftreffen, zur Masse ab. Wird der Feldemitter direkt über dem Nanodraht positioniert, sodass die emittierten Elektronen ausschließlich den Draht treffen, entspricht der Probenstrom genau dem Sekundärelektronenstrom und sollte das Vorzeichen wechseln. Bislang ist dazu lediglich eine qualitative Messung gelungen. Unter der beschriebenen experimentellen Situation erfolgte zwar kein Vorzeichenwechsel des Probenstroms, allerdings erreichte dieser ein Minimum, wenn der Feldemitter direkt über dem Nanodraht positioniert wurde. Wurde er dagegen in einen freien Bereich zwischen Nanodraht und Lochbegrenzung bewegt, so war der Probenstrom etwa 5-mal so groß. Maximal (etwa einen Faktor 50 größer) wurde der Probenstrom bei einer Positionierung des Emitters direkt über dem Probenträger. Allerdings waren die absoluten Stromwerte schwer reproduzierbar und schwankten um ein bis zwei

Größenordnungen. Ein Grund dafür könnte die Instabilität des Feldemitters während dieser Versuchsreihe gewesen sein. Zudem war der Abstand zwischen Emitter und Nanodraht immer noch so groß, dass der Nanodraht nur ein Zehntel des Bildfeldes ausfüllte, sodass immer noch ein signifikanter Teil der emittierten Elektronen auf den Probenträger trafen.

Eine ideale Messung des Sekundärelektronenstroms sähe wie folgt aus. Eine sorgfältig präparierte, möglichst monoatomare Emitterspitze wird direkt über einem Nanodraht platziert, sodass keine emittierten Elektronen auf den Probenträger treffen. Dabei wird sowohl der gesamte Emissionsstrom gemessen als auch der Strom zwischen Probenträger und Masse. Aus dem Verhältnis des aus dem Emissionsprofil berechneten Primärstroms  $I_{\text{ges}}$  und dem direkt gemessenen Sekundärelektronenstrom  $I_{\text{S,ges}}$  könnte die Sekundärelektronenausbeute des abgebildeten Nanodrahtes bestimmt werden. Ferner sollte die Geometrie der Probenträgeröffnungen so gewählt werden, dass sich das Drahtpotential exakt berechnen lässt, beispielsweise langgezogene Rechtecke. Sind außerdem die elektrischen Eigenschaften aus Transportmessungen bekannt, können die ermittelten Anpassungsparameter zusätzlich überprüft werden.

Insgesamt lassen sich mit dem in dieser Arbeit entwickelten Modell die Aufladungseffekte, die grundsätzlich in LEEPS Mikroskopen an leitfähigen Objekten beobachtet werden, sehr gut interpretieren. Es eröffnet die Möglichkeit mit einer Einzelkontakt-Messung die spezifische elektrische Leitfähigkeit eines Nanodrahtes direkt aus seinem LEEPS Bild zu ermitteln. Hinsichtlich einer quantitativen Bestimmung der elektrischen Eigenschaften, wurde das Modell an zwei Beispielen erfolgreich getestet. Allerdings besteht hier weiterhin ein großes Optimierungspotential. Insbesondere sollte der bisher vernachlässigte Einfluss von gegebenenfalls durch den Feldemitter induzierten Oberflächenladungen genauer untersucht werden.

Die hier gezeigte Einzel-Kontakt-Messung beruht auf den niedrigen Energien der abbildenden Elektronen und ist somit eine Konsequenz der einzigartigen Abbildungseigenschaften des LEEPS Mikroskops. Das Interpretationsmodell nutzt die sonst störenden Aufladungseffekte aus, um die intrinsischen elektrischen Transporteigenschaften der abgebildeten Nanodrähte sichtbar zu machen. Diese Visualisierung der elektrischen Leitfähigkeit einzelner freistehender Nanodrähte ist mit keinem anderen Mikroskop möglich und eröffnet ein neues Anwendungsgebiet für das Low Energy Point Source Mikroskop.



## 5 Darstellung und Interpretation der elektrischen Transportmessungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der elektrischen Transportmessungen an einzelnen freistehenden Nanodrähten dargestellt und diskutiert. Die Ergebnisse sind nach Materialien sortiert, wobei jeweils ein kurzer Überblick über die Synthese und die elektrischen Transporteigenschaften gegeben wird.

Zunächst wird der Einfluss verschiedener Wachstumsbedingungen auf die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxid-Nanodrähten (ZnO) diskutiert. Anschließend erfolgt eine größenabhängige elektrische Charakterisierung von ZnO-Nanodrähten, die aus der Gasphase synthetisiert wurden. Zur Beschreibung des dabei beobachteten Größeneffekts wird ein intuitives geometrisches Modell entwickelt.

Das zweite untersuchte Halbleitermaterial ist Cadmiumsulfid (CdS). Neben undotierten CdS-Nanodrähten wurden auch Drähte charakterisiert, die mit Mangan (Mn) und mit Indium (In) in zwei verschiedenen Konzentrationen dotiert sind. Die elektrischen Transporteigenschaften werden miteinander verglichen und eine bei einigen In-dotierten CdS-Nanodrähten beobachtete Strominstabilität wird analysiert.

Anschließend werden die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung von elektrogenesponnenen Kupfer- und Kobalt-Nanodrähten vorgestellt.

Die Darstellung und Diskussion der elektrischen Transportmessungen an Bismut-Nanodrähten, bei denen unerwartete thermische Effekte zu beobachten waren, bildet den Abschluss dieses Kapitels.

## 5.1 ZnO – Nanodrähte: Verschiedene Wachstumsmethoden

Zinkoxid gehört zur Gruppe der II-VI-Halbleiter und hat eine große direkte Bandlücke von 3,37 eV, weshalb sich ZnO-Nanodrähte für fotoelektrische Anwendungen mit kurzwelligem (UV-) Licht anbieten, beispielsweise als Photodetektor<sup>71</sup>, lichtemittierende Nanodiode<sup>72</sup> oder in Solarzellen<sup>10</sup>. Zudem ist ZnO für den sichtbaren Spektralbereich transparent, was ZnO-Nanodrähte zu idealen Kandidaten für Frontkontakte an Solarzellen oder Feldeffekt-Transistoren<sup>11,51</sup> in der Displaytechnologie macht. Auf Grund der piezoelektrischen Eigenschaft monokristalliner ZnO-Nanodrähte, werden diese für den Bau von piezoelektrischen Nanogeneratoren verwendet, die mechanische Energie direkt in elektrische Energie umwandeln.<sup>6-8,73</sup> Die elektrischen Transporteigenschaften einzelner ZnO-Nanodrähte wurden bereits auf vielfältige Weise sowohl freistehend<sup>41,43</sup> als auch auf einem Substrat liegend<sup>35,53,74-77</sup> untersucht. Die Literaturwerte für den spezifischen Widerstand liegen zwischen  $\rho = 2 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$  und  $\rho = 200 \Omega\text{cm}$ . Der große Bereich dieser Werte liegt an sehr unterschiedlichen Wachstumsbedingungen und nachträglichen Prozessschritten, zum Beispiel Heizen der Drähte in einer Wasserstoff-Atmosphäre. Ein umfangreicher Überblick der physikalischen Eigenschaften von ZnO im Allgemeinen, sowie der Eigenschaften und Synthese von ZnO-Nanostrukturen im Speziellen, findet sich beispielsweise in den Übersichtsartikeln von Özgür<sup>27</sup> und Wang<sup>78</sup>.

Abhängig von den Herstellungsbedingungen bilden sich in selbstorganisierenden Wachstumsprozessen<sup>2</sup> unterschiedliche monokristalline Strukturen, wie zum Beispiel Nanogürtel, Nanodrähte oder Nanosägen.<sup>78</sup> Die typische Wachstumsrichtung von hexagonalen Nanodrähten entspricht der 0001-Kristallrichtung. Da die Nanodrähte Einkristalle sind, spielt für den Ladungstransport die Streuung an Korngrenzen keine Rolle. Dennoch treten im Kristall Punktdefekte auf, die wie Donatorniveaus wirken. Die intrinsische Leitfähigkeit von nominell undotierten ZnO-Nanodrähten hängt von der Defektdichte und der Wasserstoffkonzentration im Kristall ab.<sup>27</sup> Daher können sich Nanodrähte, die unter unterschiedlichen Bedingungen hergestellt wurden, erheblich in ihren elektrischen Eigenschaften unterscheiden.

In diesem Kapitel werden die elektrischen Transportmessungen von drei, auf unterschiedliche Weisen hergestellten, ZnO-Proben verglichen. Dabei ist bei höherer Wachstumstemperatur eine geringere Defektdichte zu erwarten. Der Einbau von Wasserstoff hängt vom „Wasserstoffangebot“ während der Synthese ab. Ferner bewirkt nachträgliches Aufheizen der Nanodrähte auf ungefähr 400°C in einer Wasserstoffatmosphäre eine Erhöhung des Wasserstoffgehalts und damit eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit.

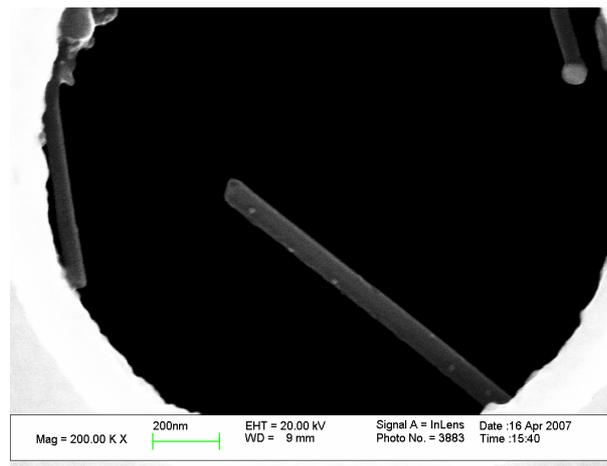
### 5.1.1 ZnO – Nanodrähte aus der Gasphase

Es wurden zwei verschiedene Proben von ZnO-Nanodrähten untersucht, welche beide aus der Gasphase bei hohen Temperaturen synthetisiert wurden. Sie unterscheiden sich in der Reinheit des Ausgangsmaterials und dem Substrat, auf dem sie gewachsen wurden.

#### ZnO-Nanodrähte auf einem Goldsubstrat

Diese ZnO-Nanodrähte wurden von H. Fan am Max-Planck-Institut in Halle synthetisiert. In einem Quarz-Rohr-Ofen wird bei einer Temperatur von 860°C ein Zink/Kohlenstoff-Gemisch (1:1) bei einem Sauerstoff-Partialdruck von  $10^{-3}$  mbar verdampft. Durch einen Argonfluss wird das Ausgangsmaterial zu einem goldbeschichteten Silizium-Substrat transportiert, wo die ZnO-Nanodrähte bei einer Temperatur von 650°C wachsen. Die Goldschicht dient dabei als Katalysator für das Drahtwachstum. Auf Grund der hohen Temperatur ist eine geringe Defektdichte in der Kristallstruktur der Drähte zu erwarten. Zusammen mit dem geringen Wasserstoffangebot in dem Ofen bedeutet dies eine geringe Ladungsträgerkonzentration, beziehungsweise eine niedrige elektrische Leitfähigkeit.

In Abbildung 48 ist die REM Aufnahme eines Nanodrahtes, an dem längenabhängige elektrische Transportmessungen durchgeführt wurden, zu sehen. Die hellen Flecken sind während der elektrischen Messungen entstanden und entsprechen den Kontaktstellen (vergleiche Ende Kapitel 2.4).



**Abbildung 48: REM Aufnahme eines ZnO-Nanodrahtes nach der elektrischen Charakterisierung. Der Durchmesser beträgt 76 nm. Die hellen Flecken entlang des Drahtes entsprechen den Kontaktstellen mit der Manipulatorspitze.**

Abbildung 49 dokumentiert die längenabhängige Widerstandsmessung an diesem Nanodraht. Die LEEPS Bilder zeigen den Nanodraht (N) in elektrischem Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). Je kürzer das kontaktierte Drahtstück ist, desto kleiner ist der Gesamtwiderstand und desto steiler verläuft die zugehörige I/V-Kurve.

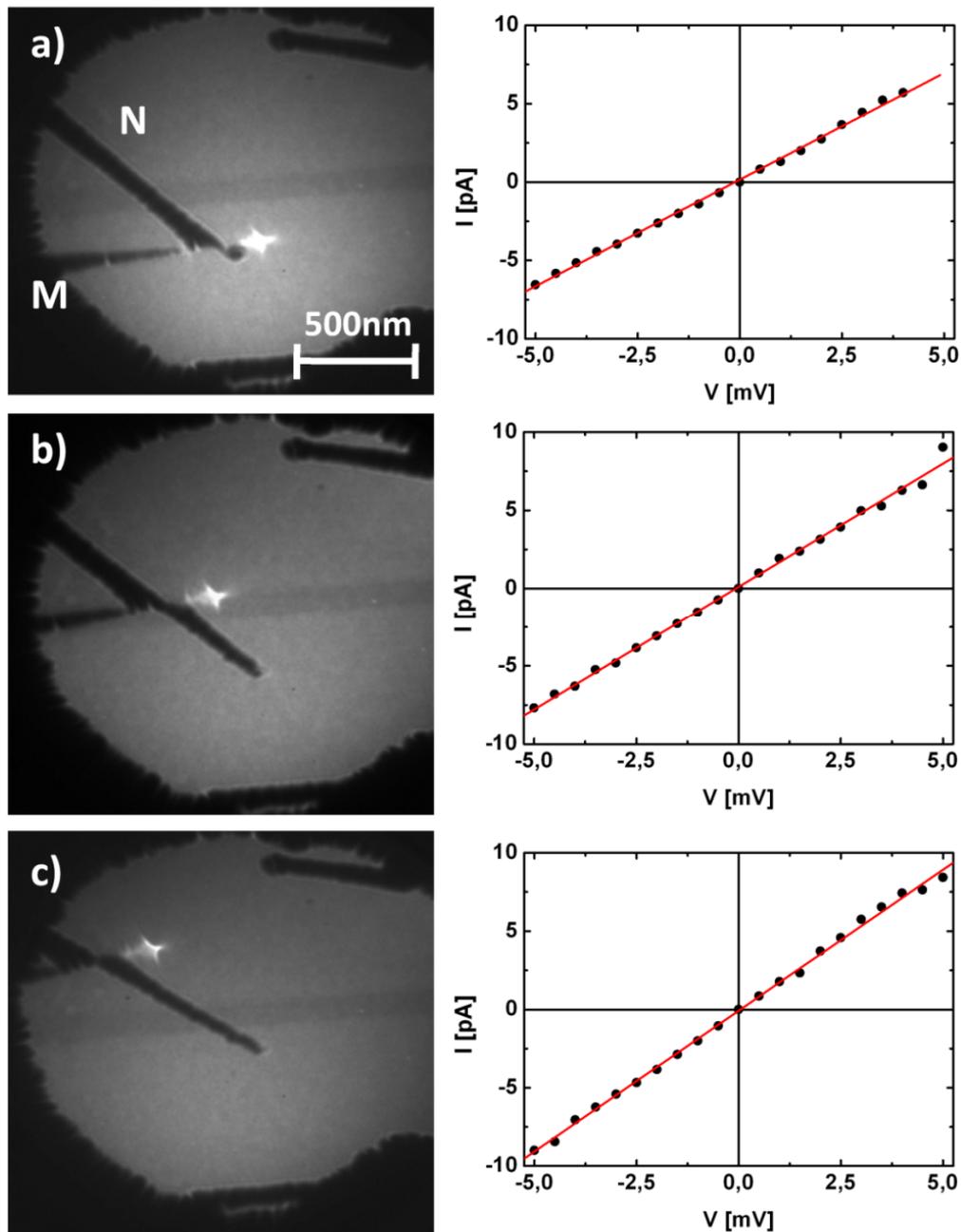


Abbildung 49: LEEPS Bilder zusammen mit den entsprechenden I/V-Kurven eines 80 nm dicken ZnO-Nanodrahtes (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). Die Länge des kontaktierten Drahtabschnitts beträgt  $L = 850 \text{ nm}$  (a),  $L = 560 \text{ nm}$  (b) und  $L = 270 \text{ nm}$  (c).

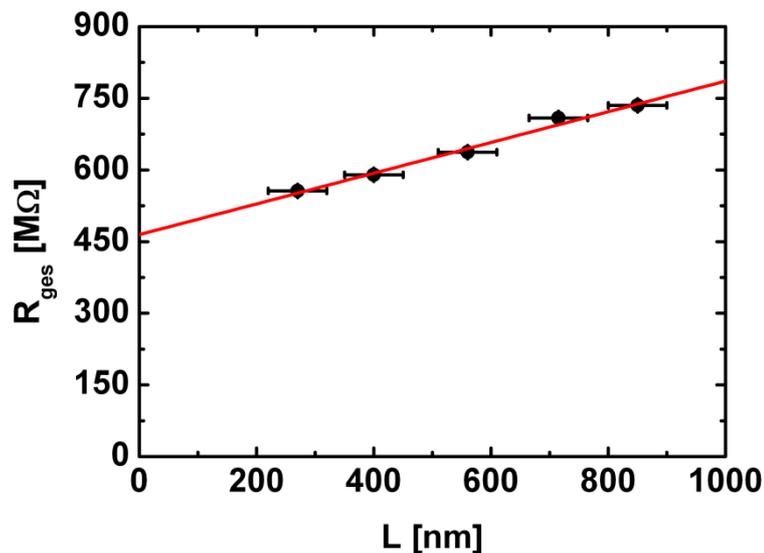
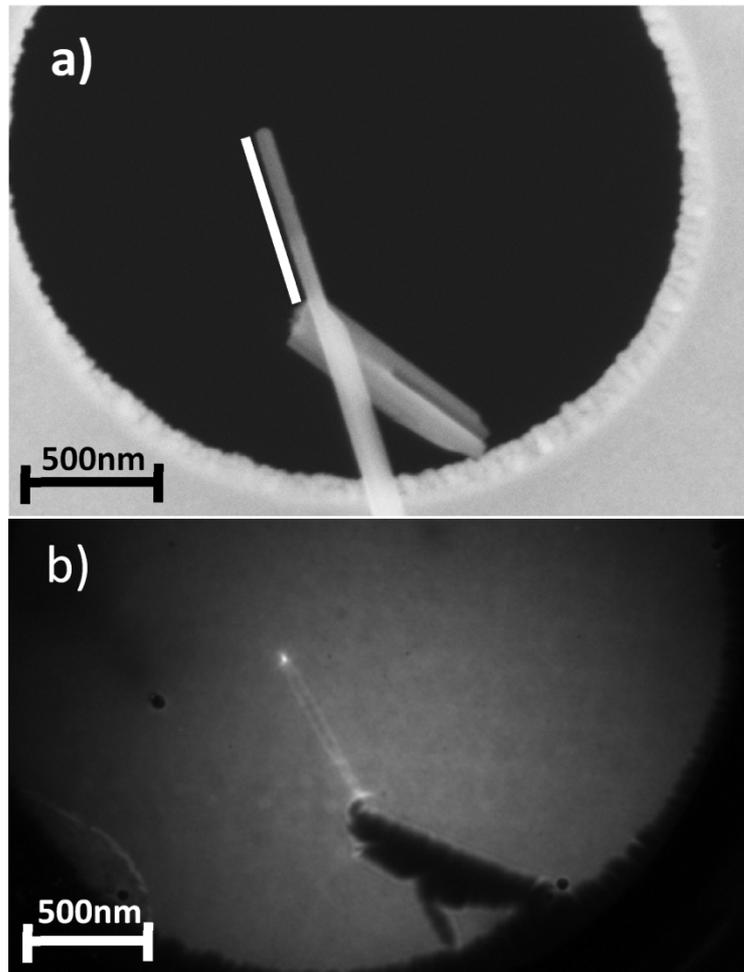


Abbildung 50: Gesamtwiderstände aufgetragen gegen die kontaktierte Drahtlänge für einen 76 nm dicken ZnO-Nanodraht.

Das Ergebnis der längenabhängigen Widerstandsmessung an diesem Draht ist in Abbildung 50 dargestellt. Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt hier  $R_L = 321 \text{ k}\Omega/\text{nm} \pm 13 \text{ k}\Omega/\text{nm}$ , der Kontaktwiderstand  $R_C = 465 \text{ M}\Omega \pm 7 \text{ M}\Omega$ . Für einen zylindrischen Draht mit dem Durchmesser  $d = 76 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$  ergibt sich ein spezifischer Widerstand von  $\rho = 146 \text{ }\Omega\text{cm} \pm 25 \text{ }\Omega\text{cm}$ .

### Katalysatorfreie ZnO – Nanodrähte aus der Gasphase (VPE)

Diese Nanodrähte wurden von A. C. Mofor aus der Arbeitsgruppe von Prof. Waag am Halbleiter-Institut der Technischen Universität Braunschweig hergestellt.<sup>79</sup> Sie wurden ohne Verwendung eines Katalysators (z.B. Goldfilm) in einem Quarz-Rohröfen bei einer Temperatur von 650°C und einem Druck von 10 bis 25 mbar auf einem Siliziumcarbid-Substrat (SiC) gewachsen. Die Ursprungsmaterialien für das epitaktische Wachstum aus der Gasphase (vapour phase epitaxy = VPE) sind 99,9999% Zink und 99,5% Sauerstoff. Die sauberen Wachstumsbedingungen und die hohe Temperatur führen zu einer hohen kristallinen Qualität mit geringer Defektdichte, wie Photolumineszenz-Spektren dieser Drähte zeigen.<sup>79,80</sup> Für die elektrischen Transporteigenschaften bedeutet das eine niedrige Ladungsträgerkonzentration und eine geringe elektrische Leitfähigkeit.



**Abbildung 51:** a) REM Bild eines 80 nm dicken VPE ZnO-Nanodrahtes. Der weiße Balken kennzeichnet den Bereich, an dem längenabhängige Widerstandsmessungen durchgeführt wurden. b) LEEPS Bild des gleichen Drahtes.

In Abbildung 51 ist ein REM Bild (a) und ein LEEPS Bild (b) eines 80 nm dicken, mittels VPE gewachsenen, ZnO-Nanodrahtes zu sehen. Die REM Aufnahme zeigt, dass das vordere Ende des Drahtes einen Durchmesser von 80 nm hat. Das breite Drahtfragment, welches auf dem charakterisierten Nanodraht liegt, berührt den Lochrand. Entlang des im REM Bild weiß markierten Drahtstückes wurden die elektrischen Transportmessungen durchgeführt, die in Abbildung 52 dokumentiert sind. Je länger das kontaktierte Drahtstück ist, desto größer ist der Gesamtwiderstand und desto flacher verläuft die I/V-Kurve.

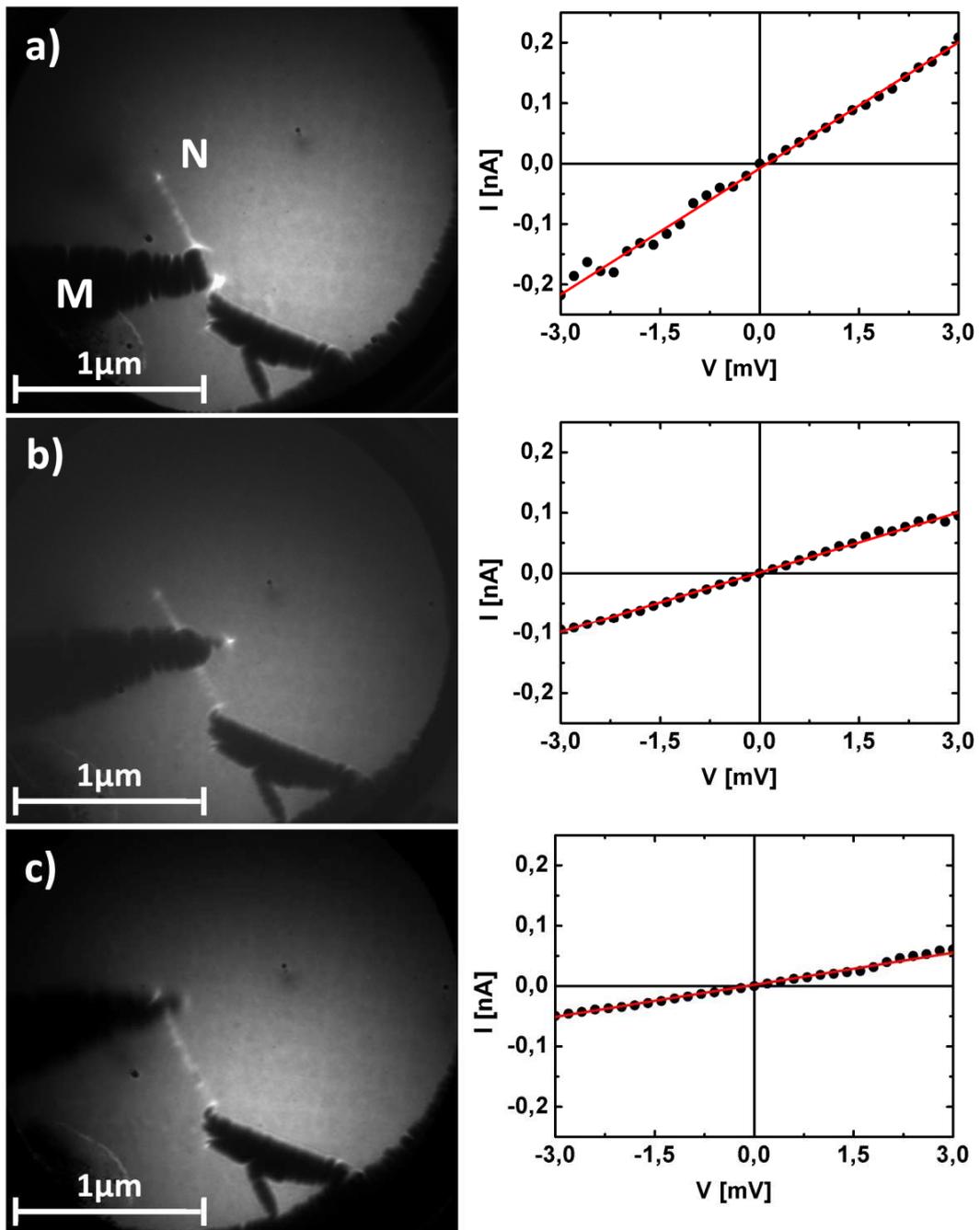


Abbildung 52: Längenabhängige Widerstandsmessungen an einem 80 nm dicken VPE gewachsenen ZnO-Nanodraht. Die gemessene Länge beträgt:  $L = 110 \text{ nm}$  (a);  $L = 310 \text{ nm}$  (b);  $L = 560 \text{ nm}$  (c).

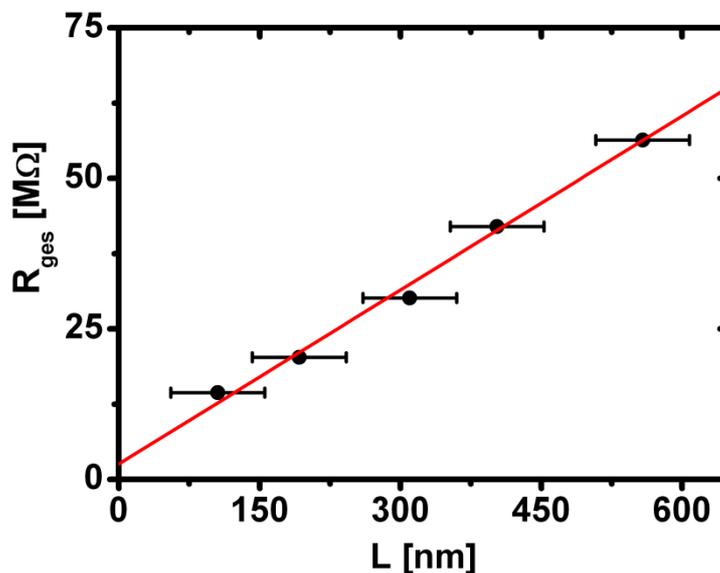


Abbildung 53: Auswertung der längenabhängigen Widerstandsmessung an einem 80 nm dicken VPE gewachsenen ZnO-Nanodraht. Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 96 \text{ k}\Omega/\text{nm}$ , der Kontaktwiderstand  $R_C = 2,5 \text{ M}\Omega$ .

In Abbildung 53 ist die Auswertung dieser längenabhängigen elektrischen Charakterisierung dargestellt. Auffällig ist hierbei der recht niedrige Kontaktwiderstand von  $R_C = 2,5 \text{ M}\Omega$ . Im Vergleich zu den gemessenen Gesamtwiderständen entlang des Nanodrahtes ist der Kontaktwiderstand eine Größenordnung kleiner. Dies liegt wahrscheinlich an dem dicken Drahtfragment, welches einen zusätzlichen elektrischen Kontakt zum Probenträger herstellt. Für längenabhängige Transportmessungen ist diese auf den ersten Blick undefinierte Kontaktsituation durchaus ein Vorteil, da die längenabhängige Auswertung bei kleineren Kontaktwiderständen einfacher wird. Mit dem ermittelten Drahtwiderstand pro Längeneinheit von  $R_L = 96,3 \text{ k}\Omega/\text{nm} \pm 5 \text{ k}\Omega/\text{nm}$  ergibt sich für einen zylindrischen Draht mit dem Durchmesser  $d = 80 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$  ein spezifischer Widerstand von  $\rho = 57,3 \text{ }\Omega\text{cm} \pm 19,3 \text{ }\Omega\text{cm}$ .

Der Drahtwiderstand des 80 nm dicken Nanodrahtes aus Halle ( $R_L = 321 \text{ k}\Omega/\text{nm}$ ) liegt in der gleichen Größenordnung. Beide Drähte weisen, auf Grund der hohen Temperatur und dem geringen Wasserstoffgehalt während der Herstellung, einen hohen spezifischen Widerstand auf. Die hohen Gesamtwiderstände sind mit anderen aus der Gasphase hergestellten ZnO-Nanodrähten, die nicht nachträglich mit Wasserstoff dotiert wurden, vergleichbar.<sup>42,74,75</sup>

### Nasschemisch gewachsene ZnO – Nanodrähte

Die nasschemische Synthese (aqueous chemical growth = ACG) der im Folgenden untersuchten ZnO-Nanodrähte wurde von B. Postels ebenfalls in der Arbeitsgruppe von Prof. Waag in Braunschweig durchgeführt.<sup>81</sup> Im Gegensatz zu den beiden Chargen aus der Gasphase, wurden diese ZnO-Nanodrähte in einer wässrigen Umgebung bei einer niedrigen Temperatur von 90°C hergestellt. Photolumineszenz-Spektren (PL-Spektren) weisen eine große Punktdefektdichte der monokristallinen Nanodrähte hin.<sup>82</sup> Zusätzlich wird ein hoher Wasserstoffgehalt in den Drähten durch die wässrige Umgebung begünstigt. Insgesamt ist somit eine höhere elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu den beiden anderen ZnO-Nanodrähten zu erwarten.

Die maximale Länge der nasschemisch gewachsenen Nanodrähte lag bei etwa 1,5 µm, sodass nur eine entsprechend kurze Auflagelänge auf dem Probenträger zur Verfügung stand. Häufig fielen diese Drähte bei Berührung mit der Manipulatorspitze vom Probenträger herunter oder blieben an der Spitze haften. Dennoch gelang durch geschickte mechanische Manipulation an einem Nanodraht eine erfolgreiche längenabhängige Messung. Weitere Einzelmessungen an anderen Nanodrähten dieser Charge stimmen mit diesem Ergebnis überein.

In Abbildung 54a ist das REM Bild eines 80 nm dicken nasschemisch gewachsenen ZnO-Nanodrahtes zu sehen. Der rote Balken kennzeichnet den 430 nm langen freistehenden Teil des Einzeldrahtes, an dem die elektrischen Widerstandsmessungen durchgeführt wurden. In den Abbildungsteilen (b) und (c) ist derselbe Nanodraht, an unterschiedlichen Stellen auf dem Probenträger liegend, mit dem LEEPS Mikroskop abgebildet. Zunächst wurde der Draht einige Male an seiner ursprünglichen Position auf dem Probenträger (b) kontaktiert, ohne einen stabilen elektrischen Kontakt zu realisieren. Wegen des schlechten mechanischen Kontaktes zum Probenträger blieb der Nanodraht schließlich an der Manipulatorspitze hängen. Durch geschicktes Manövrieren konnte der Nanodraht an einer anderen Stelle auf dem Probenträger wieder abgelegt werden. An der neuen Position auf dem Probenträger (siehe Abbildung 54c) war sowohl der mechanische als auch der elektrische Kontakt stabiler, sodass eine längenabhängige Widerstandsmessung möglich war. Gegenüber lithographischen Methoden bietet die Kontaktierung mit einer beweglichen Elektrode hier einen Vorteil.

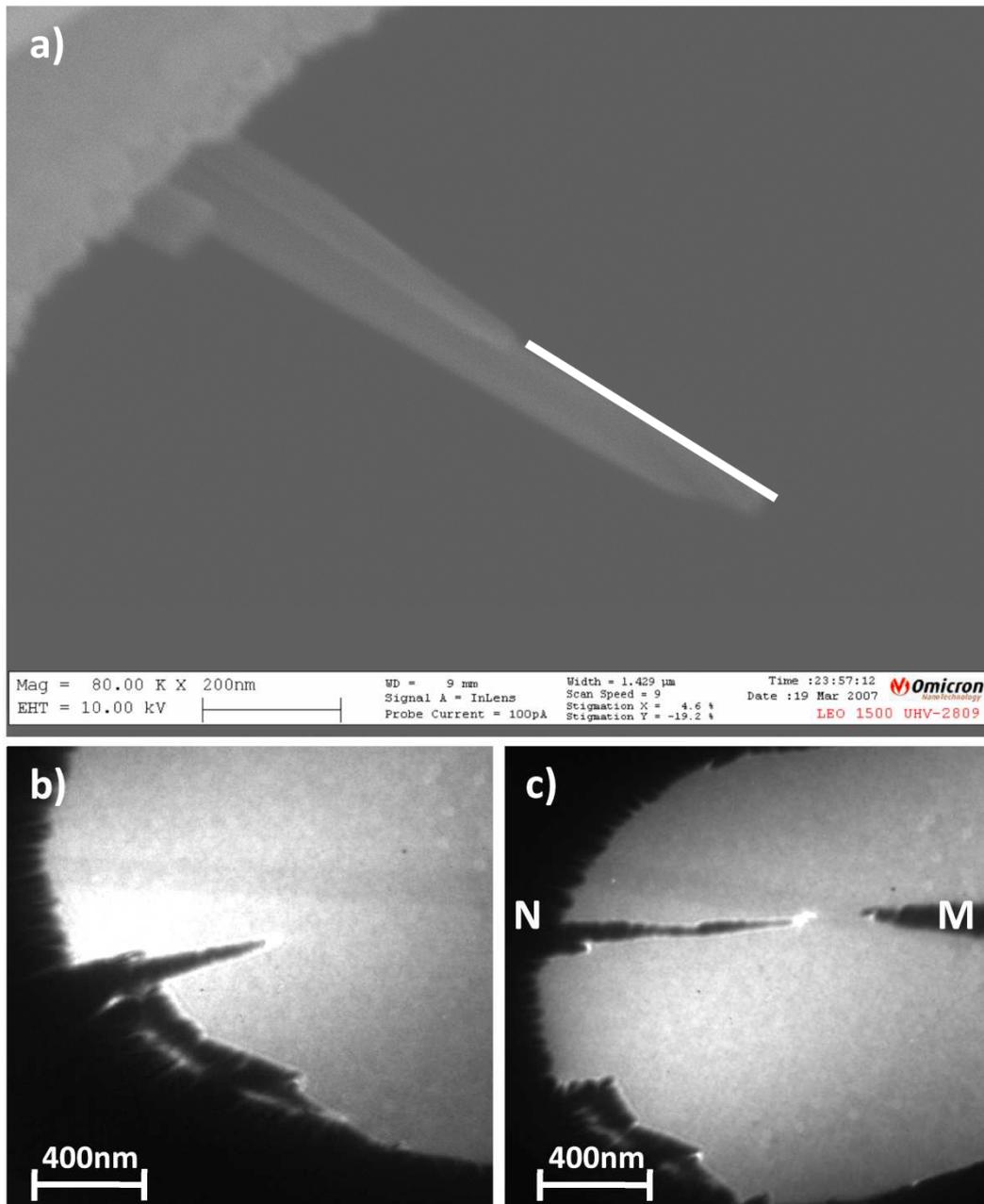


Abbildung 54: a) REM Aufnahme eines nasschemisch gewachsenen ZnO-Nanodrahtes nach der Umsetzung mit der Manipulatorspitze. Der Drahtdurchmesser beträgt  $d = 80 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$ . Der rote Balken kennzeichnet den Teil des Drahtes, an dem die Transportmessungen durchgeführt wurden. Die LEEPS Aufnahmen zeigen denselben Nanodraht (N) vor (b) und nach (c) der Umsetzung.

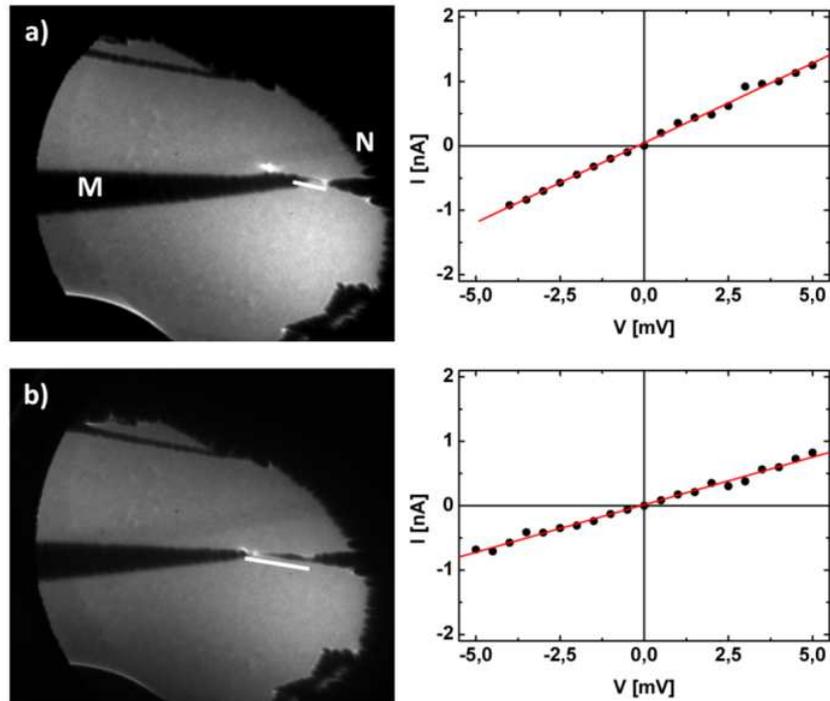


Abbildung 55: LEEPS Bilder eines 80 nm dicken ZnO-Nanodrahtes (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). Die Länge des weißen Balkens entspricht jeweils der gemessenen Drahtlänge:  $L = 140 \text{ nm}$  (a) und  $L = 430 \text{ nm}$  (b).

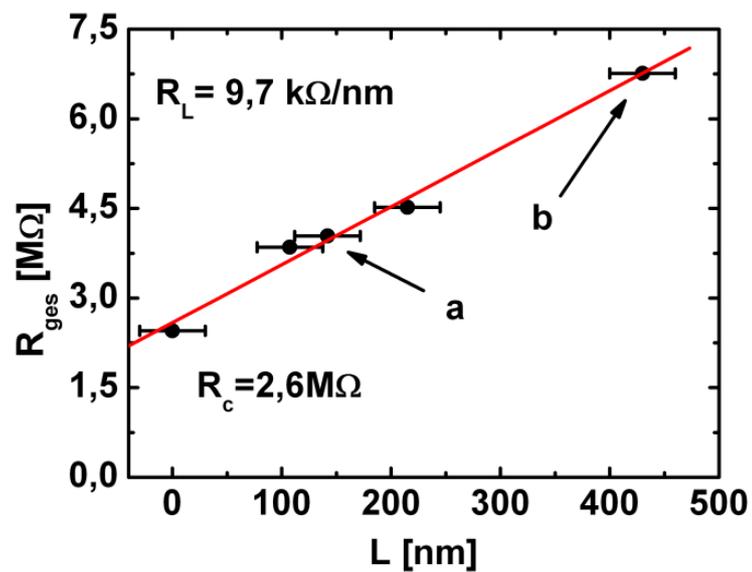


Abbildung 56: Gemessener Gesamtwiderstand aufgetragen über die gemessene Drahtlänge. Die Datenpunkte a und b entsprechen den I/V-Kurven in Abbildung 55.

Abbildung 55 zeigt zwei LEEPS Aufnahmen, die während der längenabhängigen Widerstandsmessung aufgenommen wurden. Der weiße Balken deutet jeweils die gemessene Nanodrahtlänge an. Die Auswertung der elektrischen Transportmessungen ist in Abbildung 56 dargestellt. Die Datenanpassung ergibt  $R_L = 9,7 \text{ k}\Omega/\text{nm} \pm 0,5 \text{ k}\Omega/\text{nm}$  für den Drahtwiderstand pro Längeneinheit und  $R_C = 2,6 \text{ M}\Omega \pm 0,1 \text{ M}\Omega$  für den Kontaktwiderstand. Der spezifische Widerstand berechnet sich für einen zylindrischen Draht zu  $\rho = 4,9 \text{ }\Omega\text{cm} \pm 1,2 \text{ }\Omega\text{cm}$ . Dieser Wert stimmt mit Messungen an ZnO-Nanodrähten, die in Wasserstoffatmosphäre geheizt wurden, überein.<sup>77</sup>

Die untersuchten Wachstumsmethoden lassen sich in Hochtemperatur- und Niedrigtemperaturmethoden bei unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen einteilen. Die ACG-Nanodrähte wurden bei niedriger Temperatur (90°C) in wässriger Umgebung hergestellt, sodass eine hohe n-Dotierung zu erwarten ist. Dagegen wurden die beiden anderen Chargen aus der Gasphase<sup>2</sup> bei deutlich höherer Temperatur (650°C) und niedrigen Drücken synthetisiert, was zu einer geringen Defektdichte und elektrischen Leitfähigkeit führt.

Die elektrischen Transportmessungen ergaben eine etwa zehnmal höhere spezifische Leitfähigkeit der nasschemisch hergestellten ZnO-Nanodrähte. Dies bestätigt den vermuteten Einfluss der Wachstumsbedingungen auf die intrinsischen elektrischen Transporteigenschaften.

## 5.2 Größeneffekt bei ZnO – Nanodrähten aus der Gasphase

Bei makroskopischen Leitern ist der spezifische Widerstand eine von der Geometrie unabhängige Konstante, da der Einfluss der Oberfläche vernachlässigbar klein ist. Auf Nanometerskala ist dagegen eine erhebliche Beeinflussung der elektrischen Transporteigenschaften zu erwarten, da der Oberflächenanteil wesentlich größer ist. Die einfachste Möglichkeit, den Oberflächenbeitrag zu bestimmen, bietet eine systematische Variation des Drahtdurchmessers. Dabei ist es wichtig, dass der Durchmesser als einziger Parameter verändert wird. Gerade bei der Synthese von Nanodrähten können kleine Abweichungen der Herstellungsbedingungen die physikalischen Eigenschaften zweier Chargen signifikant ändern. Um die bestmögliche Vergleichbarkeit der Transportmessungen bei unterschiedlichen Durchmessern zu erhalten, sollten die betreffenden Nanodrähte derselben Charge entstammen. Auf Grund einer sehr breiten Größenverteilung des Durchmessers von einigen 10 nm bis zu 2  $\mu\text{m}$  wurde für diese Versuchsreihe eine Probe der mittels VPE hergestellten ZnO-Nanodrähte aus Braunschweig ausgewählt.

Insgesamt wurden an sieben ZnO-Nanodrähten mit Durchmessern zwischen 1100 nm und 48 nm erfolgreich längenabhängige elektrische Transportmessungen durchgeführt. Die Schwierigkeit bei dieser Untersuchung bestand darin, Drähte mit möglichst unterschiedlichen Durchmessern auf dem Probenträger zu finden, was ein sehr zeitintensiver Prozess ist. Zusätzlich müssen diese Drähte mit einem freistehenden Ende möglichst weit in ein Loch ragen. Während der längenabhängigen Messungen sind einige Nanodrähte vom Probenträger heruntergefallen oder abgebrochen, was eine nachträgliche Bestimmung des Durchmessers im REM und eine Berücksichtigung für die größenabhängige Untersuchung unmöglich machte. Im Folgenden werden die elektrischen Transportmessungen an einigen repräsentativen Nanodrähten dargestellt und der beobachtete Größeneffekt vorgestellt.

Abbildung 57 dokumentiert die längenabhängigen elektrischen Transportmessungen an dem dünnsten charakterisierten Nanodraht. Die LEEPS Bilder zeigen den Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). Beim Kontaktieren verhielt sich der 48 nm dicke Nanodraht sehr flexibel, was die elektrische Kontaktierung erheblich erschwerte. Die Manipulatorspitze berührte den Nanodraht von unten und bog ihn nach oben – aus der Papierebene heraus. Das obere, zunächst aufliegende, Drahtende wurde dabei vom Probenträger angehoben und der Draht ließ sich hin und her biegen. Auf diese Weise

wurde sichergestellt, dass der Nanodraht nur an der unteren Stelle einen elektrischen Kontakt zum Probenträger hatte.

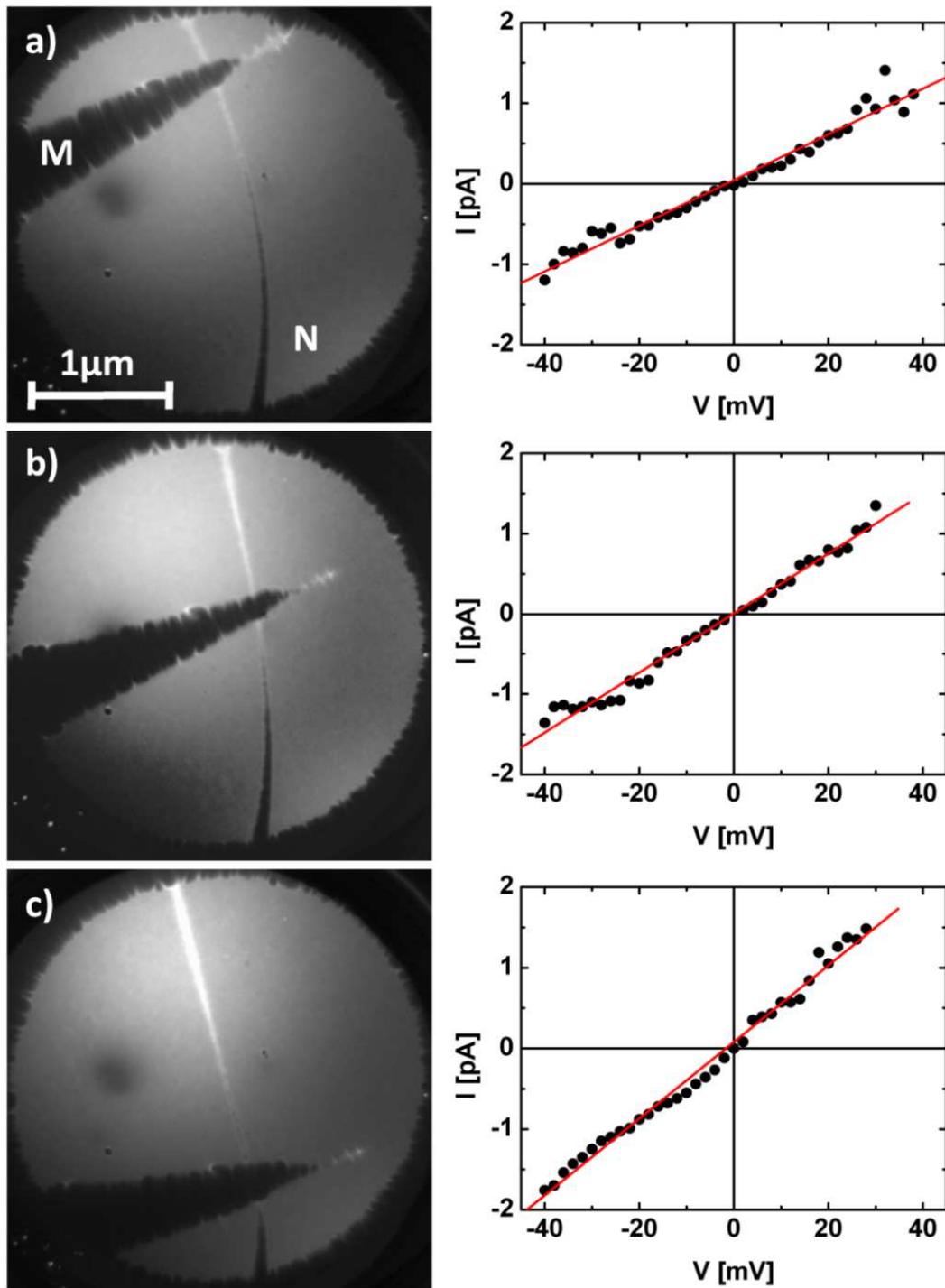


Abbildung 57: Die LEEPS Bilder zeigen einen 48 nm dicken Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). Rechts sind die entsprechenden I/V-Kurven zu den LEEPS Bildern gezeigt.

Obwohl die mechanischen Eigenschaften nicht quantitativ bestimmt werden konnten, lässt sich bei der mechanischen Manipulation folgende qualitative Beobachtung feststellen. Beim Versuch den Kontakt zwischen Manipulatorspitze und dem Nanodraht zu lösen, blieb dieser an der Spitze haften. Während die Spitze zurückgezogen wurde, bog sich der Nanodraht nach unten und schnappte schließlich wieder zurück in seine Ausgangslage. Ein ähnliches Verhalten wurde ebenfalls während der mechanischen Manipulation an sehr weichen Bismut-Nanodrähten beobachtet. Desweiteren ist der 48 nm dicke ZnO-Nanodraht deutlich weicher als ein 60 nm dicker ZnO-Nanodraht derselben Charge, welcher sich nur unwesentlich mit der Manipulatorspitze verbiegen ließ (siehe Abbildung 60). Da sich beide in ihrem Durchmesser nur wenig unterscheiden, deutet diese Beobachtung auf einen Oberflächeneffekt hin. In einer aktuellen CL-Untersuchung an einzelnen ZnO-Nanodrähten aus der Gasphase wurde eine ungefähr 40 nm dicke Oberflächenschicht mit veränderter Stöchiometrie beobachtet. Diese Schicht weist eine hohe Dichte an Sauerstoff-Fehlstellen auf ( $\sim 50\%$ ), was eine Reduzierung der mechanischen Stabilität zur Folge haben könnte.<sup>39</sup>

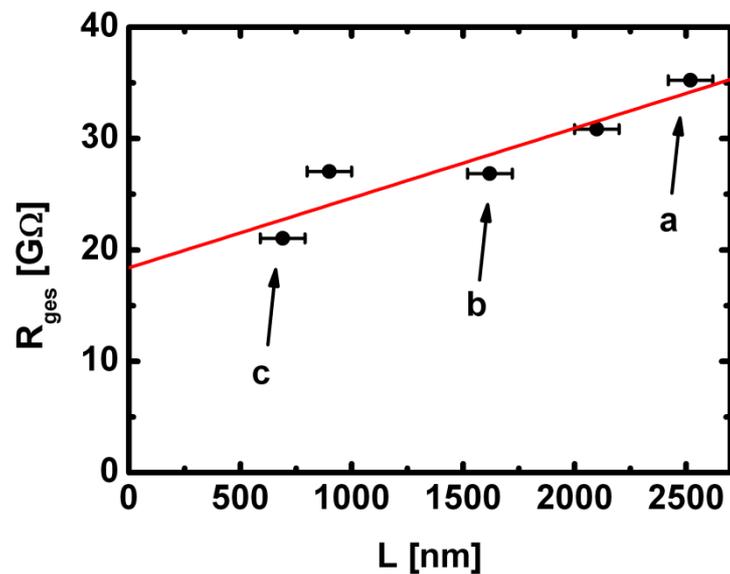


Abbildung 58: Längenabhängige Widerstandsmessung eines 48 nm dicken ZnO-Nanodrahtes. Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 6,3 \text{ M}\Omega/\text{nm}$ , der Kontaktwiderstand  $R_C = 18 \text{ G}\Omega$ . Die mit a, b und c gekennzeichneten Punkte entsprechen den I/V-Kurven a, b und c in Abbildung 57.

Die Auswertung der längenabhängigen Widerstandsmessungen ist in Abbildung 58 dargestellt. Dabei entsprechen die mit a, b und c markierten Messpunkte den I/V-Kurven in Abbildung 57. Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 6,3 M\Omega \pm 1,5 M\Omega$ , der Kontaktwiderstand  $R_C = 18 G\Omega$ . Für einen zylindrischen Leiter mit dem Durchmesser  $d = 48 nm \pm 5 nm$  ergibt sich ein spezifischer Widerstand von  $\rho = 1139 \Omega cm \pm 509 \Omega cm$ .

In Abbildung 59 ist eine REM Aufnahme (a) und ein LEEPS Bild (b) eines 60 nm dicken Nanodrahtes zu sehen. Der Nanodraht erstreckt sich über die beiden Öffnungen A und B. Ähnlich wie bei dem 48 nm dicken Draht war es möglich, auch den 60 nm dicken Nanodraht mit der Manipulatorspitze vom Probenträger zu lösen. Allerdings war dieser Nanodraht wesentlich steifer, sodass er sich kaum verbiegen ließ. ZnO-Nanodrähte dieser Charge mit größerem Durchmesser als 60 nm ließen sich nicht nennenswert verbiegen, sondern zerbrachen bei zu großen mechanischen Belastungen oder fielen vom Probenträger herunter.

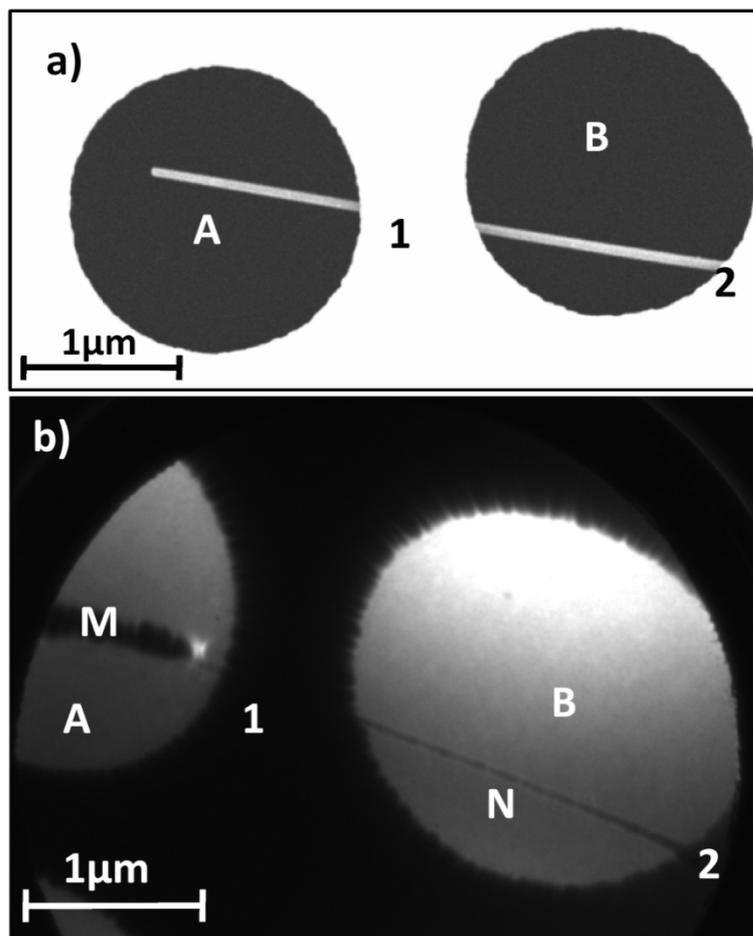
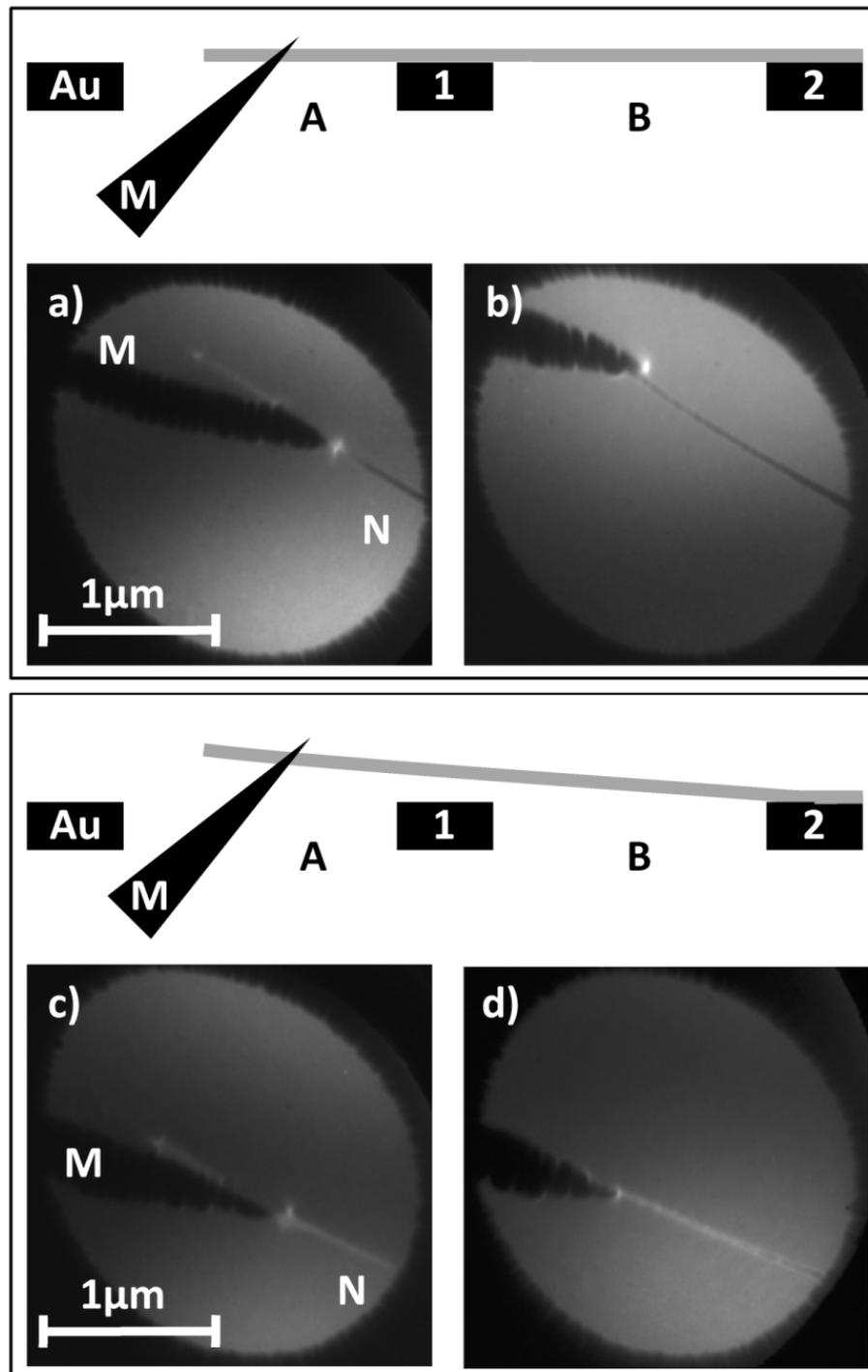
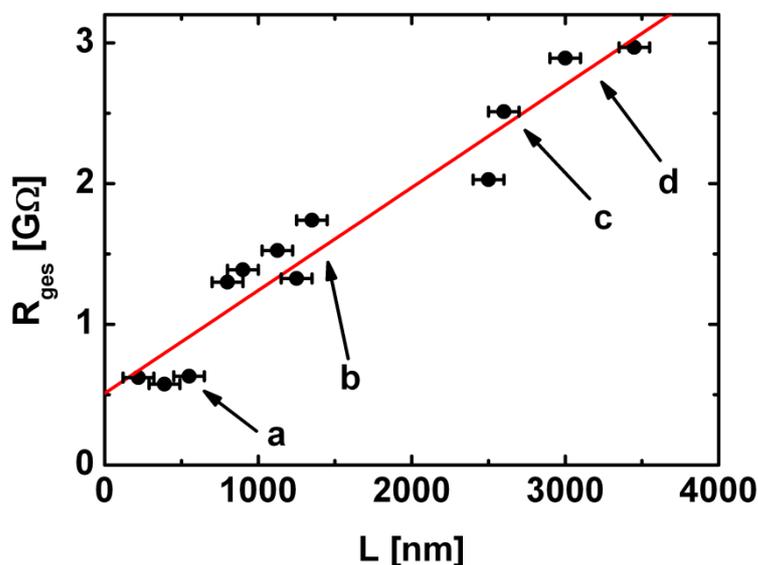


Abbildung 59: a) REM Aufnahme eines 60 nm dicken ZnO-Nanodrahtes. Der Drahtdurchmesser beträgt  $d = 60 nm \pm 5 nm$ . b) LEEPS Bild des gleichen Drahtes (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M).



**Abbildung 60:** Die LEEPS Bilder dokumentieren die Kontaktierung eines 60 nm dicken ZnO Nanodrahtes in der Öffnung A. Der Auflagepunkt des Nanodrahtes ist dabei entweder Position 1 (a, b) oder Position 2 (c, d). Der Kontrastunterschied der Drahtprojektionen zwischen den Abbildungen oben und unten kann mit der Kontaktstelle auf dem Probenträger in Verbindung gebracht werden.

Durch das Ablösen von der Auflagefläche zwischen den Löchern konnten die elektrischen Transportmessungen entweder über die Kontaktstelle 1 am Loch A oder über die Kontaktstelle 2 am Loch B durchgeführt werden. Eine schematische Darstellung der mechanischen Manipulationen und der Messanordnung findet sich in den beiden Skizzen in Abbildung 60. Dort entsprechen die oberen LEEPS Bilder einer elektrischen Messung über Kontaktstelle 1 und die unteren Bilder einer Messung über Kontaktstelle 2. Um die jeweilige Kontaktstelle zu identifizieren, wurde der Nanodraht mit der Manipulatorspitze leicht hin und her gebogen. Dabei blieb der Nanodraht entweder an Position 1 oder Position 2 fest liegen. Bei der mechanischen Manipulation verhielt sich der Draht jedoch deutlich steifer als der 48 nm dicke Nanodraht und brach nach einiger Zeit ab.



**Abbildung 61:** Längenabhängige Widerstandsmessung an einem 60 nm dicken ZnO-Nanodraht. Die mit Buchstaben gekennzeichneten Messpunkte entsprechen den LEEPS Bildern a-d in Abbildung 60.

Das Ergebnis der längenabhängigen Widerstandsmessungen an dem 60 nm dicken Nanodraht ist in Abbildung 61 dargestellt. Im Bereich um  $L = 2000 \text{ nm}$  befindet sich der Zwischenraum der Öffnungen A und B, weshalb dort keine Messwerte liegen. Die Steigung der Geraden in Abbildung 61 beträgt  $R_L = 730 \text{ k}\Omega/\text{nm} \pm 56 \text{ k}\Omega/\text{nm}$ . Daraus ergibt sich der spezifische Widerstand  $\rho = 206 \text{ }\Omega\text{cm} \pm 33 \text{ }\Omega\text{cm}$ .

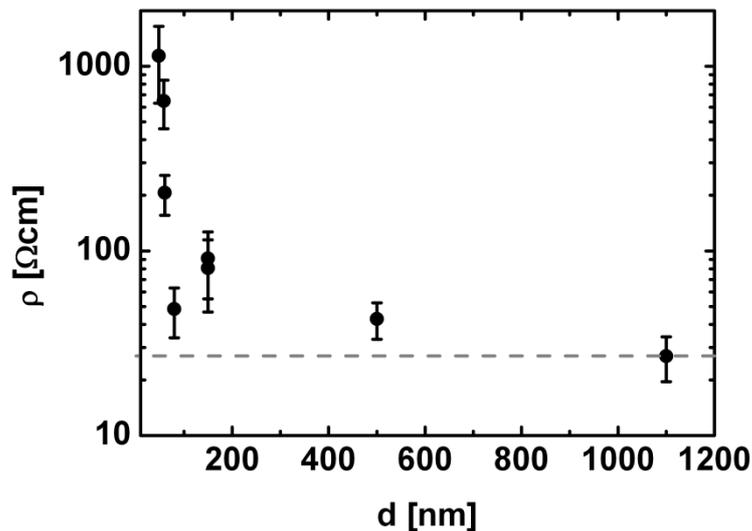
In der folgenden Tabelle 3 sind alle elektrisch charakterisierten ZnO-Nanodrähte der VPE-Probe aufgelistet. Für den Drahtdurchmesser  $d$  ist der maximale Ablesefehler  $\Delta d$  aus den REM Bildern angegeben. Der maximale Fehler  $\Delta R_L$  für den Drahtwiderstand pro Längeneinheit ergibt sich aus der Genauigkeit, mit der sich die Geradensteigung bei der Datenanpassung der längenabhängigen Widerstandsmessungen ermitteln ließ. Über die Fehlerfortpflanzung (Gleichung [3.7]) wurde der maximale Fehler  $\Delta \rho$  des spezifischen Widerstandes  $\rho$  berechnet, welcher hauptsächlich von  $\Delta d$  abhängt.

**Tabelle 3: Elektrisch charakterisierte ZnO-Nanodrähte (VPE) mit unterschiedlichen Durchmessern. Die grau hinterlegten Daten (58 nm und 60 nm) wurden jeweils nach der Abbildung im REM gemessen. Die zuvor im LEEPS gemessenen Daten sind in der darüber liegenden Zeile dargestellt.**

$d$ [nm]	$\Delta d$ [nm]	$R_L$ [ $\Omega/\text{nm}$ ]	$\Delta R_L$ [ $\Omega/\text{nm}$ ]	$\rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$\Delta \rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ]
48	5	$6,3 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$	1139	509
58	5	$2,46 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^5$	649,6	191,2
58	5	$9,1 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$	24	7,3
60	5	$7,30 \cdot 10^5$	$5,6 \cdot 10^4$	206,3	50,2
60	5	5025	45,5	1,42	0,25
80	10	$9,63 \cdot 10^4$	5000	57,3	19,3
150	20	$4,57 \cdot 10^4$	7100	80,7	34,1
150	20	$5,15 \cdot 10^4$	6600	91,0	35,9
500	10	2180	400	42,8	9,6
1100	20	283	67	26,9	7,3

Die beiden grau hinterlegten Zeilen beinhalten jeweils die Ergebnisse der Transportmessungen, die nach der Abbildung im REM durchgeführt wurden. Der Vergleich mit den Werten direkt darüber, die vor den REM Aufnahmen ermittelt wurden, zeigt einen deutlichen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit durch die Elektronenbestrahlung im REM. Auch bei Transportmessungen an Kohlenstoffröhren, die in situ im REM durchgeführt wurden, wurde ein deutlicher Anstieg der Leitfähigkeit

beobachtet.<sup>57,58</sup> Dort wird die Erhöhung der Leitfähigkeit mit einer Verbesserung des elektrischen Kontakts auf Grund von elektronenstrahlinduzierter Abscheidung amorpher Kohlenstoffs erklärt. Im LEEPS Mikroskop wurde selbst nach tagelanger Elektronenbestrahlung keine Veränderung der Transporteigenschaften beobachtet.

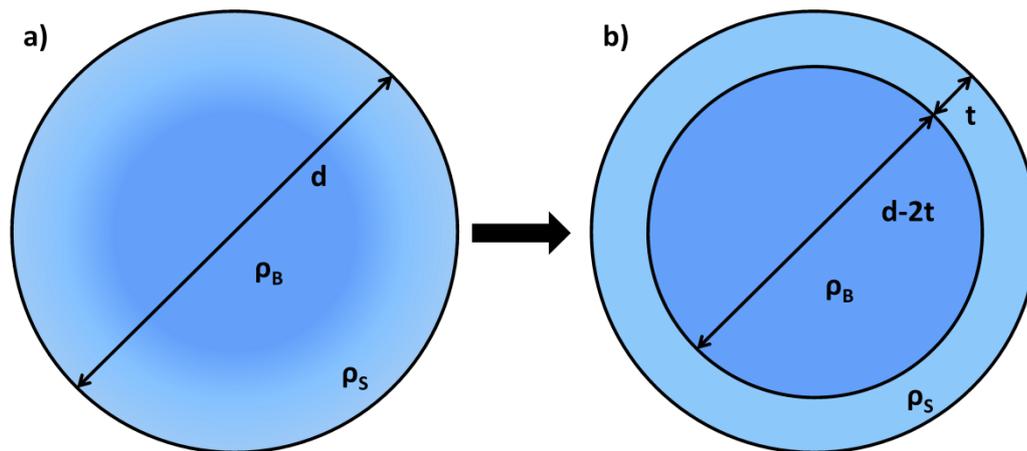


**Abbildung 62:** Spezifischer Drahtwiderstand (logarithmische Skala) als Funktion des Drahtdurchmessers. Der spezifische Widerstand nimmt mit abnehmendem Durchmesser stark zu. Die horizontale gestrichelte Linie entspricht einem Bulkwert von  $\rho = 27 \Omega\text{cm}$ . Die sehr kleinen Fehlerbalken in x-Richtung sind nicht dargestellt.

Die Darstellung des spezifischen Widerstandes als Funktion des Drahtdurchmessers in Abbildung 62 verdeutlicht die starke Zunahme des Drahtwiderstandes mit wachsendem Oberfläche/Volumen-Verhältnis. Die waagerechte gestrichelte Linie entspricht einem Bulkwert von  $\rho = 27 \Omega\text{cm}$ . Dieser Wert ist etwa zehnmal größer als Literaturwerte<sup>27</sup> für ZnO-Filme, die in der Gasphase hergestellt wurden. Das liegt wahrscheinlich an der sehr niedrigen Defektdichte der monokristallinen Nanodrähte. Die spezifischen Widerstände der dünnsten Nanodrähte entsprechen Literaturwerten für ZnO-Nanodrähte aus der Gasphase, die keine nachträgliche Wasserstoffbehandlung erfahren haben.<sup>42,74,75</sup> Der drastische Anstieg des spezifischen Widerstandes mit abnehmendem Durchmesser deutet auf eine deutlich reduzierte Leitfähigkeit an der Drahtoberfläche hin.

### 5.3 Geometrisches Modell zur Beschreibung des Größeneffekts

Im Folgenden wird ein intuitives geometrisches Modell zur quantitativen Beschreibung des beobachteten Größeneffektes hergeleitet und ausführlich diskutiert. Anschließend wird das Modell an die Messdaten angepasst und die Resultate mit denen von optischen Charakterisierungen an ZnO-Nanodrähten verglichen.



**Abbildung 63:** Skizze des geometrischen Modells. Je dunkler die Einfärbung des Drahtquerschnitts desto höher die Leitfähigkeit. a) Gradueeller Übergang zwischen dem Kernbereich des Nanodrahtes mit dem spezifischen Widerstand  $\rho_B$  und dem Oberflächenbereich mit höherem Widerstand  $\rho_S$ . b) Vereinfachtes Modell der Leitfähigkeitsverteilung im Draht. Der Übergang erfolgt abrupt. Der Oberflächenbereich wird durch eine Schicht mit der effektiven Dicke  $t$  beschrieben.

Unabhängig von der physikalischen Ursache des Größeneffektes wird angenommen, dass alle physikalischen Prozesse, die zur Verminderung der Leitfähigkeit an der Oberfläche beitragen, in einer Oberflächenschicht mit der effektiven Dicke  $t$  stattfinden (vergleiche Abbildung 63). Folglich wird der Gesamtwiderstand pro Längeneinheit  $R_L$  durch eine Parallelschaltung des Volumenanteils  $R_{L,B}$  und des Oberflächenanteils  $R_{L,S}$  gebildet:

$$\frac{1}{R_L} = \frac{1}{R_{L,B}} + \frac{1}{R_{L,S}} \quad [5.1]$$

Die beiden Einzelbeiträge hängen vom Durchmesser  $d$  und von der Schichtdicke  $t$  ab:

$$R_{L,B} = \frac{4\rho_B}{\pi \cdot (d - 2t)^2} \quad [5.2]$$

$$R_{L,S} = \frac{4\rho_s}{\pi \cdot (d^2 - (d - 2t)^2)} \quad [5.3]$$

Dabei sind  $\rho_B$  und  $\rho_s$  die spezifischen Widerstände des Drahtkerns (Bulk) und der äußeren Schale (Surface). Insgesamt ergibt sich für den elektrischen Drahtwiderstand pro Längeneinheit:

$$R_L = \left[ \frac{\pi \cdot (d - 2t)^2}{4\rho_B} + \frac{\pi \cdot (d^2 - (d - 2t)^2)}{4\rho_s} \right]^{-1} \quad [5.4]$$

Durch die folgenden Grenzfallbetrachtungen wird die Konsistenz dieses Modells mit Gleichung [3.6] für zylindrische Leiter, die keine Oberflächeneffekte berücksichtigt, überprüft:

$$\rho_B = \rho_s = \rho \Rightarrow R_L = \frac{4\rho}{\pi d^2} \quad [5.5]$$

$$t = 0 \text{ nm} \Rightarrow R_L = \frac{4\rho_B}{\pi d^2} \quad [5.6]$$

$$2t \geq d \Rightarrow R_L = \frac{4\rho_s}{\pi d^2} \quad [5.7]$$

Wie die obigen drei Gleichungen zeigen, deckt sich das Modell vollständig mit der Gleichung für zylindrische Drähte ohne Oberflächeneffekt. Für  $t = 0 \text{ nm}$  berechnet sich der Drahtwiderstand wie für einen zylindrischen Draht – ohne Oberflächeneffekt – mit dem spezifischen Widerstand  $\rho_B$ . Wird der Drahtwiderstand hingegen vollständig von der Oberflächenschicht dominiert ( $2t \geq d$ ), verhält er sich wie bei einem zylindrischen Draht mit dem spezifischen Widerstand  $\rho_s$ .

In Abbildung 64 ist der Drahtwiderstand pro Längeneinheit gegen den Drahtdurchmesser aufgetragen. Die durchgezogene rote Linie repräsentiert die bestmögliche Anpassung des geometrischen Modells (Gleichung [5.4]) an die Messdaten, während die gestrichelte Linie eine Simulation von  $R_L$  für zylindrische Nanodrähte mit  $\rho = 27 \Omega\text{cm}$  und  $t = 0 \text{ nm}$  entspricht. Bereits bei Drahtdurchmessern oberhalb von 100 nm ist eine deutliche Abweichung zwischen dem Modell und der Simulation zu erkennen. Unterhalb von 100 nm dominiert die Oberflächenschicht den Ladungstransport und die Abweichung vom  $1/d^2$ -Verhalten wächst dramatisch. Zu beachten ist hier die logarithmische

Widerstandsskala. Obwohl das geometrische Modell eine stark vereinfachte Beschreibung des Größeneffektes darstellt, gibt es die Messwerte sehr gut wider.

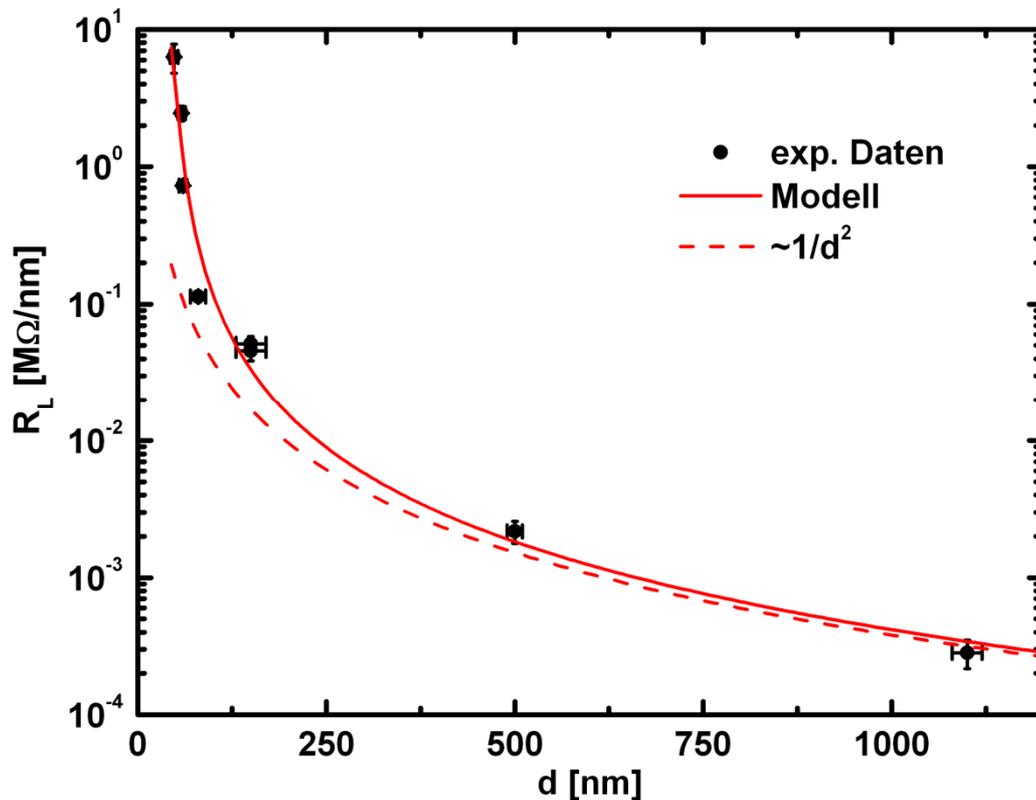


Abbildung 64: Drahtwiderstand pro Längeneinheit als Funktion des Durchmessers. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Anpassung des geometrischen Modells an die Messdaten. Die gestrichelte Linie ist eine Simulation für die Schichtdicke  $t = 0 \text{ nm}$ .

Bei der Anpassung des Modells an die Messdaten aus Tabelle 3 wurde angenommen, dass die elektrischen Transporteigenschaften des 48 nm dicken Drahtes vollständig von der Oberfläche dominiert werden. Für diesen Draht wurde nach Gleichung [5.7] der spezifische Widerstand der Schale berechnet ( $\rho_S = 1140 \text{ } \Omega\text{cm} \pm 509 \text{ } \Omega\text{cm}$ ) und bei der folgenden Datenanpassung konstant gehalten. Als Startwert für die Schichtdicke wurde  $t = 24 \text{ nm}$  verwendet, für  $\rho_B$  der Tabellenwert des 1100 nm dicken Drahtes ( $\rho = 27 \text{ } \Omega\text{cm} \pm 7 \text{ } \Omega\text{cm}$ ), bei dem der Oberflächeneffekt vernachlässigbar ist. Es wurden folgende Parameter ermittelt:

$$\rho_B = 29,9 \text{ } \Omega\text{cm} \pm 8 \text{ } \Omega\text{cm}$$

$$\rho_S = 1140 \text{ } \Omega\text{cm}$$

$$t = 22,2 \text{ nm} \pm 1,8 \text{ nm}$$

Somit ist die elektrische Leitfähigkeit im Kern der Drähte 38mal höher als in der Oberflächenschicht. Die Dicke dieser Schicht stimmt gut mit PL- und CL-Messungen an ZnO-Nanodrähten aus der Gasphase überein (vergleiche Kapitel 2.3.3).

Im Folgenden wird untersucht, welchen Einfluss die Schichtdicke  $t$  auf den Drahtwiderstand pro Längeneinheit  $R_L$  hat. Dazu wurde, ausgehend von den zuvor bestimmten Werten  $\rho_B = 30 \Omega\text{cm}$  und  $\rho_S = 1140 \Omega\text{cm}$ , der Drahtwiderstand  $R_L$  bei verschiedenen Schichtdicken  $t$  simuliert. Die Schichtdicke wurde von  $t = 0 \text{ nm}$  bis  $t = 30 \text{ nm}$  in 5 nm-Schritten erhöht. Die dünnsten Drähte werden von der Oberfläche wesentlich stärker beeinflusst als die dickeren. Deshalb sind im folgenden Diagramm nur Drahtdurchmesser bis 180 nm dargestellt. Aus den Grenzwert-Betrachtungen (Gleichung [5.6] und [5.7]) geht hervor, dass die möglichen Werte für den Drahtwiderstand zwischen den rot gestrichelten Simulationen für  $t = 0 \text{ nm}$  und  $2t = d$  liegen müssen. Als durchgezogene rote Linie ist die Datenanpassung ( $t = 22,2 \text{ nm}$ ) ebenfalls eingezeichnet. Es ist gut zu erkennen, wie sensibel das Modell auf Änderungen der Schichtdicke reagiert. So liegen bereits die Kurven für  $t = 20 \text{ nm}$  und  $t = 25 \text{ nm}$  außerhalb der Fehlerbalken der Messpunkte.

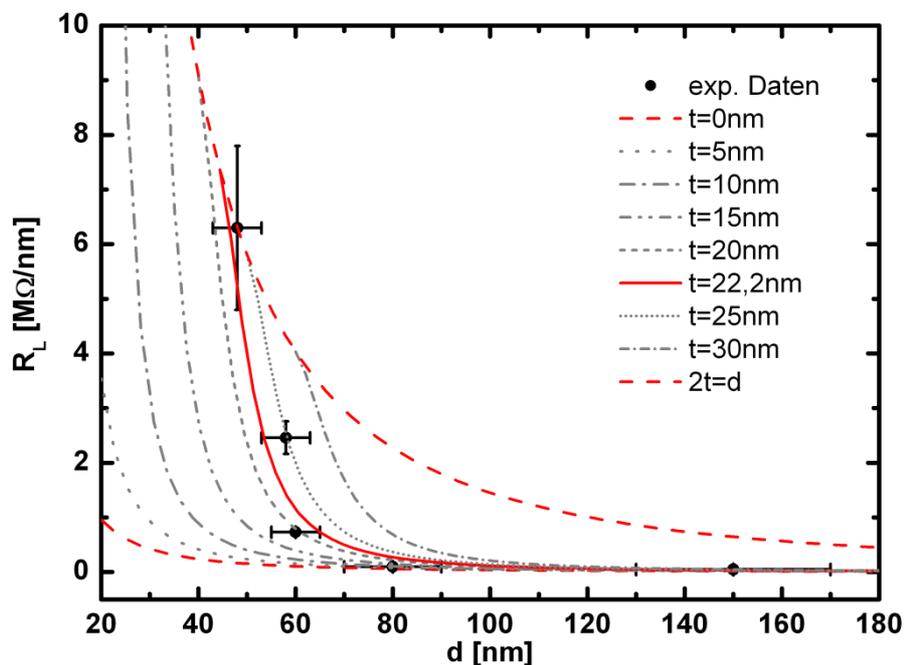


Abbildung 65: Einfluss der Schichtdicke  $t$  auf den Drahtwiderstand  $R_L$ . Die möglichen Werte für  $R_L$  liegen im Bereich zwischen den beiden gestrichelten roten Kurven.

Insgesamt ist festzustellen, dass die Kurven, je nach Schichtdicke, recht abrupt unterhalb von 80 nm ansteigen. Je dünner die Oberflächenschicht ist, desto später setzt dieser Anstieg ein. Bei mit der Oberflächenschicht vergleichbaren Drahtdurchmessern dominiert der Oberflächeneffekt den Ladungstransport im Nanodraht, ab  $d = 2t$  wird der Ladungstransport ausschließlich von der Oberfläche bestimmt.

Zusammengefasst wurde die elektrische Leitfähigkeit von einzelnen freistehenden ZnO-Nanodrähten als Funktion des Durchmessers gemessen. Durch die Separierung von Kontaktwiderstand und Drahtwiderstand konnte ein Einfluss der Kontakte ausgeschlossen werden und die beobachtete Größenabhängigkeit eindeutig dem intrinsischen Ladungstransport der Nanodrähte zugewiesen werden. Der spezifische Drahtwiderstand nimmt mit abnehmendem Drahtdurchmesser deutlich schneller als  $1/d^2$  zu. Ein geometrisches Modell wurde hergeleitet, welches den beobachteten Größeneffekt als eine Oberflächenschicht mit verminderter elektrischer Leitfähigkeit beschreibt und die Messdaten gut widerspiegelt.<sup>23</sup> Die effektive Dicke der Oberflächenschicht beträgt 22,2 nm, was gut mit PL- und CL-Messungen an anderen ZnO-Nanodrähten aus der Gasphase übereinstimmt.<sup>37-40</sup> Das Verhältnis zwischen Oberflächenleitfähigkeit und Volumenleitfähigkeit beträgt 1:38. Als Ursache für die reduzierte Oberflächenleitfähigkeit kommen zwei Größen in Betracht, eine reduzierte Beweglichkeit oder eine verminderte Ladungsträgerkonzentration. Grundsätzlich kommt es an der Drahtoberfläche zu einer Bandverbiegung der elektronischen Energieniveaus, dem sogenannten „Fermi-Pinning“. Dieser Effekt hat zur Folge, dass die Besetzungszahl des Leitungsbandes an der Oberfläche herabgesetzt wird. Die Folge ist eine Verarmungszone an der Drahtoberfläche.<sup>34</sup> Allerdings widerspricht eine Verarmungszone dem beobachteten Ohmschen Kontaktverhalten. Eine reduzierte Ladungsträgerbeweglichkeit erscheint daher wahrscheinlicher. Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Ronning an der Universität Göttingen zeigten, dass durch eine geeignete Passivierung der Oberflächenzustände die Ladungsträgerbeweglichkeit in Nano-FETs aus einzelnen ungefähr 90 nm dicken ZnO-Nanodrähten um bis zu zwei Größenordnungen erhöht werden kann.<sup>35</sup> Diese Erhöhung der Beweglichkeit ist mit dem in der vorliegenden Arbeit ermittelten Verhältnisses von 1:38 vergleichbar. In dieser Arbeit wurden alle elektrischen Transportmessungen im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt. Daher ist keine Beeinflussung der intrinsischen elektrischen Transporteigenschaften wie beispielsweise eine Passivierung der Oberflächenzustände durch Oberflächenkontaminationen zu erwarten. Auch zeitaufgelöste PL-Messungen an einzelnen ZnO-Nanodrähten deuten auf eine reduzierte Ladungsträgerbeweglichkeit in einer Oberflächenschicht hin.<sup>38</sup>

## 5.4 Cadmiumsulfid – Nanodrähte

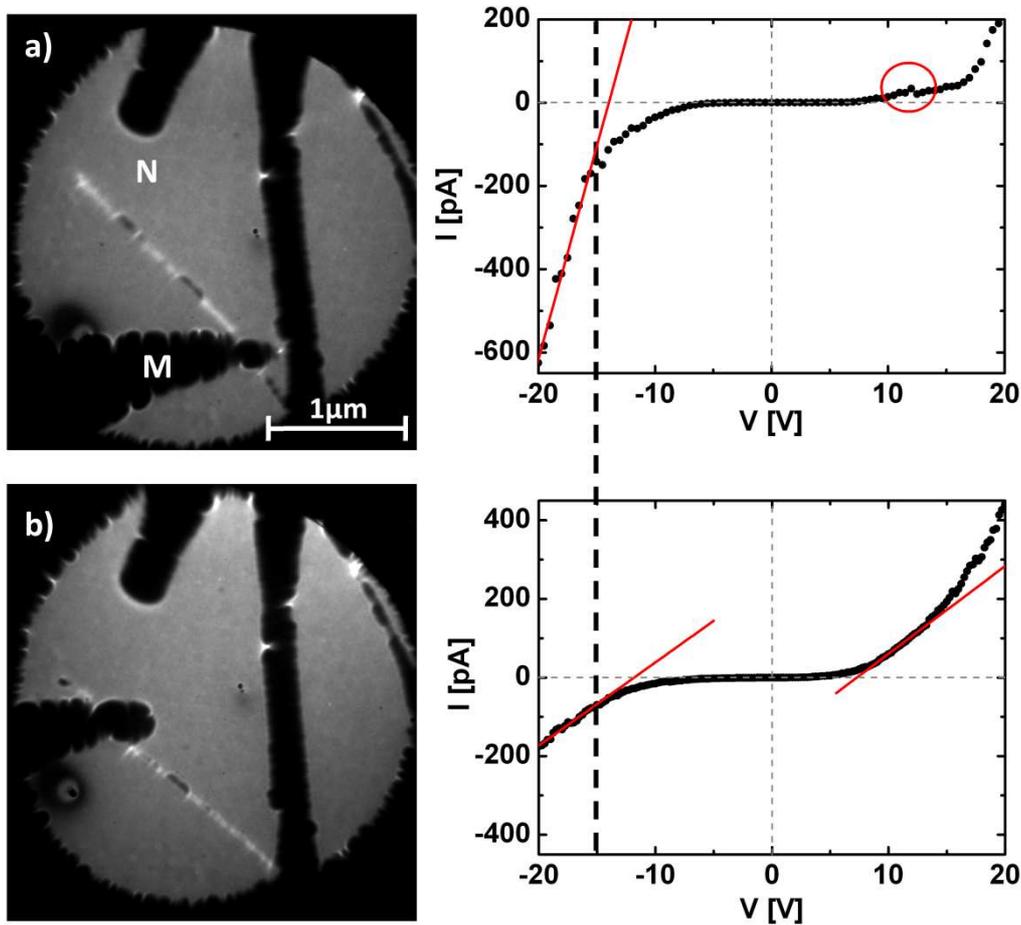
Cadmiumsulfid (CdS) ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 2,4 eV und bei Raumtemperatur nahezu isolierend. Daher eignen sich CdS-Nanodrähte besonders als hochempfindliche Photosensoren auf Nanometerskala.<sup>83</sup> Mit einzelnen CdS-Nanodrähten wurden bereits Nanolaser realisiert.<sup>84,85</sup> Die elektrischen Eigenschaften hängen stark von der Qualität der Nanodrahtoberfläche, beziehungsweise von Oberflächenzuständen, ab.<sup>83,86</sup> Bisher wurden elektrische Transportmessungen sowohl an freistehenden<sup>41</sup> CdS-Nanodrähten durchgeführt, als auch an Nanodrähten, die auf einem Substrat liegen.<sup>83,86,87</sup>

Die in dieser Arbeit charakterisierten CdS-Nanodrähte wurden von J. Böttcher am Max-Planck-Institut für Festkörper-Forschung (Arbeitsgruppe Kern) in Stuttgart in einem solvothermalen Prozess<sup>88</sup> hergestellt.

Um die physikalischen Eigenschaften der in dieser Arbeit charakterisierten Nanodrähte zu modifizieren, wurden diese mit Mangan (CdMnS) und Indium (CdInS) dotiert. Die mit Mangan dotierten Nanodrähte weisen magnetische Eigenschaften auf. An ihnen sollte die Frage geklärt werden, wie sich eine massive Dotierung (10%) durch Manganatome auf die elektrischen Transporteigenschaften auswirkt. Desweiteren wurde untersucht, inwieweit die elektrische Leitfähigkeit der nicht dotierten CdS-Nanodrähte durch die Dotierung mit Indiumatomen (0,01%; 0,001%) erhöht werden kann.

### 5.4.1 Undotierte CdS – Nanodrähte

Zunächst werden die Ergebnisse der elektrischen Transportmessungen an undotierten CdS-Nanodrähten präsentiert. In Abbildung 66 sind zwei I/V-Kennlinien mit den entsprechenden LEEPS Aufnahmen zu sehen. Die Kennlinien sind leicht asymmetrisch und werden zwischen -15V und +10V von einer exponentiellen Spannungsabhängigkeit dominiert. Bei noch höheren Spannungen nimmt die Kennlinie in beiden Richtungen einen linearen Verlauf an. An diese Bereiche wurde jeweils eine Gerade angepasst, deren Steigung den reziproken Ohmschen Gesamtwiderstand  $R_{ges}$  angibt.

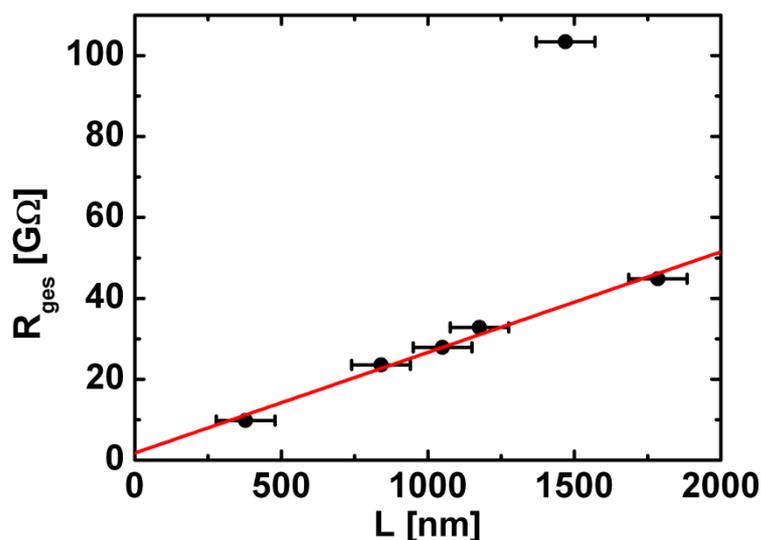


**Abbildung 66: Längenabhängige Widerstandsmessungen an einem 70 nm dicken CdS-Nanodraht. Die LEEPS Abbildungen zeigen den Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). Die Länge des kontaktierten Drahtstückes beträgt  $L = 380 \text{ nm}$  (a) und  $L = 1800 \text{ nm}$  (b).**

Auf Grund der Kontaktgröße von ca. 10 nm liegt mit Sicherheit ein Nanokontakt vor, was eine Erhöhung des Tunnelstroms zur Folge hat (vergleiche Kapitel 2.4.2). Das bedeutet, dass der Ladungstransport über die Kontakte vom Tunnelbeitrag dominiert wird, was den exponentiellen Verlauf bei niedrigen Spannungen erklärt. Anders als bei den ZnO-Nanodrähten wurde hier kein Ohmsches Kontaktverhalten realisiert. Das liegt im Wesentlichen an einer zu geringen Ladungsträgerdichte, beziehungsweise der resultierenden breiteren Schottky-Barriere. In der Literatur sind für die Barrierenhöhen der beiden Schottky-Kontakte  $\phi_{Bn,Au} = 0,78 \text{ eV}$  (Probenträger) und  $\phi_{Bn,Pt} = 1,1 \text{ eV}$  (Manipulatorspitze) zu finden.<sup>25</sup> Die unterschiedlichen Barrierenhöhen könnten die leichte Asymmetrie der Kennlinien verursachen.

Innerhalb des Nanodrahtes ist der Ladungstransport richtungsunabhängig. Daher muss das asymptotische Verhalten der Kennlinien im positiven und im negativen Bereich identisch sein. Die asymptotische Steigung entspricht dem reziproken Gesamtwiderstand. An der Kennlinie in Abbildung 66b ist zu erkennen, dass die beiden angepassten Geraden die gleiche Steigung haben. Für den erneuten überproportionalen Anstieg der I/V-Kurve im positiven Spannungsbereich ist die wahrscheinlichste Erklärung ein thermischer Effekt, der zu einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration führt (vergleiche Kapitel 3.2.4).

Die Kennlinie im Abbildungsteil (a) weist bei +12 V einen Sprung auf. An dieser Stelle hat sich der Kontakt zwischen Manipulatorspitze und Nanodraht, wahrscheinlich durch Drift des Piezoelements am Nanomanipulator, geändert. Innerhalb der langen Messdauer für eine I/V-Kennlinie (ca. 5 bis 15 min.) kommt es häufiger zu solchen sprunghaften Änderungen des Kontakts. Dennoch nimmt die Kurve ab +17 V eine vergleichbare Steigung an wie die angepasste Gerade im negativen linearen Bereich. Dies zeigt einerseits, dass die absoluten Stromwerte auf Grund der Tunnelkontakte sehr stark von der Kontaktqualität abhängen. Andererseits wird das asymptotische Verhalten der Kennlinien kaum von der Kontaktqualität beeinflusst. Die senkrechte gestrichelte Linie in Abbildung 66 kennzeichnet die Spannung, ab der die Kurve im negativen Spannungsbereich linear verläuft. Dieser Spannungswert liegt für beide Kennlinien bei ungefähr -15 V. Daraus kann geschlossen werden, dass der Tunnelkontakt für beide Kontaktpositionen sehr ähnlich ist.



**Abbildung 67:** Auswertung der längenabhängigen Widerstandsmessung an einem 70 nm dicken CdS-Nanodraht. Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 24,9 \text{ M}\Omega/\text{nm}$ , der Kontaktwiderstand  $R_C = 1,77 \text{ G}\Omega$ .

Ein direkter Vergleich der linearen Bereiche der beiden I/V-Kennlinien zeigt, wie erwartet, einen kleineren Ohmschen Gesamtwiderstand für das kürzere Drahtstück. Die Auswertung der längenabhängigen Widerstandsmessung ist in Abbildung 67 dargestellt und umfasst alle an diesem Draht durchgeführten Transportmessungen. Bis auf einen Ausreißer bei etwa 1500 nm liegen die aus dem linearen Kennlinienbereich bestimmten Gesamtwiderstände sehr gut auf einer Geraden, was – trotz der nichtlinearen Kennlinien – die Zuverlässigkeit der Messungen und ihrer Interpretation unterstreicht. Bei dem Ausreißer lag wahrscheinlich auf Grund einer Kontamination der Manipulatorspitze oder des Nanodrahtes ein höherer Kontaktwiderstand vor. Für die Datenanpassung wurde dieser Datenpunkt nicht berücksichtigt.

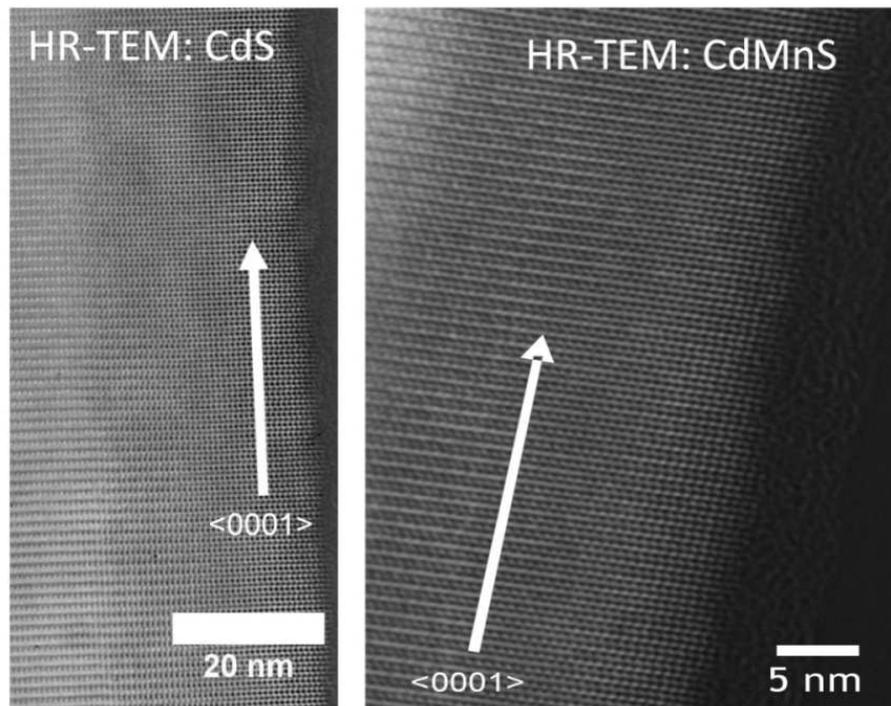
Aus der Geradensteigung in Abbildung 67 wurde ein Drahtwiderstand pro Längeneinheit von  $R_L = 24,9 \text{ M}\Omega/\text{nm} \pm 1,5 \text{ M}\Omega/\text{nm}$  ermittelt. Für einen zylindrischen Nanodraht mit dem Durchmesser  $d = 70 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$  berechnet sich daraus der spezifische Widerstand zu  $\rho = 9,6 \text{ k}\Omega\text{cm} \pm 1,9 \text{ k}\Omega\text{cm}$ . Für die spezifische Leitfähigkeit ergibt sich entsprechend  $\sigma = 1,04 \cdot 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1} \pm 2,1 \cdot 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$ . Dieser Wert ist tendenziell niedriger als andere Literaturwerte, was an den UHV-Bedingungen während der Transportmessungen und der hohen kristallinen Qualität der Nanodrähte liegen kann. Ein direkter Literaturvergleich ist schwierig, da meist die Photoleitfähigkeit von CdS-Nanodrähten untersucht wurde. Die Leitfähigkeit von CdS-Nanogürteln im Dunkeln wird beispielsweise bei Stromstärken im Pikoamperebereich als isolierend bezeichnet.<sup>87</sup>

#### 5.4.2 Mangandotierte CdS – Nanodrähte

Nach der Dotierung mit Manganatomen zeigten die CdS-Nanodrähte bei entsprechenden Messungen am MPI Stuttgart paramagnetische Eigenschaften. Bei der elektrischen Charakterisierung dieser Nanodrähte ging es um die Frage, inwieweit durch die Dotierung die elektrischen Transporteigenschaften beeinflusst werden. Es wurden Nanodrähte mit einem sehr hohen Mangananteil von 10% untersucht.

Ein großer Vorteil des solvothermalen Herstellungsprozesses besteht in einer einfachen und definierten Dotierung der Nanodrähte. Durch die Zugabe von  $\text{MnCl}_2$  während der Nanodrahtsynthese werden Cadmiumatome im Kristallgitter durch Manganatome ersetzt. Die Mangankonzentration in den Nanodrähten entspricht dabei dem chemischen Verhältnis in der Lösung. Durch die Dotierung mit Manganatomen werden keine zusätzlichen Ladungsträger in den Festkörper eingebracht, da Cadmium und Mangan die gleiche Anzahl Valenzelektronen haben. Ein Vergleich der beiden hochauflösenden

Transmissions-Elektronen-Mikroskop (HR-TEM) Aufnahmen von reinen und dotierten CdS-Nanodrähten zeigt keinen erkennbaren Unterschied der kristallinen Qualität der Nanodrähte. Beide sind in der Wurtzit-Struktur mit identischer Wachstumsrichtung gewachsen. Bis auf eine eventuell höhere Punktdefektdichte sollten die dotierten CdS-Nanodrähte ähnliche elektrische Transporteigenschaften haben wie die undotierten.



**Abbildung 68: Hochauflösende TEM Bilder eines undotierten und eines mit Mangan dotierten CdS-Nanodrahtes ( $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{S}$ ). Beide sind in der Wurtzit-Struktur mit der gleich Wachstumsrichtung gewachsen. Die Aufnahmen wurden am MPI Stuttgart gemacht.**

In Abbildung 69 sind zwei LEEPS Bilder zusammen mit den zugehörigen I/V-Kennlinien zu sehen. Diese haben eine große Ähnlichkeit mit den Kennlinien des undotierten CdS-Nanodrahtes (Abbildung 66). Bei kleinen Spannungen wird der Strom von einem Tunnelkontakt dominiert. Bei hohen Spannungen verlaufen die Kennlinien linear und haben für beide Stromrichtungen die gleiche Steigung, beziehungsweise die gleiche Leitfähigkeit. Das symmetrische asymptotische Verhalten wird auch hier vom Ohmschen Gesamtwiderstand festgelegt.

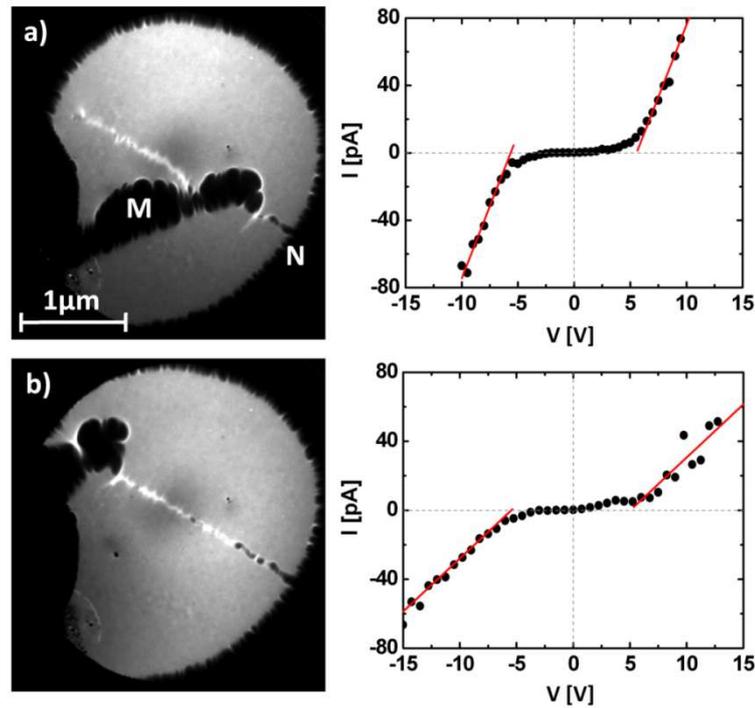


Abbildung 69: Längenabhängige Widerstandsmessung an einem 65 nm dicken CdMnS-Nanodraht. Die LEEDS Abbildungen zeigen den Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M) bei  $L = 900 \text{ nm}$  (a) und  $L = 2600 \text{ nm}$  (b).

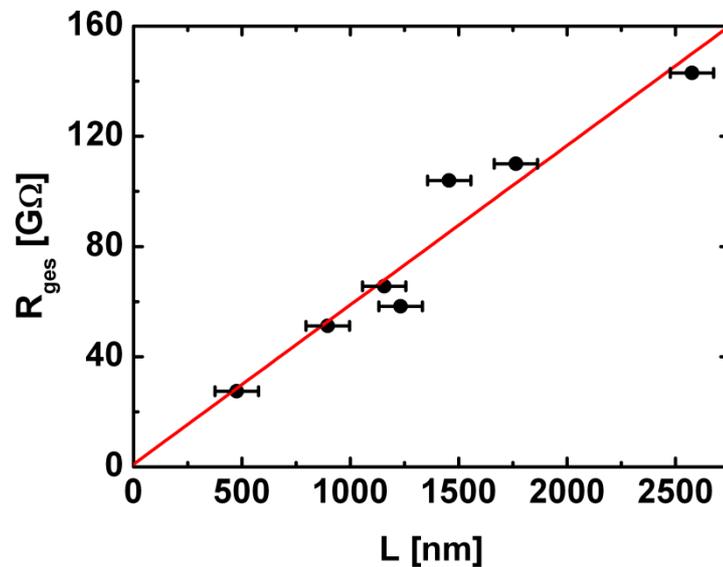


Abbildung 70: Auswertung der längenabhängigen Widerstandsmessung an einem 65 nm dicken CdMnS-Nanodraht. Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 57,8 \text{ M}\Omega$ , der Kontaktwiderstand  $R_C = 964 \text{ M}\Omega$ .

Die Auswertung der längenabhängigen Widerstandsmessung ist in Abbildung 70 dargestellt. Die lineare Datenanpassung ergibt einen Drahtwiderstand pro Längeneinheit von  $R_L = 57,8 \text{ M}\Omega/\text{nm} \pm 6,9 \text{ M}\Omega/\text{nm}$ . Das entspricht bei dem Durchmesser  $d = 65 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$  einem spezifischen Widerstand von  $\rho = 19,2 \text{ k}\Omega\text{cm} \pm 7,0 \text{ k}\Omega\text{cm}$ . Im Vergleich zu reinem Cadmiumsulfid ist der spezifische Widerstand doppelt so groß. Dieser relativ geringe Unterschied der elektrischen Transporteigenschaften ist höchstwahrscheinlich auf eine höhere Punktdefektdichte zurückzuführen, welche die Ladungsträgerbeweglichkeit reduziert. Letztendlich wurde hier gezeigt, dass den CdS-Nanodrähten durch Mangandotierung magnetische Eigenschaften hinzugefügt werden können ohne den elektrischen Transport wesentlich zu beeinflussen.

### 5.4.3 Indiumdotierte CdS – Nanodrähte

Das Ziel bei der Dotierung von Halbleitern ist eine kontrollierte Einstellung der elektrischen Transporteigenschaften. Dazu ist eine definierte Implantation von geeigneten Fremdatomen erforderlich. Im Falle der CdS-Nanodrähte war dies durch die Zugabe von  $\text{InCl}_3$  während der Synthese möglich. Wie auch bei der Mangandotierung sollte anschließend der Indiumanteil in den Nanodrähten dem Verhältnis in der Herstellungslösung entsprechen. Je größer der Indiumanteil in den Nanodrähten ist, desto undefinierter läuft dabei der Wachstumsprozess ab. Lediglich bei sehr geringen Konzentrationen ( $< 0,1\%$ ) bilden sich monokristalline Nanodrähte. Im Folgenden werden die elektrischen Transportmessungen an zwei unterschiedlich stark dotierten Proben (0,01% und 0,001%) präsentiert.

#### **Indiumanteil 0,001%**

In Abbildung 71 sind zwei repräsentative LEEPS Abbildungen zusammen mit den zugehörigen I/V-Kennlinien abgebildet. Die Manipulatorspitze kontaktiert den Nanodraht im oberen Bild (a) bei einer Länge von 735 nm, im unteren Bild (b) bei einer Länge von 1470 nm. Dementsprechend ist die asymptotische Steigung des oberen Graphen steiler. Auch in diesem Fall werden die Kennlinien bei niedrigen Spannungen von einem Tunnelkontakt dominiert. Allerdings ist die Stromstärke deutlich höher als bei reinem Cadmiumsulfid, was eine Erhöhung der Leitfähigkeit bestätigt. Zudem setzt der lineare Kennlinienbereich bei kleineren Spannungen ein. Dies ist auf eine reduzierte Breite der Tunnelbarriere zurückzuführen.

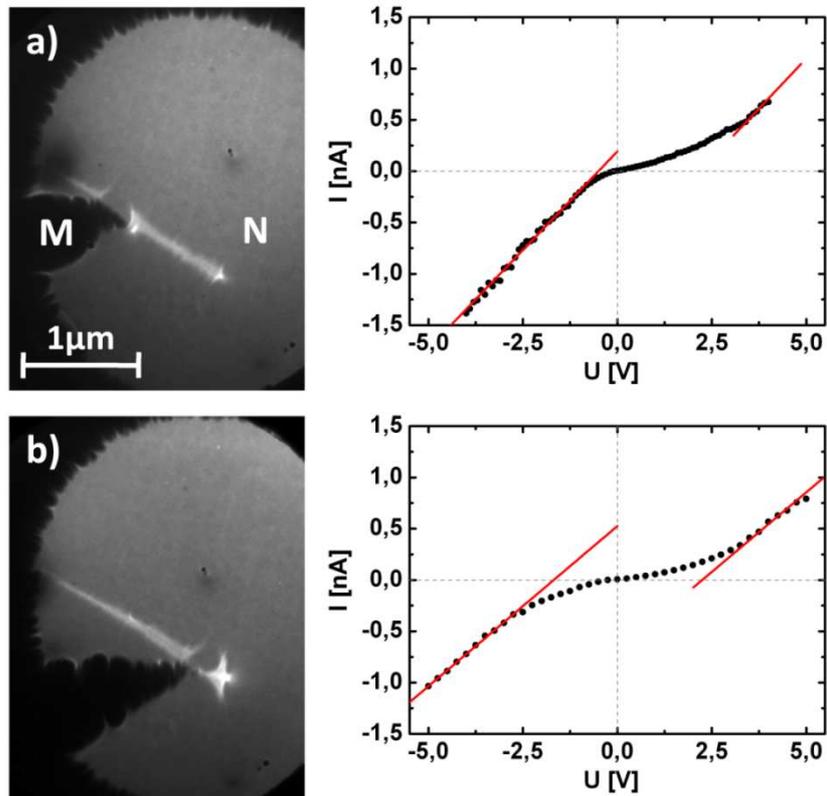


Abbildung 71: Längenabhängige Widerstandsmessung an einem mit 0,001% Indiumanteil dotiertem CdS-Nanodraht. Die LEEDS Bilder zeigen den 73 nm dicken Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M) bei einer kontaktierten Länge von 735 nm (a) und 1470 nm (b).

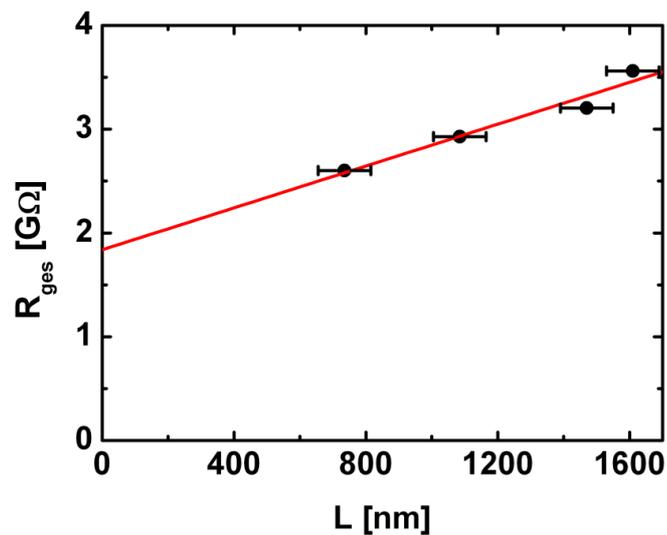


Abbildung 72: Auswertung der Transportmessungen an dem mit 0,001% Indium dotierten CdS-Nanodraht. Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 1,01 \text{ M}\Omega/\text{nm}$ , der Kontaktwiderstand  $R_C = 1,8 \text{ G}\Omega$ .

Der Graph in Abbildung 72 zeigt die Auswertung der längenabhängigen Widerstandsmessungen an dem 73 nm dicken CdS-Nanodraht. Die Steigung der angepassten Geraden ergibt den Drahtwiderstand pro Längeneinheit  $R_L = 1,01 \text{ M}\Omega/\text{nm} \pm 0,2 \text{ M}\Omega/\text{nm}$  und den Kontaktwiderstand  $R_C = 1,80 \text{ G}\Omega \pm 0,2 \text{ G}\Omega$ . Daraus folgt für einen zylindrischen Draht mit dem Durchmesser  $d = 73 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$  der spezifische Widerstand  $\rho = 423 \text{ }\Omega\text{cm} \pm 127 \text{ }\Omega\text{cm}$ , beziehungsweise die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma = 2,36 \cdot 10^{-3} (\text{ }\Omega\text{cm})^{-1} \pm 7,09 \cdot 10^{-4} (\text{ }\Omega\text{cm})^{-1}$ . Durch die Dotierung mit Indiumatomen wurde die elektrische Leitfähigkeit der Nanodrähte deutlich erhöht.

### **Indiumanteil 0,01%**

Die I/V-Kennlinien des leicht dotierten Nanodrahtes (0,001% Indiumanteil) zeigen gegenüber dem undotierten CdS-Nanodraht ein verbessertes Kontaktverhalten. Folglich sollte bei einer stärkeren Dotierung eine weitere Verbesserung des Kontaktverhaltens zu beobachten sein, bis hin zu einem Ohmschen Kontakt. Tatsächlich wurde bei dem stärker dotierten CdS-Nanodraht (0,01% Indiumanteil) sowohl eine höhere Leitfähigkeit als auch ein verbessertes Kontaktverhalten festgestellt, wie die Kennlinien in Abbildung 73 belegen. Alle Kennlinien zeigen bereits bei niedrigen Spannungen ein Ohmsches Kontaktverhalten. Aus der Steigung der Anpassungsgeraden in Abbildung 74 ergibt sich ein Drahtwiderstand pro Längeneinheit von  $R_L = 294 \text{ k}\Omega/\text{nm} \pm 26 \text{ k}\Omega/\text{nm}$  und ein Kontaktwiderstand von  $R_C = 846 \text{ M}\Omega \pm 31 \text{ M}\Omega$ . Bei einem Drahtdurchmesser von  $d = 55 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$  entsprechen diese Werte einem spezifischen Widerstand von  $\rho = 69,8 \text{ }\Omega\text{cm} \pm 18,8 \text{ }\Omega\text{cm}$ , beziehungsweise einer spezifischen Leitfähigkeit von  $\sigma = 1,43 \cdot 10^{-2} (\text{ }\Omega\text{cm})^{-1} \pm 3,85 \cdot 10^{-3} (\text{ }\Omega\text{cm})^{-1}$ . Damit ist die spezifische Leitfähigkeit um einen Faktor sechs größer als bei dem schwächer dotierten Nanodraht. Die Ladungsträgerkonzentration sollte hier um den Faktor zehn höher sein, während die Beweglichkeit von einer erhöhten Defektstreuung wahrscheinlich leicht reduziert wird. Somit entspricht die ermittelte Leitfähigkeit gut den Erwartungen

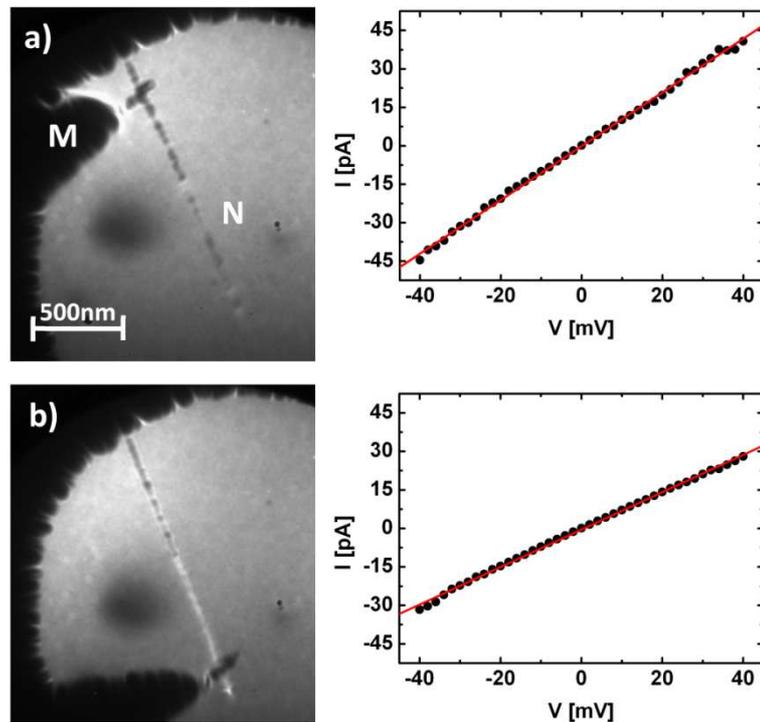


Abbildung 73: Längenabhängige Widerstandsmessung an einem mit 0,01% Indiumanteil dotiertem CdS-Nanodraht. Die LEIS Bilder zeigen den 55 nm dicken Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). Die Länge der kontaktierten Drahtstücke beträgt  $L = 290 \text{ nm}$  (a) und  $L = 1660 \text{ nm}$  (b).

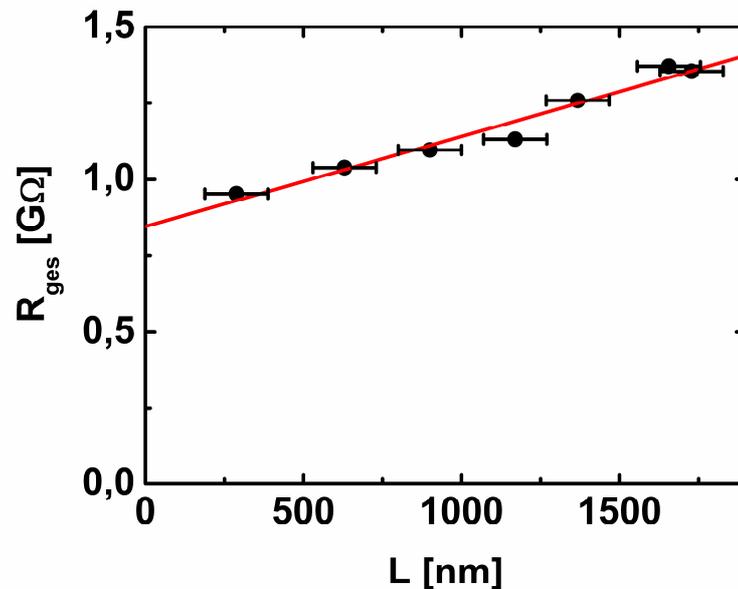


Abbildung 74: Auswertung der Transportmessungen an dem mit 0,01% Indiumanteil dotierten CdS-Nanodraht. Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 294 \text{ k}\Omega/\text{nm}$ , der Kontaktwiderstand  $R_C = 846 \text{ M}\Omega$ .

#### 5.4.4 Vergleich der elektrischen Eigenschaften der CdS – Nanodrähte

Der Einfluss verschiedener Dotierungen von CdS-Nanodrähten auf die elektrischen Transporteigenschaften wurde systematisch untersucht. Allerdings zeigt der bei ZnO-Nanodrähten gemessene Oberflächeneffekt, dass ein Vergleich der spezifischen Widerstände nur bei gleichem Drahtquerschnitt sinnvoll ist. Daher wurden die Transportmessungen an möglichst gleich dicken Nanodrähten durchgeführt, auch wenn ein Oberflächeneffekt an den CdS-Nanodrähten nicht untersucht wurde.

Durch eine Dotierung mit Mangan (10%) wird die Leitfähigkeit um einen Faktor 2 verringert. Eine mögliche Erklärung ist eine reduzierte Ladungsträgerbeweglichkeit, was an einer erhöhten Streuung an Punktdefekten liegen kann. Dagegen bewirkt eine Dotierung mit Indium eine Erhöhung der Leitfähigkeit. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der elektrischen Transportmessungen zusammengefasst. Für die Abschätzung der Ladungsträgerkonzentration  $n$  mit Gleichung [2.1] wurden Literaturwerte der Beweglichkeit zwischen  $3\text{cm}^2/(\text{Vs})$  und  $30\text{cm}^2/(\text{Vs})$  angenommen, wie sie bereits an CdS-Nanodrähten gemessen wurden.<sup>41,87</sup>

**Tabelle 4: Zusammenfassung der elektrischen Transportmessungen an CdS-Nanodrähten mit unterschiedlicher Dotierung. Für die Ladungsträgerbeweglichkeit wurde ein Wert  $\mu = 3\text{ cm}^2/(\text{Vs})$  bis  $\mu = 30\text{ cm}^2/(\text{Vs})$  angenommen. Die Ladungsträgerdichte  $n$  wurde und  $\mu$  und  $\sigma$  berechnet.**

Probe	d [nm]	$R_L$ [M $\Omega$ /nm]	$\rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$\sigma$ [ $(\Omega\text{cm})^{-1}$ ]	$n$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]
CdS	$70 \pm 5$	$24,9 \pm 1,5$	$9580 \pm 1950$	$1,04 \cdot 10^{-4} \pm 2,12 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{14}$
$\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{S}$	$65 \pm 8$	$57,8 \pm 6,9$	$19200 \pm 7000$	$5,21 \cdot 10^{-5} \pm 1,89 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{14}$
0,001%	$73 \pm 5$	$1,01 \pm 0,16$	$423 \pm 127$	$2,36 \cdot 10^{-3} \pm 7,09 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{15}$
0,01%	$55 \pm 5$	$0,294 \pm 0,026$	$69,8 \pm 18,8$	$1,43 \cdot 10^{-2} \pm 3,85 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{16}$

In Abbildung 75 ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  als Funktion der Indiumdotierung graphisch dargestellt. Der lineare Zusammenhang zwischen Dotierung und Leitfähigkeit bestätigt die definierte Modifizierung der elektrischen Transporteigenschaften durch die gezielte Dotierung der Nanodrähte während der Synthese.

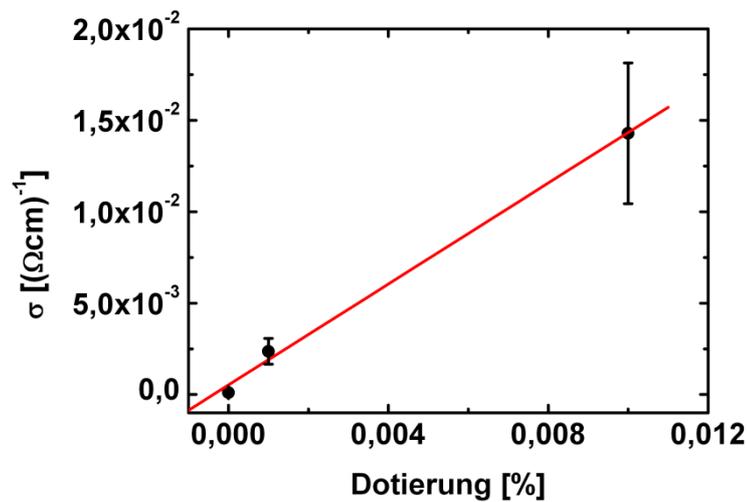
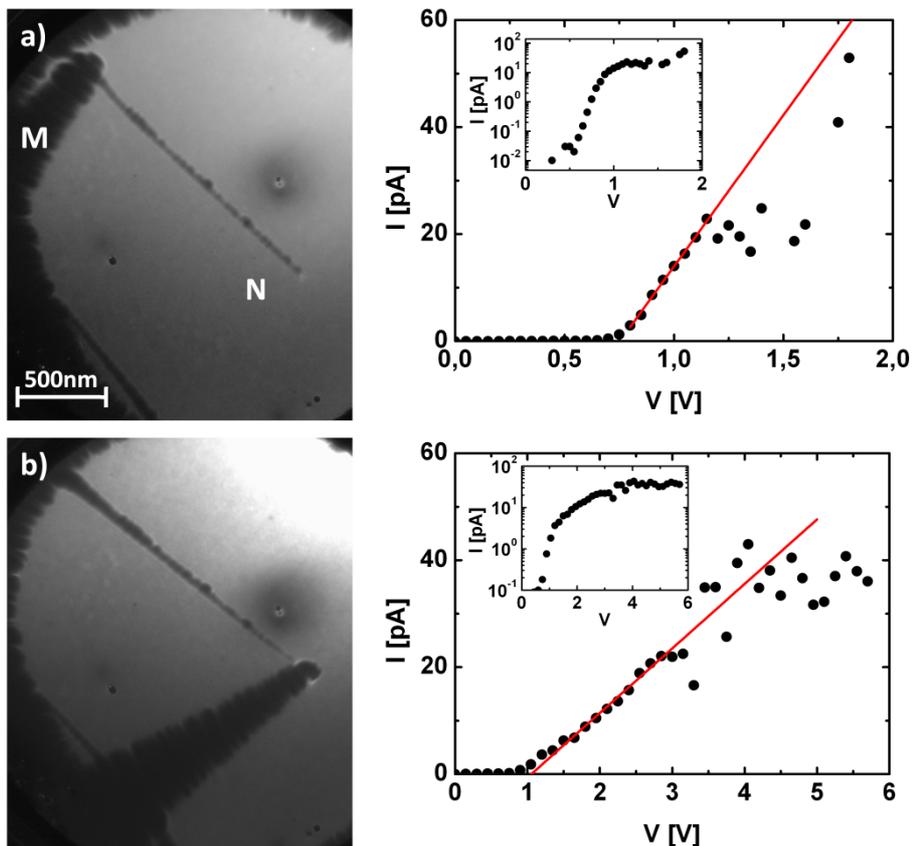


Abbildung 75: Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  der CdS-Nanodrähte als Funktion der Indiumdotierung.

Zusätzlich wurde mit steigender Ladungsträgerkonzentration eine Verbesserung des Kontaktverhaltens beobachtet. Dieser Trend lässt sich durch eine Verringerung der Barrierenbreite der Schottky-Kontakte mit steigender Ladungsträgerkonzentration erklären. Je höher die Ladungsträgerkonzentration ist, desto schmaler ist die Potentialbarriere, was einen exponentiellen Anstieg des Tunnelstroms zur Folge hat.

#### 5.4.5 Strominstabilität bei indiumdotierten CdS – Nanodrähten

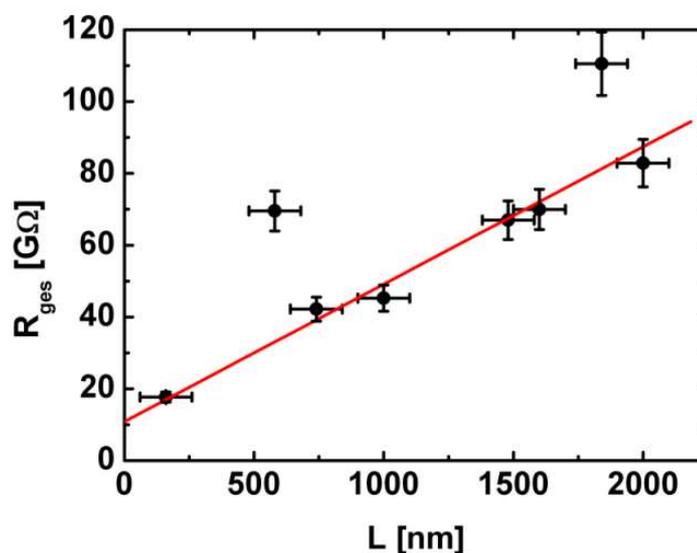
Bei einigen Nanodrähten der stärker mit Indium dotierten (0,01%) Cadmiumsulfid-Probe trat eine Instabilität des Stroms bei hohen Feldstärken auf. Gleichzeitig knickt die Kennlinie ab, was auf eine reduzierte Leitfähigkeit bei hohen Feldstärken hindeutet. Eine Erklärung, warum dieses Phänomen nicht bei allen Nanodrähten dieser Probe auftrat konnte in dieser Arbeit nicht gefunden werden. Allerdings konnte die an mehreren Beispielen beobachtete Instabilität an einem Nanodraht mit Hilfe von längenabhängigen Transportmessungen systematisch untersucht werden. Die folgende Abbildung 76 zeigt ein Beispiel, an dem durch eine längenabhängige Charakterisierung eine detaillierte Analyse dieser Instabilität durchgeführt wurde.



**Abbildung 76:** Strominstabilität bei hohen Spannungen, gemessen an einem ca. 80 nm dicken CdS-Nanodraht (0,01% Indium). Die LEEPS Bilder zeigen den Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M) bei  $L = 160 \text{ nm}$  (a) und  $L = 2 \mu\text{m}$  (b). Ab einer kritischen Spannung fluktuiert der gemessene Strom sehr stark. In den Insets ist der Strom logarithmisch aufgetragen.

Die beiden LEEPS Abbildungen zeigen den ca. 80 nm dicken Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). Der Durchmesser konnte nur geschätzt werden, da der Nanodraht am Ende der elektrischen Charakterisierung vom Probenträger heruntergefallen ist. Die Graphen in obiger Abbildung zeigen typische I/V-Kennlinien, die an diesem Nanodraht gemessen wurden. Bei niedrigen Spannungen dominiert ein Tunnelkontakt die Kurve. Zur Verdeutlichung der exponentiellen Abhängigkeit zeigen die Insets in den Graphen die Kennlinie mit logarithmischer Auftragung des Stroms. Bei niedrigen Spannungen entsteht so eine Gerade. Ab einer Spannung  $\leq 1 \text{ V}$  verläuft die Kennlinie linear. Die Steigung entspricht dem Ohmschen Gesamtwiderstand. Die Auswertung der Längenabhängigen Widerstandsmessung erfolgt in Abbildung 77. Auf Grund der Strominstabilität ist der Fehlerbalken für den Gesamtwiderstand ( $\pm 8\%$ ) größer als bei vorangegangenen Transportmessungen. Die ermittelte Steigung entspricht einem Drahtwiderstand pro Längeneinheit von  $R_L = 38,2 \text{ M}\Omega/\text{nm} \pm 2,1 \text{ M}\Omega/\text{nm}$ . Als

Kontaktwiderstand ergibt sich ein Wert von  $R_C = 10,8 \text{ G}\Omega \pm 2,7 \text{ G}\Omega$ . Für den spezifischen Widerstand  $\rho$  kann nur eine Abschätzung angegeben werden. Er beträgt bei einem geschätzten Durchmesser von 80 nm  $\rho = 19,2 \text{ k}\Omega\text{cm}$ . Damit ist der spezifische Widerstand doppelt so groß wie bei den undotierten CdS-Nanodrähten. Eine mögliche Erklärung für diesen Widerspruch zu den Ergebnissen aus Kapitel 5.4.3 wäre ein Oberflächeneffekt. Eine Oberflächenkontamination könnte einerseits den Tunnelkontakt erklären und andererseits durch Modifikation der Oberflächenzustände die intrinsischen elektrischen Transporteigenschaften erheblich beeinflussen. Der dunkle Kontrast der Nanodrahtprojektionen in Abbildung 76 deutet auf eine isolierende Oberflächenkontamination oder eine feine Oxidschicht hin.



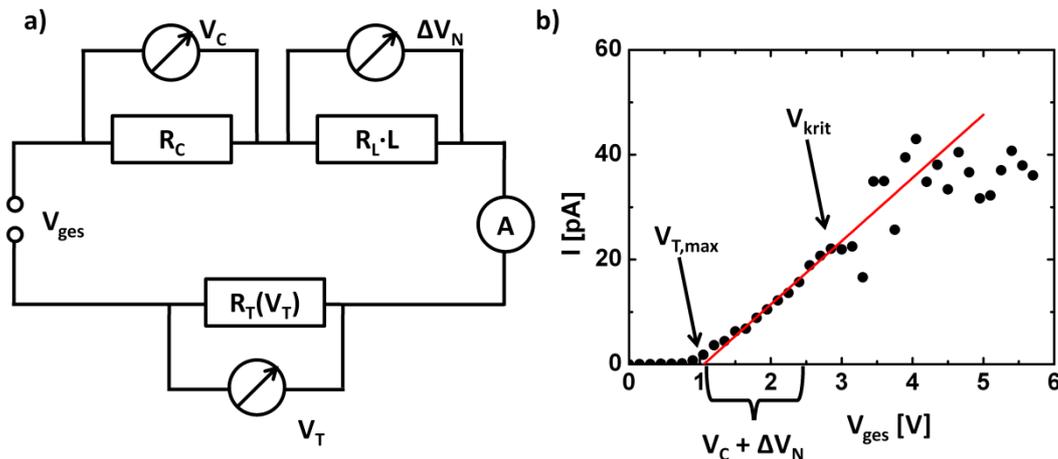
**Abbildung 77:** Auswertung der längenabhängigen Widerstandsmessungen an einem ca. 80 nm dicken CdS-Nanodraht (0,01% Indiumdotierung). Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 38,2 \text{ M}\Omega/\text{nm}$ , der Kontaktwiderstand  $R_C = 10,8 \text{ G}\Omega$ .

Ab einer kritischen Spannung  $V_{\text{krit}} \approx 1,2 \text{ V}$  beziehungsweise  $V_{\text{krit}} \approx 2,9 \text{ V}$  wird die Stromstärke instabil, was sich in einem verstärkten Rauschen bemerkbar macht (siehe Abbildung 76). Gleichzeitig nimmt die Steigung der I/V-Kennlinie tendenziell ab. Das Rauschen der Stromstärke ist reproduzierbar und setzt immer bei einer kritischen Spannung  $V_{\text{krit}}$  ein, wobei diese umso größer ist je länger das kontaktierte Drahtstück ist. Diese Beobachtung deutet auf eine kritische Feldstärke hin, ab der sich die Ladungsträgerbeweglichkeit nichtlinear verhält.

Im Folgenden wird die Stromstärke  $I$  als Funktion des elektrischen Feldes  $E$  dargestellt und diskutiert. Die elektrische Feldstärke  $E$  entlang des Nanodrahtes ist gegeben durch:

$$E = \frac{\Delta V_N}{L} \quad [5.8]$$

Dabei ist  $\Delta V_N$  der Spannungsabfall über den Drahtwiderstand und  $L$  die Länge des kontaktierten Drahtabschnitts.



**Abbildung 78:** Bestimmung des Spannungsabfalls  $\Delta V_N$  über dem Nanodraht. a) Ersatzschaltbild: Bei hohen Strömen erreicht der Spannungsabfall über dem Tunnelkontakt einen Sättigungswert  $V_{T,max}$ . b) Extraktion von  $V_{T,max}$  aus der I/V-Kennlinie.

In Abbildung 78 ist die Extraktion des Spannungsabfalls  $\Delta V_N$  über den Nanodraht schematisch dargestellt. Die beiden Tunnelkontakte (Probenträger und Manipulatorspitze) sind zu einem effektiven Tunnelkontakt  $R_T$  zusammengefasst, wie im Ersatzschaltbild zu sehen. Wie sich die beiden Beiträge im Einzelnen verhalten, ist bei der folgenden Betrachtung nicht wichtig. Der effektive Tunnelwiderstand  $R_T(V_T)$  zeichnet sich durch seine Spannungsabhängigkeit aus. Mit steigender Spannung  $V_{ges}$ , beziehungsweise mit steigender Stromstärke, wird der Tunnelwiderstand immer kleiner.<sup>25</sup> Ab einer bestimmten Stromstärke ändert sich der Spannungsabfall  $V_T$  über dem Tunnelkontakt kaum und erreicht einen nahezu konstanten Wert  $V_{T,max}$ . Der Gesamtwiderstand entspricht dann der Summe aus dem Ohmschen (spannungsunabhängigen) Kontaktwiderstand und dem Ohmschen Drahtwiderstand, das heißt  $R_{ges} = R_C + R_L \cdot L$ . In diesem Regime verläuft die I/V-Kennlinie linear und für den Spannungsabfall  $\Delta V_N$  über dem Nanodraht gilt:

$$\Delta V_N = V_{ges} - (V_{T,max} + V_C) \quad [5.9]$$

Der Sättigungswert  $V_{T,max}$  entspricht der Nullstelle der an den linearen Kurvenbereich angepassten Geraden (siehe Abbildung 78b). Es ergeben sich folgende verschiedene Ausdrücke für den Gesamtstrom:

$$\frac{\Delta V_N}{R_L \cdot L} = \frac{\Delta V_N + V_C}{R_L \cdot L + R_C} = (V_{ges} - V_{T,max}) \cdot \frac{dI}{dV} \quad [5.10]$$

Hier ist  $dI/dV$  die Steigung der an die I/V-Kennlinie angepassten Geraden, das heißt der reziproke Gesamtwiderstand  $R_{ges}$ . Durch Umstellen der Gleichung ergibt sich folgender Ausdruck für die Feldstärke E entlang des Nanodrahtes:

$$E = R_L \cdot (V_{ges} - V_{T,max}) \cdot \frac{dI}{dV} \quad [5.11]$$

Mit dieser Formel lässt sich die anliegende Gesamtspannung  $V_{ges}$  in die elektrische Feldstärke im Nanodraht umrechnen und die Stromstärke  $I$  als Funktion der Feldstärke  $E$  angeben.

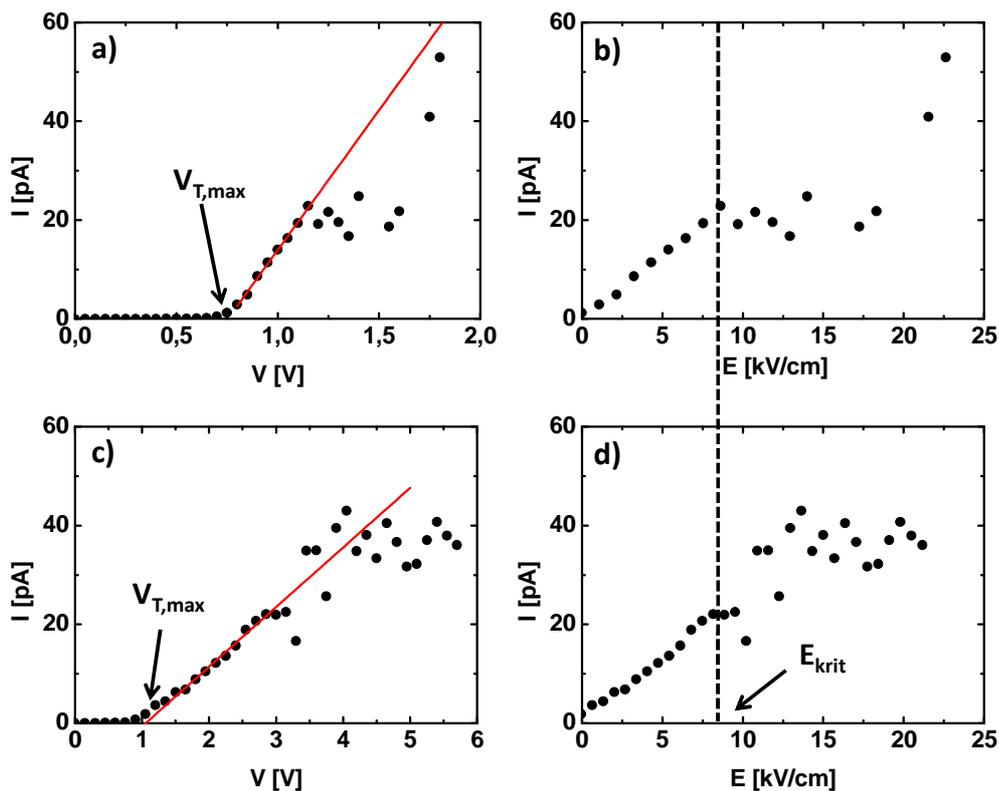


Abbildung 79: Stromstärke als Funktion der Feldstärke E entlang des Nanodrahtes. a, c) I/V-Kennlinien aus Abbildung 76. b, d) Oberhalb der kritischen Feldstärke  $E_{krit} = 8,2 \text{ kV/cm}$  setzt die Strominstabilität ein. Die Graphen a und b, beziehungsweise c und d, repräsentieren jeweils die gleiche Transportmessung.

Die Graphen in Abbildung 79 zeigen die gleichen Transportmessungen wie Abbildung 76 als Funktion der angelegten Spannung und als Funktion der elektrischen Feldstärke. Die Abbildungsteile (a) und (b), beziehungsweise (c) und (d) gehören jeweils zusammen. Durch die Darstellung der Stromstärke als Funktion der Feldstärke kann die kritische Feldstärke, ab welcher die Strominstabilität einsetzt, graphisch ermittelt werden. Es ergibt sich in beiden Fällen  $E_{krit} = 8,2 \text{ kV/cm}$ .

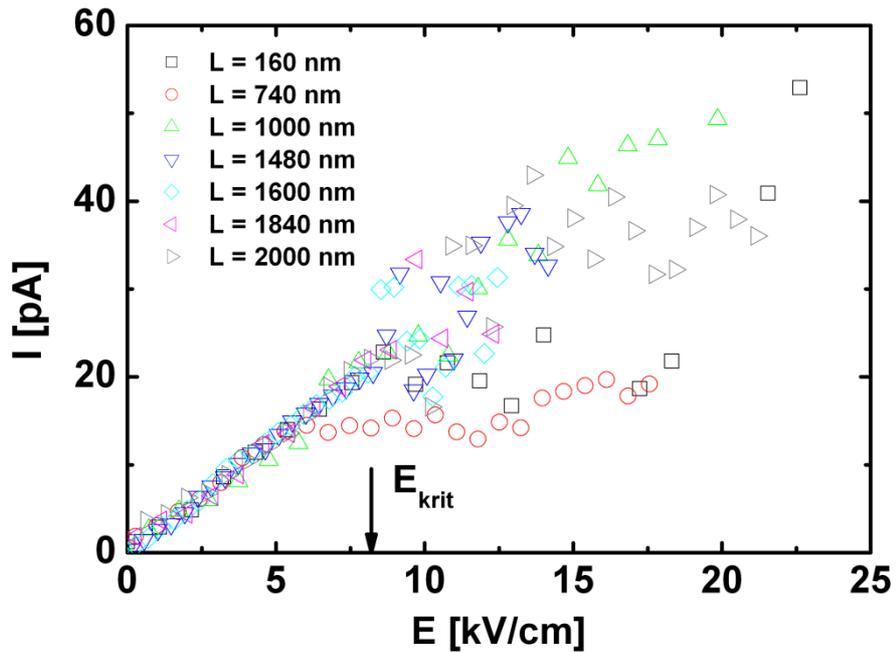


Abbildung 80: Bestimmung der kritischen Feldstärke für alle elektrischen Transportmessungen aus Abbildung 77.

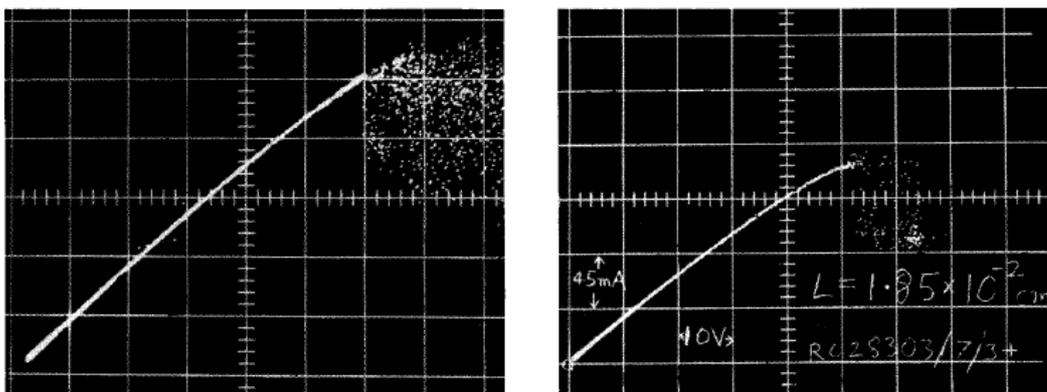
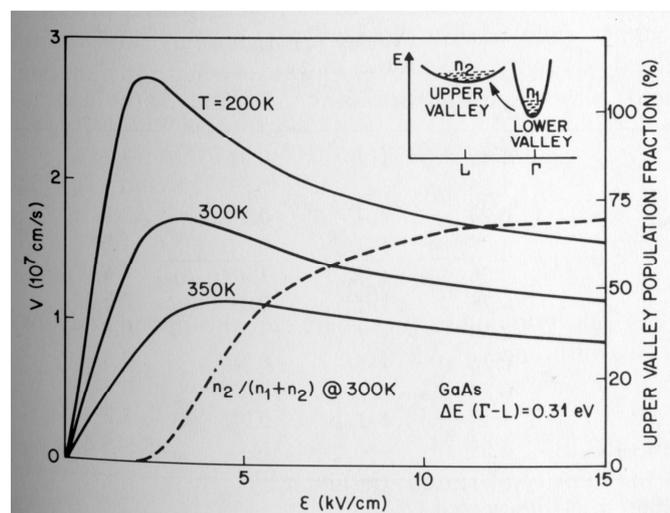


Abbildung 81: Strominstabilität der I/V-Kennlinien bei Transportmessungen an GaAs Proben. Die Unterteilungen des Oszilloskops in der linken Abbildung entsprechen  $30 \text{ V} \times 0,6 \text{ A}$ . Die Länge der Halbleiterprobe beträgt  $L = 920 \mu\text{m}$ .<sup>89</sup>

Diese Analyse wurde analog für alle elektrischen Transportmessungen an diesem Draht, bei denen die kritische Feldstärke erreicht wurde, durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 80 dargestellt. Die Strominstabilität setzt bei einer kritischen Feldstärke von  $E_{krit} = 8,2 \text{ kV/cm} \pm 0,4 \text{ kV/cm}$  ein. Auf Grund des starken Rauschens ist die Steigung in diesem Regime nicht zu ermitteln, allerdings verläuft die Stromstärke tendenziell flacher als zuvor, was auf eine reduzierte Ladungsträgerbeweglichkeit hindeutet.

Eine sehr ähnliche Beobachtung veröffentlichte J. B. Gunn im Jahre 1964.<sup>89</sup> Bei elektrischen Transportmessungen an Galliumarsenid (GaAs) und Indiumphosphid (InP) beobachtete er ab einer kritischen Feldstärke zwischen 1,2 kV/cm und 3,7 kV/cm Instabilitäten der Stromstärke (siehe Abbildung 81). Durch zeitaufgelöste Messungen konnte er zeigen, dass sich dahinter Mikrowellenoszillationen verbergen, deren Frequenzen von der Probenlänge abhängen.<sup>90</sup>

Die Ursache für die Sättigung der I/V-Kennlinie beim Gunneffekt ist die Anregung von Elektronen in ein höher gelegenes Satellitenminimum des Leitungsbandes. Wegen der größeren effektiven Masse reduziert sich die Beweglichkeit der angeregten Elektronen. Allgemein werden alle nach diesem Prinzip arbeitenden Bauelemente als „Transferred Electron Device“ (TED) bezeichnet.<sup>25</sup>



**Abbildung 82: Feldabhängigkeit der mittleren Driftgeschwindigkeit und der relativen Besetzung der beiden Leitungsbandminima bei TEDs.**<sup>25</sup>

Im Inset in Abbildung 82 ist der Elektronentransfer in ein Satellitenminimum bei GaAs schematisch dargestellt. Bei niedrigen Feldstärken besteht ein linearer Zusammenhang

zwischen elektrischer Feldstärke und Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger. Das bedeutet die Beweglichkeit ist konstant und der Ladungstransport unterliegt dem Ohmschen Gesetz. Oberhalb der kritischen Feldstärke ist die Beschleunigung der Elektronen so groß, dass die Temperatur des freien Elektronengases von der Festkörpertemperatur abweicht. Entsprechend der höheren Elektronentemperatur wächst die Besetzungszahl  $n_2$  des höher gelegenen Minimums. In der Folge tragen nun schnelle leichte Elektronen und langsame schwere Elektronen zum Ladungstransport bei. Beide Sorten werden auf ihrem Weg durch die Halbleiterprobe getrennt. Durch diese Ladungstrennung baut sich ein internes elektrisches Gegenfeld auf, welches das äußere Feld kompensiert. Im Gleichgewicht bildet sich eine sogenannte Hochfelddomäne im Halbleiter aus, welche sich mit einer Driftgeschwindigkeit  $v_d$  durch die Probe bewegt. Typische Driftgeschwindigkeiten liegen im Bereich von  $v_d = 10^7 \text{ cm/s}$ . An der Gegenelektrode wird diese Domäne vernichtet und baut sich erneut auf. Im zeitlichen Mittel reduziert sich die effektive Ladungsträgerbeweglichkeit und die mittlere Driftgeschwindigkeit nimmt mit steigender Feldstärke ab (vergleiche Abbildung 82). Die Frequenz  $f$  der resultierenden Stromoszillationen hängt von der Driftgeschwindigkeit  $v_d$  der Hochfelddomäne und der Probenlänge  $L$  ab:

$$f = \frac{v_d}{L} \quad [5.12]$$

In Analogie zum Gunneffekt müssten bei den Nanodrähten, wegen ihrer geringeren Länge von wenigen  $\mu\text{m}$ , Oszillationen im Bereich einiger hundert GHz auftreten. Eine zeitliche Auflösung solcher Oszillationen könnte den Beweis erbringen, dass es sich bei den beobachteten Instabilitäten tatsächlich um den Gunneffekt handelt.

Die Fragen, warum die Instabilität an einzelnen Nanodrähten überhaupt auftritt und warum nicht bei allen, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Bisher gibt es keine Veröffentlichungen zu ähnlichen Beobachtungen an Nanodrähten oder an makroskopischen Cadmiumsulfid-Proben. Eventuell ergibt sich bei den CdS-Nanodrähten auf Grund von Oberflächenzuständen eine Möglichkeit für den Elektronentransfer in ein zusätzliches Leitungsbandminimum an der Drahtoberfläche. Eine weitere Möglichkeit wäre eine veränderte Stöchiometrie der Drahtoberfläche, zum Beispiel eine dünne Indiumoxidschicht, was einem sogenannten „Real-Space-Transfer-Device“ entspräche.<sup>25</sup> Dadurch ließe sich zumindest erklären, warum die Strominstabilität nur bei den höher dotierten CdS-Nanodrähten (0,01% Indiumanteil) beobachtet wurde. Ein Oberflächeneffekt könnte den unerwartet hohen spezifischen Widerstand der Nanodrähte, an denen die Strominstabilität beobachtet wurde, erklären.

## 5.5 Metallische Nanodrähte via Elektrosinnen

Sowohl die Kupfer- als auch die Kobalt-Nanodrähte wurden mittels Elektrosinnen hergestellt.<sup>91</sup> Dabei entsteht aus einer Polymerlösung eine beliebig lange Polymerfaser. Der Durchmesser der Faser variiert je nach Herstellungsparametern zwischen einigen Nanometern und 1  $\mu\text{m}$ . Die mit dem LEEPS Mikroskop charakterisierten Nanodrähte wurden von M. Bognitzki<sup>22</sup> (Kupfer) und M. Graeser<sup>92</sup> (Kobalt) an der Universität Marburg in den Arbeitsgruppen von Prof. Greiner und Prof. Wendorff hergestellt.

Um metallische Nanodrähte via Elektrosinnen herzustellen, wird der Polymerlösung ein Metallsalz hinzugefügt. Nach dem Elektrosinnen wird das Polymer durch Erhitzen an Luft entfernt und das Metallsalz oxidiert. Eine anschließende Hitzebehandlung in einer Wasserstoffatmosphäre reduziert das Metalloxid. Die resultierenden polykristallinen metallischen Nanofasern haben einen inhomogenen Durchmesser und eine raue Oberfläche (vergleiche Abbildung 83). Auf Grund dieser Struktureigenschaften ist im Vergleich zum Bulk-Material ein höherer spezifischer Widerstand zu erwarten.

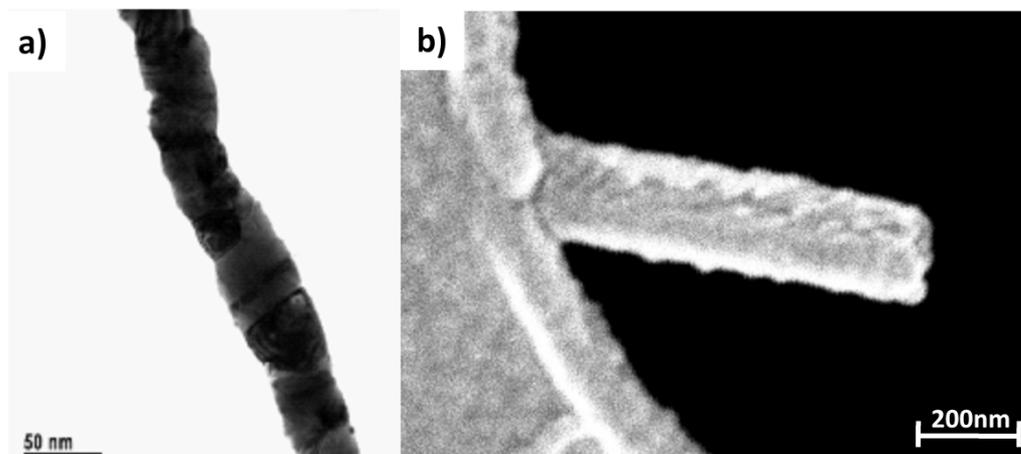
Für die Synthese der Kupfernanodrähte wird  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (Kupfernitrat) in Polyvinylbutyral (PVB) gelöst. Durch das Erhitzen an Luft wird der PVB-Anteil verdampft und das Kupfernitrat in  $\text{CuO}$  (Kupferoxid) umgewandelt und anschließend unter Wasserstoffatmosphäre zu reinem  $\text{Cu}$  reduziert. Die Synthese der Kobaltnanodrähte verläuft analog. Allerdings wird hier als Startsubstanz  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (Kobaltnitrat) in PVB gelöst. Die resultierenden polykristallinen Kobaltdrähte verfügen über eine anisotrope Magnetisierung.<sup>92</sup>

Der Prozess des Elektrosinns wird bereits großtechnisch für die Synthese von Polymerfasern eingesetzt. Die elektrische Charakterisierung der elektrosinnten metallischen Nanofasern bildet die Grundlage, um dieses Herstellungsverfahren für elektronische Anwendungen zu adaptieren.

### 5.5.1 Kupfer – Nanodrähte

Ein häufiges Problem beim elektrischen Kontaktieren von Metallen ist eine dünne Oxidschicht. Dies ist der Grund, warum elektrische Kontakte zwischen Metallen in der Regel fest verschraubt oder geklemmt werden. Im Falle der Transportmessungen an einzelnen Nanodrähten im LEEPS Mikroskop ist ein Festklemmen der Kontakte nicht möglich. Bei frischen Kupfer-Nanodrähten gelang eine zuverlässige elektrische Kontaktierung im LEEPS problemlos. Je länger die Drähte an Luft aufbewahrt wurden, desto größer war jedoch der elektrische Kontaktwiderstand.

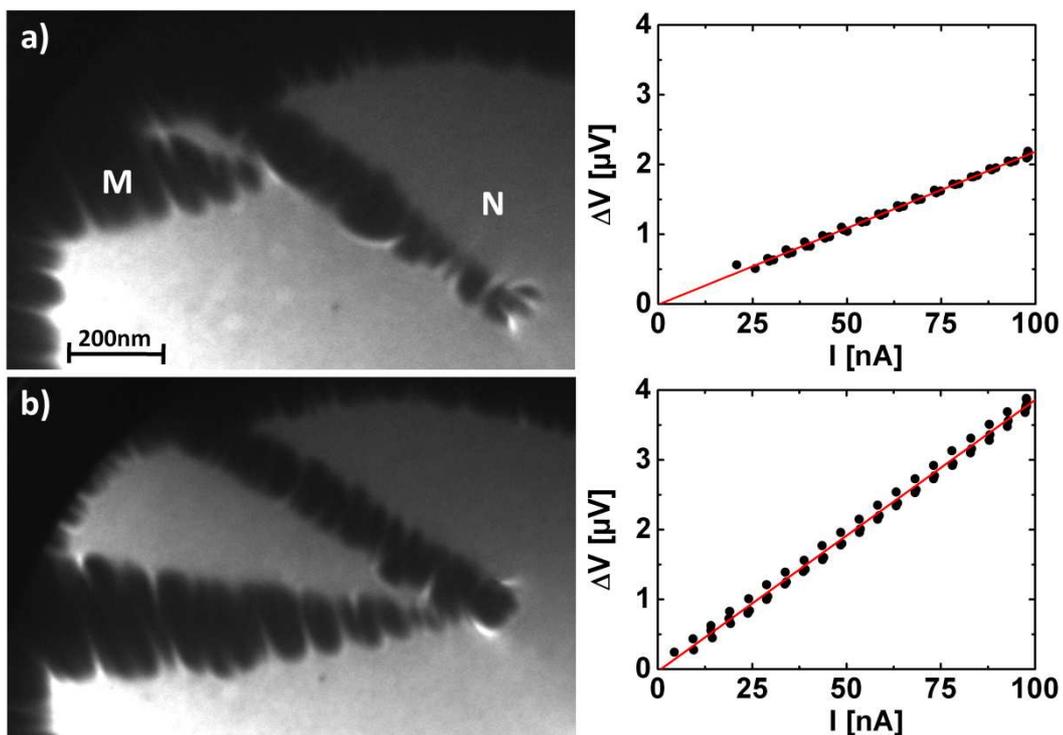
Die Abbildung 83a zeigt das TEM Bild eines typischen Kupfer-Nanodrahtes. In diesem Bild sind die Korngrenzen und die raue Drahtoberfläche gut zu erkennen. Beides beeinflusst den Ladungstransport durch erhöhte Streuraten der Ladungsträger. Zusätzlich erschwert die raue Oberfläche eine zuverlässige elektrische Kontaktierung. In Abbildung 83b ist die REM Aufnahme eines anderen Kupfer-Nanodrahtes mit einem Durchmesser von 215 nm abgebildet, der zuvor im LEEPS Mikroskop elektrisch charakterisiert wurde.<sup>22</sup>



**Abbildung 83: a) TEM Aufnahme einer typischen Kupfer-Nanofaser. b) REM Bild eines (anderen) elektrisch charakterisierten Kupfer-Nanodrahtes.**

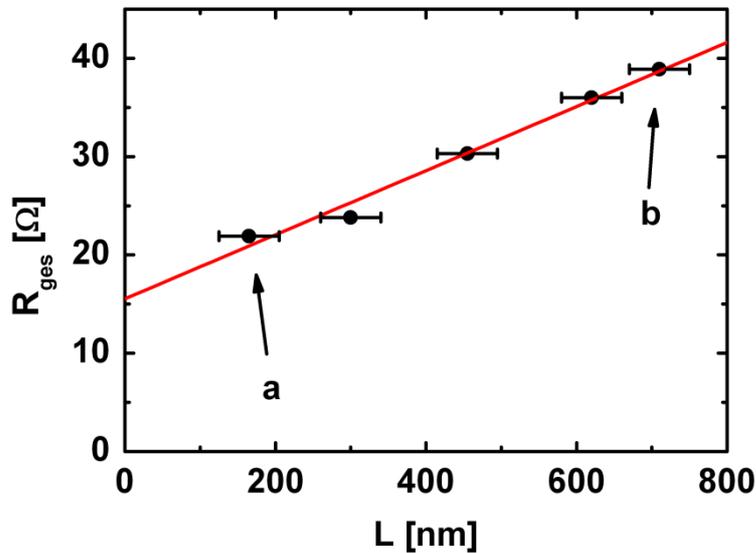
Die Abbildung 84 zeigt zwei LEEPS Bilder dieses Nanodrahtes (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). Auf dem oberen Bild (a) ist der kontaktierte Nanodrahtabschnitt 165 nm lang. Die zugehörige I/V-Kurve daneben liefert einen Gesamtwiderstand von 21,9  $\Omega$ . Dagegen ist der gemessene Drahtabschnitt auf Abbildung 84b mit 710 nm

deutlich länger und der resultierende Gesamtwiderstand mit  $38,9 \Omega$  fast doppelt so groß. Der Maximalfehler dieser Werte ergibt sich aus der Anpassung der I/V-Kurve und beträgt weniger als 1%. Gegenüber den Ablesefehlern bei der Kontaktlänge ( $\pm 40 \text{ nm}$ ) und beim Drahtdurchmesser ( $\pm 10 \text{ nm}$ ) kann dies vernachlässigt werden. Für die Widerstandsmessungen wurde eine langsam oszillierende Wechselspannung (18 Hz) angelegt und der Spannungsabfall  $\Delta V$  über dem Draht gemessen.



**Abbildung 84:** Elektrische Charakterisierung eines 215 nm dicken Kupfer-Nanodrahtes. Die LEEDS-Bilder zeigen den Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M) an verschiedenen Kontaktpositionen (a:  $L = 165 \text{ nm}$ ; b:  $L = 710 \text{ nm}$ ) zusammen mit den zugehörigen I/V-Kurven.

Insgesamt wurde der Nanodraht an fünf verschiedenen Positionen kontaktiert und die entsprechenden I/V-Kurven gemessen. Im folgenden Graphen (Abbildung 85) sind die gemessenen Gesamtwiderstände gegen die kontaktierte Drahtlänge aufgetragen. Die Messwerte liegen auf einer Geraden mit der Steigung  $3,3 \Omega$  pro 100 nm, das bedeutet, der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 0,033 \Omega/\text{nm} \pm 2 \text{ m}\Omega/\text{nm}$ . Für einen zylindrischen Draht mit einem Durchmesser von 215 nm ergibt sich ein spezifischer elektrischer Widerstand von  $\rho = 1,2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm} \pm 0,3 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ , beziehungsweise eine spezifische Leitfähigkeit von  $\sigma = 8,3 \cdot 10^3 (\Omega\text{cm})^{-1} \pm 2,2 \cdot 10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$ .

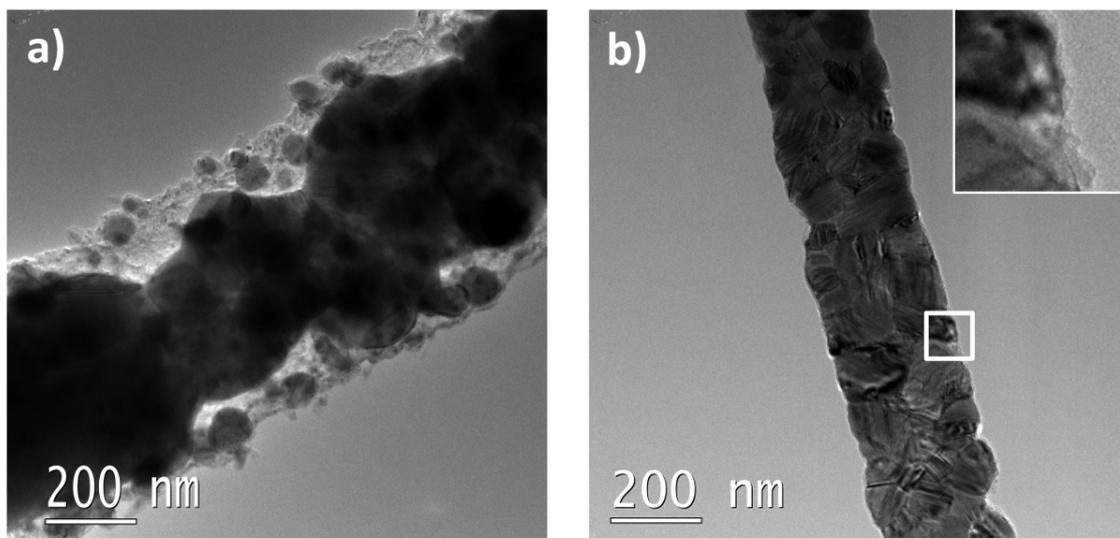


**Abbildung 85: Längenabhängige Widerstandsmessung an einem 215 nm dicken Kupfer - Nanodraht. Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 0,033 \Omega/nm$ . Die mit Buchstaben gekennzeichneten Datenpunkte entsprechen jeweils den I/V-Kurven in Abbildung 84.**

Im Vergleich zum Literaturwert des Bulkmaterials ( $\sigma = 5,9 \cdot 10^5 (\Omega cm)^{-1}$ )<sup>93</sup> ist die Leitfähigkeit des Nanodrahtes zwei Größenordnungen kleiner. Das kann auf eine erhöhte Oberflächenstreuung und auf eine erhöhte Streuung der Ladungsträger an Korngrenzen zurückgeführt werden. Beide Effekte reduzieren die Beweglichkeit der Ladungsträger. Auf dem TEM Bild in Abbildung 83a ist deutlich die inhomogene Oberfläche und die polykristalline Volumenstruktur des Nanodrahtes zu erkennen. Vergleichbare Widerstandswerte wurden auch bei anderen polykristallinen Kupfer-Nanodrähten<sup>94</sup>, sowie polykristallinen Palladium-<sup>95</sup> und Bismut-Nanodrähten<sup>33</sup> gemessen.

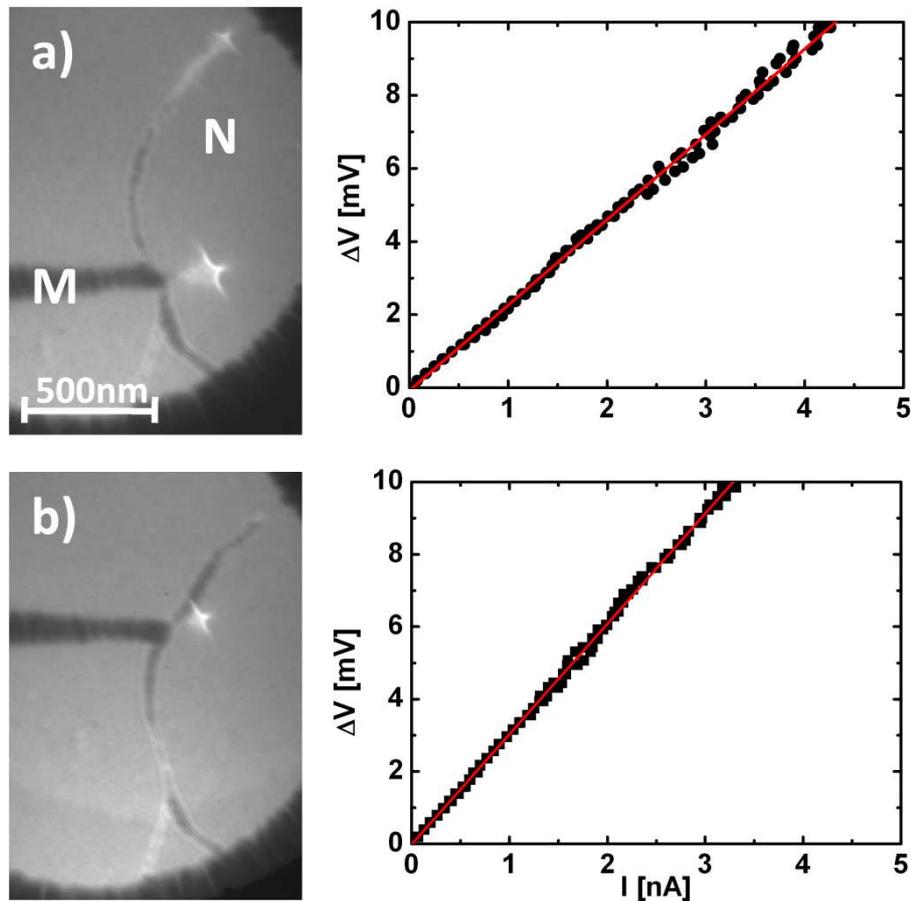
### 5.5.2 Kobalt – Nanodrähte

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Chargen der Kobalt-Nanodrähte untersucht. Beide Proben unterscheiden sich deutlich in ihrer kristallinen Qualität, wie die TEM Bilder in Abbildung 86 belegen. Abbildungsteil (a) zeigt einen typischen Nanodraht der ersten Charge. Dieser ist von einer amorphen Polymerschicht umhüllt, in welcher sich einzelne Kobaltcluster befinden. Die Drahtoberfläche ist sehr rau, was ein Indiz für eine unvollständige Kristallisierung während der Synthese ist. Dagegen zeigt der Nanodraht in Abbildungsteil (b) eine kompakte, polykristalline Struktur mit einer wesentlich homogenen Oberfläche. Dieser Nanodraht entstammt der zweiten Charge, die unter optimierten Parametern hergestellt wurde.<sup>92</sup> Allerdings ist auch dieser Draht mit einer feinen amorphen Schicht bedeckt (siehe Inset in Abbildung 86b). Hierbei handelt es sich höchstwahrscheinlich um eine Oxidschicht.



**Abbildung 86:** Typische TEM Aufnahmen der Co-Nanodrähte. a) Die Drahtoberfläche ist zerklüftet und mit Polymerresten bedeckt. b) Polykristalline, kompakte Volumenstruktur. Glattere Oberfläche mit einer feinen amorphen Schicht. Inset: Detailansicht (100 nm x 100 nm) der Oberflächenschicht. Die TEM Aufnahmen wurden von Martin Graeser gemacht.

Die Abbildung 87 zeigt LEEPS Bilder, die während der elektrischen Transportmessungen an einem 60 nm dicken Co-Nanodraht der ersten Charge aufgenommen wurden, zusammen mit den entsprechenden I/V-Kennlinien. Aufgetragen ist hier der Spannungsabfall  $\Delta V$  über dem Nanodraht gegen die Stromstärke. Die Messwerte wurden mit dem Lock-In Verstärker bei einer Anregungsfrequenz von 18 Hz mit einer Amplitude von 10 mV aufgenommen.



**Abbildung 87:** Elektrische Transportmessungen an einem 60 nm dicken Co-Nanodraht. Die LEEPS Bilder zeigen den Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M) bei  $L = 170 \text{ nm}$  (a) und  $L = 680 \text{ nm}$  (b). In den zugehörigen Graphen ist der Spannungsabfall  $\Delta V$  über dem Nanodraht gegen die Stromstärke  $I$  aufgetragen. Je kleiner der Gesamtwiderstand, desto flacher ist die Steigung.

Im folgenden Graph (Abbildung 88) ist die Auswertung der längenabhängigen Widerstandsmessungen dargestellt. Dabei wurde die kontaktierte Länge  $L$  statt vom Lochrand aus von der Verzweigung des Nanodrahtes ausgehend gemessen. Der ermittelte Drahtwiderstand pro Längeneinheit  $R_L = 1,2 \text{ k}\Omega/\text{nm}$  entspricht bei einem Durchmesser von ca. 60 nm einem spezifischen Widerstand  $\rho = 0,34 \text{ }\Omega\text{cm}$ . Dieser Wert liegt knapp fünf Größenordnungen über dem Literaturwert des Bulkmaterials ( $\rho = 5,6 \text{ }\mu\Omega\text{cm}$ ).<sup>93</sup>

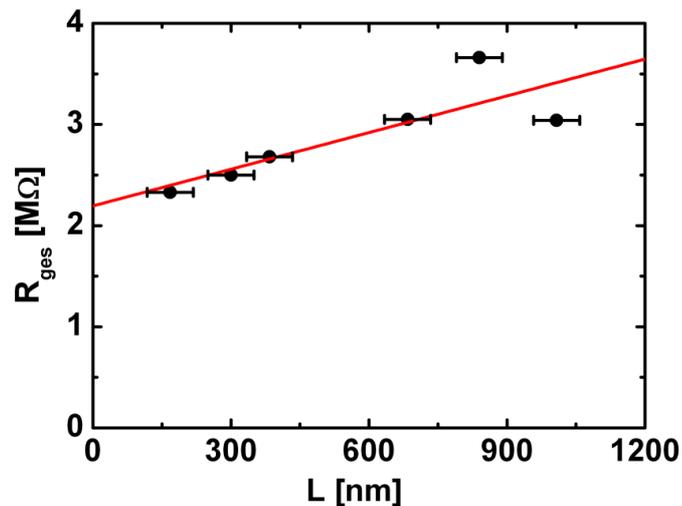


Abbildung 88: Auswertung der längenabhängigen Widerstandsmessungen an einem 60 nm dicken Co-Nanodraht. Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 1,2 \text{ k}\Omega/\text{nm}$ , der Kontaktwiderstand  $R_C = 2,2 \text{ M}\Omega$ .

Wahrscheinlich liegt die geringe elektrische Leitfähigkeit an der schlechten kristallinen Struktur. Durch Optimierung der Syntheseparameter konnte eine kompaktere polykristalline Struktur erzielt werden (vergleiche Abbildung 86). Dadurch wurden auch die elektrischen Transporteigenschaften deutlich verbessert. Die LEEDS Aufnahme in Abbildung 89 zeigt einen 130 nm dicken Co-Nanodraht der zweiten Charge in Kontakt mit der Manipulatorspitze.

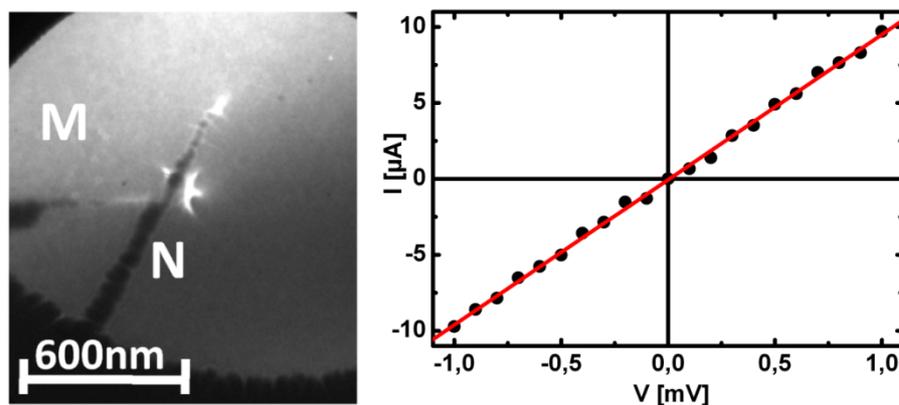


Abbildung 89: LEEDS Bild eines 130 nm dicken Co-Nanodrahtes (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). Der kontaktierte Drahtabschnitt hat die Länge  $L = 670 \text{ nm}$ . Die zugehörige I/V-Kurve entspricht einem Widerstand von  $R_{ges} = 104 \Omega$ .

Trotz der dünnen Oxidschicht, welche die Drahtoberfläche bedeckt, konnte durch mechanische Manipulation mit der Manipulatorspitze ein Ohmscher Kontakt hergestellt werden. Die entsprechende Gleichstrom-Messung ist ebenfalls in Abbildung 89 dargestellt. Der Gesamtwiderstand an dieser Stelle beträgt  $R_{ges} = 104 \Omega$ . Da wegen der Oxidschicht kein weiterer Ohmscher Kontakt derselben Qualität hergestellt werden konnte, war eine längenabhängige Messung des elektrischen Widerstandes nicht möglich. Daher kann für den spezifischen Widerstand nur eine obere Grenze von  $\rho \leq 2 \cdot 10^{-4} \Omega cm$  angegeben werden. Diese obere Grenze ist um den Faktor 35 höher als der Literaturwert für das Bulkmaterial und damit deutlich niedriger als bei der ersten Charge. Für polykristalline Nanodrähte ist dies ein plausibler Wert (vergleiche Ende Kapitel 5.5.1).

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die unter optimierten Bedingungen hergestellten elektrogesponnenen Co-Nanodrähte über metallische Transporteigenschaften verfügen. Die elektrische Leitfähigkeit hängt wesentlich von der kristallinen Qualität der Nanodrähte ab. Eine native Oxidschicht an der Drahtoberfläche erschwert elektrische Transportmessungen. Allerdings kann sie bei der elektrischen Charakterisierung im LEEPS Mikroskop durch mechanische Manipulation entfernt werden, sodass ein Ohmscher Kontakt realisiert werden kann.

Insgesamt zeigen die elektrischen Transportmessungen an den elektrogesponnenen metallischen Nanodrähten, dass sich dieser Prozess für die Herstellung von leitfähigen Nanofasern in großem Maßstab eignet.

## 5.6 Bismut – Nanodrähte via Elektrodeposition

Nanodrähte aus dem Halbmetall Bismut bieten ein großes Potential in der Verwendung als thermoelektrische Elemente.<sup>3</sup> Darüber hinaus wird ab einem Durchmesser von ungefähr 50 nm ein QSE erwartet, der einen Übergang vom Metall zum Halbleiter bewirkt (vergleiche Kapitel 2.3.1). Die in dieser Arbeit charakterisierten Bismut-Nanodrähte wurden an der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) in Darmstadt durch elektrochemische Deposition hergestellt.<sup>29</sup> Dort wird zunächst eine Polymermembran (Polycarbonat) mit schweren Ionen (z.B. Xe, Au, U) bei einer Energie von 11,4 MeV/Nukleon beschossen, sodass feine Ionenspuren entstehen. Das zerstörte Material in diesen Kanälen kann mit einer Natronlauge leichter geätzt werden als die unversehrte Umgebung. Daher entstehen entlang der Ionenspuren, abhängig von den Ätzparametern, Poren mit einem definierten Durchmesser zwischen 25 nm und einigen  $\mu\text{m}$ . Anschließend wird die Rückseite dieser Polymermatrix mit Kupfer beschichtet. Danach wird das Nanodrahtmaterial elektrochemisch in den Poren abgeschieden. Die Drahtlänge wird durch die Dicke der Polymermembran vorgegeben und beträgt typischerweise einige  $\mu\text{m}$ . Über die Abscheidungsparameter kann weiterhin die kristalline Qualität und die Korngröße beeinflusst werden. Elektrische Transportmessungen an Bismut-Nanodrähten, die sich innerhalb der schützenden Polymermatrix befanden, zeigten einen gegenüber dem Bulkwert leicht erhöhten Widerstand.<sup>29</sup> Bei diesen Messungen waren die Nanodrähte an beiden Enden mit einer Metallelektrode kontaktiert, sodass sie im Prinzip vollkommen luftdicht eingeschlossen waren. Dennoch erhöhte sich der elektrische Widerstand über einen Zeitraum von 80 Tagen um ca. 50%. Als wahrscheinlichste Erklärung wird eine Oxidation der eingebetteten Drähte genannt. Für die elektrische Charakterisierung unter dem LEEPS Mikroskop wurden die Nanodrähte zunächst aus ihrer Polymermatrix herausgelöst. Daher ist mit einer rapiden Oxidation der Drähte zu rechnen.

### 5.6.1 Elektrische Transportmessungen an einzelnen Bismut – Nanodrähten

Eine große Schwierigkeit bei den elektrischen Transportmessungen bestand in der geringen Biegesteifigkeit und der geringen thermischen Stabilität der Bi-Nanodrähte. Bereits bei elektrischen Leistungsdichten ab  $500 \text{ W/cm}^2$  sind viele Drähte geschmolzen. Eine Erwärmung der Nanodrähte während der elektrischen Transportmessungen ist auch bei geringeren Leistungsdichten grundsätzlich in Betracht zu ziehen. Bei der folgenden Darstellung und Interpretation der Messergebnisse werden zunächst die

längenabhängigen Transportmessungen diskutiert. Anschließend wird die Ursache des unerwarteten nichtlinearen Kennlinienverlaufs analysiert.

In Abbildung 90a ist eine typische nichtlineare I/V-Kennlinie über einen Spannungsbereich von einigen Volt dargestellt. Der lineare Verlauf im mV-Bereich (Abbildung 90b) spiegelt ein Ohmsches Kontaktverhalten wider. Der nichtlineare Verlauf könnte auf eine Erwärmung des Nanodrahtes zurückgeführt werden, was auf halbleitende Transporteigenschaften schließen lässt.

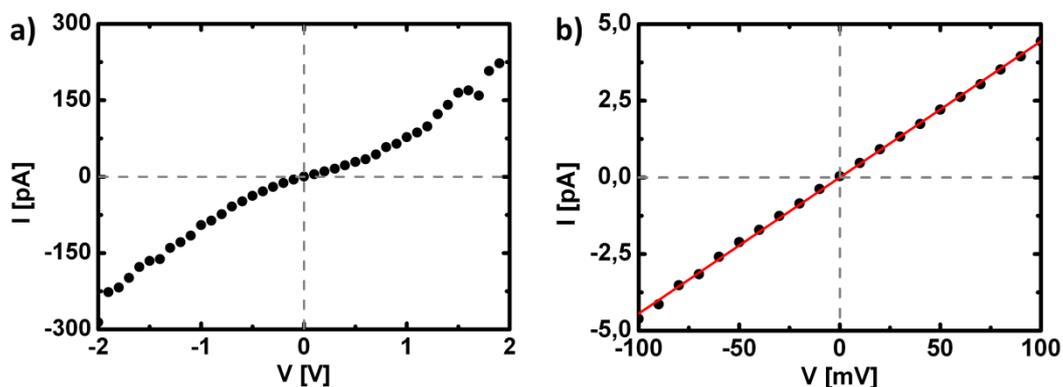


Abbildung 90: a) Typische nichtlineare I/V-Kurve eines ca. 100 nm dicken Bi-Nanodrahtes. b) Ohmsche Charakteristik bei kleinen Spannungen.

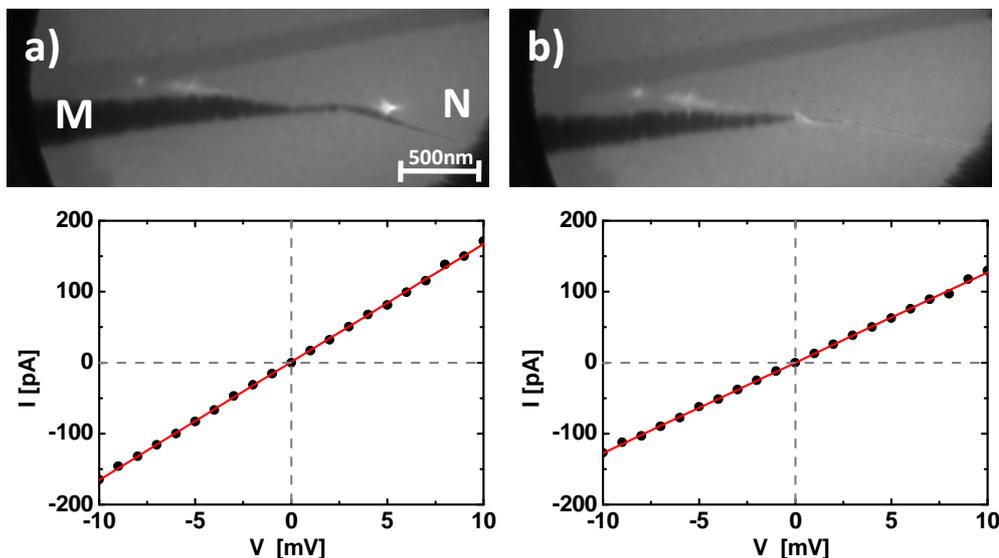
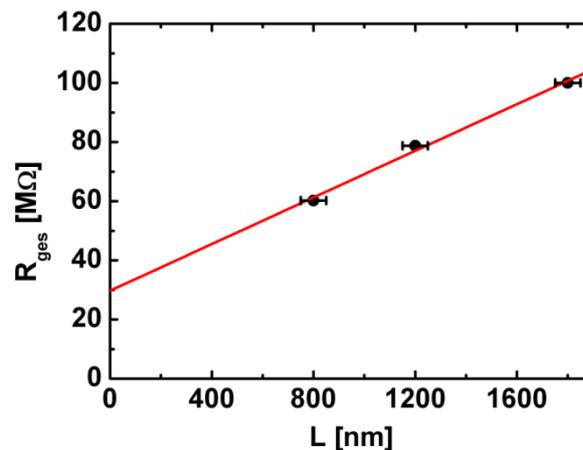


Abbildung 91: Elektrische Transportmessungen an einem 60 nm dicken Bi-Nanodraht. Die LEEDS-Abbildungen zeigen den Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). Die Länge der kontaktierten Drahtabschnitte beträgt  $L = 800 \text{ nm}$  (a) und  $L = 1200 \text{ nm}$  (b).

Anhand des linearen Kennlinienteils wurden langlenabhangige Widerstandsmessungen durchgeführt. Die Abbildung 91 zeigt zwei LEEPS Aufnahmen eines 60 nm dicken Bi-Nanodraht in Kontakt mit der Manipulatorspitze. Die zugehörigen linearen I/V-Kurven sind jeweils unterhalb des LEEPS Bildes dargestellt. Um eine Erwärmung des Drahtes möglichst auszuschließen, wurden die Kennlinien bei sehr geringen Spannungen, beziehungsweise Stromstärken, durchgeführt. Die elektrische Leistungsdichte blieb bei allen Transportmessungen unterhalb von  $0,1 \text{ W/cm}^2$ .

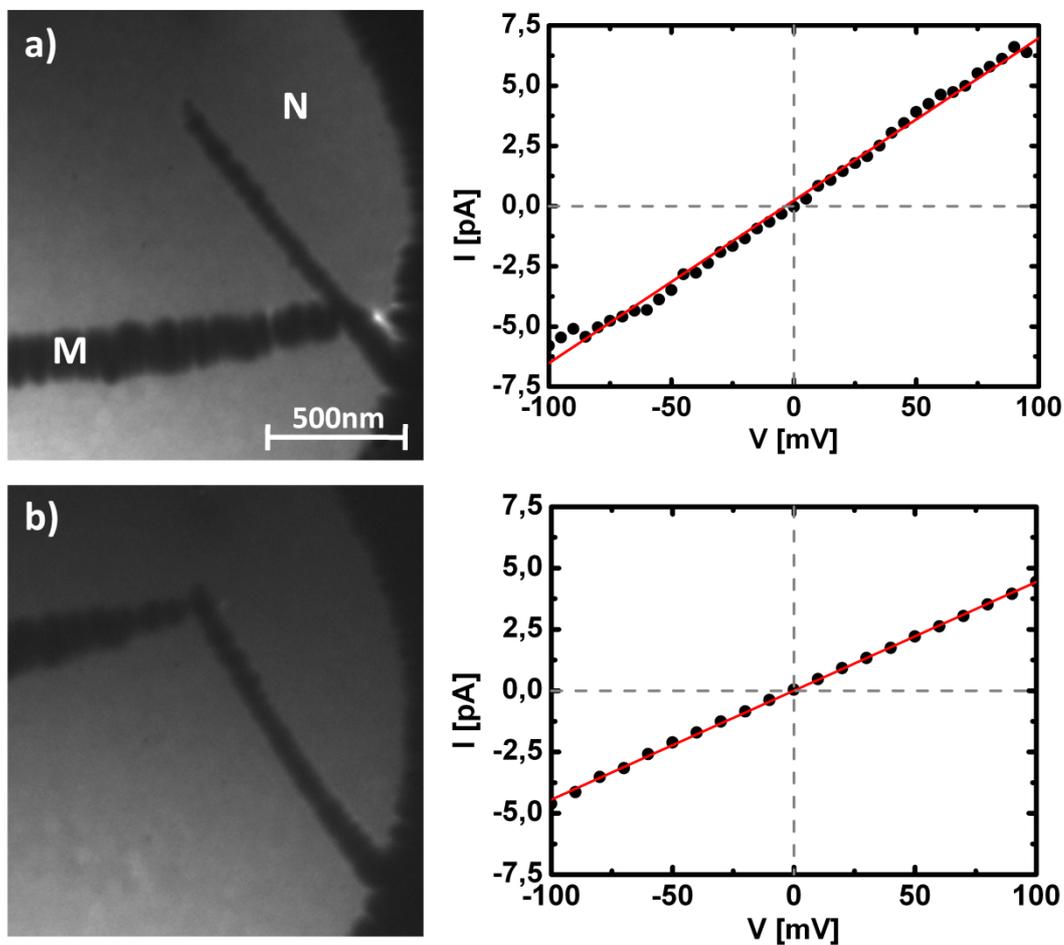


**Abbildung 92:** Auswertung der langlenabhangigen Widerstandsmessung an einem 60 nm dicken Bi-Nanodraht. Der Drahtwiderstand pro Langleneinheit beträgt  $R_L = 39,4 \text{ k}\Omega/\text{nm}$ , der Kontaktwiderstand  $R_C = 29,7 \text{ M}\Omega$ .

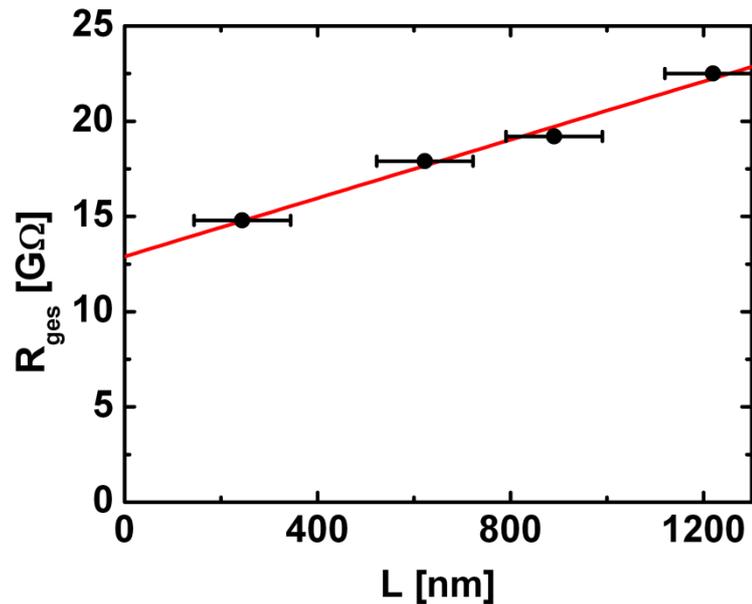
Der Graph in Abbildung 92 präsentiert die Auswertung der langlenabhangigen elektrischen Transportmessungen. Der Drahtwiderstand pro Langleneinheit beträgt  $R_L = 39,4 \text{ k}\Omega/\text{nm} \pm 2,9 \text{ k}\Omega/\text{nm}$  und der Kontaktwiderstand  $R_C = 29,7 \text{ M}\Omega \pm 3,9 \text{ M}\Omega$ . Für einen zylindrischen Draht mit dem Durchmesser  $d = 60 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$  ergibt sich ein spezifischer Widerstand von  $\rho = 11,1 \text{ }\Omega\text{cm} \pm 3,3 \text{ }\Omega\text{cm}$ . Die gleichen Bi-Nanodrahnte wurden bereits an der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI), in ihrer Polymermatrix eingebettet, charakterisiert.<sup>33</sup> Dort wurde ein durchschnittlicher spezifischer Widerstand von  $\rho = 441 \text{ }\mu\Omega\text{cm}$  gemessen. Der hier ermittelte Wert ist um den Faktor 25000 größer. Eine plausible Erklärung für diesen enormen Unterschied ist eine Oxidation der Bi-Nanodrahnte während oder nach dem Auflösen der Polymermatrix. Anschließend wurden die Nanodrahnte in Ethanol aufbewahrt und aus der Flüssigkeit auf die Probenträger gebracht. Innerhalb weniger Minuten wurde der Probenträger samt Nanodrahnten ins Vakuum transferiert. Um eine Oxidierung der Drahnte an Luft auszuschließen, wurde eine weitere Probe der Bi-Nanodrahnte direkt in der

Vakuumschleuse des LEEPS Mikroskops auf einen Probenträger getropft. Anschließend wurde die Schleuse evakuiert, bevor das Lösungsmittel vollständig verdunstet war.

Die Abbildung 93 dokumentiert die elektrischen Transportmessungen an einem Draht der in der Vakuumschleuse präparierten Probe. Während der Transportmessungen ist dieser Nanodraht bei einer Leistungsdichte von ca.  $1,2 \text{ kW/cm}^2$  geschmolzen, sodass eine nachträgliche Charakterisierung im REM nicht möglich war. Anhand der LEEPS Aufnahmen wurde der Durchmesser des Nanodrahtes auf  $100 \text{ nm} \pm 30 \text{ nm}$  abgeschätzt.



**Abbildung 93:** Elektrische Transportmessungen an einem ca. 100 nm dicken Bi-Nanodraht. Die LEEPS Bilder zeigen den Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). Die Länge des kontaktierten Drahtabschnittes beträgt  $L = 250 \text{ nm}$  (a) und  $L = 1220 \text{ nm}$  (b).



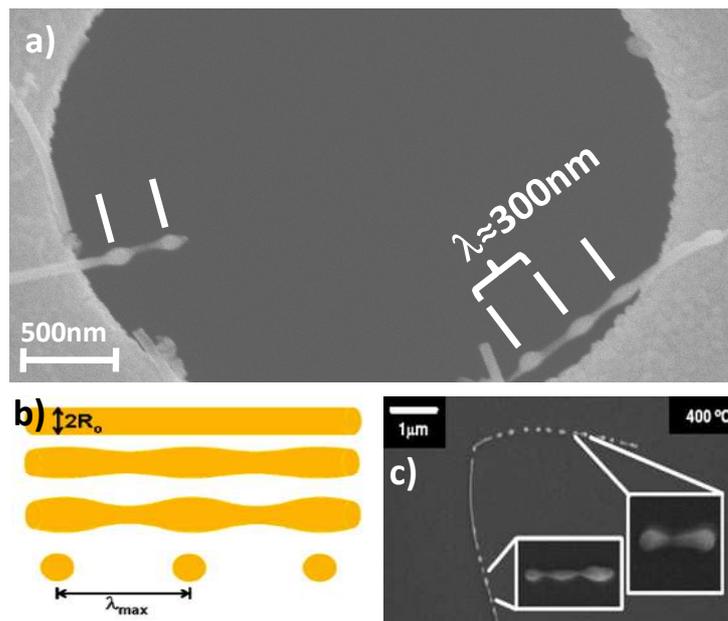
**Abbildung 94:** Auswertung der längenabhängigen Widerstandsmessungen an einem ca. 100 nm dicken Bi-Nanodraht. Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 7,66 \text{ M}\Omega/\text{nm}$ , der Kontaktwiderstand beträgt  $R_C = 12,9 \text{ G}\Omega$ .

Die Auswertung der längenabhängigen Transportmessungen ist in Abbildung 94 dargestellt. Anhand des Graphen wurde ein Drahtwiderstand pro Längeneinheit von  $R_L = 7,66 \text{ M}\Omega/\text{nm} \pm 0,62 \text{ M}\Omega/\text{nm}$  ermittelt. Der Kontaktwiderstand beträgt  $R_C = 12,9 \text{ G}\Omega \pm 0,5 \text{ G}\Omega$ , woraus sich  $\rho = 6,02 \text{ k}\Omega\text{cm} \pm 2,89 \text{ k}\Omega\text{cm}$  ergibt.

Verglichen mit dem zuvor ermittelten Wert von  $\rho = 11,1 \text{ }\Omega\text{cm}$  ist der Widerstand dieses Drahtes um einen Faktor 540 größer und sogar sieben Größenordnungen größer als bei den in Polymer eingebetteten Drähten ( $441 \text{ }\mu\Omega\text{cm}$ ). Anscheinend ist der Aufenthalt der Nanodrähte an Luft, selbst über einen Zeitraum von einigen Minuten, für die Oxidbildung nicht entscheidend. Möglicherweise sind die Nanodrähte bereits im Lösungsmittel oxidiert. Die erste Nanodrahtcharge ( $\rho = 11,1 \text{ }\Omega\text{cm}$ ) wurde einige Tage in Ethanol aufbewahrt, bevor die elektrischen Transportmessungen durchgeführt wurden. Bei der zweiten Charge ( $\rho = 6,02 \text{ k}\Omega\text{cm}$ ) handelte es sich um einen Zeitraum von einigen Wochen. Anscheinend ist der spezifische Widerstand der Nanodrähte umso größer je länger diese in Ethanol gelöst aufbewahrt wurden. Bei einer zukünftigen Fortführung der elektrischen Charakterisierung dieser Bi-Nanodrähte sollte dieser Aspekt berücksichtigt und gegebenenfalls genauer untersucht werden.

### 5.6.2 Thermische Effekte bei Bismut – Nanodrähten

Für die Interpretation der in dieser Arbeit an Bi-Nanodrähten durchgeführten Messungen stellt sich nun die Frage, welchen Einfluss die vermutete Oxidation der Nanodrähte auf ihre elektrischen Transporteigenschaften hat. Zur Beantwortung dieser Frage wurde zunächst die Ursache des nichtlinearen Kennlinienverlaufs untersucht. Im Folgenden wird gezeigt, dass es sich hierbei eindeutig um einen thermischen Effekt handelt.



**Abbildung 95:** a) Rayleigh-Instabilität bei elektrisch charakterisierten Bi-Nanodrähten. Der Abstand zwischen den tropfenförmigen Verdickungen beträgt  $\lambda = 300 \text{ nm}$ . b) Schematische Darstellung der Rayleigh-Instabilität. c) REM Aufnahme eines teilweise fragmentierten Au-Nanodrahtes. (b und c aus Referenz<sup>96</sup>)

Abbildung 95a zeigt eine REM Aufnahme zweier Nanodrähte, die während der elektrischen Transportmessungen zerstört wurden. Beide haben den gleichen Durchmesser von  $60 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ . An beiden Drähten sind tropfenförmige Verdickungen zu erkennen. Auffällig ist der konstante Abstand von  $\lambda = 300 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$  zwischen diesen Tropfen. Dies deutet auf das Auftreten einer Rayleigh-Instabilität bei den Bi-Nanodrähten während der Transportmessung hin. Rayleigh-Instabilitäten wurden bereits an Nanodrähten aus Gold, Silber und Kupfer systematisch untersucht.<sup>96-99</sup> Bereits bei Temperaturen deutlich unter dem Schmelzpunkt des Bulkmaterials fragmentieren diese Nanodrähte in äquidistante Kugeln. Die treibende Kraft dabei ist eine thermisch angeregte periodische Störung des Drahtdurchmessers, welche nach einer gewissen Zeit in einer vollständigen Fragmentierung endet, wie in Abbildung 95 schematisch dargestellt.

Daneben ist in Abbildung 95c die REM Aufnahme eines teilweise fragmentierten Au-Nanodrahtes zu sehen. Der Zerfall des Drahtes in einzelne Tröpfchen setzt bei 400°C ein, die Schmelztemperatur des Bulkmaterials beträgt ca. 1000°C. Das an den Bi-Nanodrähten beobachtete Verhältnis von  $\lambda$  zum Drahtradius  $R_0$  ( $\lambda/R_0 = 10$ ) stimmt gut mit den Ergebnissen an metallischen Nanodrähten und der Theorie überein. Das Auftreten der Rayleigh-Instabilität ist ein deutlicher Hinweis für eine thermisch bedingte Zerstörung der Bi-Nanodrähte. Gleichzeitig deutet die Tatsache, dass die Nanodrähte nicht in einzelne Tröpfchen zerfallen, sondern nach wie vor freistehend über die Lochränder des Probenträgers hinausragen, auf eine stabilisierende Oxid-Ummantelung der Drähte hin.

Zusätzlich wurde die zeitliche Dynamik der Erwärmung und der damit verbundenen Erhöhung der Leitfähigkeit an einem Beispiel untersucht. Die entsprechenden elektrischen Transportmessungen an einem 100 nm dicken Bi-Nanodraht sind in Abbildung 96 dargestellt. Aufgetragen ist hier die Stromstärke als Funktion der Zeit bei zeitweise konstanter Spannung. Dabei kennzeichnen die Pfeile jeweils eine abrupte Spannungsänderung. Die schwarzen Datenpunkte entsprechen einer Messung, bei der die Spannung von 50 mV auf 2 V und wieder auf 50 mV variiert wurde. Die blauen Dreiecke zeigen eine Transportmessung, die direkt im Anschluss an die erste durchgeführt wurde, wobei die Spannung zwischen 20 mV und 2 V variiert wurde.

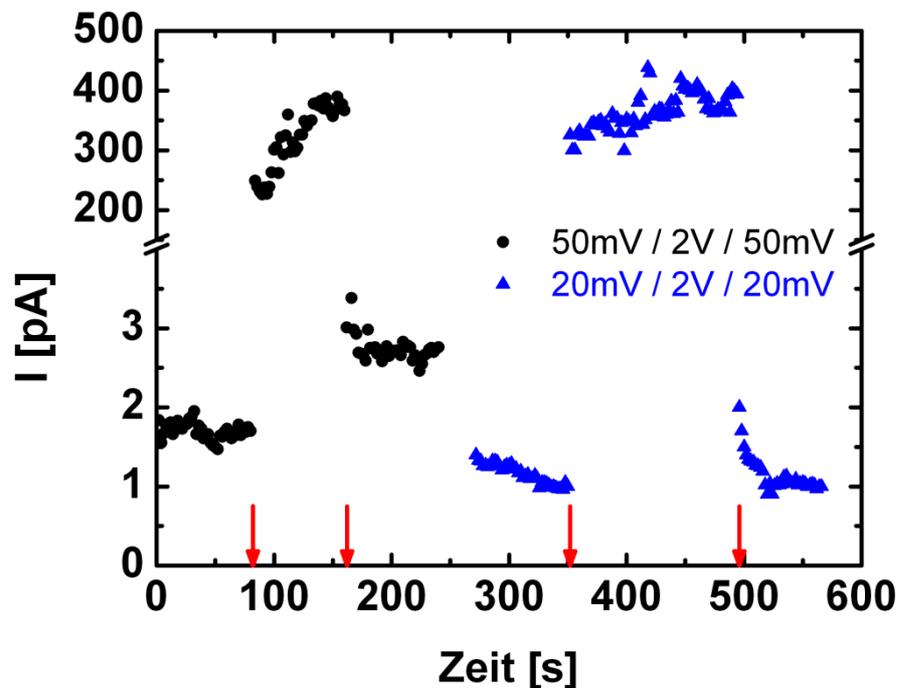


Abbildung 96: Zeitliches Verhalten der Erwärmung eines Bi-Nanodrahtes während einer elektrischen Transportmessung. Trotz einer konstanten Spannung ändert sich der Strom mit der Zeit. In einer Aufheizphase steigt die Stromstärke, in einer Abkühlphase nimmt sie ab.

Zu Beginn der elektrischen Transportmessung befindet sich der Nanodraht im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung. Durch Anlegen einer konstanten Spannung von 50 mV fließt ein konstanter Strom von ungefähr 1,8 pA durch den Draht, was einer elektrischen Leistungsdichte von  $1,1 \text{ mW/cm}^2$  entspricht. Nach 80 s wurde die Spannung abrupt auf 2 V erhöht. Die resultierende Stromstärke von 250 pA bewirkt eine tausendmal höhere elektrische Leistungsdichte von  $6,4 \text{ W/cm}^2$ . Unter der Annahme, dass sich der Nanodraht dadurch erwärmt, lässt sich der folgende Anstieg der Stromstärke durch halbleitende Transporteigenschaften des Drahtes erklären. Auf Grund der steigenden Temperatur stehen mehr Ladungsträger zur Verfügung, wodurch die elektrische Leitfähigkeit, das heißt die Stromstärke, steigt. Bei ungefähr 400 pA erreicht die Stromstärke beziehungsweise die Temperatur einen Sättigungsbereich, was auf einen Gleichgewichtszustand hinweist. Das bedeutet die elektrische Leistung entspricht gerade der durch Wärmestrahlung und Wärmeleitung abgegebenen Leistung. Nach weiteren 80 s wurde die Spannung wieder auf den Anfangswert von 50 mV abgesenkt. Nach wenigen Sekunden stellte sich eine Stromstärke von 2,7 pA ein. Diese, im Vergleich zum Beginn der Messung, höhere Stromstärke lässt sich auf eine höhere Drahttemperatur zurückführen. Anscheinend verhindert selbst der geringe Leistungseintrag von ungefähr  $1,7 \text{ mW/cm}^2$  die vollständige Abkühlung des Nanodrahtes. Daher wurde das Experiment direkt im Anschluss mit einer geringeren Anfangsspannung von 20 mV wiederholt (blaue Dreiecke). Hier war zunächst ein weiteres Absinken der Stromstärke zu beobachten, was auf eine weitere Abkühlung des Nanodrahtes hindeutet. Die abrupte Erhöhung der Spannung auf 2 V führte wieder zur Erwärmung des Drahtes. Es wurde der gleiche Sättigungsstrom wie zuvor gemessen. Nach Reduzierung der Spannung auf 20 mV wurde diesmal eine schnellere Abkühlung bis hinunter auf Raumtemperatur, das heißt auf die ursprüngliche Leitfähigkeit, beobachtet. Anhand dieses Experimentes konnte die Erhöhung der Leitfähigkeit eindeutig auf eine Erwärmung des Nanodrahtes während der elektrischen Transportmessung zurückgeführt werden. Bei bekannter Temperatur, beispielsweise durch eine Widerstandseichung des Nanodrahtes über eine externe Heizung, könnten mit diesem Experiment die thermischen Eigenschaften einzelner freistehender Nanodrähte untersucht werden. Dabei bestimmt die thermische Leitfähigkeit die Gleichgewichtstemperatur bei einer bestimmten elektrischen Leistung, während die Zeitspanne bis zum Erreichen dieses Gleichgewichts von der Wärmekapazität abhängt.

Insgesamt konnte auf zwei unabhängige Weisen gezeigt werden, dass sich die Bi-Nanodrähte während den Transportmessungen erwärmen. Die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur belegt die halbleitenden Transporteigenschaften

der Drähte. Bei oxidierten Bismut-Filmen wird eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes auf die reduzierte Dicke des unter der Oxidschicht liegenden Bismut-Films zurückgeführt.<sup>100</sup> Vollständig oxidierte Bismutfilme<sup>101</sup> haben halbleitende Transporteigenschaften mit einem spezifischen Widerstand von  $\rho \approx 900 \Omega\text{cm}$ . Eine vollständige Oxidation der Nanodrähte erklärt somit den großen spezifischen Widerstand und die halbleitenden Transporteigenschaften, nicht aber den großen Unterschied der beiden Chargen ( $\rho = 11 \Omega\text{cm}$ ;  $\rho = 6 \text{k}\Omega\text{cm}$ ) untereinander. Eine unvollständige Oxidschicht bedeutet eine Reduzierung des effektiven Drahtdurchmessers. Je dicker der Oxidmantel desto dünner ist der Bi-Draht im Inneren. Auf diese Weise wäre ein Metall-Halbleiter-Übergang der Bi-Nanodrähte in Abhängigkeit der Oxiddicke denkbar. Dabei wächst die Bandlücke mit  $1/d^2$  (vergleiche Kapitel 2.3.1). Dies könnte den großen Unterschied der Leitfähigkeit zwischen der ersten und der zweiten Charge erklären, da letztere wahrscheinlich eine deutlich dickere Oxidschicht aufweist. Ein Metall-Halbleiter-Übergang erklärt somit einerseits die halbleitenden Transporteigenschaften und andererseits den Unterschied der verglichenen Proben untereinander und mit anderen Literaturwerten. Möglicherweise waren der erste teilweise und der zweite Nanodraht vollständig oxidiert.



## 6 Zusammenfassung

Diese Doktorarbeit ist in ein interdisziplinäres Schwerpunkt-Programm der Deutschen Forschungsgesellschaft (SPP 1165)<sup>102</sup> eingebettet, welches sich mit der Synthese, Charakterisierung und Anwendung von nicht auf Kohlenstoff basierenden Nanodrähten befasst. Die übergeordnete Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung einer schnellen und einfachen Methode zur elektrischen Charakterisierung einzelner freistehender Nanodrähte mit dem LEEPS Mikroskop. Durch systematische längenabhängige Zwei-Kontakt-Messungen können mit dieser Methode die Kontaktwiderstände vom Drahtwiderstand separiert werden. Folglich lässt sich bei bekannter Drahtgeometrie der spezifische Widerstand individueller Nanodrähte bestimmen.

Am intensivsten wurden die elektrischen Transporteigenschaften von ZnO-Nanodrähten untersucht. Ein Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit von unterschiedlich synthetisierten ZnO-Nanodrähten ergab bei nasschemisch hergestellten Drähten einen deutlich höheren Wert als bei ZnO-Nanodrähten aus der Gasphase. An VPE gewachsenen ZnO-Nanodrähten wurde zusätzlich der spezifische Widerstand in Abhängigkeit des Drahtdurchmessers untersucht. Dabei stieg der spezifische Widerstand mit abnehmendem Drahtdurchmesser stark an, was auf eine verminderte Leitfähigkeit einer oberflächennahen Schicht zurückgeführt wurde. Anhand eines einfachen geometrischen Modells konnte die effektive Dicke dieser Oberflächenschicht ( $t = 22,2 \text{ nm}$ ) ermittelt werden und der Oberflächenbeitrag zum Ladungstransport vom Volumenbeitrag separiert werden. Die Leitfähigkeit des Drahtvolumens ist 38mal höher als in der Oberflächenschicht.<sup>23</sup>

Desweiteren wurden verschieden dotierte CdS-Nanodrähte elektrisch charakterisiert. Der spezifische Widerstand von mangandotierten Nanodrähten ist nur geringfügig höher als bei undotierten CdS-Nanodrähten. Die Dotierung mit Indium führt zu einer deutlichen Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der CdS-Nanodrähte. Die spezifische Leitfähigkeit steigt proportional mit dem Indiumgehalt in den Nanodrähten. Darüber hinaus war an einigen mit Indium dotierten CdS-Nanodrähten (0,01% Indiumanteil) ab einer kritischen Feldstärke eine Strominstabilität zu beobachten, die mit einem unerwartet hohen spezifischen Widerstand einhergeht. Diese Beobachtung weist Ähnlichkeiten zum Gunneffekt auf, der in sogenannten TEDs (Transferred Electron Devices) auftritt.

Neben halbleitenden wurden auch metallische Nanodrähte charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, dass elektrogewonnene Kupfer-<sup>22</sup> und Kobalt-Nanodrähte über gute

elektrische Leitfähigkeiten verfügen. Das für eine Massenproduktion prädestinierte Verfahren des Elektrosplinnens eignet sich somit für die Herstellung von leitfähigen metallischen Nanodrähten.

Bei Nanodrähten aus dem Halbmetall Bismut wurden anstelle der zu erwartenden metallischen Leitfähigkeit halbleitende Transporteigenschaften bei sehr hohen spezifischen Widerständen nachgewiesen. Die Ursache für die Abweichung von der Literatur<sup>29</sup> ist wahrscheinlich eine Oxidation der Bismut-Nanodrähte, wodurch der effektive Drahtdurchmesser in den Bereich eines Metall-Halbleiter-Übergangs kommt.

Abschließend ist ein wichtiger Beitrag dieser Arbeit zum Verständnis der Abbildungseigenschaften des LEEPS Mikroskops zu erwähnen. Dass LEEPS Bilder wegen der niedrigen Elektronenenergien quantitative Informationen über die Ladungsdichte eines untersuchten Objektes enthalten, war bereits länger bekannt. Allerdings gab es für positive Aufladungseffekte bei leitfähigen Objekten bisher keine eindeutige physikalische Erklärung. Basierend auf den Ergebnissen der elektrischen Transportmessungen wurde ein Interpretationsmodell entwickelt, welches die Erzeugung von Sekundärelektronen als Ursache für die positiven Aufladungen im LEEPS Mikroskop identifiziert. Darüber hinaus ermöglicht das Modell die Extraktion des spezifischen Widerstandes eines Nanodrahtes direkt aus seinem LEEPS Bild. Das Interpretationsmodell wurde auf die LEEPS Abbildungen von zwei ZnO-Nanodrähten erfolgreich angewendet.

Die hier eingeführte Methode zur Bestimmung der elektrischen Transporteigenschaften einzelner freistehender Nanodrähte eröffnet ein neues Anwendungsgebiet des LEEPS Mikroskops; einerseits als Werkzeug für längenabhängige elektrische Transportmessungen und andererseits als einziges Mikroskop, welches die elektrische Leitfähigkeit eines abgebildeten Objektes direkt sichtbar macht.

## 7 Ausblick

Insbesondere die Abbildungseigenschaften des LEEPS Mikroskops sollten in Bezug auf die elektrischen Eigenschaften der abgebildeten Objekte weiter systematisch untersucht werden. Hierzu steht ein weiteres, für hochauflösende Abbildungen<sup>17</sup> optimiertes, LEEPS Mikroskop<sup>18</sup> zur Verfügung, welches unter anderem durch den Einsatz eines größeren und empfindlicheren Detektors höhere Auflösungen ermöglicht. Eine verbesserte Ansteuerung des Mikropositioniersystems, die während dieser Arbeit fertig gestellt wurde, sorgt für eine zuverlässigere Annäherung des Feldemitters als bisher. Seitens der Datenerfassung und Datenverarbeitung wurden in dieser Arbeit ebenfalls einige Vorarbeiten geleistet. Eine neue empfindlichere CCD-Kamera (Andor IKON) mit einem höheren dynamischen Bereich, wodurch insbesondere Interferenzstreifen höherer Ordnungen besser aufgelöst werden, wurde mit einem neuen extrem verzeichnungsfreien Objektiv ausgestattet. Zusätzlich wurde, auf Anregung von Dr. Andre Beyer, gemeinsam mit dem Physikalisch-technischen Assistenten Lennart Ochel eine auf Fourieranalyse basierende Software („LEEPS-Tools“) entwickelt, mit welcher sich herstellungs- und altersbedingte Helligkeitsunterschiede des MCPs aus den LEEPS Bildern herausfiltern lassen. Insgesamt sind mit diesem Aufbau Aufnahmen von deutlich höherer Qualität zu erwarten.

Neben der Optimierung der Abbildungseigenschaften können auch die längenabhängigen Transportmessungen zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von freistehenden Nanodrähten weiter ausgebaut werden. Eine sinnvolle Erweiterung wären beispielsweise temperaturabhängige Transportmessungen an Halbleitern, um die Transporteigenschaften (z.B. Aktivierungsenergie) genauer zu analysieren. Dazu müsste eine bereits vorhandene Probenheizung kalibriert werden und idealerweise eine Probenkühlung hinzugefügt werden. Eine zusätzliche und leicht zu realisierende Ergänzung wäre ein Gaseinlasssystem, mit dem elektrische Transportmessungen unter verschiedenen Atmosphären durchgeführt werden könnten. Dies bietet vor allem im Hinblick auf die Untersuchung des Einflusses von adsorbierten Molekülen auf die intrinsischen elektrischen Transporteigenschaften eine Vielzahl von Möglichkeiten. Bei aktuellen Transportmessungen an ZnO-Nanodrähten unter verschiedenen Gasen wird vermutet, dass Adsorbate die elektronische Bandstruktur verändern und dadurch das Kontaktverhalten beeinflussen.<sup>42</sup> Durch die Trennung der Kontaktbeiträge vom intrinsischen Drahtwiderstand könnten solche Fragen mit den Transportmessungen im LEEPS Mikroskop eindeutig beantwortet werden.

Eine weitere Anregung wäre die systematische Untersuchung des Einflusses von hochenergetischer Elektronenstrahlung, wie sie beispielsweise im REM auftritt, auf die elektrischen Transporteigenschaften von Nanodrähten. Durch Bestrahlung mit niederenergetischen Elektronen im LEEPS Mikroskop wurde kein messbarer Effekt beobachtet. Daher bietet das LEEPS Mikroskop eine prädestinierte Methode für eine solche Studie, die gleichzeitig das LEEPS Mikroskop als Werkzeug für die elektrische Charakterisierung von freistehenden Nanostrukturen etablieren könnte.

## 8 Anhang

### 8.1 Wichtige Symbole und Abkürzungen

Anmerkung: In dieser Liste sind nur Symbole und Abkürzungen aufgeführt, die mehrfach in der Arbeit verwendet werden. Nicht aufgelistete Symbole kommen nur innerhalb eines Kapitels vor, sodass die Bedeutung aus dem direkten Textzusammenhang hervorgeht. In wenigen Fällen wurde eine Bezeichnung doppelt verwendet, um eine einheitliche Nomenklatur mit der zitierten Literatur zu gewährleisten. Die entsprechende Bedeutung geht allerdings eindeutig aus der jeweiligen Textpassage hervor.

$\alpha$	Ablenkwinkel der Elektronen beim Passieren eines geladenen Objekts
$\gamma$	Sekundärelektronenausbeute
$\sigma$	spezifische Leitfähigkeit
$\rho$	spezifischer Widerstand
$\rho_B$	spezifischer Widerstand des Drahtkerns (Bulk)
$\rho_S$	spezifischer Widerstand der Oberflächenschicht
$\mu$	Ladungsträgerbeweglichkeit
A	Abstand zwischen Feldemitter und Detektor
a	Radius eines Nanokontaktes
ACG	Aqueous Chemical Growth
Au	Gold
B	Abstand zwischen Feldemitter und Probe
Bi	Bismut
CdS	Cadmiumsulfid
CL	Cathodoluminescence
Co	Kobalt
Cu	Kupfer
d	Nanodrahtdurchmesser
dU	Spannungsabfall über einem Drahtsegment dx
E	elektrische Feldstärke entlang eines Nanodrahtes
$E_{krit}$	kritische elektrische Feldstärke
FE	Feldemitter
FET	Feldeffekt-Transistor
I	Stromstärke

$I_{FE}$	Emissionsstrom oder Primärelektronenstrom
$I_{FE,ges}$	gesamter Emissionsstrom
$I_{FE,max}$	Maximum des Emissionsprofils
$I_N$	neutralisierender Strom
$I_S$	Sekundärelektronenstrom
$I_{S,ges}$	gesamter Sekundärelektronenstrom
$I_{S,max}$	Maximum des Sekundärelektronenstroms
$k$	Vergrößerungsfaktor des LEEPS Mikroskops
$L$	Länge eines kontaktierten Drahtstückes
$L_{ges}$	Gesamtlänge des freistehenden Teils eines Nanodrahtes
LEEPS	Low Energy Electron Point Source
$m^*$	effektive Masse der Ladungsträger
$n$	Ladungsträgerkonzentration
PL	Photoluminescence
Pt	Platin
QSE	Quantum Size Effect
$R_C$	Summe aller Beiträge zum Kontaktwiderstand
$R_{C,Au}$	Kontaktwiderstand zwischen Gold-Probenträger und Nanodraht
REM	Raster-Elektronenmikroskop
$R_{ges}$	Gesamtwiderstand
$R_L$	Drahtwiderstand pro Längeneinheit
$R_{L,B}$	Bulkanteil des Drahtwiderstands pro Längeneinheit
$R_{L,S}$	Oberflächenanteil des Drahtwiderstands pro Längeneinheit
$t$	effektive Dicke der Oberflächenschicht
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskop
$U(x)$	Drahtpotential durch Aufladung im LEEPS Mikroskop
$U_C$	Spannungsabfall über den Probenträgerkontakt beim Aufladungsmodell
$V$	Spannung
VPE	Vapour Phase Epitaxy
W	Wolfram
$x_0$	Position des Maximums des Emissionsprofils
ZnO	Zinkoxid
$\Delta x$	Breite des Emissionsprofils
$\lambda$	Linienladungsdichte

## 8.2 Tabellenverzeichnis

- Tabelle 1: Auswertung der Modellanpassung bei einem 60 nm dicken ZnO-Nanodraht. Die Werte für  $R_{C,Au}$  und  $R_L$  wurden jeweils für zwei unterschiedliche Sekundärelektronenausbeuten  $\gamma$  bei konstantem beziehungsweise variablen Emissionsprofilparametern ermittelt. Der relative Fehler (in Klammern) ist deutlich kleiner bei festen Profilparametern. ....89
- Tabelle 2: Zusammenfassung der Modellanpassung bei einem 80 nm dicken ZnO-Nanodraht. Die Werte für  $R_{C,Au}$  und  $R_L$  wurden für zwei unterschiedliche Sekundärelektronenausbeuten  $\gamma$  bei konstantem beziehungsweise variablen Emissionsprofilparametern ermittelt. Der relative Fehler von  $R_L$  (in Klammern) ist deutlich kleiner bei festen Profilparametern. ....91
- Tabelle 3: Elektrisch charakterisierte ZnO-Nanodrähte (VPE) mit unterschiedlichen Durchmessern. Die grau hinterlegten Daten (58 nm und 60 nm) wurden jeweils nach der Abbildung im REM gemessen. Die zuvor im LEEPS gemessenen Daten sind in der darüber liegenden Zeile dargestellt. ....113
- Tabelle 4: Zusammenfassung der elektrischen Transportmessungen an CdS-Nanodrähten mit unterschiedlicher Dotierung. Für die Ladungsträgerbeweglichkeit wurde ein Wert  $\mu = 3 \text{ cm}^2/(Vs)$  bis  $\mu = 30 \text{ cm}^2/(Vs)$  angenommen. Die Ladungsträgerdichte  $n$  wurde und  $\mu$  und  $\sigma$  berechnet. ....130

### 8.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte bei n-dotiertem Silizium.<sup>25</sup> ..... 11

Abbildung 2: Größeneffekt auf das Photolumineszenz-Spektrum von ZnO-Nanodrähten. Das Verhältnis von Bulkemission zu Oberflächenrekombinationen sinkt mit abnehmendem Durchmesser. Die Oberflächenrekombinationen finden innerhalb einer Oberflächenschicht mit einer Dicke von 30 nm statt.<sup>37</sup> ..... 16

Abbildung 3: a) Schematische Darstellung der elektrischen Kontaktierung. b) Banddiagramm bei angelegter Spannung  $V$ . An den Kontaktstellen bilden sich Schottky-Barrieren mit den Höhen  $\phi_{b1}$  und  $\phi_{b2}$ . c) Ersatzschaltbild der „back-to-back“ geschalteten Schottky-Dioden. .... 18

Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Schottky-Barriere. a) Metall und Halbleiter haben keinen Kontakt. b) Kontakt zwischen beiden Festkörpern. Die Fermi-niveaus gleichen sich an. Die resultierende Bandverbiegung bildet die Schottky-Barriere. c) Ladungsverteilung nach der „depletion layer approximation“. Auf der Halbleiterseite entsteht eine Raumladungszone mit der Breite  $W$ . d) Elektrisches Feld innerhalb der Raumladungszone.<sup>46</sup> ..... 21

Abbildung 5: Ladungstransport via thermionische Emission. a) Im thermischen Gleichgewicht sind beide Diffusionsströme gleich. b) Eine Spannung in Durchlassrichtung senkt die Barriere ab. c) Eine Spannung in Sperrrichtung erhöht die Barriere.<sup>25</sup> ..... 23

Abbildung 6: Schematische Darstellung des Verlaufs der elektrischen Feldlinien ( $\eta = \text{konst.}$ ) auf der Halbleiterseite eines scheibenförmigen Nanokontaktes. Die mit  $\xi = \text{konst.}$  gekennzeichneten Linien stehen für Äquipotentiallinien.<sup>47</sup> ..... 26

Abbildung 7: Simulierte Halbwertsbreite der Potentialbarriere in Abhängigkeit der Kontaktgröße. Mit  $z$  wird die Eindringtiefe in den Halbleiter bezeichnet und mit  $\rho$  der Abstand zur  $z$ -Achse. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die Halbwertsbreite der Potentialbarriere für Schottky-Kontakte mit den Radii 30 nm (a), 100 nm (b), 300 nm (c) und 1  $\mu\text{m}$  (d). Die schwarzen Punkte auf den Achsen symbolisieren analoge Berechnungen von Smit et al.<sup>45</sup>. Die gestrichelte waagerechte Linie steht für den eindimensionalen Grenzfall.<sup>47</sup> Die Skizze (rechts) zeigt die Metallscheibe (M) in Kontakt mit dem Halbleiter (S). .... 27

- Abbildung 8: Simulation des reziproken Kontaktwiderstandes in Abhängigkeit der Kontaktgröße  $a$  für drei verschiedene Dotierungen. Bei Kontaktflächen größer als  $l_c$  hängt der Kontaktwiderstand lediglich von der Dotierung ab. Für Kontaktgrößen kleiner  $l_c$  dominiert der Tunnelstrom den Ladungstransport und der Widerstand sinkt mit abnehmender Kontaktfläche stark ab.<sup>45</sup> .....28
- Abbildung 9: REM Aufnahme eines 76 nm dicken ZnO-Nanodrahtes nach der elektrischen Charakterisierung. An den Kontaktstellen ist eine Kontraständerung zu sehen. ....29
- Abbildung 10: Schematische Darstellung des LEEPS Mikroskops. Der Feldemitter (FE) emittiert niederenergetische Elektronen, die vom freistehenden Objekt (N) gestreut werden. Auf dem Detektor (S) entsteht eine Schattenprojektion des Objekts. Hier: 80 nm breiter ZnO-Nanodraht, aufgenommen mit einer Elektronenenergie von 130 eV .34
- Abbildung 11: REM Aufnahme einer Feldemitterspitze nach dem Ätzen. Die Bildbreite, welche dem Drahtdurchmesser entspricht, beträgt 100  $\mu\text{m}$ .....36
- Abbildung 12: Lichtmikroskopische Aufnahmen verschiedener Spitzen. a) Gleichmäßig geformte Spitze. b) Ungleichmäßig geformte Spitze. c) Spitze mit Platinschicht. Die Wolframoxidschicht am Schaft führt zu farbigen Interferenzeffekten. d) Nahaufnahme des Spitzenendes. ....37
- Abbildung 13: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zum Abbilden und Kontaktieren von freistehenden Nanodrähten. Der Feldemitter (FE) emittiert Elektronen, die auf dem Schirm (S) eine Schattenprojektion des Nanodrahtes (N) erzeugen, während dieser mit der Manipulatorspitze (M) kontaktiert wird.....41
- Abbildung 14: a) Foto des experimentellen Aufbaus für längenabhängige Widerstandsmessungen an Einzeldrähten. b) Detailansicht des Probenhalters und der Manipulatorspitze. c) Schematische Darstellung: Der Detektor (transparent dargestellt) ist auf den Fotos (a, b) nicht abgebildet.....43
- Abbildung 15: Fotos der Spitzengarage. a) Zu sehen sind die vier Parkpositionen. b) Detailansicht der Heizposition. c) Auf Rotglut geheizte Manipulatorspitze. d) Detailansicht der Sputterposition. ....44
- Abbildung 16: Ersatzschaltbild des Messaufbaus für Wechselstrom-Messungen. Der sehr große Vorwiderstand  $R_V$  dient als Strombegrenzung. ....47

Abbildung 17: Typische lineare I/V-Kennlinien, gemessen mit Wechselstrom (links bei Cu) und Gleichstrom (rechts bei ZnO). Die gemessenen Gesamtwiderstände betragen  $R_{ges} = 38,9 \Omega$  (a) und  $R_{ges} = 27,8 \text{ G}\Omega$  (b). .....49

Abbildung 18: a) I/V-Kennlinie eines 150 nm dicken ZnO-Nanodrahtes. Der nichtlineare Kurvenverlauf wird als thermischer Effekt interpretiert. Bei etwa 30 V ist der Nanodraht geschmolzen. b) Linearer Verlauf der Kennlinie bei niedriger Spannung (thermisches Gleichgewicht). .....50

Abbildung 19: a) LEEPS Aufnahme eines 150 nm dicken ZnO-Nanodrahtes (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). b) LEEPS Aufnahme des gleichen Drahtes nach Messung der I/V-Kurve in Abbildung 18. Der Draht ist während der Messung geschmolzen. c, d) REM Aufnahmen des Nanodrahtes vor und nach der elektrischen Transportmessung. ....51

Abbildung 20: I/V-Kennlinien eines CdS-Nanodrahtes (0,01% Indiumdotierung). Beide Messungen wurden an der gleichen Kontaktstelle durchgeführt. Die Kurven werden bei niedriger Spannung von Tunnelkontakten dominiert. Im linearen Bereich bestimmt der Ohmsche Nanodrahtwiderstand den Kurvenverlauf. Das asymptotische Verhalten wird von der Kontaktqualität nicht beeinflusst. ....53

Abbildung 21: Längenabhängige Messung an einem mit Indium dotierten Cadmiumsulfid-Nanodraht. Die gemessenen Gesamtwiderstände liegen auf einer Geraden mit der Steigung  $R_L = 294 \text{ k}\Omega/\text{nm} \pm 26 \text{ k}\Omega/\text{nm}$  und dem y-Achsenabschnitt  $R_C = 846 \text{ M}\Omega \pm 31 \text{ M}\Omega$ . ....55

Abbildung 22: LEEPS Bilder eines 150 nm dicken ZnO-Nanodrahtes (N) im Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). An den Drahtpositionen  $L = 2155 \text{ nm}$  (a),  $L = 1670 \text{ nm}$  (b) und  $L = 1060 \text{ nm}$  (c) wurde jeweils die entsprechende I/V-Kennlinie gemessen. Je länger das kontaktierte Drahtstück ist, desto steiler verläuft die I/V-Kurve. ....56

Abbildung 23: Zwei längenabhängige Widerstandsmessungen, die an demselben Nanodraht (ZnO, 150 nm) mit unterschiedlichen Manipulatorspitzen durchgeführt wurden. ....57

Abbildung 24: Qualitativer Vergleich der Interferenzbilder von leitfähigen (a, b) und isolierenden (c, d) Nanodrähten. ....59

Abbildung 25: Schematische Darstellung der Elektronen-Trajektorien bei geladenen Objekten. ....60

- Abbildung 26: Annäherung des Feldemitters an einen 60 nm dicken Kobalt-Nanodraht. a) Übersichtsbild bei mittlerer Vergrößerung. Zu sehen sind die regelmäßigen Löcher im Probenträger. Das Inset zeigt eine vergrößerte Darstellung der Bildmitte, in der die Bildverzerrung eines 60 nm dicken Nanodrahtes auszumachen ist. b, c) Nahaufnahmen des Kobalt-Nanodrahtes. d) Die Detailansicht zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus Bild c. In diesem Bereich dominieren Interferenzstreifen die Nanodrahtprojektion.....62
- Abbildung 27: Geometrische Abschätzung der Bildverzerrung durch die positiv aufgeladene Manipulatorspitze (M).....64
- Abbildung 28: Aufladungseffekt an einem 60 nm dicken CdS-Nanodraht. Die Elektronenenergie beträgt bei allen Aufnahmen 56 eV. a) Aufnahmezeitpunkt  $t = 0$  min. b)  $t = 7,5$  min. c)  $t = 17,5$  min. d) Nanodraht im elektrischen Kontakt mit der Manipulatorspitze. Der Skalierungsbalken entspricht 500 nm.....65
- Abbildung 29: Extraktion der linearen Ladungsdichte aus LEEPS Bildern. a-d) LEEPS Aufnahmen einer Kohlenstoff Nanoröhre, aufgespannt zwischen Metallelektroden mit unterschiedlichen Potentialdifferenzen. e) Lineare Ladungsdichte und Potentialverlauf entlang der Nanoröhre bei +3 V Potentialunterschied.<sup>69</sup> .....66
- Abbildung 30: a) LEEPS Bild eines 65 nm dicken ZnO-Nanodraht (N) zusammen mit einer Wolframspitze (M). b) Nanodraht in Kontakt mit der Wolframspitze. Die Ladungsansammlung an der Kontaktstelle deutet auf einen schlechten elektrischen Kontakt zur Wolframspitze hin. Der hellere Bildhintergrund in b) liegt an einer Veränderung des Feldemitters, hat aber hier keinen Einfluss auf den Aufladungseffekt..68
- Abbildung 31: Aufladungseffekt an einem 70 nm dicken CdS-Nanodraht mit (a) und ohne (b) elektrischem Kontakt zur Manipulatorspitze. ....69
- Abbildung 32: a-e) Zeitliche Entwicklung der negativen Aufladung an einem 70 nm dicken CdS-Nanodraht. f) REM Aufnahme des Nanodrahts. Der Skalierungsbalken entspricht 1  $\mu\text{m}$ . Der dunkle Fleck unterhalb des Nanodrahtes ist ein defekter Detektorbereich.....70
- Abbildung 33: Drei CdS-Nanodrähte im Vergleich. a) Reines CdS mit  $\rho = 9580 \Omega\text{cm}$ . b) Dotiertes CdS (0,001% Indium) mit  $\rho = 423 \Omega\text{cm}$ . c) Dotiertes CdS (0,01% Indium) mit  $\rho = 69,8 \Omega\text{cm}$ . Der Skalierungsbalken entspricht jeweils 1  $\mu\text{m}$ . Alle LEEPS Bilder wurden mit einer Elektronenenergie von 60 eV aufgenommen. ....71

Abbildung 34: Schematische Darstellung der positiven Ladungsdichte entlang eines einseitig kontaktierten Nanodrahtes. a) Induzierte Oberflächenladungen. b) Modell für eine Sekundärelektronenausbeute  $\gamma > 1$  zusammen mit einem typischen LEEPS Bild.... 74

Abbildung 35: Bestimmung des Emissionsprofils. a) LEEPS Bild eines 60 nm dicken ZnO-Nanodrahtes, aufgenommen mit 118 eV. Entlang der roten Linie wurde das Intensitätsprofil ermittelt. b) Anpassung des Intensitätsprofils an eine Gaussverteilungsfunktion. .... 76

Abbildung 36: Simulation des Emissionstroms bei  $I_{FE,max} = 3 \text{ fA/nm}^2$ . Der Nanodraht liegt auf der x-Achse. Die Schematische Darstellung der Feldemitterposition ( $x/y = 271/-176$ ) entspricht dem Emissionsmaximum. .... 77

Abbildung 37: Ersatzschaltbild für den Spannungsabfall  $dU(x)$  über ein infinitesimales Drahtsegment mit dem Widerstand  $R_L dx$ . Im Hintergrund ist das entsprechende LEEPS Bild zu sehen. .... 79

Abbildung 38: Simulation des Spannungsabfalls pro Drahtsegment  $dU(x)/dx$  für einen maximalen Sekundärelektronenstrom  $I_{S,max} = 162 \text{ fA/nm}$  und einen Widerstand pro Längeneinheit  $R_L = 730 \text{ k}\Omega$  ..... 80

Abbildung 39: Ersatzschaltbild für die Berechnung des Nanodrahtpotentials  $U(x)$ . .... 81

Abbildung 40: Simulation des Nanodrahtpotentials  $U(x)$  für  $I_{S,max} = 162 \text{ fA/nm}$ ,  $I_{S,ges} = 120 \text{ pA}$ ,  $R_L = 730 \text{ k}\Omega$  und  $R_{C,Au} = 500 \text{ M}\Omega$ . Der Pfeil kennzeichnet die Position des Feldemitters. .... 82

Abbildung 41: Einfluss der Emitterposition auf das Drahtpotential. Simulationen des Drahtpotentials  $U(x)$  bei variierender Lage des Maximums  $x_0$  und konstanter Profilbreite  $\Delta x = 400 \text{ nm}$ . .... 83

Abbildung 42: Einfluss der Breite des Emissionsprofils: Simulationen bei konstanter Lage des Profilmaximums  $x_0 = 500 \text{ nm}$  und variierender Profilbreite  $\Delta x$ . .... 84

Abbildung 43: Direkter Vergleich eines LEEPS Bildes (a) mit der zugehörigen REM Aufnahme (b) eines 60 nm dicken ZnO-Nanodrahtes. Das LEEPS Bild wurde mit einer Elektronenenergie von 118 eV aufgenommen, die REM Abbildung mit 10 kV. .... 87

Abbildung 44: Auswertung des LEEPS Bildes: Ablenkwinkel  $\alpha$  und Ladungsdichte  $\lambda$  als Funktion der x-Koordinate entlang des Nanodrahtes. .... 87

- Abbildung 45: Experimentell bestimmtes Drahtpotential  $U_{exp}(x)$  entlang eines 60 nm dicken ZnO-Nanodrahtes. Die rote Linie repräsentiert die Anpassung des Aufladungsmodells  $U(x)$  an die Messdaten. ....88
- Abbildung 46: Direkter Vergleich zwischen LEEPS Abbildung und REM Aufnahme eines 80 nm dicken ZnO-Nanodrahtes. Das LEEPS Bild wurde mit einer Elektronenenergie von 131 eV aufgenommen, das REM Bild mit 20 kV.....90
- Abbildung 47: Drahtpotential  $U(x)$  entlang eines 80 nm dicken ZnO-Nanodrahtes. Die rote Linie repräsentiert die Anpassung des Aufladungsmodells an die Messdaten.....91
- Abbildung 48: REM Aufnahme eines ZnO-Nanodrahtes nach der elektrischen Charakterisierung. Der Durchmesser beträgt 76 nm. Die hellen Flecken entlang des Drahtes entsprechen den Kontaktstellen mit der Manipulatorspitze. ....97
- Abbildung 49: LEEPS Bilder zusammen mit den entsprechenden I/V-Kurven eines 80 nm dicken ZnO-Nanodrahtes (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). Die Länge des kontaktierten Drahtabschnitts beträgt  $L = 850 \text{ nm}$  (a),  $L = 560 \text{ nm}$  (b) und  $L = 270 \text{ nm}$  (c). ....98
- Abbildung 50: Gesamtwiderstände aufgetragen gegen die kontaktierte Drahtlänge für einen 76 nm dicken ZnO-Nanodraht.....99
- Abbildung 51: a) REM Bild eines 80 nm dicken VPE ZnO-Nanodrahtes. Der weiße Balken kennzeichnet den Bereich, an dem längenabhängige Widerstandsmessungen durchgeführt wurden. b) LEEPS Bild des gleichen Drahtes..... 100
- Abbildung 52: Längenabhängige Widerstandsmessungen an einem 80 nm dicken VPE gewachsenen ZnO-Nanodraht. Die gemessene Länge beträgt:  $L = 110 \text{ nm}$  (a);  $L = 310 \text{ nm}$  (b);  $L = 560 \text{ nm}$  (c)..... 101
- Abbildung 53: Auswertung der längenabhängigen Widerstandsmessung an einem 80 nm dicken VPE gewachsenen ZnO-Nanodraht. Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 96 \text{ k}\Omega/\text{nm}$ , der Kontaktwiderstand  $R_C = 2,5 \text{ M}\Omega$ . .... 102
- Abbildung 54: a) REM Aufnahme eines nasschemisch gewachsenen ZnO-Nanodrahtes nach der Umsetzung mit der Manipulatorspitze. Der Drahtdurchmesser beträgt  $d = 80 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$ . Der rote Balken kennzeichnet den Teil des Drahtes, an dem die Transportmessungen durchgeführt wurden. Die LEEPS Aufnahmen zeigen denselben Nanodraht (N) vor (b) und nach (c) der Umsetzung..... 104

- Abbildung 55: LEEPS Bilder eines 80 nm dicken ZnO-Nanodrahtes (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). Die Länge des weißen Balkens entspricht jeweils der gemessenen Drahtlänge:  $L = 140 \text{ nm}$  (a) und  $L = 430 \text{ nm}$  (b)..... 105
- Abbildung 56: Gemessener Gesamtwiderstand aufgetragen über die gemessene Drahtlänge. Die Datenpunkte a und b entsprechen den I/V-Kurven in Abbildung 55. ... 105
- Abbildung 57: Die LEEPS Bilder zeigen einen 48 nm dicken Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). Rechts sind die entsprechenden I/V-Kurven zu den LEEPS Bildern gezeigt. .... 108
- Abbildung 58: Längenabhängige Widerstandsmessung eines 48 nm dicken ZnO-Nanodrahtes. Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 6,3 \text{ M}\Omega/\text{nm}$ , der Kontaktwiderstand  $R_C = 18 \text{ G}\Omega$ . Die mit a, b und c gekennzeichneten Punkte entsprechen den I/V-Kurven a, b und c in Abbildung 57. .... 109
- Abbildung 59: a) REM Aufnahme eines 60 nm dicken ZnO-Nanodrahtes. Der Drahtdurchmesser beträgt  $d = 60 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ . b) LEEPS Bild des gleichen Drahtes (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M)..... 110
- Abbildung 60: Die LEEPS Bilder dokumentieren die Kontaktierung eines 60 nm dicken ZnO Nanodrahtes in der Öffnung A. Der Auflagepunkt des Nanodrahtes ist dabei entweder Position 1 (a, b) oder Position 2 (c, d). Der Kontrastunterschied der Drahtprojektionen zwischen den Abbildungen oben und unten kann mit der Kontaktstelle auf dem Probenträger in Verbindung gebracht werden. .... 111
- Abbildung 61: Längenabhängige Widerstandsmessung an einem 60 nm dicken ZnO-Nanodraht. Die mit Buchstaben gekennzeichneten Messpunkte entsprechen den LEEPS Bildern a-d in Abbildung 60. .... 112
- Abbildung 62: Spezifischer Drahtwiderstand (logarithmische Skala) als Funktion des Drahtdurchmessers. Der spezifische Widerstand nimmt mit abnehmendem Durchmesser stark zu. Die horizontale gestrichelte Linie entspricht einem Bulkwert von  $\rho = 27 \text{ }\Omega\text{cm}$ . Die sehr kleinen Fehlerbalken in x-Richtung sind nicht dargestellt. .... 114
- Abbildung 63: Skizze des geometrischen Modells. Je dunkler die Einfärbung des Drahtquerschnitts desto höher die Leitfähigkeit. a) Gradueller Übergang zwischen dem Kernbereich des Nanodrahtes mit dem spezifischen Widerstand  $\rho_B$  und dem Oberflächenbereich mit höherem Widerstand  $\rho_S$ . b) Vereinfachtes Modell der

- Leitfähigkeitsverteilung im Draht. Der Übergang erfolgt abrupt. Der Oberflächenbereich wird durch eine Schicht mit der effektiven Dicke  $t$  beschrieben. .... 115
- Abbildung 64: Drahtwiderstand pro Längeneinheit als Funktion des Durchmessers. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Anpassung des geometrischen Modells an die Messdaten. Die gestrichelte Linie ist eine Simulation für die Schichtdicke  $t = 0 \text{ nm}$ . .... 117
- Abbildung 65: Einfluss der Schichtdicke  $t$  auf den Drahtwiderstand  $R_L$ . Die möglichen Werte für  $R_L$  liegen im Bereich zwischen den beiden gestrichelten roten Kurven. .... 118
- Abbildung 66: Längenabhängige Widerstandsmessungen an einem 70 nm dicken CdS-Nanodraht. Die LEEPS Abbildungen zeigen den Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). Die Länge des kontaktierten Drahtstückes beträgt  $L = 380 \text{ nm}$  (a) und  $L = 1800 \text{ nm}$  (b). .... 121
- Abbildung 67: Auswertung der längenabhängigen Widerstandsmessung an einem 70 nm dicken CdS-Nanodraht. Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 24,9 \text{ M}\Omega/\text{nm}$ , der Kontaktwiderstand  $R_C = 1,77 \text{ G}\Omega$ . .... 122
- Abbildung 68: Hochauflösende TEM Bilder eines undotierten und eines mit Mangan dotierten CdS-Nanodrahtes ( $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{S}$ ). Beide sind in der Wurtzit-Struktur mit der gleich Wachstumsrichtung gewachsen. Die Aufnahmen wurden am MPI Stuttgart gemacht. .... 124
- Abbildung 69: Längenabhängige Widerstandsmessung an einem 65 nm dicken CdMnS-Nanodraht. Die LEEPS Abbildungen zeigen den Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M) bei  $L = 900 \text{ nm}$  (a) und  $L = 2600 \text{ nm}$  (b). .... 125
- Abbildung 70: Auswertung der längenabhängigen Widerstandsmessung an einem 65 nm dicken CdMnS-Nanodraht. Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 57,8 \text{ M}\Omega$ , der Kontaktwiderstand  $R_C = 964 \text{ M}\Omega$ . .... 125
- Abbildung 71: Längenabhängige Widerstandsmessung an einem mit 0,001% Indiumanteil dotiertem CdS-Nanodraht. Die LEEPS Bilder zeigen den 73 nm dicken Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M) bei einer kontaktierten Länge von 735 nm (a) und 1470 nm (b). .... 127
- Abbildung 72: Auswertung der Transportmessungen an dem mit 0,001% Indium dotierten CdS-Nanodraht. Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 1,01 \text{ M}\Omega/\text{nm}$ , der Kontaktwiderstand  $R_C = 1,8 \text{ G}\Omega$ . .... 127

Abbildung 73: Längenabhängige Widerstandsmessung an einem mit 0,01% Indiumanteil dotiertem CdS-Nanodraht. Die LEEPS Bilder zeigen den 55 nm dicken Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). Die Länge der kontaktierten Drahtstücke beträgt  $L = 290 \text{ nm}$  (a) und  $L = 1660 \text{ nm}$  (b)..... 129

Abbildung 74: Auswertung der Transportmessungen an dem mit 0,01% Indiumanteil dotierten CdS-Nanodraht. Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 294 \text{ k}\Omega/\text{nm}$ , der Kontaktwiderstand  $R_C = 846 \text{ M}\Omega$ ..... 129

Abbildung 75: Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  der CdS-Nanodrähte als Funktion der Indiumdotierung..... 131

Abbildung 76: Strominstabilität bei hohen Spannungen, gemessen an einem ca. 80 nm dicken CdS-Nanodraht (0,01% Indium). Die LEEPS Bilder zeigen den Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M) bei  $L = 160 \text{ nm}$  (a) und  $L = 2 \mu\text{m}$  (b). Ab einer kritischen Spannung fluktuiert der gemessene Strom sehr stark. In den Insets ist der Strom logarithmisch aufgetragen..... 132

Abbildung 77: Auswertung der längenabhängigen Widerstandsmessungen an einem ca. 80 nm dicken CdS-Nanodraht (0,01% Indiumdotierung). Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 38,2 \text{ M}\Omega/\text{nm}$ , der Kontaktwiderstand  $R_C = 10,8 \text{ G}\Omega$ . ..... 133

Abbildung 78: Bestimmung des Spannungsabfalls  $\Delta V_N$  über dem Nanodraht. a) Ersatzschaltbild: Bei hohen Strömen erreicht der Spannungsabfall über dem Tunnelkontakt einen Sättigungswert  $V_{T,max}$ . b) Extraktion von  $V_{T,max}$  aus der I/V-Kennlinie..... 134

Abbildung 79: Stromstärke als Funktion der Feldstärke E entlang des Nanodrahtes. a, c) I/V-Kennlinien aus Abbildung 76. b, d) Oberhalb der kritischen Feldstärke  $E_{krit} = 8,2 \text{ kV/cm}$  setzt die Strominstabilität ein. Die Graphen a und b, beziehungsweise c und d, repräsentieren jeweils die gleiche Transportmessung..... 135

Abbildung 80: Bestimmung der kritischen Feldstärke für alle elektrischen Transportmessungen aus Abbildung 77..... 136

Abbildung 81: Strominstabilität der I/V-Kennlinien bei Transportmessungen an GaAs Proben. Die Unterteilungen des Oszilloskops in der linken Abbildung entsprechen  $30 \text{ V} \times 0,6 \text{ A}$ . Die Länge der Halbleiterprobe beträgt  $L = 920 \mu\text{m}$ .<sup>89</sup> ..... 136

- Abbildung 82: Feldabhängigkeit der mittleren Driftgeschwindigkeit und der relativen Besetzung der beiden Leitungsbandminima bei TEDs.<sup>25</sup> ..... 137
- Abbildung 83: a) TEM Aufnahme einer typischen Kupfer-Nanofaser. b) REM Bild eines (anderen) elektrisch charakterisierten Kupfer-Nanodrahtes. .... 140
- Abbildung 84: Elektrische Charakterisierung eines 215 nm dicken Kupfer-Nanodrahtes. Die LEEPS Bilder zeigen den Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M) an verschiedenen Kontaktpositionen (a:  $L = 165 \text{ nm}$ ; b:  $L = 710 \text{ nm}$ ) zusammen mit den zugehörigen I/V-Kurven. .... 141
- Abbildung 85: Längenabhängige Widerstandsmessung an einem 215 nm dicken Kupfer - Nanodraht. Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 0,033 \text{ } \Omega/\text{nm}$ . Die mit Buchstaben gekennzeichneten Datenpunkte entsprechen jeweils den I/V-Kurven in Abbildung 84. .... 142
- Abbildung 86: Typische TEM Aufnahmen der Co-Nanodrähte. a) Die Drahtoberfläche ist zerklüftet und mit Polymerresten bedeckt. b) Polykristalline, kompakte Volumenstruktur. Glattere Oberfläche mit einer feinen amorphen Schicht. Inset: Detailansicht (100 nm x 100 nm) der Oberflächenschicht. Die TEM Aufnahmen wurden von Martin Graeser gemacht..... 143
- Abbildung 87: Elektrische Transportmessungen an einem 60 nm dicken Co-Nanodraht. Die LEEPS Bilder zeigen den Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M) bei  $L = 170 \text{ nm}$  (a) und  $L = 680 \text{ nm}$  (b). In den zugehörigen Graphen ist der Spannungsabfall  $\Delta V$  über dem Nanodraht gegen die Stromstärke  $I$  aufgetragen. Je kleiner der Gesamtwiderstand, desto flacher ist die Steigung. .... 144
- Abbildung 88: Auswertung der längenabhängigen Widerstandsmessungen an einem 60 nm dicken Co-Nanodraht. Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 1,2 \text{ k}\Omega/\text{nm}$ , der Kontaktwiderstand  $R_C = 2,2 \text{ M}\Omega$ . .... 145
- Abbildung 89: LEEPS Bild eines 130 nm dicken Co-Nanodrahtes (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). Der kontaktierte Drahtabschnitt hat die Länge  $L = 670 \text{ nm}$ . Die zugehörige I/V-Kurve entspricht einem Widerstand von  $R_{ges} = 104 \text{ } \Omega$ . .... 145
- Abbildung 90: a) Typische nichtlineare I/V-Kurve eines ca. 100 nm dicken Bi-Nanodrahtes. b) Ohmsche Charakteristik bei kleinen Spannungen. .... 148

Abbildung 91: Elektrische Transportmessungen an einem 60 nm dicken Bi-Nanodraht. Die LEEPS Abbildungen zeigen den Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). Die Länge der kontaktierten Drahtabschnitte beträgt  $L = 800 \text{ nm}$  (a) und  $L = 1200 \text{ nm}$  (b). ..... 148

Abbildung 92: Auswertung der längenabhängigen Widerstandsmessung an einem 60 nm dicken Bi-Nanodraht. Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 39,4 \text{ k}\Omega/\text{nm}$ , der Kontaktwiderstand  $R_C = 29,7 \text{ M}\Omega$ . ..... 149

Abbildung 93: Elektrische Transportmessungen an einem ca. 100 nm dicken Bi-Nanodraht. Die LEEPS Bilder zeigen den Nanodraht (N) in Kontakt mit der Manipulatorspitze (M). Die Länge des kontaktierten Drahtabschnittes beträgt  $L = 250 \text{ nm}$  (a) und  $L = 1220 \text{ nm}$  (b). ..... 150

Abbildung 94: Auswertung der längenabhängigen Widerstandsmessungen an einem ca. 100 nm dicken Bi-Nanodraht. Der Drahtwiderstand pro Längeneinheit beträgt  $R_L = 7,66 \text{ M}\Omega/\text{nm}$ , der Kontaktwiderstand beträgt  $R_C = 12,9 \text{ G}\Omega$ . ..... 151

Abbildung 95: a) Rayleigh-Instabilität bei elektrisch charakterisierten Bi-Nanodrähten. Der Abstand zwischen den tropfenförmigen Verdickungen beträgt  $\lambda = 300 \text{ nm}$ . b) Schematische Darstellung der Rayleigh-Instabilität. c) REM Aufnahme eines teilweise fragmentierten Au-Nanodrahtes. (b und c aus Referenz<sup>96</sup>). ..... 152

Abbildung 96: Zeitliches Verhalten der Erwärmung eines Bi-Nanodrahtes während einer elektrischen Transportmessung. Trotz einer konstanten Spannung ändert sich der Strom mit der Zeit. In einer Aufheizphase steigt die Stromstärke, in einer Abkühlphase nimmt sie ab. .... 153

## 8.4 Literaturverzeichnis

1. Appell, D., *Nanotechnology: Wired for success*. Nature, 2002. **419**(6907): p. 553-555.
2. Fan, H.J., P. Werner, and M. Zacharias, *Semiconductor nanowires: From self-organization to patterned growth*. Small, 2006. **2**(6): p. 700-717.
3. A. Boukai, K.X.J.R.H., *Size-Dependent Transport and Thermoelectric Properties of Individual Polycrystalline Bismuth Nanowires*. Advanced Materials, 2006. **18**(7): p. 864-869.
4. Hochbaum, A.I., R. Chen, R.D. Delgado, W. Liang, E.C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang, *Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires*. Nature, 2008. **451**(7175): p. 163-167.
5. Boukai, A.I., Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W.A. Goddard Iii, and J.R. Heath, *Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials*. Nature, 2008. **451**(7175): p. 168-171.
6. Wang, Z.L. and J. Song, *Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays*. Science, 2006. **312**(5771): p. 242-246.
7. Wang, X., J. Song, J. Liu, and Z.L. Wang, *Direct-Current Nanogenerator Driven by Ultrasonic Waves*. Science, 2007. **316**(5821): p. 102-105.
8. Qin, Y., X. Wang, and Z.L. Wang, *Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging*. Nature, 2008. **451**(7180): p. 809-813.
9. Cui, Y., Q. Wei, H. Park, and C.M. Lieber, *Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species*. Science, 2001. **293**(5533): p. 1289-1292.
10. Law, M., L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, and P.D. Yang, *Nanowire dye-sensitized solar cells*. Nature Materials, 2005. **4**(6): p. 455-459.
11. Ju, S.Y., A. Facchetti, Y. Xuan, J. Liu, F. Ishikawa, P.D. Ye, C.W. Zhou, T.J. Marks, and D.B. Janes, *Fabrication of fully transparent nanowire transistors for transparent and flexible electronics*. Nature Nanotechnology, 2007. **2**(6): p. 378-384.
12. Huang, Y., X.F. Duan, Y. Cui, L.J. Lauhon, K.H. Kim, and C.M. Lieber, *Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks*. Science, 2001. **294**(5545): p. 1313-1317.

13. Fink, H.W. and C. Schonenberger, *Electrical conduction through DNA molecules*. Nature, 1999. **398**(6726): p. 407-410.
14. Dorozhkin, P., H. Nejoh, and D. Fujita, *Low-energy electron point source microscope as a tool for transport measurements of free-standing nanometer-scale objects: Application to carbon nanotubes*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2002. **20**(3): p. 1044-1047.
15. Fink, H.-W., W. Stocker, and H. Schmid, *Holography with low-energy electrons*. Physical Review Letters, 1990. **65**(10): p. 1204.
16. Golzhauser, A., B. Volkel, B. Jager, M. Zharnikov, H.J. Kreuzer, and M. Grunze, *Holographic imaging of macromolecules*. Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, 1998. **16**(5): p. 3025-3028.
17. Golzhauser, A., B. Volkel, M. Grunze, and H.J. Kreuzer, *Optimization of the low energy electron point source microscope: imaging of macromolecules*. Micron, 2002. **33**(3): p. 241-255.
18. Eisele, A., *Holographische Abbildung von Nanostrukturen durch Projektions-Elektronenmikroskopie*, in *Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät*. 2003, Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg: Heidelberg.
19. Prigent, M. and P. Morin, *Charge effect in point projection images of carbon fibres*. Journal of Microscopy-Oxford, 2000. **199**: p. 197-207.
20. Prigent, M. and P. Morin, *Charge effect in point projection images of Ni nanowires and I collagen fibres*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2001. **34**(8): p. 1167-1177.
21. Georges, V., J. Bardon, A. Degiovanni, and R. Morin, *Imaging charged objects using low-energy-electron coherent beams*. Ultramicroscopy, 2001. **90**(1): p. 33-38.
22. Bognitzki, M., M. Becker, M. Graeser, W. Massa, J.H. Wendorff, A. Schaper, D. Weber, A. Beyer, A. Golzhauser, and A. Greiner, *Preparation of sub-micrometer copper fibers via electrospinning*. Advanced Materials, 2006. **18**(18): p. 2384-+.
23. Weber, D.H., A. Beyer, B. Volkel, A. Golzhauser, E. Schlenker, A. Bakin, and A. Waag, *Determination of the specific resistance of individual freestanding ZnO nanowires with the low energy electron point source microscope*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(25): p. 253126-3.
24. Sze, S.M., *Physics of Semiconductor Devices*. 1981, New York: John Wiley & Sons.
25. Sze, S.M., *Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition*. 2007, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons.

26. Kassing, E.R., *Bergmann/Schaefer-Lehrbuch der Experimentalphysik*. Festkörper. Vol. Band 6. 2005, Berlin / New York: Walter de Gruyter.
27. Ozgur, U., Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, and H. Morkoc, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(4).
28. Lin, Y.M., X.Z. Sun, and M.S. Dresselhaus, *Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires*. Physical Review B, 2000. **62**(7): p. 4610-4623.
29. Toimil-Molares, M.E., N. Chtanko, T.W. Cornelius, D. Dobrev, I. Enculescu, R.H. Blick, and R. Neumann, *Fabrication and contacting of single Bi nanowires*. Nanotechnology, 2004. **15**(4): p. S201-S207.
30. Zhang, Z.B., X.Z. Sun, M.S. Dresselhaus, J.Y. Ying, and J. Heremans, *Electronic transport properties of single-crystal bismuth nanowire arrays*. Physical Review B, 2000. **61**(7): p. 4850-4861.
31. Li, L., Y.W. Yang, X.H. Huang, G.H. Li, R. Ang, and L.D. Zhang, *Fabrication and electronic transport properties of Bi nanotube arrays*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(10).
32. Cornelius, T.W., M.E. Toimil-Molares, R. Neumann, G. Fahsold, R. Lovrincic, A. Pucci, and S. Karim, *Quantum size effects manifest in infrared spectra of single bismuth nanowires*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(10).
33. Cornelius, T.W., M.E. Toimil-Molares, R. Neumann, and S. Karim, *Finite-size effects in the electrical transport properties of single bismuth nanowires*. Journal of Applied Physics, 2006. **100**(11).
34. Calarco, R., M. Marso, T. Richter, A.I. Aykanat, R. Meijers, A. v.d.Hart, T. Stoica, and H. Luth, *Size-dependent Photoconductivity in MBE-Grown GaN-Nanowires*. Nano Lett., 2005. **5**(5): p. 981-984.
35. Chang, P.C., Z. Fan, C.J. Chien, D. Stichtenoth, C. Ronning, and J.G. Lu, *High-performance ZnO nanowire field effect transistors*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(13).
36. Lao, C.S., Y. Li, C.P. Wong, and Z.L. Wang, *Enhancing the electrical and optoelectronic performance of nanobelt devices by molecular surface functionalization*. Nano Letters, 2007. **7**(5): p. 1323-1328.
37. Shalish, I., H. Temkin, and V. Narayanamurti, *Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires*. Physical Review B, 2004. **69**(24).
38. Voss, T. and L. Wischmeier, *Recombination dynamics of surface-related excitonic states in single ZnO nanowires*. J. Nanosci. and Nanotechnol., accepted 2007.

39. Liao, X. and X. Zhang, *Zinc oxide nanostructures and their core-shell luminescence properties*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(26): p. 9081-9085.
40. Pan, N., X.P. Wang, M. Li, F.Q. Li, and J.G. Hou, *Strong Surface Effect on Cathodoluminescence of an Individual Tapered ZnO Nanorod*. J. Phys. Chem. C, 2007. **111**(46): p. 17265-17267.
41. Zhang, Z.Y., C.H. Jin, X.L. Liang, Q. Chen, and L.M. Peng, *Current-voltage characteristics and parameter retrieval of semiconducting nanowires*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(7).
42. Liao, Z.M., K.J. Liu, J.M. Zhang, J. Xu, and D.P. Yu, *Effect of surface states on electron transport in individual ZnO nanowires*. Physics Letters A, 2007. **367**(3): p. 207-210.
43. Park, W.I., G.C. Yi, J.W. Kim, and S.M. Park, *Schottky nanocontacts on ZnO nanorod arrays*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(24): p. 4358-4360.
44. Smit, G.D.J., S. Rogge, and T.M. Klapwijk, *Enhanced tunneling across nanometer-scale metal-semiconductor interfaces*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(14): p. 2568-2570.
45. Smit, G.D.J., S. Rogge, and T.M. Klapwijk, *Scaling of nano-Schottky-diodes*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(20): p. 3852-3854.
46. Sze, S.M., *Semiconductor Devices - Physics and Technology*. 2002, New York: John Wiley & Sons.
47. Donolato, C., *Approximate analytical solution to the space charge problem in nanosized Schottky diodes*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(4): p. 2184-2186.
48. Smit, G.D.J., S. Rogge, J. Caro, and T.M. Klapwijk, *Conductance distribution in nanometer-sized semiconductor devices due to dopant statistics*. Physical Review B, 2004. **69**(3): p. 035338.
49. Lin, Y.H., Y.C. Sun, W.B. Jian, H.M. Chang, Y.S. Huang, and J.J. Lin, *Electrical transport studies of individual IrO<sub>2</sub> nanorods and their nanorod contacts*. Nanotechnology, 2008(4): p. 045711.
50. Goldberger, J., D.J. Sirbuly, M. Law, and P. Yang, *ZnO nanowire transistors*. Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(1): p. 9-14.
51. Ju, S., K. Lee, M.H. Yoon, A. Facchetti, T.J. Marks, and D.B. Janes, *High performance ZnO nanowire field effect transistors with organic gate nanodielectrics: effects of metal contacts and ozone treatment*. Nanotechnology, 2007. **18**(15).

52. Lin, X., X.B. He, T.Z. Yang, W. Guo, D.X. Shi, H.J. Gao, D.D.D. Ma, S.T. Lee, F. Liu, and X.C. Xie, *Intrinsic current-voltage properties of nanowires with four-probe scanning tunneling microscopy: A conductance transition of ZnO nanowire*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(4): p. 043103.
53. Fan, Z.Y. and J.G. Lu, *Electrical properties of ZnO nanowire-field effect transistors characterized with scanning probes*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(3).
54. Perez-Garcia, B., J. Zuniga-Perez, V. Munoz-Sanjose, J. Colchero, and E. Palacios-Lidon, *Formation and rupture of Schottky nanocontacts on ZnO nanocolumns*. Nano Letters, 2007. **7**(6): p. 1505-1511.
55. Takeguchi, M., M. Shimojo, M. Tanaka, R. Che, W. Zhang, and K. Furuya, *Electron holographic study of the effect of contact resistance of connected nanowires on resistivity measurement*. Surface and Interface Analysis, 2006. **38**(12-13): p. 1628-1631.
56. Bauer, J., F. Fleischer, O. Breitenstein, L. Schubert, P. Werner, U. Gosele, and M. Zacharias, *Electrical properties of nominally undoped silicon nanowires grown by molecular-beam epitaxy*. Applied Physics Letters, 2007. **90**(1): p. 012105-3.
57. Chen, Q., S. Wang, and L.M. Peng, *Establishing Ohmic contacts for in situ current-voltage characteristic measurements on a carbon nanotube inside the scanning electron microscope*. Nanotechnology, 2006. **17**(4): p. 1087-1098.
58. Bussolotti, F., L. D'Ortenzi, V. Grossi, L. Lozzi, S. Santucci, and M. Passacantando, *In situ manipulation and electrical characterization of multiwalled carbon nanotubes by using nanomanipulators under scanning electron microscopy*. Physical Review B, 2007. **76**(12).
59. Völkel, B., *Ein universelles Instrument zur Anwendung von ultrascharfen Feldemittern*, in *Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät*. 2001, Universität Heidelberg: Heidelberg.
60. Gabor, D., *A NEW MICROSCOPIC PRINCIPLE*. Nature, 1948. **161**(4098): p. 777-778.
61. Völkel, B., *Präparation und Charakterisierung einatomarer Feldemitter*, in *Angewandte Physikalische Chemie*. 1991, Universität Heidelberg: Heidelberg.
62. Kuo, H.S., I.S. Hwang, T.Y. Fu, J.Y. Wu, C.C. Chang, and T.T. Tsong, *Preparation and characterization of single-atom tips*. Nano Letters, 2004. **4**(12): p. 2379-2382.
63. Aherne, D., A. Satti, and D. Fitzmaurice, *Diameter-dependent evolution of failure current density of highly conducting DNA-templated gold nanowires*. Nanotechnology, 2007. **18**(12).

64. Yang, R.G., G. Chen, and M.S. Dresselhaus, *Thermal conductivity modeling of core-shell and tubular nanowires*. Nano Letters, 2005. **5**(6): p. 1111-1115.
65. Li, S., H. Qing, Y. Choongho, M. Natalio, K. Xiangyang, and Z.L. Wang, *Thermal conductivities of individual tin dioxide nanobelts*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(14): p. 2638-2640.
66. Mayer, A., *Real-space formulation of the quantum-mechanical electronic scattering under static n-fold axially symmetric electric and magnetic fields in a projection microscope*. Ultramicroscopy, 2002. **90**(2-3): p. 121-134.
67. Thien Binh, V. and V. Semet, *Interactions of low-energy coherent electron beams with nano-scale objects: a study by Fresnel projection microscopy*. Ultramicroscopy, 1998. **73**(1-4): p. 107-117.
68. Lai, W., A. Degiovanni, and R. Morin, *Microscopic observation of weak electric fields*. Applied Physics Letters, 1999. **74**(4): p. 618-620.
69. Dorozhkin, P.S. and Z.C. Dong, *Charge distribution mapping by low energy electrons*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(19): p. 4490-4492.
70. Mollenstedt, G. and H. Duker, *BEOBACHTUNGEN UND MESSUNGEN AN BIPRISMA-INTERFERENZEN MIT ELEKTRONENWELLEN*. Zeitschrift Fur Physik, 1956. **145**(3): p. 377-397.
71. Soci, C., A. Zhang, B. Xiang, S.A. Dayeh, D.P.R. Aplin, J. Park, X.Y. Bao, Y.H. Lo, and D. Wang, *ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain*. Nano Letters, 2007. **7**(4): p. 1003-1009.
72. Bao, J.M., M.A. Zimmler, F. Capasso, X.W. Wang, and Z.F. Ren, *Broadband ZnO single-nanowire light-emitting diode*. Nano Letters, 2006. **6**(8): p. 1719-1722.
73. Gao, P.X., J.H. Song, J. Liu, and Z.L. Wang, *Nanowire piezoelectric nanogenerators on plastic substrates as flexible power sources for nanodevices*. Advanced Materials, 2007. **19**(1): p. 67-72.
74. Harnack, O., C. Pacholski, H. Weller, A. Yasuda, and J.M. Wessels, *Rectifying behavior of electrically aligned ZnO nanorods*. Nano Letters, 2003. **3**(8): p. 1097-1101.
75. Heo, Y.W., L.C. Tien, Y. Kwon, D.P. Norton, S.J. Pearton, B.S. Kang, and F. Ren, *Depletion-mode ZnO nanowire field-effect transistor*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(12): p. 2274-2276.
76. Fan, Z.Y., D.W. Wang, P.C. Chang, W.Y. Tseng, and J.G. Lu, *ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(24): p. 5923-5925.

77. Heo, Y.W., L.C. Tien, D.P. Norton, B.S. Kang, F. Ren, B.P. Gila, and S.J. Pearton, *Electrical transport properties of single ZnO nanorods*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(11): p. 2002-2004.
78. Wang, Z.L., *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2004. **16**(25): p. R829-R858.
79. Mofor, A.C., A.S. Bakin, A. Elshaer, D. Fuhrmann, F. Bertram, A. Hangleiter, J. Christen, and A. Waag, *Vapour transport growth of ZnO nanorods*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2007. **88**(1): p. 17-20.
80. Wischmeier, L., T. Voss, I. Ruckmann, J. Gutowski, A.C. Mofor, A. Bakin, and A. Waag, *Dynamics of surface-excitonic emission in ZnO nanowires*. Physical Review B, 2006. **74**(19).
81. Postels, B., H.H. Wehmann, A. Bakin, M. Kreye, D. Fuhrmann, J. Blaesing, A. Hangleiter, A. Krost, and A. Waag, *Controlled low-temperature fabrication of ZnO nanopillars with a wet-chemical approach*. Nanotechnology, 2007. **18**(19).
82. Bekeny, C., T. Voss, B. Hilker, J. Gutowski, R. Hauschild, H. Kalt, B. Postels, A. Bakin, and A. Waag, *Influence of ZnO seed crystals and annealing on the optical quality of low-temperature grown ZnO nanorods*. Journal of Applied Physics, 2007. **102**(4).
83. Anlian, P., L. Xiao, L. Ruibin, L. Chaorong, H. Xiaobo, G. Hongjun, and Z. Bingsuo, *Surface crystallization effects on the optical and electric properties of CdS nanorods*. Nanotechnology, 2005(10): p. 2402.
84. Duan, X., Y. Huang, R. Agarwal, and C.M. Lieber, *Single-nanowire electrically driven lasers*. Nature, 2003. **421**(6920): p. 241-245.
85. Agarwal, R., C.J. Barrelet, and C.M. Lieber, *Lasing in Single Cadmium Sulfide Nanowire Optical Cavities*. Nano Lett., 2005. **5**(5): p. 917-920.
86. Gu, Y. and L.J. Lauhon, *Space-charge-limited current in nanowires depleted by oxygen adsorption*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(14).
87. Jie, J.S., W.J. Zhang, Y. Jiang, and S.T. Lee, *Transport properties of single-crystal CdS nanoribbons*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(22): p. 223117.
88. Kar, S. and S. Chaudhuri, *Cadmium Sulfide One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization and Application*. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 2006. **36**(3): p. 289 - 312.
89. Gunn, J.B., *INSTABILITIES OF CURRENT IN 3-V SEMICONDUCTORS*. Ibm Journal of Research and Development, 1964. **8**(2): p. 141-&.
90. Gunn, J.B., *MICROWAVE OSCILLATIONS OF CURRENT IN III-V SEMICONDUCTORS*. Solid State Communications, 1963. **1**(4): p. 88-91.

91. Greiner, A. and J.H. Wendorff, *Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibres*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2007. **46**(30): p. 5670-5703.
92. Graeser, M., *Metalldrähte und Metall-Polymer-Kompositfasern durch Elektrospinnen*, in *Fachbereich Chemie*. 2007, Philipps-Universität Marburg: Marburg.
93. Kittel, C., *Einführung in die Festkörperphysik*. 1996, München: R. Oldenbourg.
94. Molares, M.E.T., E.M. Hohberger, C. Schaefflein, R.H. Blick, R. Neumann, and C. Trautmann, *Electrical characterization of electrochemically grown single copper nanowires*. *Applied Physics Letters*, 2003. **82**(13): p. 2139-2141.
95. Yun, M., N.V. Myung, R.P. Vasquez, C. Lee, E. Menke, and R.M. Penner, *Electrochemically Grown Wires for Individually Addressable Sensor Arrays*. 2004. p. 419-422.
96. Karim, S., M.E. Toimil-Molares, A.G. Balogh, W. Ensinger, T.W. Cornelius, E.U. Khan, and R. Neumann, *Morphological evolution of Au nanowires controlled by Rayleigh instability*. *Nanotechnology*, 2006. **17**(24): p. 5954-5959.
97. Toimil-Molares, M.E., A.G. Balogh, T.W. Cornelius, R. Neumann, and C. Trautmann, *Fragmentation of nanowires driven by Rayleigh instability*. *Applied Physics Letters*, 2004. **85**(22): p. 5337-5339.
98. Bid, A., A. Bora, and A.K. Raychaudhuri, *Observation of large low-frequency resistance fluctuations in metallic nanowires: Implications on its stability*. *Physical Review B*, 2005. **72**(11).
99. Karim, S., M.E. Toimil-Molares, W. Ensinger, A.G. Balogh, T.W. Cornelius, E.U. Khan, and R. Neumann, *Influence of crystallinity on the Rayleigh instability of gold nanowires*. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2007. **40**(12): p. 3767-3770.
100. Cohn, J.L. and C. Uher, *ELECTRICAL-RESISTANCE AND THE TIME-DEPENDENT OXIDATION OF SEMICONTINUOUS BISMUTH-FILMS*. *Journal of Applied Physics*, 1989. **66**(5): p. 2045-2048.
101. Leontie, L. and G.I. Rusu, *On the electronic transport properties of bismuth oxide thin films*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006. **352**(9-20): p. 1475-1478.
102. <http://www.nanowire-research.de>. 31.1.2008 [cited; DFG Schwerpunkt SPP 1165].