

Diplomarbeit

# Leitfähigkeitsuntersuchungen an ZnO Nanostäben mittels Rasterkraftmikroskopie



Durchgeführt am  
Institut für Physik der  
Montanuniversität Leoben, Österreich

**Wang Lin**

Unter Betreuung von

Dr. Markus Kratzer

Dr. Igor Beinik

Ao.Uni.Prof.Dr.Christian Teichert

begutachtet von

Ao.Uni.Prof.Dr.Christian Teichert

# Abstract

Due to its imaging principle, Atomic-Force Microscopy (AFM) allows quantitative morphological characterization of surface nanostructures. Furthermore, using a conductive probe, AFM enables investigation of electrical properties on the nanometer scale. Here, the first capability of AFM is applied to investigate morphological properties of upright standing ZnO-Nanorods (NRs), whereas conductive atomic-force-microscopy (C-AFM) is employed to perform conductivity measurements on these structures.

ZnO has many excellent and unique properties, which are interesting from a scientific and technological point of view. ZnO exhibits piezoelectric properties, ultraviolet (UV) emission, conductivity and transparency in the optical range, bio-security, a high exciton binding energy, etc. As semiconductor, due to its large band gap of 3.37 eV, it is an interesting material for optoelectronic applications in the near UV spectral range. For the application of ZnO NRs, it is necessary to control the rod position, direction, and shape. Topographical information on three-dimensional shape, average diameter, and height fluctuations of upright standing ZnO-nanorods were obtained. The morphologies of the ZnO NRs are strongly dependent on substratetype (Si(100), FTO) and growth methods. The typical average true diameter of the NRs fabricated by thermal evaporation (TE) is in the range of 200 nm to 370 nm and is much larger than that obtained with hydrothermal growth (HT) which is around 100 nm. The height variation is between 100 nm and 820 nm for TE NR samples & between 40 nm and 220 nm for HT NRs.

C-AFM with a conductive probe was used for investigating the local electrical conductivity of individual NRs. For a sufficiently high applied force between sample and tip, a stable Schottky contact forms. The nanocontact is characterized by two important parameters: the ideality factor and the Schottky-barrier height. Both parameters could be calculated from current-voltage measurements, and they depend on sample type and contact force. The barrier height of the TE ZnO NRs is with  $(0.15\pm 0.01$  eV) smaller than the barrier height of the HT ZnO NRs (0.23 eV). The Schottky diode between tips and top facets of the ZnO NRs are not ideal because the obtained ideality factors are greater than 1 for all samples investigated. Generally, the results demonstrate a high conductivity of the ZnO NRs.

# Zusammenfassung

Aufgrund des Abbildungsprinzips erlaubt die Rasterkraftmikroskopie (AFM) die quantitative morphologische Charakterisierung von Oberflächennanostrukturen. Mit einer leitfähigen Sonde ist auch die Untersuchung von elektrischen Eigenschaften auf der Nanometerskala möglich. Hier wird das AFM zur Messung morphologischer und elektrischer Eigenschaften von ZnO Nanostäben eingesetzt.

ZnO verfügt über viele hervorragende und besondere Eigenschaften, die es für Technik & Wissenschaft interessant machen. Es hat piezoelektrische Eigenschaften, ultraviolette (UV) Strahlungsemission, Leitfähigkeit bei Transparenz im optischen Bereich, Bio-Sicherheit, hohe Exzitonbindungsenergie usw. Als Halbleiter ist es aufgrund seiner großen Bandlücke von 3,37 eV ein interessantes Material für optoelektronische Anwendungen im nahen UV Spektralbereich. Für die Anwendung von ZnO Nanostäben ist es notwendig, ihre Position, Richtung und Form zu kontrollieren. Für senkrecht stehende ZnO-Nanostäbe wurden topographische Daten wie 3D Form, Durchmesser und Höhenvariation ermittelt. Die Morphologien der ZnO NRs hängen stark von Substrattyp (Si(100), FTO) und Wachstumsmethode ab. Der durchschnittliche wahre Durchmesser der durch thermisches Verdampfen (TE) hergestellten NRs ist im Bereich von 200 nm bis 370 nm viel größer als der durch hydrothermisches Wachstum (HT) erzeugten NRs (um 100 nm). Die Höhenvariation (max. gefundene Höhenunterschied) für die TE Probe ist im Bereich zwischen 100 nm und 820nm. Für die HT NR Probe ist die Höhenvariation im Bereich zwischen 40 nm und 220 nm.

C-AFM mit einer leitend beschichteten Sonde wurde für die Untersuchung der lokalen elektrischen Leitfähigkeit einzelner Nanostäbe benutzt. Ab einer gewissen Kraft zwischen Probe und Spitze bildet sich ein stabiler Schottky-Kontakt aus. Diese Nano-Kontakte werden über zwei wesentliche Parameter beschrieben: Idealitätsfaktor und Schottky-Barrieren-Höhe. Beide Parameter wurden aus lokalen Strom-Spannungsmessungen ermittelt, und sie sind abhängig von den unterschiedlichen Proben und den Kontaktkräften. Die Barrierehöhe der TE ZnO NRs ist  $(0,15 \pm 0,01)$  eV und kleiner als die 0,23 eV Barrierehöhe der HT ZnO NRs. Die Schottky-Dioden zwischen Spitze und oberer Facette der ZnO NRs sind nicht ideal, da die gefundenen Idealitätsfaktoren für alle Proben größer als 1 sind. Die Ergebnisse demonstrieren generell die hohe Leitfähigkeit der ZnO-Nanostäbe.

# DANKSAGUNG

Während der Erstellung der vorliegenden Arbeit wurde ich von unzähligen Menschen und Institutionen begleitet und unterstützt. Aus diesem Grund möchte ich die folgende Seite dazu nutzen, um mich bei all diesen recht herzlich zu bedanken.

Für das Gelingen dieses Projektes und für die professionelle Betreuung während der gesamten Arbeit bedanke ich mich insbesondere bei Ao.Univ.Prof.Dr.Christian Teichert für seine Geduld, und exakte Instruktionen bei meiner Arbeit, als auch bei der wissenschaftlichen und sprachlichen Korrektur der Niederschrift.

Weiters bedanke ich mich bei allen anderen Menschen am Institut für Physik, insbesondere für die Hilfe von Dr. Markus Kratzer, der diese Arbeit geduldig korrigiert hat und mir viele sinnvolle Vorschläge gab, und der Unterstützung von Dr. Igor Beinik, der mich in den Bereich der AFM-Technik eingeführt hat, und bei allen Mitgliedern der SPM-Gruppe.

Schließlich möchte ich mich auch noch bei meinem engsten privaten Umfeld für die langjährige Unterstützung während des gesamten Studiums bedanken. Neben der finanziellen Unterstützung möchte ich meinen Eltern auch für alle anderen Formen des Beistands sowie ihr stetes Vertrauen in mich danken. Nur dadurch war es mir möglich, mich voll und ganz auf mein Studium zu konzentrieren. Ein ganz besonderer Dank gebührt auch meinem Mann, die mir über die ganze Zeit hinweg den nötigen Rückhalt geboten und auch die nötige Unterstützung zukommen hat lassen, um nicht nur mein Studium, sondern diesen gesamten Lebensabschnitt auf diese erfolgreiche Weise absolvieren zu können. Und ich muss meiner Tochter danken für die Motivation, die sie mir gab.

Für die Herstellung und Bereitstellung der ZnO-Nanostabproben bin ich Frau Prof. Dr. A. Djurišić und ihrer Gruppe von der Universität Hong Kong sowie Herrn Dr. habil. G. Brauer, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, zu Dank verpflichtet.

# EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

## AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research by myself, using only literature cited in this volume.

---

Datum

---

Unterschrift

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>3</b>
<b>2.</b>	<b>Grundlagen</b> .....	<b>5</b>
2.1	ZnO Nanorods .....	5
2.2	Rasterkraftmikroskopie (AFM).....	6
2.3	Schottky Effekt.....	7
2.3.1	Schottky Barriere .....	8
2.3.2	Strom-Spannungs (IV) -Charakterisierung .....	9
<b>3.</b>	<b>Methodik</b> .....	<b>12</b>
3.1	Wachstum von ZnO Nanorods .....	12
3.1.1	Hydrothermisches Wachstum (HT) [17] .....	12
3.1.2	Thermisches Verdampfen (TE) [17] .....	13
3.2	Rasterkraftmikroskopie (AFM) [18].....	13
3.2.1	Betriebsarten des AFM .....	14
3.2.2	AFM Messspitzen .....	15
3.3	Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie (C-AFM) .....	16
3.3.1	C-AFM Prinzip.....	16
3.3.2	C-AFM Messspitzen.....	18
3.3.3	Sonden mit TiN-Beschichtung (CSG10, NT-MDT).....	18
3.3.4	Sonden mit Pt/Ir-Beschichtung (APPNano).....	19
3.4	Messinstrumente .....	20
3.4.1	Digital Instrument NanoScope IIIa (DI) .....	20
3.4.2	MFP-3D™ .....	21
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse</b> .....	<b>22</b>
4.1	Messungen .....	22
4.2	Charakterisierung von ZnO Nanorods mit C-AFM .....	22
4.2.1	ZnO Nanorods durch TE gewachsen .....	22
4.2.1.1	Probe 1: TE ZnO Nanorods auf FTO .....	22
4.2.1.1.1	Charakterisierung der Morphologie .....	23
4.2.1.1.2	Elektrische Eigenschaften mittels C-AFM .....	25
4.2.1.2	Probe 2: TE ZnO Nanorods auf Si (100).....	32
4.2.1.2.1	Charakterisierung der Morphologie .....	32

4.2.1.2.2	Elektrische Eigenschaften mittels C-AFM .....	33
4.2.1.3	Probe 3: TE ZnO Nanorods auf Si (100).....	37
4.2.1.3.1	Charakterisierung der Morphologie .....	37
4.2.1.3.2	Elektrische Eigenschaften mittels C-AFM .....	39
4.2.2	ZnO Nanorods durch HT gewachsen .....	42
4.2.2.1.1	Charakterisierung der Morphologie .....	43
4.2.2.1.2	Elektrische Eigenschaften mittels C-AFM .....	44
4.2.2.2	Probe 5: HT ZnO Nanorods auf Si (100) .....	47
4.3	Diskussion .....	49
<b>5.</b>	<b>Schlussfolgerungen und Ausblick.....</b>	<b>53</b>
<b>6.</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>55</b>
6.1	Literaturverzeichnis .....	55
6.2	Abkürzungen .....	58

# 1. Einleitung

Die Nanotechnologie erlebte in den letzten Jahren einen ungeheuren Zuwachs an Forschung und industrieller Entwicklung, aber auch an öffentlichem Interesse. "Der Begriff 'nano' kommt aus dem Griechischen und bedeutet Zwerg. Nanomaterialien bezeichnen einen Verbund von wenigen bis einigen tausend Atomen oder Molekülen. Der Name bezieht sich auf die Größe dieses Verbundes, die typischerweise bei 1 bis 100 Nanometern liegt." [1] Die Nanomaterialien spielen heute eine wichtige Rolle, und werden zumeist auf chemischem Wege oder mittels mechanischer Methoden hergestellt. "Einige davon sind kommerziell verfügbar und werden in handelsüblichen Produkten eingesetzt, andere sind wichtige Modellsysteme für die physikalisch-chemische und materialwissenschaftliche Forschung. Ebenfalls ist die Nanoelektronik bedeutend. Deren Zugehörigkeit zur Nanotechnologie wird in der wissenschaftlichen und forschungspolitischen Praxis nicht einheitlich gesehen." [1,2] "Eine Entwicklungsrichtung der Nanotechnologie kann als Fortsetzung und Erweiterung der Mikrotechnik angesehen werden ('top-down-Ansatz'), doch erfordert eine weitere Verkleinerung von Mikrometerstrukturen meist völlig unkonventionelle neue Ansätze. Die Chemie geht in der Nanotechnologie oft den anderen Ansatz: 'bottom-up'. Chemiker, die üblicherweise in molekularen, d.h. sub-nano Dimensionen, arbeiten, bauen aus einer Vielzahl von einzelnen Moleküleinheiten größere nanoskalige Molekülverbunde auf. " [1] Ein Material, das u.a. großes Potenzial für nanotechnologische Anwendungen hat, ist Zinkoxid (ZnO).

Mehrere hunderttausend Tonnen ZnO werden jährlich produziert. Konventionelle Anwendung findet es beispielsweise als Additiv in der Gummiherstellung für Autoreifen, als Zusatz zu Zement, Lacken, Sonnenschutzmitteln und Tierfutter, sowie als Gassensor-Material. Als Halbleiter ist es aufgrund seiner großen Bandlücke von 3,37 eV ein interessantes Material für optoelektronische Anwendungen im nahen Ultraviolett (UV) [3,4]. ZnO (siehe Kapitel 2.1) verfügt über viele hervorragende und besondere Eigenschaften, wie Piezoelektrizität, UV-Emission, Leitfähigkeit bei Transparenz im optischen Bereich, hohe Exzitonbindungsenergie usw., die es für Technik & Wissenschaft interessant machen.

Eine zur Untersuchung solcher Nanomaterialien besonders geeignete Technik ist die Rastersondenmikroskopie (RSM). Die Entwicklung der RSM (engl.: Scanning Probe Microscopy, SPM) begann vor etwa 30 Jahren. Die Rasterkraftmikroskopie (engl.: Atomic Force Microscopy, AFM) gehört zur Familie der Rastersondenmikroskopien. Leitfähigkeits-Rastermikroskopie (engl.: Conductive Atomic Force Microscopy, C-AFM) ist eine Variation von AFM, welche lokale Leitfähigkeitsmessungen ermöglicht. Dabei



wird im Kontaktmodus zwischen Probe und AFM-Spitze eine Spannung angelegt und der entstehende Strom zusätzlich zu den topographischen Informationen detektiert. Für diese Messtechnik wird eine spezielle, mit einem leitenden Material beschichtete Messspitze benötigt. Die lokalen elektrischen Eigenschaft der Proben können mittels Strom-Spannungs (IV)-Charakterisierung untersucht werden.

In dieser Arbeit wurden die Morphologie und die elektrischen Eigenschaften von ZnO-Nanostäben (engl.: Nanorods, NRs) mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. Die Formen und die Abmessungen der NRs wurden mit der Rasterkraftmikroskopie im Tapping-Modus (TM) bestimmt. Um einen Einblick in die elektrischen Eigenschaften zu erhalten, wurden zweidimensionale Strombilder bei verschiedenen angelegten Spannungen durch Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie (C-AFM) gemessen. Weiters wurde C-AFM verwendet, um die Strom-Spannungs (IV)-Eigenschaften der oberen Facetten der einzelnen aufrechten Nanorods zu bestimmen.

## 2. Grundlagen

### 2.1 ZnO Nanorods

Nach der physischen Form lassen sich Nano-Materialien in fünf Kategorien eingeteilt: Nano-Pulver (Nanopartikel), Nano-Fasern (Nanoröhren, Nanodrähte), Nano-Folien, Nano-Bulk und Nano-Trennung zwischen verschiedenen Phasen. Nanopartikel oder künstliche Materialien mit atomaren Abmessungen sind bekannt als Null-dimensionale, die Nano-Dünnschichte repräsentieren zweidimensionale Nanomaterialien, und geschichtete nanostrukturierte Materialien können als dreidimensional angesehen werden. Ein-dimensionale Strukturen wie Halbleiter-Nanostäbe oder Nanodrähte werden von vielen Forschern wegen ihrer möglichen Anwendungen untersucht, zum Beispiel bei der Gestaltung von neuartigen, photonischen Sensoren [3].

Zinkoxid Nanomaterialien sind i.a. aufgrund ihrer verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften im Fokus der Forschung. ZnO ist ein II-VI Halbleiter mit einer direkten Bandlücke im nahen UV (Bandlückenenergie,  $E_g = 3,37$  eV bei 300 K) und einer hohen Exzitonenbindungsenergie ( $\sim 60$  meV). Die optischen Eigenschaften von ZnO im nahen UV, d.h. von Photonenenergien im Bereich der Bandlücke, werden im Wesentlichen durch die energetischen Zustände der kristallbindenden Elektronen aus Zink (4s) und Sauerstoff (2p) bestimmt [5,6]. Zinkoxid liegt bei Raumtemperatur in der Wurtzit-Struktur (siehe Abbildung 2.1) als thermodynamisch stabile Phase vor. Neben der Wurtzit-Struktur kann ZnO auch in der Zinkblende-Struktur kristallisieren, die jedoch nur durch Wachstum auf kubischen Substraten stabilisiert werden kann, oder der NaCl-Struktur, die man bei relativ hohen Drücken erhält [3]. Das Bravaisgitter der Wurtzit-Struktur ist hexagonal und gehört zur Punktgruppe  $C_{6v}$ . Die Gitterparameter sind  $a = 0,325$  nm und  $c = 0,521$  nm, wobei die c-Achse senkrecht zur hexagonalen Basalebene steht [3]. Jedes Anion ist tetraederförmig von vier Kationen umgeben, was typisch für eine  $sp^3$ -kovalente Bindung ist. Immer vier  $Zn^{2+}$ -Ionen bilden einen Tetraeder, in dessen Mitte sich ein  $O^{2-}$ -Ion befindet (Abb. 2.1). Gleichzeitig weist ZnO auch Eigenschaften ionischer Kristalle auf. Da die Kristallstruktur nicht inversionssymmetrisch ist, ist der Kristall piezoelektrisch [4].

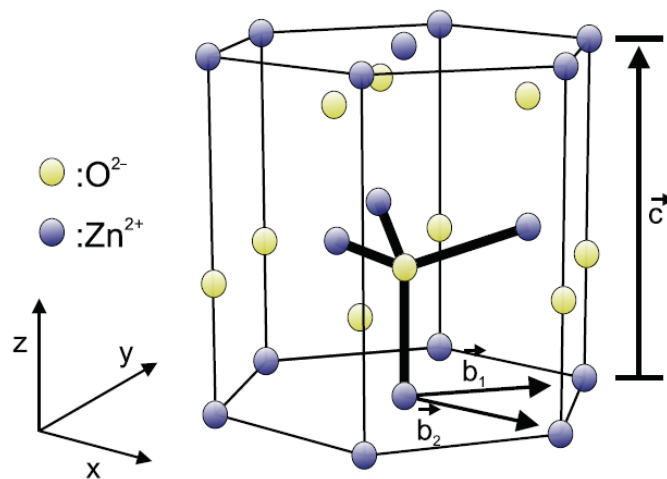


Abbildung 2.1: Die Wurtzitkristallstruktur besitzt eine Basis aus vier Atomen, wobei sich die Kationen an den Positionen  $(0, 0, 0)$  und  $(1/2, 1/2, 1/2)$  und die Anionen an  $(0, 0, 3/8)$  und  $(1/2, 1/2, 7/8)$  befinden [7].

## 2.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (engl.: Atomic Force Microscop, AFM) gehört zur Familie der Rastersondenmikroskopien (engl.: Scanning Probe Microscopy, SPM), wie bereits erwähnt. Das Messprinzip der Rastersondenmikroskopie besteht darin, dass die Oberfläche durch eine sehr feine Sonde nach verschiedenen Verfahren abgerastert wird, um ein topografisches Bild der Oberfläche im Nanometerbereich bis hin zu atomarer Auflösung zu erhalten.

Das Funktionsprinzip der Rasterkraftmikroskopie entwickelten G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber 1986. Es beruht auf der mechanischen Wechselwirkung zwischen Abtastspitze und Probe und ist, im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie (engl.: Scanning Tunneling Microscopy, STM), auch für isolierende Materialien einsetzbar.

Mittels Rasterkraftmikroskopie lassen sich praktisch alle Festkörper unter normalen Umgebungsbedingungen sowie in Gasen und Flüssigkeiten untersuchen. Man kann Oberflächentopographiebilder erstellen und mit zusätzlicher entsprechender Funktionalisierung (z.B.: leitfähiger oder magnetischer Beschichtung) der Spitze andere Materialeigenschaften bestimmen (z.B.: mechanische, elektrische, magnetische und thermische Eigenschaften).

## 2.3 Schottky Effekt

Metall-Halbleiter-Kontakte kann man hinsichtlich ihrer Kennlinien in zwei Gruppen einteilen (Abbildung 2.2): "Ohmsche" Kontakte mit einem der Spannung etwa proportionalen, und Schottky-Dioden mit einer stark nichtlinearen Diodenkennlinie. Ohmsche Kontakte sind erforderlich bei Kontaktierungen aller Halbleiterbauelemente, wenn das Metall nur den Zweck der Kontaktierung erfüllen soll; Schottky-Dioden finden Anwendung als Gleichrichter, insbesondere bei extrem hohen Frequenzen [8].

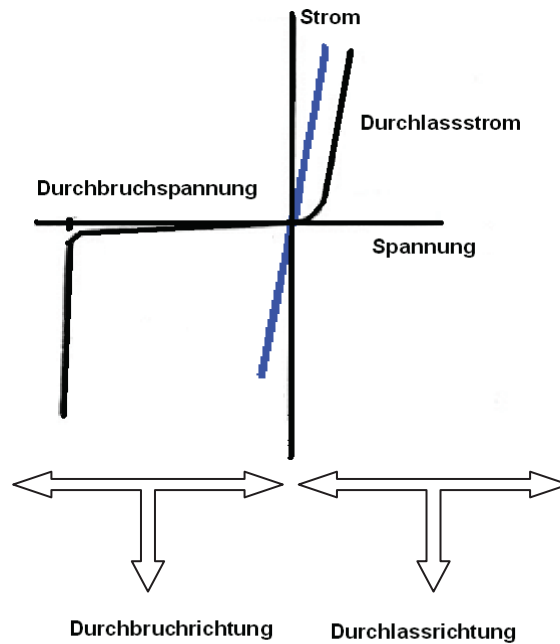


Abbildung 2.2: Strom-Spannung ( $I$ - $V$ )-Kennlinien für Schottky Kontakt (schwarze Kurve) und für Ohmschen Kontakt (eigene Darstellung).

Bei  $U=0$  fließt kein Strom, da die Anzahl der Elektronen, welche vom Metall her die Potentialbarriere überwinden können, gleich der Zahl der Elektronen ist, die vom Halbleiter her die Potential-Barriere überwinden können. Für  $U>0$  (negative Probenspannung für n-Halbleiter) können die Elektronen vom Halbleiter leichter in das Metall übertreten, da die Potentialbarriere kleiner geworden ist. Man erhält einen Strom, der mit der Spannung  $U$  exponentiell ansteigt, da die Anzahl der Elektronen, welche die Potentialbarriere ( $V_{bi} - U$ ) ( $V_{bi}$ : Kontaktpotential) überwinden können, exponentiell mit  $U$  anwächst. Man erhält den Flußkennlinienast der Schottky-Diode. Für Sperrpolung (positive Probenspannung für n-Halbleiter) wird die Potentialbarriere ( $V_{bi} - U$ ) vergrößert, und vom Halbleiter können Elektronen schwerer in das Metall gelangen. Für  $|U| \gg kT/e$  ist dies schließlich der einzige Stromanteil; dieser ist sehr klein und in erster Näherung spannungsunabhängig, da  $\Phi_B$  in erster Näherung spannungsunabhängig ist [8]. Bei großen Sperrspannungen "bricht" die Diode durch, was an einen steilen Stromanstieg erkennbar ist.

### 2.3.1 Schottky Barriere

Die Wirkungsweise der Metall-Halbleiter-Kontakte kann mit Hilfe des Bänderschemas verstanden werden. Die Austrittsarbeit ( $e \cdot \Phi$ ) ist diejenige Energie, die einem Elektron im Festkörper (auf der Energie des Fermi-Niveaus in Metall) gegeben werden muss, um ihm den Austritt aus dem Festkörper zu ermöglichen.

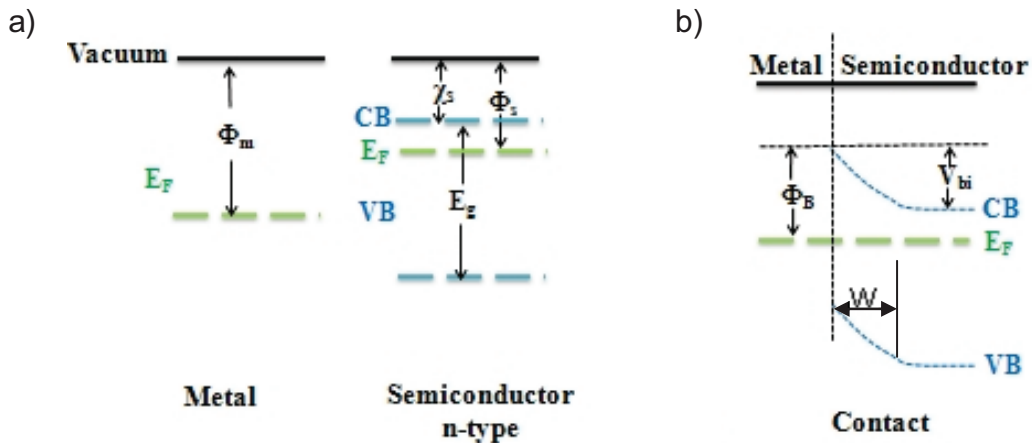


Abbildung 2.3: Schottky-Barriere an der Kontaktstelle zwischen dem Metall und dem Halbleiter mit verschiedener Elektronenaffinität (von [9]).  $\Phi_M$ ,  $\Phi_s$ : Austrittsarbeit des Metalls und Halbleiters;  $\chi$ : Elektronenaffinität des Halbleiters;  $E_g$ : Bandlücke des Halbleiters;  $V_{bi}$ ,  $\Phi_B$ : Kontaktpotential und Potentialbarriere beim Metall-Halbleiter-Kontakt;  $W$ : Breite der Verarmungszone beim Metall-Halbleiter-Kontakt.

Abbildung 2.3 (a) zeigt die Verläufe der Elektronenenergien („Bändermodelle“) eines Systems Metall-n-Halbleiter, wobei die Oberflächen des Halbleiters als „ideal“ angenommen sind. Das linke Energieschema zeigt ein Metall mit Austrittsarbeit ( $e \cdot \Phi_M$ ) und einen n-Halbleiter, die nicht in Kontakt und somit auch nicht im thermischen Gleichgewicht sind. Die Austrittsarbeit ( $e \cdot \Phi_s$ ) für Halbleiter ist analog definiert. Für den nichtentarteten Halbleiter wird die Elektronenaffinität  $\chi$  definiert. Die Elektronenaffinität von ZnO beträgt 4,3 eV. Die Größe ( $e \cdot \chi$ ) ist diejenige Energie, die einem Leitungselektron (bei CB) zusätzlich gegeben werden muss, um seinen Austritt zu ermöglichen. Bei Annäherung der beiden Substanzen stellt sich ein thermisches Gleichgewicht ein und die Fermi-Niveaus  $E_F$  im Metall und im Halbleiter fallen zusammen. Dadurch entsteht eine Verarmung der Elektronen an der Halbleiteroberfläche und eine Freilegung der ionisierten Donatoren. Wie in Abbildung 2.3 ((b) Contact) gezeigt, entsteht dadurch eine Bandverbiegung im Halbleiter, der positiven Ladung im hier angenommen n-Typ Halbleiter steht eine negative Ladung im Metall gegenüber. Das Kontaktpotential  $V_{bi}$  ist gleich der Differenz der beiden Austrittsarbeiten (2/1) [8,10].

$$V_{bi} = \Phi_M - \Phi_s \quad (2/1)$$

$$\Phi_B = \Phi_M - \chi \quad (2/2)$$

Die (wenigen) Elektronen im Halbleiter sehen eine Potentialbarriere  $V_{bi}$ , das sogenannte built-in Potenzial, das sich im Halbleiter aufbaut, und  $W$  ist die Breite der Verarmungszone; die (vielen) Elektronen im Metall sehen die etwas größere Potentialbarriere  $\Phi_B$  [11]. Im Falle des idealen Metall–Halbleiter-Kontaktes wird die Potentialbarriere durch die Austrittsarbeit des Metalles und die Elektronenaffinität des Halbleiters bestimmt, während beim Metall–Halbleiter–Kontakt mit Oberflächenzuständen die Barrierenhöhe nahezu unabhängig vom Kontaktmetall wird [10].

### 2.3.2 Strom-Spannungs (IV) -Charakterisierung

Die Strom-Spannungs-Charakteristik von Schottky-Kontakten kann durch verschiedene Modelle beschrieben werden: Schottky [12] setzt bei seiner „**Diffusionstheorie**“ eine tiefe Raumladungszone, d.h. geringe Dotierung voraus. In diesem Fall ist die Weite der Raumladungszone groß gegenüber der freien Weglänge der Elektronen. Die resultierende Stromdichte ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Diffusionsstrom der Ladungsträger, die aufgrund ihrer thermischen Energie die Potentialbarriere überwinden können und dem entgegengerichteten Feldstrom in der Raumladungszone. Die Stromdichten der Diffusion für Elektronen und Löcher sind jeweils gegeben durch (2/3):

$$J_n = qD_n \frac{d\Delta n}{dx}$$

$$J_p = qD_p \frac{d\Delta p}{dx} \quad (2/3)$$

$$\Delta n = \tau_e G_e$$

$$\Delta p = \tau_p G_p \quad (2/4)$$

wobei  $q$  die Ladung des Elektrons ist,  $D_n$  und  $D_p$  sind die Diffusionskoeffizienten für die Elektronen und Löcher,  $\Delta n$  und  $\Delta p$  (2/4) sind die Änderungen der Ladungsträgerdichten,  $\tau_{e,p}$  sind die Lebenszeiten der Ladungsträger (engl. carrier's lifetime) und  $G_{e,p}$  sind die Entstehungsraten (engl.: generation rates) für die Elektronen und die Löcher.

Bethe [13] geht bei seiner „**Thermischen Emissionstheorie**“ von einer schmalen Raumladungszone entsprechend einer höheren Dotierung aus (d.h.: Die Länge der Raumladungszone ist klein gegenüber der mittleren freien Weglänge der beweglichen Ladungsträger). Abbremsungen der Elektronen durch Stöße mit Phononen oder mit Störstellen innerhalb der Raumladungszone können vernachlässigt werden. Die Ladungsträger können ohne Stöße die Potentialschwelle aufgrund ihrer thermischen Energie überwinden. Die resultierende Stromdichte ergibt sich aus der Differenz der Anzahl der Ladungsträger, die aufgrund ihrer thermischen Energie vom Metall in den Halbleiter und vom Halbleiter ins Metall emittiert werden [10].

### **Transport durch den Schottky-Kontakt:**

Für den Ladungstransport durch den Schottky-Kontakt spielen folgende Mechanismen eine Rolle:

1. Emission von Elektronen über die Barriere (thermionische Emission)
2. Quantenmechanisches Tunneln von Elektronen durch die Barriere (Feldemission)
3. Transportprozesse, die Minoritätsladungsträger (Löcher) involvieren. Im Falle von ZnO kann dieser Anteil in guter Näherung vernachlässigt werden [14].

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

Die gesamte thermionische Elektronenstromdichte über die Barriere ist gegeben durch:

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{k_B T}\right) \quad (2/5)$$

wobei  $\Phi_B$  die Potentialbarriere ist,  $A^*$  die effektive Richardson-Konstante ist, und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ist. Die Richardson-Konstante kann in vereinfachter Weise definiert werden:

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k_B^2}{h^3} \quad (2/6)$$

wobei  $m^*$  die effektive Masse der Ladungsträger ist, und  $h$  die Planck'sche Konstante ist [15]

Zur Berechnung des Sperrsättigungsstromes ( $J_s$ ) integriert man über alle Elektronen im Metall, die in senkrechter Richtung eine genügend hohe Geschwindigkeit aufweisen, so dass sie durch ihre kinetische Energie die Potentialbarriere ( $e \cdot \Phi_B$ ) überwinden können [16]. Eine kleine Spannungsabhängigkeit von  $J_s$  kommt dadurch zustande, dass die Potentialbarriere wegen ihrer nicht streng abrupten Form geringfügig von der

Feldstärke und damit vom Potential abhängt. Bei sehr großen Sperrspannungen bricht die Diode wegen des in der Raumladungszone auftretenden Lawineneffektes durch [8].



## 3. Methodik

### 3.1 Wachstum von ZnO Nanorods

Das Wachstum von ZnO-Nanorods (NRs) kann mittels verschiedener Verfahren erfolgen, beispielsweise durch Molekularstrahlepitaxie, mittels Puls-Laserabscheidung, durch metallorganische Gasphasenepitaxie, durch elektrochemische Abscheidung, oder durch nasschemische Methoden. Die Synthese der hier untersuchten ZnO-NRs wurde von der Arbeitsgruppe von Prof. Alexandra Djurišić von der Universität Hong Kong durchgeführt. Dabei wurden die folgenden Methoden verwendet.

#### 3.1.1 Hydrothermisches Wachstum (HT) [17]

Die hydrothermale Synthese beinhaltet das Kristallwachstum in wässriger Lösung. Da diese Methode in der Regel bei niedrigen Herstellungstemperatur durchgeführt wird und daher kostengünstig ist, ist sie von großem Interesse. Niedrige Reaktionstemperaturen begünstigen die Herstellung von ZnO-Nanostrukturen auf flexiblen Kunststoffsubstraten, sowie deren Integration in organischen, optoelektronischen Bauelementen.

In der hydrothermalen Synthese von ZnO, sind in der Regel Ammoniak oder Ammoniumsalze beteiligt. Ihre Zugabe führt zur Bildung von Metall-Ammonium-Komplexen, welche die Bildung von Nanostrukturen modifiziert und fördert. Zinknitrat und Hexamethylentetramin sind die am häufigsten verwendeten Ausgangsstoffe für die Synthese von ZnO Nanostäben. Die Reaktionen sind:



Der wahrscheinliche Bildungsmechanismus in diesem Ansatz ist die wässrige thermische Zersetzung der Metall-Aminosäure-Komplexes. Es wurde auch vorgechlagen, dass  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  oder  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  Ionen die Vorstufe für das hydrothermale Wachstum sein können. Hexamethylentetramin wirkt als pH-Puffer und dient zur langsamen Freisetzung von  $\text{OH}^-$  Ionen, wodurch der pH-Wert der Wachstumslösung konstant über die Zeit bleibt. Neben Zinknitrat und Hexamethylentetramin, sind früher auch andere Vorstufen für die hydrothermale Synthese von ZnO Nanostäben verwendet worden, z.B.: Zinkchlorid und Hydrazinhydrat, Zinkpulver und Cetyltrimethylammoniumbromid, Zink-Folie und

Wasserstoffperoxid. Einige Zusatzstoffe (z. B.: Polyethylenmin und Citrat-Ionen) können in der Wachstumslösung enthalten werden, da sie bevorzugt an verschiedenen Kristallflächen adsorbieren können und so die jeweilige Wachstumsraten beeinflussen, was zu einer veränderten Morphologie führt. Die Reaktionen zur Umwandlung von Zinkacetat in Zinkoxid sind wie folgt [17]:



### 3.1.2 Thermisches Verdampfen (TE) [17]

In diesem Verfahren wird Zink zuerst durch Erhitzen verdampft. Dann wird der Dampf zum Substrat transportiert und Zink und Sauerstoff reagieren miteinander unter Bildung von ZnO-Nanostrukturen. Die bei dieser Methode nötigen hohen Temperatur, sind unvorteilhaft für die Bauelemente-Fertigung auf flexiblen Substraten, sowie die Herstellung von Hybrid-Bauelementen. Der Prozeß ist jedoch leicht zu steuern und relativ billig. Darüber hinaus haben die entstehenden Kristalle hervorragende Qualität.

Es gibt mehrere Möglichkeiten, ein Zn-Dampf-Sauerstoffgemisch zu erzeugen. Die einfachste Methode ist, ZnO direkt zu zersetzen, jedoch sind dafür sehr hohe Temperaturen (1400°C) nötig. Eine weitere direkte Methode ist die Erwärmung von Zn-Pulver unter Sauerstofffluss. Bei dieser Methode ist die Wachstumstemperatur relativ gering (500-700°C). Das Verhältnis zwischen dem Zn Dampfdruck und dem Sauerstoffpartialdruck kann so eingestellt werden, dass die gewünschten ZnO-Nanostrukturen entstehen [17].

### 3.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM) [18]

Das Rasterkraftmikroskop orientiert sich in seiner Arbeitsweise an einem herkömmlichen mechanischen Abtastvorgang einer Oberfläche (siehe Abb.3.1). Dabei werden die auf die Sonde wirkenden mikroskopischen Kräfte zur Bildgewinnung herangezogen. Als Sonde dient eine sehr scharfe Spitze, die am Ende eines Biegebalkens (Cantilever) angebracht ist. Die auf die Sondenspitze wirkenden Kräfte verursachen eine Verbiegung des Cantilevers. Die Verbiegung des Cantilevers wird durch die Ablenkungen eines auf die Cantileverrückseite gerichteten Laserstrahls mit

Hilfe einer 4-Quadranten-Photodiode detektiert (Lichtzeigerprinzip) und zusammen mit den Rasterinformationen zur Abbildung genutzt (Abb. 3.1). Die Spitzen bestehen häufig aus Silizium oder Siliziumnitrit und die Spitzenradien variieren zwischen ca. 2 nm und 100 nm. Die Federkonstanten der Cantilever liegen typischerweise im Bereich von 0,01 N/m und 50 N/m.

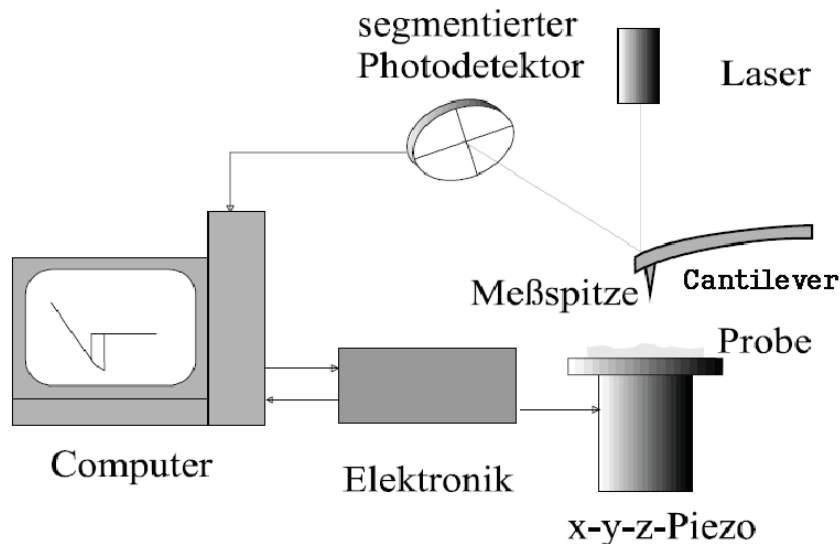


Abbildung 3.1: Schema eines Kraftmikroskops mit Lichtzeiger-Detektion. Die Auslenkung der Tastfeder wird über einen Laserstrahl gemessen. Die Probe ist auf einem piezoelektrischen Stellglied montiert (positionierbar in allen drei Raumrichtungen). Damit lässt sich die Tastnadel über der Probe heben und senken, aber auch lateral über die Oberfläche rastern (adaptiert von [19]).

Durch die Verwendung eines Rasterkraftmikroskops kann nicht nur die Oberflächentopographie in atomarer Auflösung detektiert werden, sondern es ist durch das Aufzeichnen einer Kraft-Abstands-Kurve möglich molekulare Kräfte an Grenzflächen zu bestimmen. Für kleine Auslenkungen des Cantilevers ist die Verschiebung des Strahls proportional zur Kraft auf die Spitze. Die Kraft  $F$  kann nach  $F=k \cdot z$  berechnet werden. Dabei ist  $k$  die Federkonstante des Cantilevers und  $z$  die vertikale Verschiebung des Endes des Cantilevers [19].

### 3.2.1 Betriebsarten des AFM

In dieser Arbeit wurden die Topographien der Proben mittels Tapping-Modus gemessen und die lokale Leitfähigkeit mittels Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskopie im Kontaktmodus ermittelt. AFM wird in drei verschiedenen Betriebs-Modi angewandt:

Kontakt-Modus: Hier rastert die Spitze die zu untersuchende Probenoberfläche im dauernden mechanischen Kontakt ab. Es besteht die Gefahr, dass Probe und Spitze beschädigt werden. Deshalb ist eine sehr glatte Probe erwünscht.

Intermittierend-Kontakt-Modus (Tapping-Mode, TM): In diesem Fall wird der Biegebalken (Träger der Abtastspitze) nahe seiner Eigenfrequenz (um Resonanz zu vermeiden) angeregt und die Probenoberfläche punktförmig abgerastert.

Nicht-Kontakt-Modus: Hierbei schwingt der Cantilever nahe seiner Eigenfrequenz ohne die Probe zu berühren. Die laterale Auflösung dieser Methode liegt im Nanometerbereich und wird durch die Höhengeometrie bestimmt. Auf glatten Probenflächen lässt sich sogar atomare Auflösung erreichen.

Phasenkontrastaufnahme für Intermittierend-Kontakt-Modus (TM) und Nicht-Kontakt-Modus: Wenn zwischen Spitze und Probenoberfläche Kräfte auftreten, entsteht eine Phasenverschiebung zwischen Cantileveranregung und Cantileverschwingung, die als Messsignal ausgewertet wird. Die Höhengauflösung dieses Modus reicht bis in den Sub-Å-Bereich [18,20,21].

Beim Tapping-Modus bzw. dem so genannten Intermittierend-Kontakt-Modus berührt die schwingende Spitze die Oberfläche periodisch. Der Cantilever wird durch einen zusätzlichen Piezokristall sinusförmig angeregt und zwar im Bereich der Resonanzfrequenz (zwischen 300 KHz und 400 KHz) des Cantilevers. Um diese Resonanzfrequenz zu finden, wird ein so genannter Frequenz-Scan durchgeführt, bei dem die Amplitude und Phasenverschiebung bei jeder Frequenz ausgewertet wird. Das Maximum der Amplitude bzw. eine Phasenverschiebung von  $\pi/2$  dient der Identifikation der Resonanzfrequenz. Eine andere Möglichkeit besteht darin, das thermische Rauschen des Cantilevers über die Photodiode zu detektieren und durch eine Fourier-Analyse die Resonanzfrequenz zu errechnen.

### 3.2.2 AFM Messspitzen

Für die Topographiemessungen wurden sogenannte PPP-NCHR Spitzen verwendet. Die **PPP-NCHR** ist eine Standard-Silizium-Spitze mit POINTPROBE® PLUS (PPP) Silizium-SPM-Sonde und Siliziumcantilever (Abbildung 3.2.) für Tapping Mode™ Messungen. Dieser Spitzentyp kombiniert hohe Stabilität und Betriebssicherheit mit guter Empfindlichkeit und schneller Scanfähigkeit. Zur besseren Detektion sind die Cantilever auf der Detektor Seite mit einer Aluminium-Reflexbeschichtung versehen [22]. Das monolithische Silizium ist hoch dotiert, um statische Ladungen abzuleiten. Sie sind chemisch inert und bieten einen hohen Q-Faktor für hohe Empfindlichkeit. Der

typische Spitzenradius (<7 nm) und die optimierte Spitzenform ermöglichen gut reproduzierbare Bilder und hohe Auflösung. Alle technischen Daten der PPP-NCHR Messspitzen sind in Tabelle 3.1 erfasst.

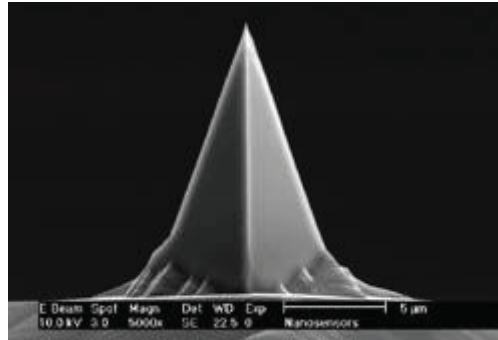


Abbildung 3.2: PPP-NCHR Messspitze mit Standard Silizium Cantilever [22].

Cantilever	Länge [µm]	Breite [µm]	Dicke [µm]	Spitze Höhe [µm]	RF* [KHz]	Feder- konstant [N/m]	Spitze- radius [nm]
<b>PPP- NCHR</b>	125±10	30±7.5	4±1	10-15	204-497	10-130	< 7

Tabelle 3.1: Technische Daten des PPP-NCHR Cantilevers [22]. RF: Resonanzfrequenz.

### 3.3 Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie (C-AFM)

#### 3.3.1 C-AFM Prinzip

Leitfähigkeitsrastermikroskopie (Abbildung 3.3) wird im Kontakt-Modus durchgeführt. Im Kontakt-Modus steht die Spitze im repulsiven Kontakt mit der Probenoberfläche und wird mit einer definierten Kraft (constant-force-mode) oder mit konstanter Position des z-Piezos (constant-height-mode) über diese gerastert.

Neben der herkömmlichen Detektionstechnik der Rasterkraftmikroskopie wird eine leitende Rasterkraftmikroskop-Sonde mit einer externen Spannungsquelle und einem Stromverstärker kombiniert [15]. Eine Spannung wird zwischen der leitenden Messspitze und der Probe angelegt, um die gewünschte elektrische Information zu erhalten. Der resultierende Strom wird über einen hoch empfindlichen Strom-Spannungs-Wandler gemessen. Die große Empfindlichkeit ist besonders wichtig für

Proben mit hohem Widerstand bzw. quasi-isolierendem Verhalten. In solchen Fällen liegen die gemessenen Ströme nur bei einigen Femto- bis Picoampere. Es ist anzumerken, dass der Kontakt zur Probe vorzugsweise ohmsch sein sollte, da sonst der Einfluss der zusätzlichen Barriere gesondert berücksichtigt werden muss. Die typisch angelegten Spannungen liegen im Bereich  $\pm 10$  V. Die Verwendung von höheren Spannungen ist mit externen Spannungsquellen möglich [15].

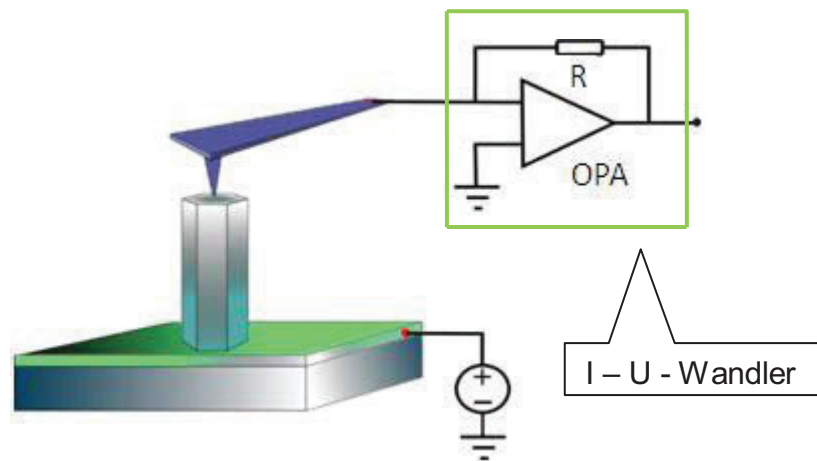


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des grundlegenden C-AFM-Setup [15]. Die Probe (unter der Messspitze) ist auf dem Probenhalter montiert, welcher auf dem beweglichen Piezoscanner sitzt. Der Strom durch die Messspitze wird über einen Strom-Spannungswandler in eine Messspannung umgewandelt. Der Rückkopplungswiderstand ( $R$ ) bestimmt den Verstärkungsfaktor.

Das Stromsignal wird entweder durch einen Elektrometer- oder einen logarithmischen Verstärker in ein Spannungssignal umgewandelt, je nach dem Variationsbereich der Ströme. Der Hauptunterschied zwischen diesen beiden Verstärkern ist das Rückkopplungselement. Im Falle des Elektrometers ist dies ein linearer Feedback-Widerstand  $R$ , bei einem logarithmischen Verstärker nutzt man ein nichtlineares Element (Diode) für diesen Zweck. Das Spannungssignal ist bequemer handhabbar, da es leicht in digitale Form umgewandelt werden kann. Ein System auf Basis eines Operationsverstärkers mit Feedback-Widerstand (OPA) ist für die Messung niedriger Ströme (bis zu zehn fA) [14] verwendbar, während Systeme mit logarithmischem Verstärker einen größeren Strommessbereich (1pA-1mA) aufweisen [23,24]. Allerdings schränkt die Verwendung von logarithmischen Verstärkern den Betriebsmodus in den meisten Fällen auf eine Spannung ein [15].

### 3.3.2 C-AFM Messspitzen

Für Leitfähigkeitsmessungen werden Messspitzen mit leitfähiger Beschichtung benötigt. Die Spitze sollte scharf sein, um eine hohe laterale Auflösung zu erzielen. Doch ein kleiner Radius der Messspitzen verringert auch die Kontaktfläche für den elektrischen Transport der Ladungsträger. Für die Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskopie werden Cantilever mit einer kleinen Federkonstante benutzt, um Schäden, die durch eine große laterale Kraft zwischen Messspitze und Probe entstehen, zu vermeiden. Allerdings ist eine gewisse Kraft erforderlich, um einen guten elektrischen Kontakt für die Leitfähigkeitsmessung zu gewährleisten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Cantilever getestet, aber nur zwei Typen haben zuverlässig funktioniert. Sie werden im Folgenden beschrieben.

### 3.3.3 Sonden mit TiN-Beschichtung (CSG10, NT-MDT)

Diese Sonden bestehen aus einem n-Typ Silizium Einkristall (Si) mit TiN-Beschichtung. Sie weisen eine typisch Federkonstante von 0.11 N/m und einen Spitzenradius von 35 nm auf. (siehe Abbildung 3.4) Mit diesen langen und weichen Cantilevern kann eine gute Qualität im Topographie- und im Strombild erreicht werden. Die 25 nm dicke TiN-Beschichtung weist praktisch metallische Leitfähigkeit auf und hat eine hohe Verschleißfestigkeit auf den untersuchten Proben bewiesen. Zusätzlich haben solche Spitzen nur geringe Neigung, Partikel von der Oberfläche aufzunehmen. Die weiteren technischen Daten der Messspitzen mit TiN-Beschichtung sind in Tabelle 3.2 erfasst.



Abbildung 3.4: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Messspitze mit TiN-Beschichtung von NT-MDT [25].

### 3.3.4 Sonden mit Pt/Ir-Beschichtung (APPNano)

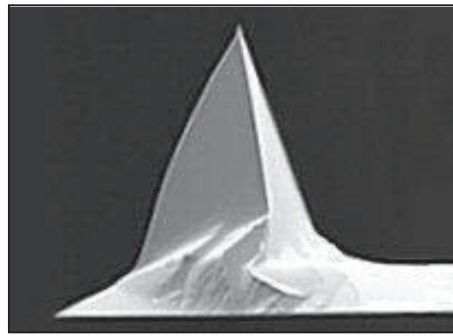


Abbildung 3.5: Seitliche Ansicht einer Pt/Ir beschichteten AFM Spitze [26].

Diese Sonden werden ebenfalls aus hoch dotierten Silizium-Einkristallen hergestellt. Diese ANSCM-PC-Sonden (eine Serie von APPNano-Sonden) mit leitfähiger Beschichtung wurden sowohl für den Kontakt-Modus als auch für die elektrostatische Rastkraftmikroskopie (engl.: Electrostatic Force Microscopy, EFM) entwickelt. Diese Sonden sind auf der Reflexionsseite als auch auf der Spitzenseite dünn mit Pt/Ir beschichtet (25 nm). Abbildung 3.5 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer solchen Spitze. Ihr relativ kleiner Spitzenradius (30 nm) erlaubt eine hohe Auflösung. Die typische Federkonstante liegt bei 0.2 N/m. Die weiteren technischen Daten der Sonden mit Pt/Ir-Beschichtung sind ebenfalls in Tabelle 3.2 erfasst. In dieser Arbeit wurden die Strom-Spannungs-Kurven am MFP-3D™ AFM unter Einsatz dieser Sonden gemessen.

Cantilever	Länge [μm]	Breite [μm]	Dicke [μm]	Spitze Höhe [μm]	RF* [KHz]	Feder- konstante [N/m]	Spitzen- radius [nm]
<b>TiN- Beschichtung</b>	225±5	30±3	1±0.5	14-16	8-39	0.01-0.5	35
<b>Pt/Ir- Beschichtung</b>	450	40	2.5	14-16	5-25	0.02-0.8	30

\*RF: Resonanz-Frequenz.

Tabelle 3.2: Technische Daten der Messspitzen mit die TiN-Beschichtung und mit die Pt/Ir-Beschichtung [25,26].



### 3.4 Messinstrumente

Alle Proben wurden mit einem Rasterkraftmikroskop gemessen. Die Rasterkraftmikroskope, die für diese Arbeit verwendet wurden, sind das Digital Instrument (DI) Nanoscope IIIa und das MPF-3D von Asylum Research (AR). Im Folgenden werden beide Geräte näher beschrieben.

#### 3.4.1 Digital Instrument NanoScope IIIa (DI)

Es ist ein NanoScope Multimode IIIa Rastersondenmikroskop, das mit einem AS-130 (J) Piezo Scanner ausgestattet ist. Dieses Instrument ermöglicht, Messungen mit einem maximalen Scanbereich von  $125\ \mu\text{m} \times 125\ \mu\text{m}$  (x, y-Auslenkung)  $\times 5\ \mu\text{m}$  (z-Richtung) durchzuführen [27]. Abbildung 3.6 zeigt das verwendete AFM von Digital Instruments-Veeco. Um die Topographie zu messen, wird der Tapping-Modus angewandt. Andererseits werden die zweidimensionalen Strombilder im Kontakt-Modus gemessen.

Weiterhin hat das Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskop-Modul von Digital Instrument Nanoscope™ IIIa einen Messbereich von 50 fA bis 200 pA [27].

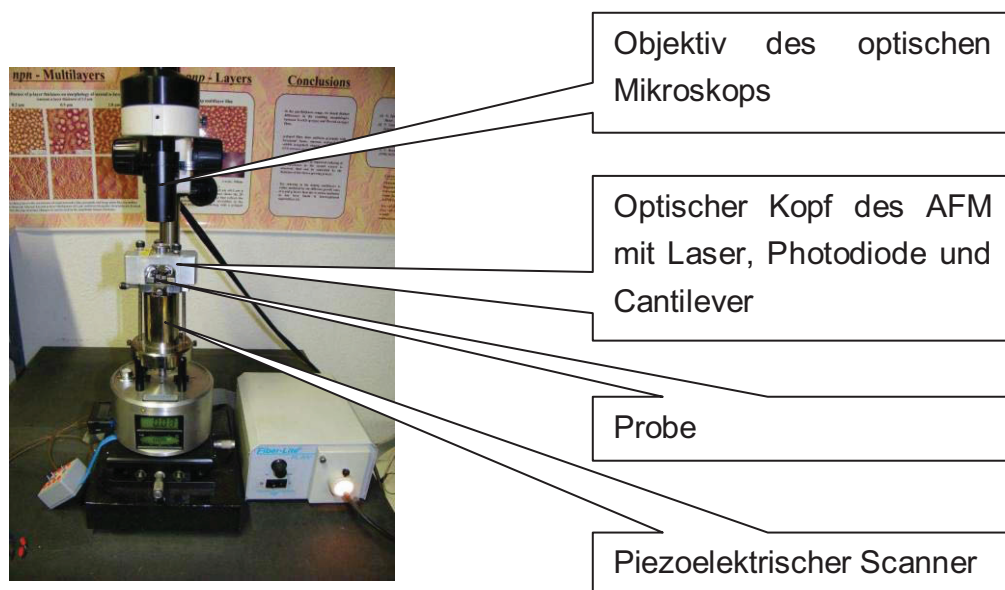


Abbildung 3.6: Digital Instrument NanoScop IIIa der Firma Veeco. Das Bild zeigt auch das optische Mikroskop für die Positionierung der Probe unterhalb der Spitze.

### 3.4.2 MFP-3D™

Die lokalen elektrischen Eigenschaften der Nanorods wurden mit Hilfe eines MFP-3D™ AFM (siehe Abbildung 3.7) von Asylum Research mit dem Standard ORCA™ Modul untersucht. Damit sind Strommessungen im Bereich von 1 pA bis 20 nA möglich. Die IV-Kurven in dieser Arbeit wurden mit dem MFP-3D™ Stand Alone (MFP-3D-SA) Instrument gemessen. Dieses Gerät verfügt über einen Regelkreis (engl.: Closed Loop) der ein maximalen Scanbereich von  $90 \times 90 \mu\text{m}^2$  lateral und  $15 \mu\text{m}$  in der Höhe zulässt [28].

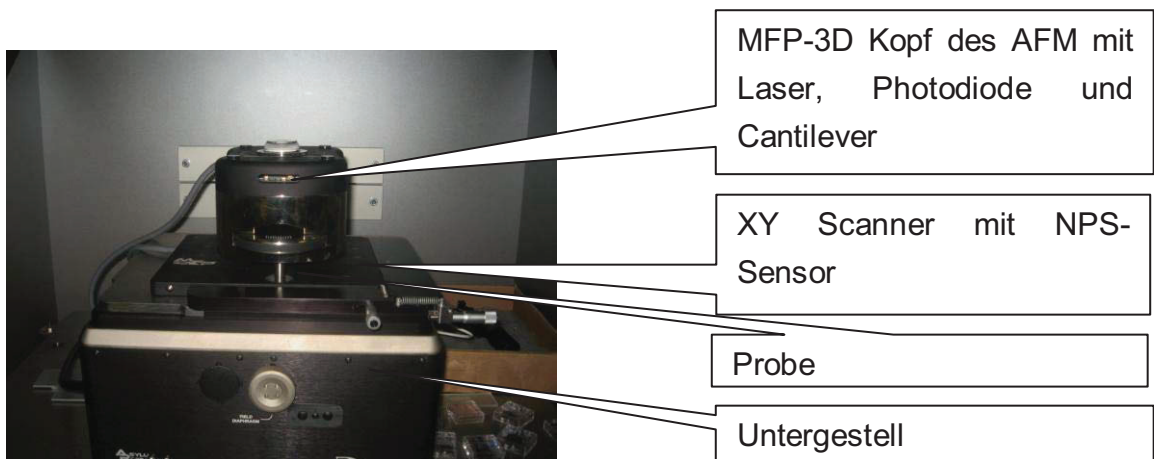


Abbildung 3.7: MFP-3D Stand Alone Rasterkraftmikroskop

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Messungen

Es gibt drei grundsätzlich verschiedene Messungen mit der Rasterkraftmikroskop-Technik in meiner Arbeit:

#### 1. Charakterisierung der Morphologie:

Die Morphologie der aufrechten stehenden ZnO Nanorods wurden mittels Tapping-Modus im Digital Instrument NanoScope IIIa Rasterkraftmikroskop unter Verwendung von PPP-NCHR-Sonden von Nanosensors<sup>TM</sup> mit einer Resonanzfrequenz von ca. 330 KHz untersucht.

#### 2. Scannen der zwei-dimensionalen Strombilder:

Beim Scannen der Topographie wird eine konstante Spannung an der Probe angelegt und unter Verwendung von Spitzen mit TiN-Beschichtung im Digital Instrument NanoScope IIIa, 2D Strombilder gemessen.

#### 3. Aufnahme der Strom-Spannungs-Kurven:

Die lokale Strom-Spannungscharakteristik wurde mit dem MPF-3D Instrument unter Verwendung Pt/Ir-beschichteter AFM Spitzen gemessen. Dabei wurde die Spitze auf einem einzelnen NR positioniert und eine lineare Spannungsrampe angelegt.

### 4.2 Charakterisierung von ZnO Nanorods mit C-AFM

#### 4.2.1 ZnO Nanorods durch TE gewachsen

##### 4.2.1.1 Probe 1: TE ZnO Nanorods auf FTO

Bei dieser Probe wurden ZnO NRs auf einem Fluor-Zinn-Oxid Substrat (engl.: Fluor Tin Oxide, FTO) durch thermisches Verdampfen (engl.: Thermal Evaporation, TE) abgeschieden. Diese Methode wurde bereits in Kapitel 3.1.2 erklärt. FTO ist ein elektrisch leitender und optisch transparenter Werkstoff, und er wird allgemein als Elektrodenmaterial in optischen Geräten benutzt. Wegen dieser Eigenschaften und der glatten Oberfläche des FTO auf Glas wurde er als Trägermaterial verwendet.

#### 4.2.1.1.1 Charakterisierung der Morphologie

Alle Experimente wurden mit Tapping-Modus im DI-Instrument durchgeführt, um die geometrischen Parameter der ZnO-Nanorods zu bestimmen.

Für den Tapping-Modus wurden PPP-NCHR (Nanosensors<sup>TM</sup>) Siliziumspitzen mit Federkonstanten von  $k = 10$  bis  $130$  N/m verwendet. Die Feedbackparameter und die Aufnahmegeschwindigkeiten wurden so gewählt, dass die Kräfte niedrig genug waren, um eine Schädigung der NRs und eine Verzerrung des Bildes zu vermeiden.

Im Topographiebild sind die wesentlichen morphologischen Eigenschaften der ZnO NRs ersichtlich. Abbildung 4.1 (a, b) zeigt, dass die ZnO Nanorods mit deutlichen hexagonalen oberen (0001) Facetten senkrecht zur Oberfläche des Substrats stehen. Bei manchen NRs sind auch die Seitenflächen teilweise sichtbar. Dies weist darauf hin, dass nicht alle langen NR Achsen senkrecht zur Oberfläche orientiert sind. In Abbildung 4.1 (c,d) sind die Linienprofile entlang der weißen Linien in Abbildungen 4.1 a) und b) gezeigt. Die Linienprofile zeigen Übergangsfacetten zwischen den Seitenflächen und der Deckfläche der NRs. Diese Facetten weisen Winkel zwischen  $55^\circ$  und  $41^\circ$  auf. Diese Werte weichen von jenen in Ref. [29] und Ref. [30] angegeben ab. Der aus den Linienprofilen gemessene Durchmesser der oberen Facette  $d_1$  bzw. der NR Durchmesser  $d_2$  sind wenig repräsentativ, da die NR-Form nur näherungsweise hexagonal ist und diese Werte daher von der Lage der Linienprofile abhängen. Ein effektiver Durchmesser kann aber für ein regelmäßigen Hexagon mit gleicher Fläche wie der NR Querschnitt angegeben werden. Dieser Durchmesser der oberen Facette  $d_1'$  liegt bei  $275 \pm 95$  nm, und der Querschnittsdurchmesser ist im Bereich von  $370 \pm 100$  nm. Eine Verteilung der zugänglichen Höhe in Abbildung 4.1 (a) ist im Höhen-Histogramm Abb. 4.1 (f) gezeigt. Die Verteilung weist eine Breite von 820 nm auf. Weiters sind auf der breiten Verteilung 4 Peaks bei 810 nm, 835 nm, 950 nm und 1180 nm festzustellen. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die NR Höhen aus den AFM Messungen zu niedrig sind, wie ein Vergleich mit Elektronenmikroskopieaufnahmen zeigt (siehe Abb. 4.1 (e)). Die NRs stehen zu dicht, als dass die AFM Spitze das Substrat erreichen kann.

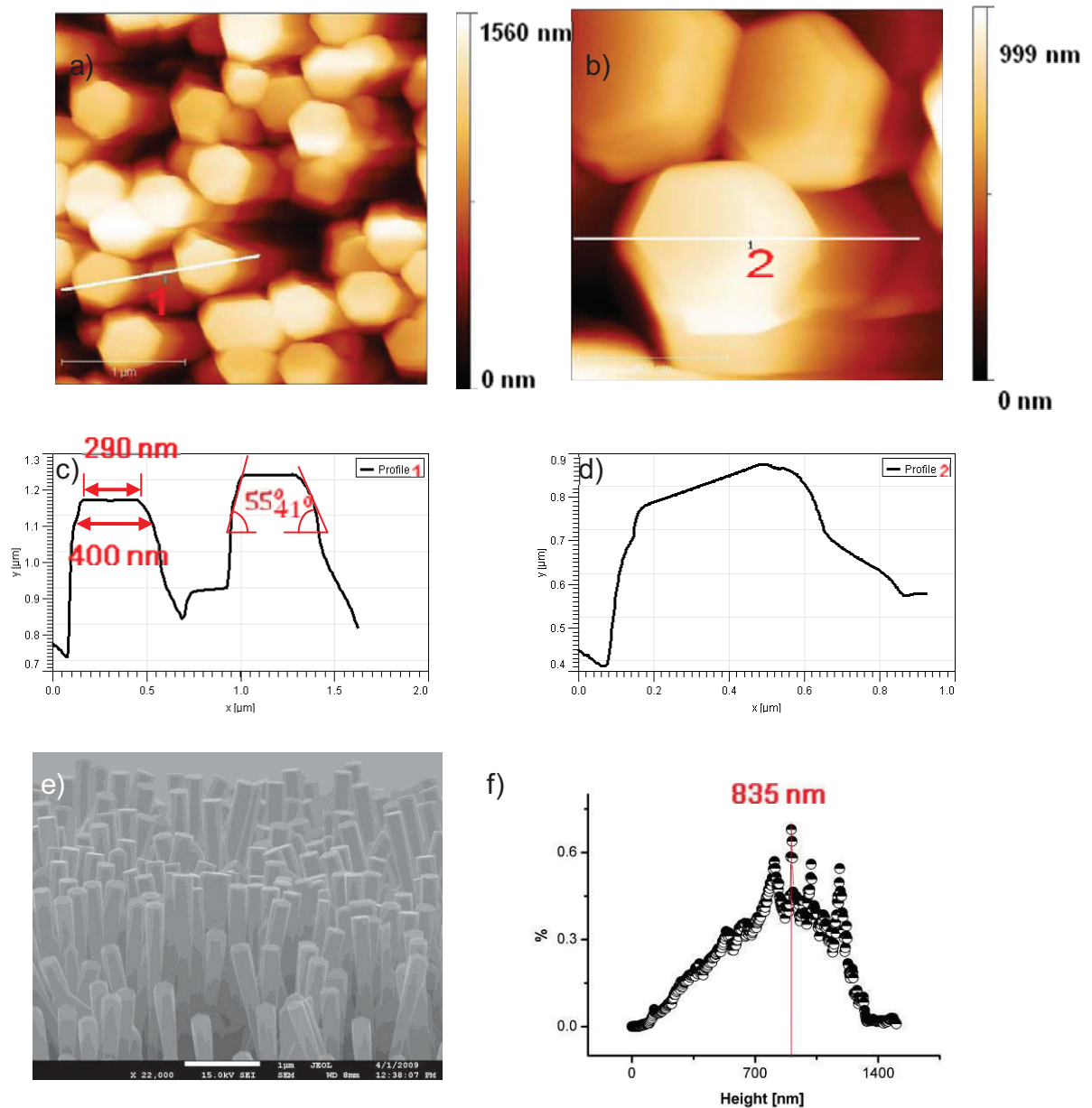


Abbildung 4.1:  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$  Topographiebild mit einem z-Maßstab von  $1.6\ \mu\text{m}$  (a) und  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  Topographiebild mit dem z-Maßstab von  $1\ \mu\text{m}$  (b) von ZnO auf FTO mit den entsprechenden Querschnittsprofilen in (c) und (d). (e) zeigt ein SEM-Bild (zur Verfügung gestellt von Prof. Dr. A. Djurišić von der Universität Hong Kong). (f): Höhen-Histogramm für das Bild (a) in Bezug auf den niedrigsten Punkt, der auf Höhe 0 gesetzt wurde.

#### 4.2.1.1.2 Elektrische Eigenschaften mittels C-AFM

Um zusätzliche elektrische Informationen zur Morphologie zu erhalten, wurde das C-AFM als die am besten geeignete Technik für diesen Zweck angewandt. Allerdings ist das Hauptproblem der C-AFM-Messungen die richtige Einstellung der Parameter der Feedback-Schleife für den Kontakt-Modus, was ein großes Problem auf rauen Oberflächen darstellt. Für die Messung zwei-dimensionaler (2D) Strombilder im Kontaktmodus wurden Spitzen mit TiN-Beschichtung verwendet, weil sie eine höhere Abriebfestigkeit gegenüber den Pt/Ir-Spitzen aufweisen. Die 2D Strombilder wurden alle mit dem DI-Instrument aufgenommen. Die Pt/Ir-beschichteten Spitzen erwiesen sich als vorteilhaft für die Messung lokaler Strom-Spannungs Charakteristiken mit dem MFP-3D Instrument.

##### **2D Strombilder:**

Für die Messungen im C-AFM Modus wurden CSG10 (NT-MDT) Siliziumsspitzen mit TiN-Beschichtung eingesetzt. Die Federkonstanten  $k$  für solche Sonden waren im Bereich von 0,01 bis 0,5 N/m. Die Aufnahmegeschwindigkeit wurde auf 1,8  $\mu\text{m/s}$  reduziert, um ein besseres Strombild zu erhalten. Die Probenspannungen wurden in Stufen innerhalb von -10 V bis 10 V angelegt. Die Morphologie dieser Probe im Kontakt-Modus ist in Abbildung 4.2 (a) dargestellt. Das Topographiebild hat relative niedrige Qualität im Vergleich zur Aufnahme im Tapping-Modus. Die Gründe sind: Einerseits war der Radius der Messspitzen groß wegen der leitenden Beschichtung, und andererseits führen die im Kontaktmodus vergleichsweise hohen Spitzenkräfte zu einer Verschlechterung der Bildqualität. Die zugehörigen 2D Strombilder bei verschiedenen Vorspannungen von -10 V, -7 V, -5 V, 10 V, 7 V und 5 V lassen Bereiche höherer Leitfähigkeit erkennen (Abbildung 4.2 (c) –(h)). In den Strombildern bei negativen Probenspannungen (Abbildung 4.2 (c), (d) und (e)) zeigen die Gebiete mit oranger Färbung die leitfähigen Zonen mit Ströme  $> 192 \text{ pA}$ , und die dunklen Gebiete fast isolierende Bereiche. Je heller die Farbe der Gebiete ist, desto höher ist die Leitfähigkeit. Im Gegensatz dazu zeigen bei den positiven Probenspannungen (Abbildung 4.2 (f), (g) und (h)) die dunklen Gebiete die leitfähige Zonen mit Strömen größer  $-192 \text{ pA}$ , und die hellen Gebiete fast isolierende Bereiche. Je dunkler die Farbe der Position ist, desto höher ist dort die Leitfähigkeit. Es muss angemerkt werden, dass  $\pm 192 \text{ pA}$  die Meßgrenze des verwendeten Verstärkers ist.

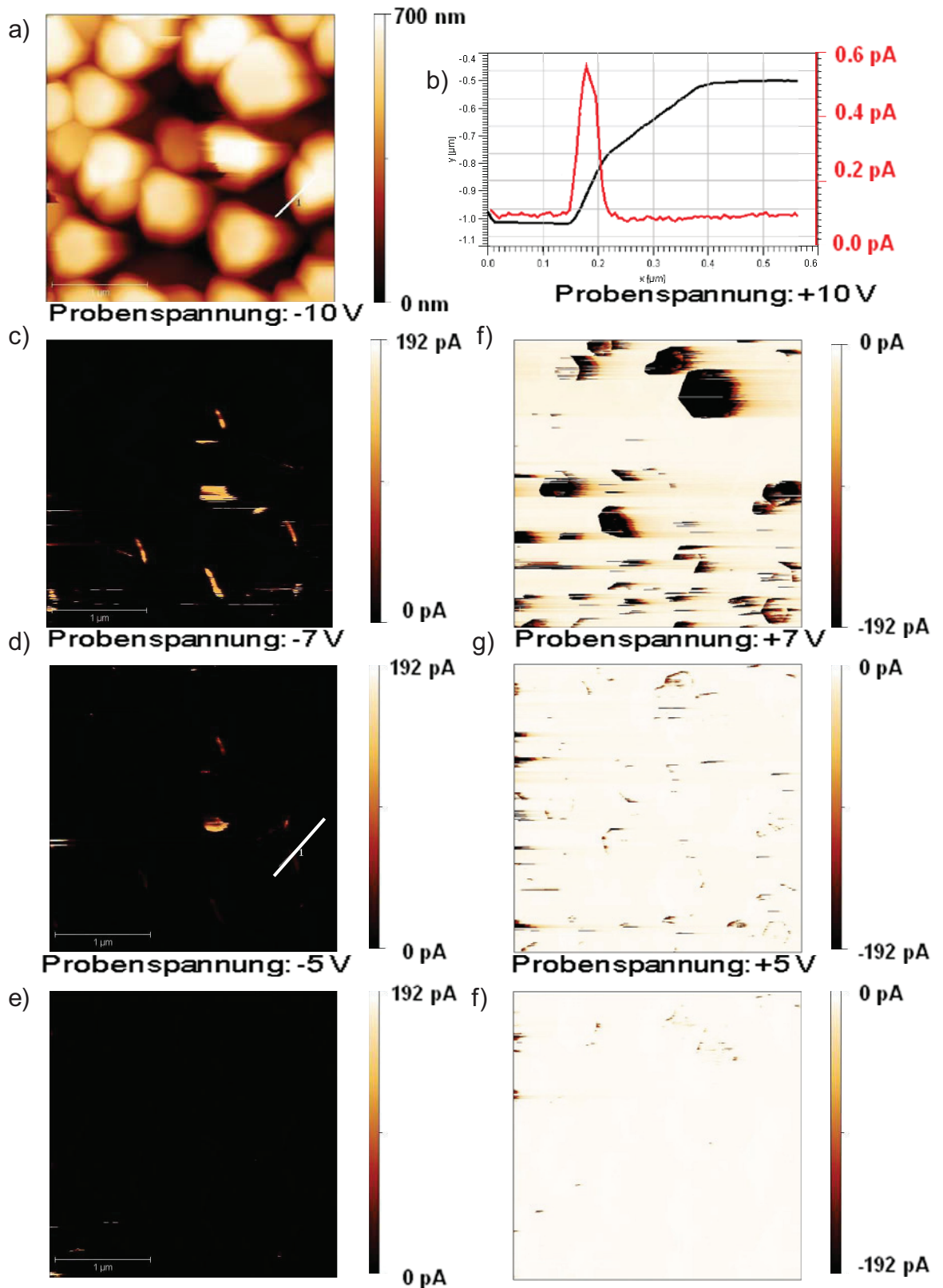


Abbildung 4.2:  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$  Topographiebild (a) mit dem z-Maßstab von 700 nm. Strombilder bei der angelegten Probenspannung von -10 V (c), -7 V (d), -5 V (e) mit dem z-Maßstab von 192 pA, und bei der Spannung von 10 V (f), 7 V (g), 5 V (h) mit dem z-Meßstab von -192 pA. Das Profil (b) von den Topographien (a) und des 2D-Strombildes (d) über den Rand des NRs bei die Probenspannung von -5 V.

Eine signifikante Variation des Stromes bemerkt man am Übergang von der oberen zu den und seitlichen Facetten. Topographie und Strombild in Abbildung 4.2 (a) und (d) wurden beide für eine Scan-Richtung von links nach rechts aufgezeichnet, und die Stromspitzen erscheinen in diesem Fall bevorzugt auf der linken Seite der NRs. Ein Vergleich der Topographie- und Stromprofile, wie sie entlang der weißen Linie in Abb.4.2 (a) & (d) genommen wurden, (siehe Abbildung 4.2 (b)) zeigt, dass maximale Stromspitzen von ca. 0,54 pA gleichzeitig mit starken Höhenzunahmen erscheinen. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist die Entstehung einer zusätzlichen piezoelektrischen Spannung in den ZnO-NRs aufgrund der Verbiegung der NR durch die AFM Spitze [31,32]. Allerdings ist die Beobachtung dieses Phänomens durch die C-AFM-Technik derzeit stark diskutiert [33,34]. Das Problem wird in die Zukunft weiter untersucht werden.

### **Strom-Spannungs-Kurve:**

Die Strom-Spannungs-Kurven von der (0001) Facette einzelner NRs wurden mit Pt beschichteten Siliziumspitzen aufgenommen. Bei negativen Spannung an der Probe werden negativer Ströme gemessen, und die Elektronen fließen von der Probe zur Spitze. Im Gegensatz dazu werden positive Ströme bei positiver Probenspannung gemessen, dann fließen die Elektronen von der Messspitze zur Probe.

Der Kontakt zwischen der metallischen AFM-Spitze und dem n-Halbleiter ZnO sollte Schottky-Verhalten aufweisen, wobei negative Probenspannungen der Durchlassrichtung und positive Probenspannungen der Sperrichtung entsprechen. In Abbildung 4.3 sind Strom-Spannungs-Kurven von der oberen Facette eines einzelnen ZnO NR dargestellt. Die Kurven wurden durch 4-maliges anlegen einer linearen Spannungsrampe zwischen -0.8 und +1.2V erhalten. Die große Streuung der einzelnen Kurven zeigt, wie schwer es ist, einen stabilen Kontakt zu etablieren.

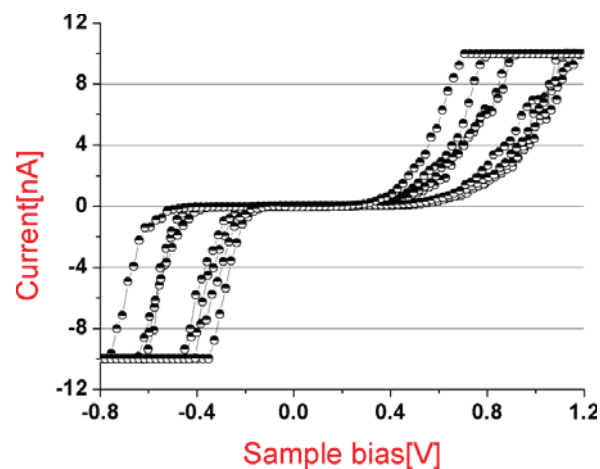


Abbildung 4.3: Strom-Spannungs-Kurven von einem einzelnen aufrecht stehenden TE ZnO NR. Die Spannung wurde 4x periodisch von -0.8 bis 1.2V variiert.



In Abb. 4.4 sind die IV-Kurven in Vorwärtsrichtung (negative Probenspannung) von der oberen Facette eines einzelnen, stehenden NR sowie die semi-logarithmische Darstellung der zugehörigen Stromdichten gezeigt. Die einzelnen IV-Kurven (Abb. 4.4 linke Spalte, (a)-(g)) wurden für unterschiedliche Kontaktkräfte gemessen, um deren Einfluss auf die Charakteristik zu studieren. Als Sonde wurde eine Pt/Ir beschichtete Spitze verwendet (Federkonstante:  $k=0,16$ ).

Der Offset-Strom ist ca.  $-25$  pA unabhängig von der aufgebrachten Kraft. Die Kurven wurden mit Kräften von  $12$  nN (Set point:  $0,2$  V) bis  $50$  nN (Set point:  $0,8$  V) zwischen der Messspitze und der Probe aufgezeichnet. Eine solche Anpresskraft ist mindestens doppelt so groß wie die dafür benötigte in der Literatur angegebene Kraft, um einen stabilen Schottky-Kontakt zwischen der Pt/Ir beschichteten Spitze und ZnO-NR zu erhalten [35]. Die effektiven elektrischen Kontaktflächen ( $A_{\text{eff}}$ ) reichten von  $5,2$  nm<sup>2</sup> bis  $14,4$  nm<sup>2</sup> und wurden durch das Verfahren nach Sarid ([36], Gl. 4/1- 4/3) abgeschätzt. Die Stromdichten  $J$  [A/m<sup>2</sup>] wurden mit diesen Werten berechnet, und für Abbildung 4.4, rechte Spalte (h) –(n), verwendet.

$$A_{\text{eff}} = \pi r_c^2 \quad (4/1)$$

$$r_c^3 = 0,75(k_1 + k_2)F_{\text{ts}}R_{\text{tip}} \quad (4/2)$$

$$k_i = (1 - \nu_i)/E_i \quad (4/3)$$

Die effektive Kontaktfläche ( $A_{\text{eff}}$ ) wurde über die Gleichungen (4/1- 4/3) berechnet.  $F_{\text{ts}}$  ist die aufgebrachte Kraft, die aus dem Experiment bekannt ist,  $R_{\text{tip}}$  ist der Radius der Messspitze,  $\nu_i$  und  $E_i$  sind Querkontraktionszahl und Youngs-Modul von Probe und Spitze.

Alle Strom-Vorspannungs-Kurven sind unsymmetrisch, und demonstrieren gleichrichtendes Verhalten.

Die Stromanstiege kommen bereits bei sehr niedriger Vorspannung vor, was eine hohen Leitfähigkeit der ZnO-NRs und eine niedrige Barriere zwischen der Pt/Ir beschichteten Spitze und den ZnO-NRs anzeigt. Die Analyse der Strom-Spannungs-Charakteristik (Abbildung 4.4 (h)-(n)) wurden in Bezug auf die Schottky-Barriere-Bildung zwischen der Spitze und dem ZnO-NR durchgeführt. Die Höhe der Schottky-Barriere wurden anhand der Diodengleichung bestimmt [37].

$$J = J_s \left( \exp\left(-\frac{qV_{\text{bias}}}{nk_B T}\right) - 1 \right) \quad (4/4)$$

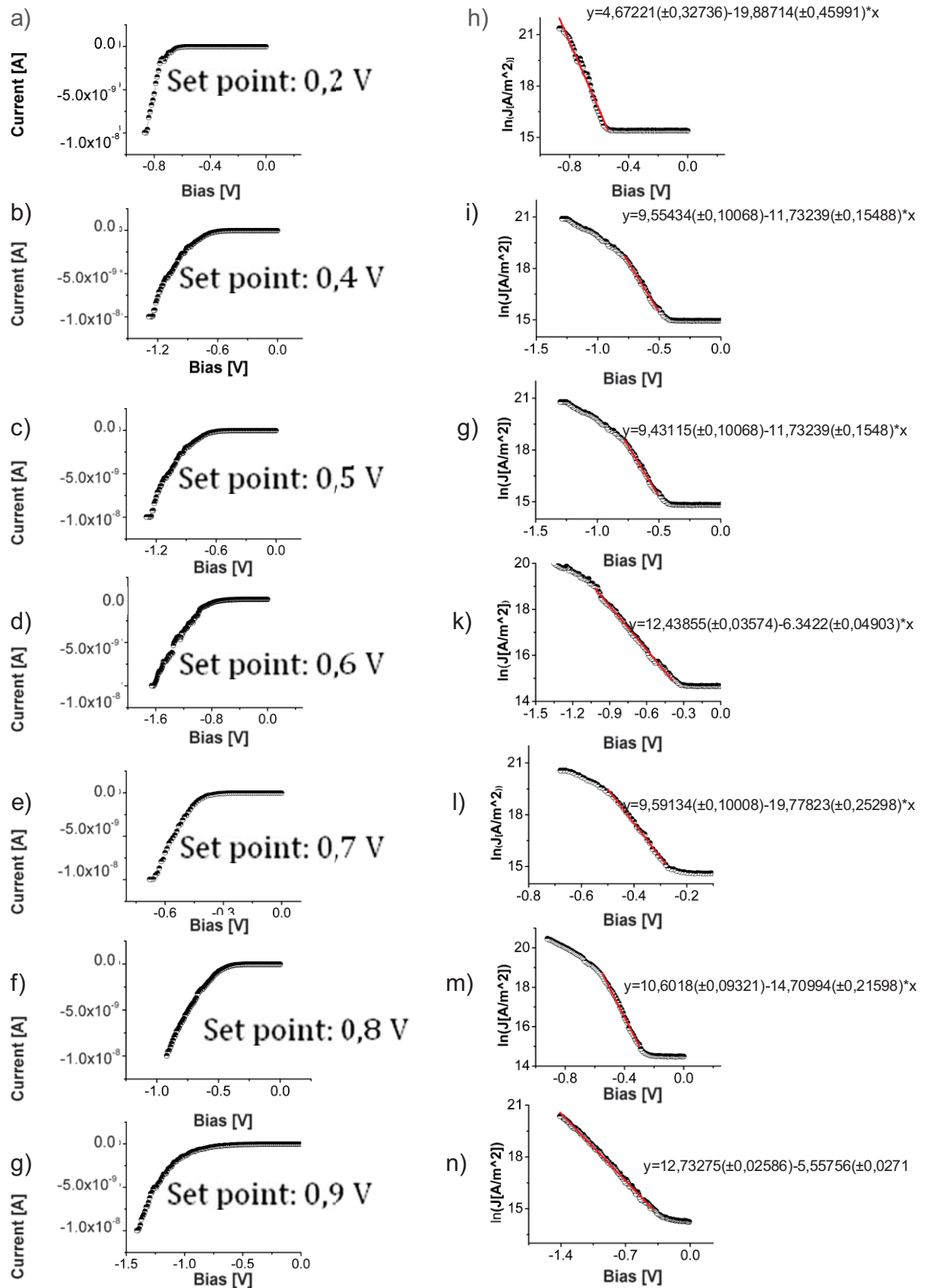


Abbildung 4.4: Strom-Spannungs-Kurven (von (a) bis (g)) und deren semi-logarithmische Darstellung (von h bis n) für die oberen Facetten bei verschiedenen Set points von 0,2 V bis 0,9 V.

Dabei ist  $V_{\text{bias}}$  die Probenvorspannung,  $J_s$  ist die Sättigungsstromdichte,  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante,  $q$  ist die Ladung des Elektrons,  $T$  ist die Temperatur, und  $n$  ist der Idealitäts-Faktor.

$$J_s = A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{k_B T}\right) \quad (4/5)$$

Der Schnittpunkt des linearen Teils der  $\ln(J)$  vs Spannung Kurve mit der y-Achse (d.h. die Spannung ist gleich 0.) gibt den Wert für die Sättigungsstromdichte  $J_s$  (definiert in Gleichung 4/5.) an. Die Richardson-Konstante ( $A^{**}$ ) für ZnO ist  $72 \text{ Am}^{-2}\text{K}^{-2}$  (von [15]), und  $\Phi_B$  ist die Schottky-Barriere-Höhe zwischen Probe und Spitze.

Der Idealitäts-Faktor wurde aus die Steigung der  $\ln(J)$ -Spannungs-Kurve ermittelt; er ist definiert als:

$$n = \left(\frac{q}{k_B T}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial(\ln J)}\right) \quad (4/6)$$

Und gibt die Abweichung vom idealen Dioden-Verhalten an. ( $n=1$ : ideale Diode;  $n>1$ : Abweichung durch verschiedene Effekte wie Ladungsträgerrekombination, große Serienwiderstände,...)

Ein Übersicht über die Ergebnisse der IV Charakterisierung gibt Tabelle 4.1. Die Werte der Höhe der Kontaktbarriere aus Tabelle 4.1 sind viel niedriger als die Austrittsarbeit von Pt von 5,65 eV [38] erwarten lässt.

Setpoint [V]	Kraft [nN]	$A_{\text{eff}}$ [nm <sup>2</sup> ]	$J_s$ [A/ m <sup>2</sup> ]	$\Phi_B$ [eV]	$n$
0,2	11,6	5,2	107	0,29	1,9
0,4	23,2	8,3	14106	0,16	3,3
0,5	27,9	9,4	12471	0,16	4,1
0,6	35,2	10,9	252344	0,08	3,1
0,7	38,9	11,7	14638	0,16	4,0
0,8	45,2	12,9	40207	0,13	2,6
0,9	53,1	14,4	338659	0,08	3,0

Tabelle 4.1: Experimentsdatum von der Schottky-Barriere der ZnO-NR. Kraft: angelegte Kraft auf NRs;  $A_{\text{eff}}$ : effektive Kontaktfläche;  $J_s$ : Sättigungsstromdichte;  $\Phi_B$ : Schottky-Barrierehöhe.

Wir glauben, dass der Idealitäts-Faktor und die Sättigungsstromdichte praktisch unabhängig von der angelegten Kraft bei stabilem Nanokontakt sind (Abbildung 4.5 (a) und (b)), und die Sättigungsstromdichte auch nicht von der effektiven Kontaktfläche

abhängt (Abbildung 4.5 (d)). Im Bereich der Kraft, die zwischen der Spitze und der Probe wirkt, wurde bereits ab ca. 12 nN ein stabiler elektrischer Kontakt gebildet. Die Idealitäts-Faktoren, die wir systematisch erhalten, sind  $\leq 4$  (durchschnittliche Wert,  $n=3,2 \pm 1,3$ ). Dieser Idealitäts-Faktor entspricht dem besten Wert bei großflächigen Pt Schottky-Kontakten auf der Zn-terminierten polaren (0001) Fläche von ZnO [39], die bestätigt, dass qualitativ hochwertige Nanokontakte durch das vorliegende Verfahren erhalten werden können. Der Idealitäts-Faktor hängt unter anderem von der Oberflächenqualität und Polarität der ZnO-Kontaktfläche [39] sowie von der Oberflächenbehandlung, vor dem Kontakt mit Pt [40,41] ab. So sollte eine Verbesserung der Eigenschaften des Nanokontaktes durch den Einsatz von O-terminierten polaren Oberflächen oder durch Behandlung der ZnO Oberfläche mit Wasserstoffperoxid erreichbar sein [39]. Ein weiterer wichtiger Parameter, um einen Schottky-Kontakt zu charakterisieren, ist die Barriere-Höhe, die aus Gleichung 4/3 erhalten wird. Die Barrieren-Höhe in Abhängigkeit von der Kontaktkraft ist in Abbildung 4.5 (c) gezeigt. Ein stabiler Nanokontakt wird bei Kontaktkräften höher als 12 nN erwartet [35]. Ab einer Kraft über 20 nN erscheint die Beziehung der Barrieren-Höhen (durchschnittliche Wert,  $\Phi_B=0,15 \text{ eV} \pm 0,14 \text{ eV}$ ) über die Kräfte fast konstant.

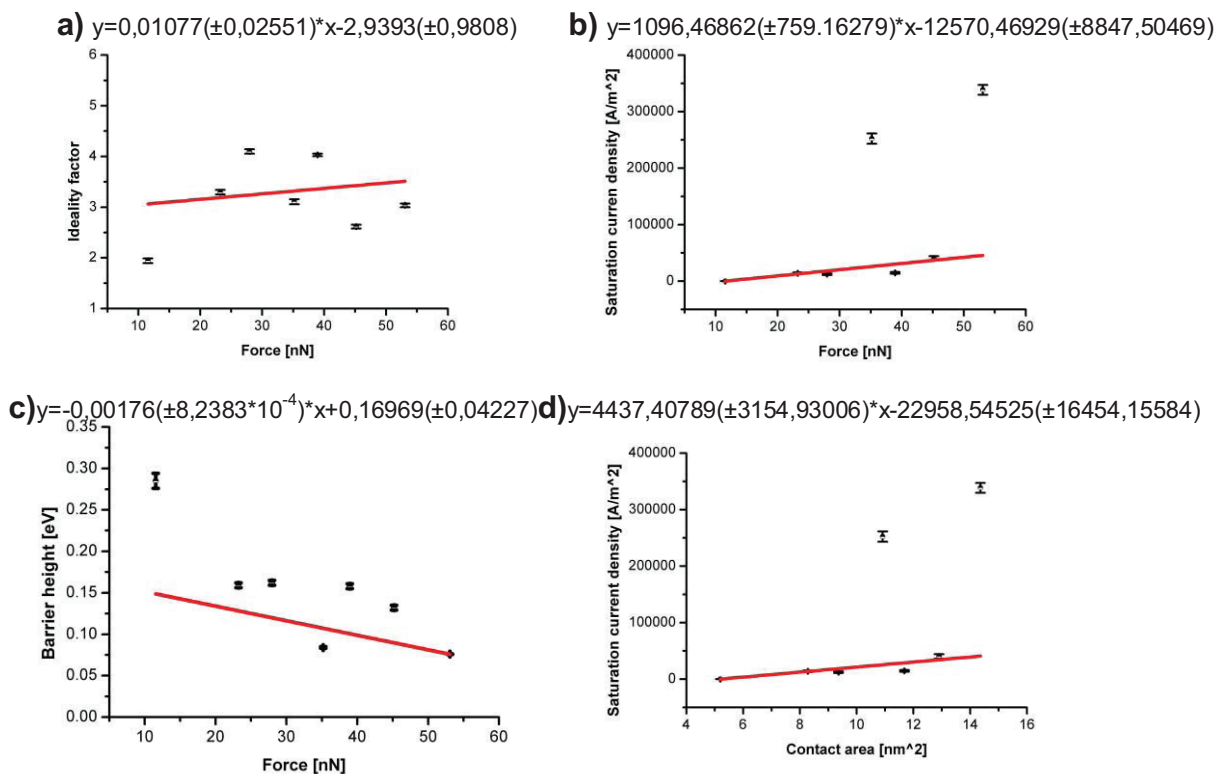


Abbildung 4.5: Zusammenfassung der Annahmen der IV Kurven von TE ZnO NRs auf FTO. a) Idealitätsfaktor über angelegte Kraft. b) Sättigungsstromdichte über angelegte Kraft. c) Barrierehöhe über angelegte Kraft. d) Sättigungsstromdichte über effektive Kontaktfläche. Fehlerbalken zeigen statistischen Fehlern mit einer Breite der doppelten Standardabweichung um den Messwerte. Die rote Linien sind lineare Regressionen. Die zugehörige Geradengleichung sind jeweils am oberen Bildrand angegeben.

#### 4.2.1.2 Probe 2: TE ZnO Nanorods auf Si (100)

Diese Probe wurde auf einem Si (100) - Substrat durch thermische Verdampfung (engl.: Thermal Evaporation, TE) hergestellt. Die Herstellungsmethode wurde in Kapitel 3.1.2 erklärt.

##### 4.2.1.2.1 Charakterisierung der Morphologie

Alle Topographiemessungen wurden mit Tapping-Modus mit dem DI-Instrument durchgeführt, um die geometrischen Eigenschaften der ZnO-Nanorods zu bestimmen.

Für den Tapping-Modus wurden wiederum PPP-NCHR (Nanosensor<sup>TM</sup>) Siliziumspitzen mit einer Federkonstanten von  $k = 10$  bis  $130$  N/m verwendet. Die Abbildung 4.6 zeigt die Morphologie des ZnO NR-Films. Die Abbildung 4.6 (a, b) zeigt, dass die ZnO Nanorods meist senkrecht zur Oberfläche des Substrats stehen und deutliche hexagonale (0001) Facetten aufweisen. Die Abbildung 4.6 (c) zeigt eine Profilanalyse entlang der weißen Linien in Abb. 4.6 (b). Die Querschnittsdurchmesser für die Linienprofile in Abbildung 4.6 (c) liegen zwischen  $168$  nm und  $200$  nm. Die Durchmesser innerhalb der Abb. 4.6 (a) liegen zwischen  $110$  nm und  $250$  nm. Eine Verteilung der zugänglichen Höhe in Abbildung 4.6 (a) ist im Höhen-Histogramm Abb. 4.6 (e) gezeigt. Die häufigste Höhe beträgt  $\sim 600$  nm und variiert typischerweise zwischen  $530$  nm &  $660$  nm. Zusätzlich weist die Verteilung kleine Peaks bei  $\sim 250$  nm und  $\sim 400$  nm auf. Wie die elektronenmikroskopische Aufnahme in Abb. 4.6 (d) zeigt, sind die NRs mit über  $1\mu\text{m}$  deutlich länger als  $600$  nm. Die NRs stehen aber zu eng, um das Substrat mit der Spitze zu erreichen und damit die volle NR-Höhe messen zu können.

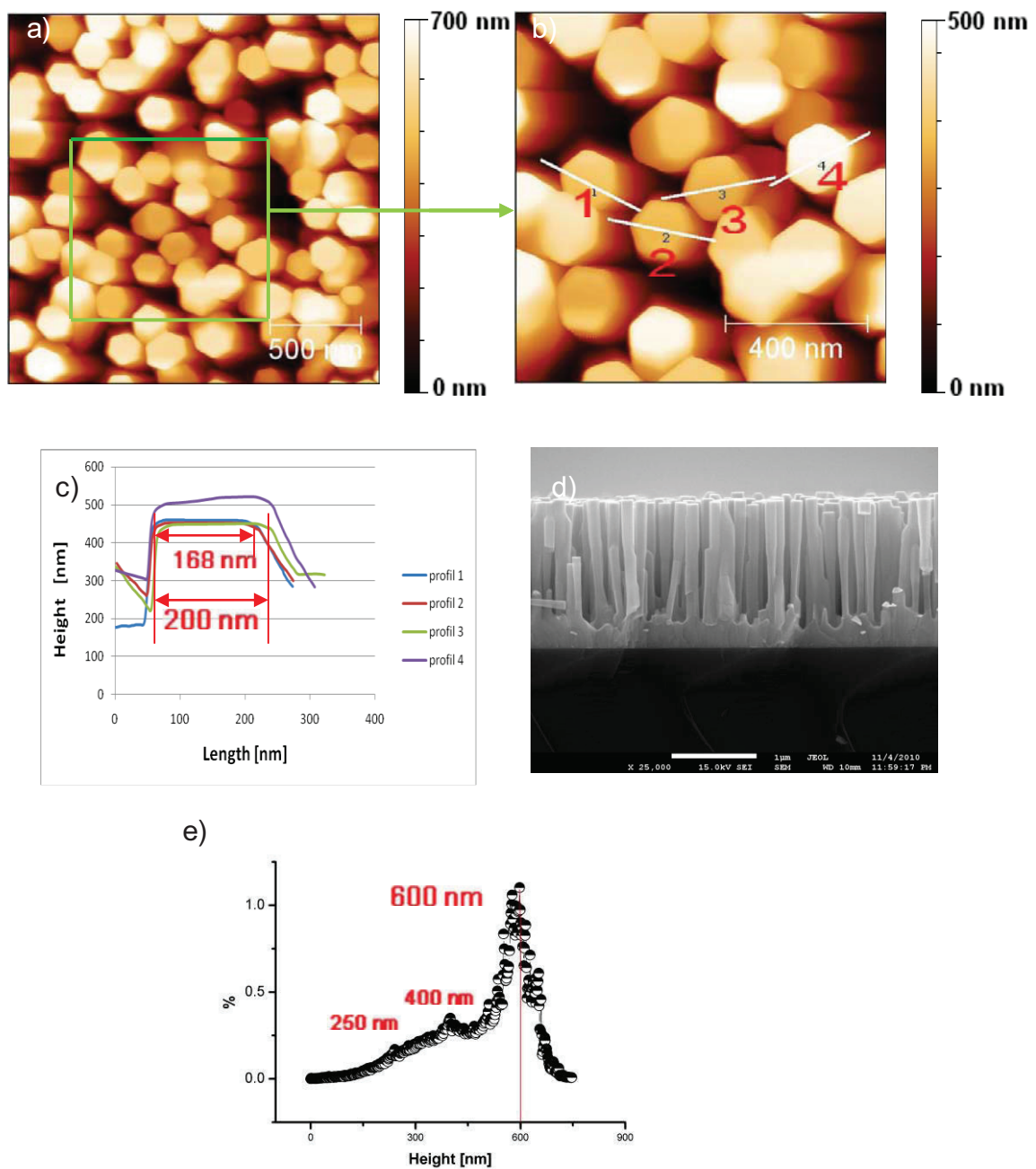


Abbildung 4.6:  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  Bild (a) mit dem z-Maßstab von 700 nm und  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  Bild (b) mit einem z-Maßstab von 500 nm der Topographie von ZnO auf Si (100) mit 4 entsprechenden Querschnittsprofilen in (c). (d) zeigt ein SEM-Bild (zur Verfügung gestellt von Prof. Dr. A. Djurišić von der Universität Hong Kong). (e) zeigt das Höhen-Histogramm für das Bild (a).

#### 4.2.1.2.2 Elektrische Eigenschaften mittels C-AFM

Meist wurden TiN beschichtete Messspitzen für die Strommessung mit dem DI-Instrument verwendet, weil mit diesen Spitzen eine klare Information des Stromes und

der Topographie zu bekommen waren. Die Pt/Ir beschichteten Spitzen wurden wieder für die IV-Charakterisierung im MFP-3D™ Instrument verwendet.

### 2D-Strombilder:

Im Verlauf der Messungen im C-AFM Modus wurden die CSG10 (NT-MDT) Siliziumsspitzen mit TiN-Beschichtung eingesetzt. Die Aufnahmegeschwindigkeit wurde auf  $0,9 \mu\text{m/s}$  reduziert, um ein besseres Strombild zu erhalten. Dabei wurden Probenspannungen von  $-9 \text{ V}$  und  $+5,5 \text{ V}$  angelegt. Die Morphologie dieser Probe im Kontakt-Modus ist in Abbildung 4.7 (a) zu sehen.

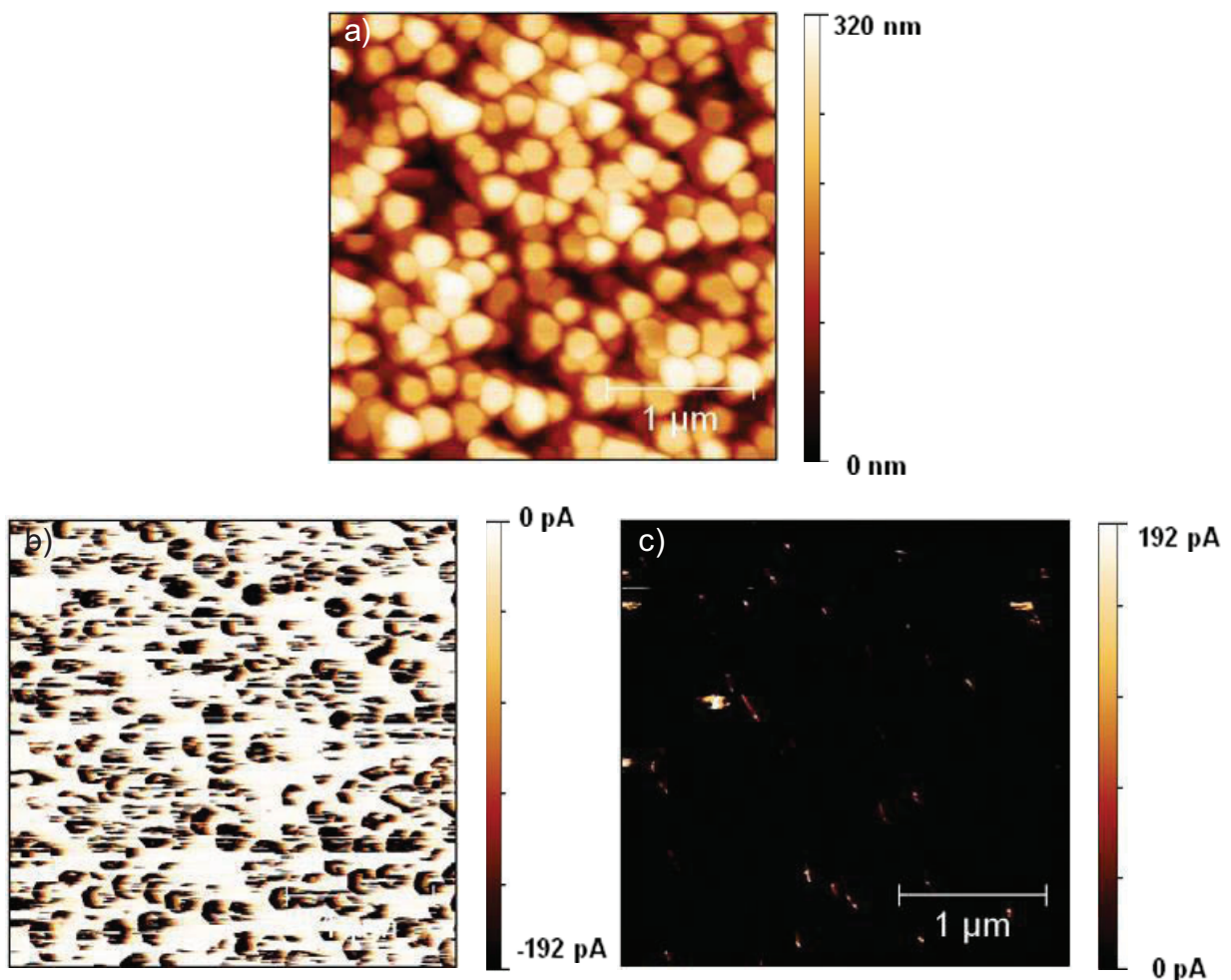


Abbildung 4.7:  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$  Topographiebild (a) mit dem z-Maßstab von 320 nm. Strombild bei einer angelegten Probenspannung von  $+5,5 \text{ V}$  (b) mit dem z-Maßstab von  $-192 \text{ pA}$ , und bei einer Probenspannung von  $-9 \text{ V}$  (c) mit dem z-Maßstab von  $192 \text{ pA}$ .

Das Topographiebild hat relative niedrige Qualität im Vergleich zur Abbildung im (Abb. 4.6 (a), (b)) Tapping-Modus. Die Gründe sind in Kapitel 4.2.1.1.2 erklärt. Das 2D-Strombild mit einer Probenspannungen von  $+5,5 \text{ V}$  zeigt offenbar Bereiche höherer Leitfähigkeit (Abbildung 4.7 (b)), und das 2D Strombild mit Probenspannung von  $-9 \text{ V}$

zeigt eine niedrigere Leitfähigkeit als für die positive Spannung. In den Strombildern bei negativer Probenspannung (Abbildung 4.7 (c)) weisen die Gebiete mit oranger Farbe die leitenden Zonen mit maximalem Strom von +192 pA auf, und die dunklen Gebiete sind fast isolierende Zonen. Im Gegensatz dazu zeigen bei den positiven Probenspannungen (Abbildung 4.2 (b)) die Gebiete mit dunklen Farben die leitenden Zone mit maximalem Strom von -192 pA, und die hellen Gebiete sind die fast isolierenden Zonen.

In Abbildung 4.8 (b, c) sind die Strombilder für die Scanrichtung von links nach rechts (b) und von rechts nach links (c) dargestellt. Im Bild für die Scanrichtung von links nach rechts erhält man tendenziell höhere Ströme auf der linken Seite der NRs (dunkle Bereiche) als auf der rechten Seitenfläche, d.h. die Leitfähigkeit auf der linken Seitenfläche erscheint höher als die auf der anderen Fläche. Für die entgegengesetzte Scanrichtung gilt das Gegenteil. Wir glauben, dass der Unterschied zwischen den unterschiedlichen Scanrichtungen an der unsymmetrischen Spitze-Probe-Geometrie liegt. Die Strombilder für links-rechts und rechts-links wurden mit zwei wesentlich verschiedenen elektrischen Kontakten (Vorder- und Rückseite der Spitze) aufgezeichnet, was zu den Unterschieden in der Beobachtung führt.



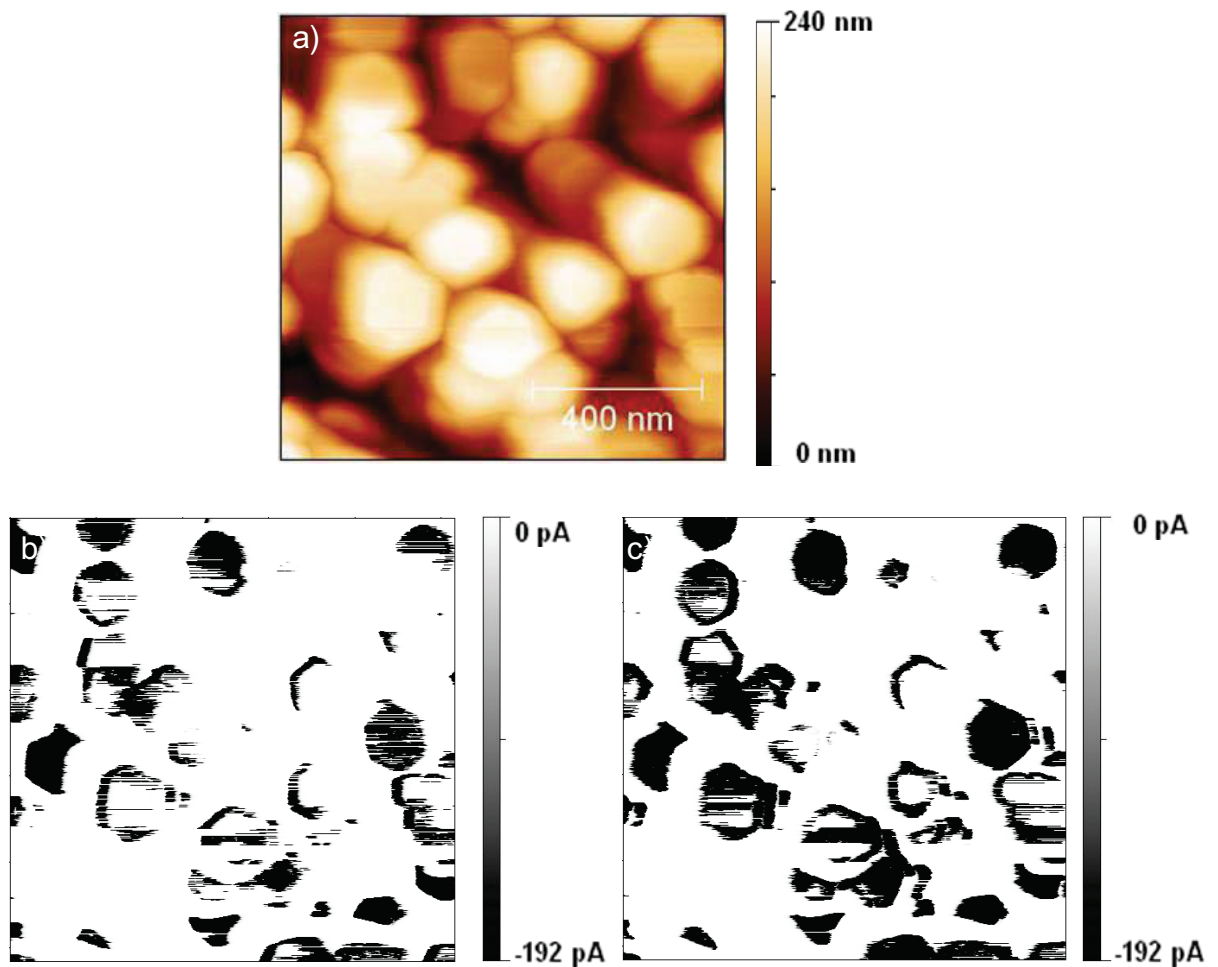


Abbildung 4.8:  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  Topographiebild (a) mit dem z-Maßstab von 240 nm. Strombilder für die Scanrichtung von links nach rechts (b) und von rechts nach links (c) bei einer angelegten Probenspannung von +5 V mit dem Z-Maßstab von -192 pA.

### Strom-Spannungs-Kurve:

Die Strom-Spannungs-Kurve für negative Probenspannung (Vorwärtsrichtung) auf der oberen Facette eines stehenden ZnO-NR in Kontakt mit einer Pt/Ir beschichteten Spitze ist in Abb. 4.9 (a) zu sehen. Die Messung wurde mit dem MFP-3D durchgeführt. Die Federkonstante der verwendeten Sonde war  $k=0,1 \text{ N/m}$ . Der Offset-Strom ist ca. -38 pA unabhängig von der angelegten Kraft. Die Kurve wurde mit einer Kraft von 12 nN bis 50 nN zwischen der Messspitze und der Probe aufgezeichnet. Für die gezeigte IV Messung wurde eine Kraft von 17,4 nN eingesetzt, und die effektive elektrische Kontaktfläche ( $A_{\text{eff}}$ ) von  $6,83 \text{ nm}^2$  wurde durch das Verfahren nach Sarid ([36] Gl. 4/1 – 4/3) abgeschätzt. Die Stromdichten in Abbildung 4.9 (b) wurden mit diesem Wert berechnet. Die gesamte Strom-Spannungs-Kurve (nicht gezeigt) ist unsymmetrisch, und demonstriert das Verhalten der Gleichrichtung. In Abb.4.9 (b) wurde  $\ln(J)$  über der Probenspannung aufgetragen. Der Schnittpunkt mit der y-Achse

(d.h., Spannung ist gleich 0.) gibt den Wert von  $13026,36 \text{ A/m}^2$  für die Sättigungsstromdichte  $J_s$  (definiert in Gleichung 4/5.). So konnte die Höhe der Schottky-Barriere von  $0,16 \text{ eV}$  aus die Gleichung 4/5 errechnet werden, und der Idealitäts-Faktor von  $11,48$  wurde aus der Steigung der  $\ln(J)$ -Spannungs-Kurve durch die Gleichung 4/6 ermittelt.

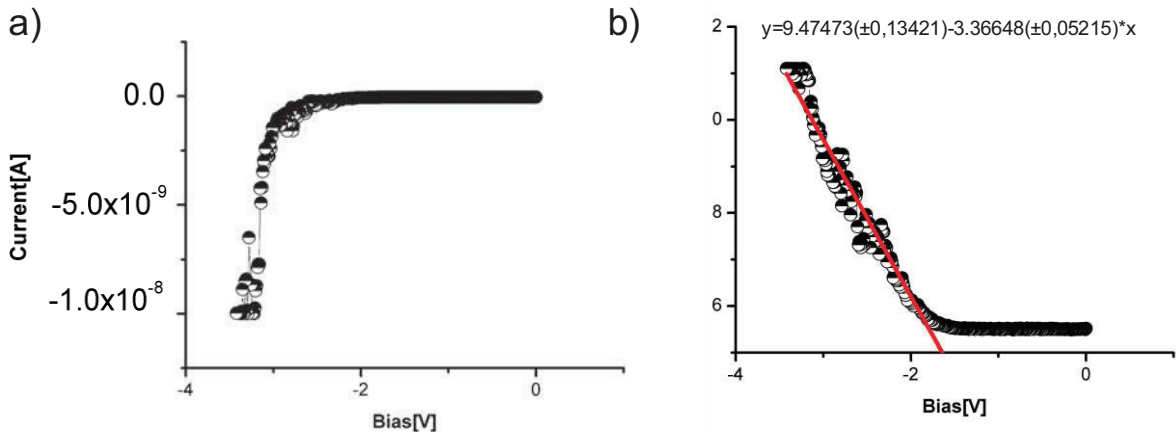


Abbildung 4.9: IV-Kurve (a) und semi-logarithmische Stromdichte-Spannungs-Kurve (b) für die Vorwärtsrichtung auf der oberen Facette eines NR bei einer Kraft von  $17,4 \text{ nN}$ .

#### 4.2.1.3 Probe 3: TE ZnO Nanorods auf Si (100)

Diese Probe wurde analog zu Probe 2 hergestellt, stammt aber nicht aus der selben Charge. (Substrat Si (100), TE)

##### 4.2.1.3.1 Charakterisierung der Morphologie

Alle Experimente wurden mit Tapping-Modus am DI-Instrument durchgeführt.

Für den Tapping-Modus wurden PPP-NCHR (Nanosensors <sup>TM</sup>) Siliziumspitzen mit Federkonstanten von  $k = 10$  bis  $130 \text{ N/m}$  verwendet. Die Abbildung 4.10 zeigt die morphologischen Eigenschaften des ZnO NR-Films.

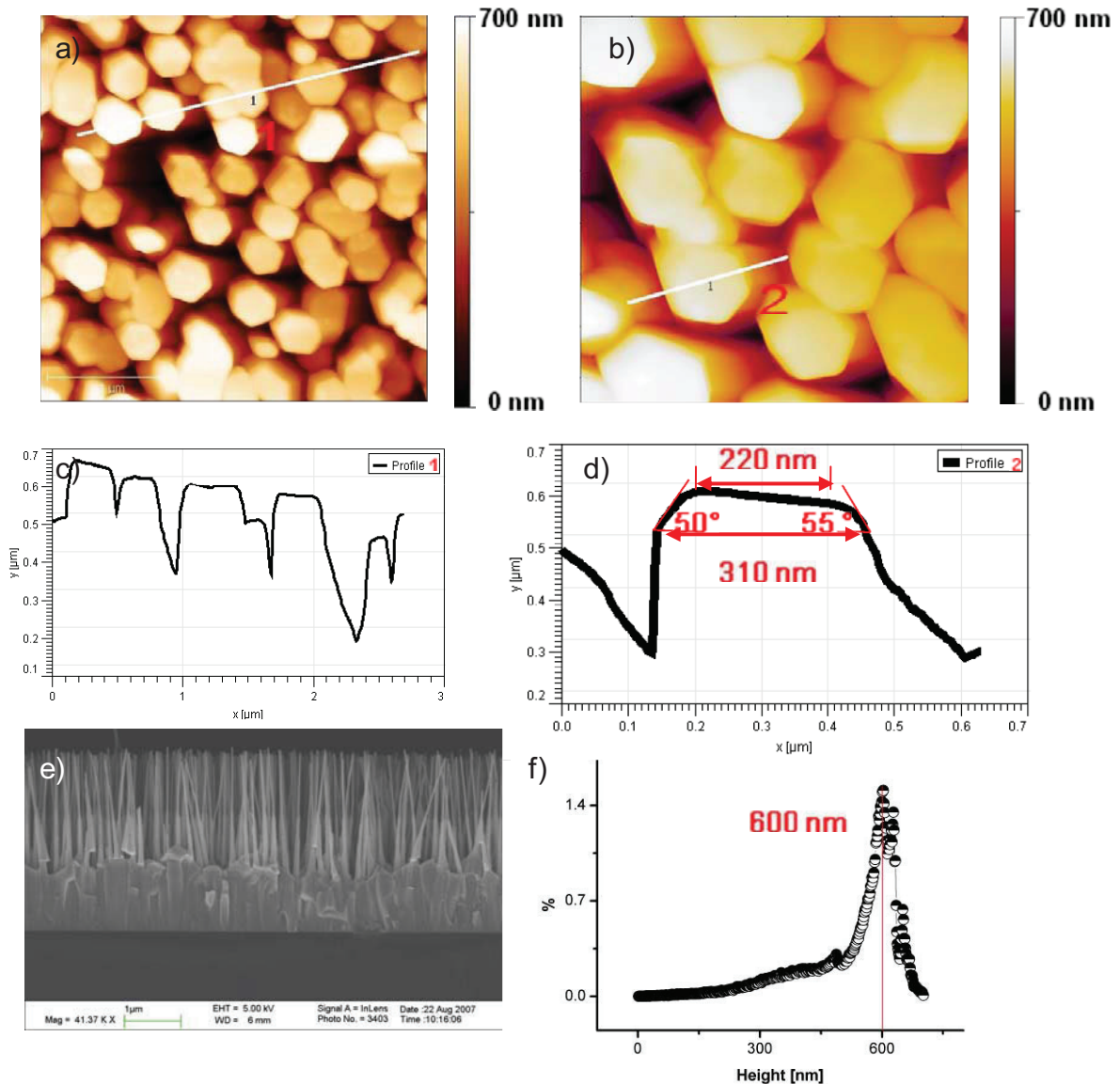


Abbildung 4.10:  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$  Topographiebild (a) und  $1,5\ \mu\text{m} \times 1,5\ \mu\text{m}$  Topographiebild (b) von ZnO/Si(100) mit dem Z-Maßstab von 700 nm. Entsprechender Querschnittsprofile entlang der weißen Linie in (c) und (d). (e) zeigt ein SEM-Bild (zur Verfügung gestellt von Prof. Dr. A. Djurišić von der Universität Hong Kong). (f): Höhen-Histogramm für das Bild (a).

Die Abbildung 4.10 (a, b) zeigt, dass die ZnO Nanorods meist senkrecht zur Oberfläche des Si-Substrats stehen und deutliche hexagonale obere (0001) Facetten aufweisen. Die Abbildungen 4.10 (c, d) zeigen eine Profilanalyse entlang der weißen Linien in Abb. 4.10 (a, b). Die Linienprofile zeigen Übergangsfacetten zwischen den Seitenflächen und der Deckfläche der NRs. Diese Facetten weisen Winkel zwischen  $50^\circ$  und  $55^\circ$  auf. Der Durchmesser  $d_1$  (Durchmesser der (0001) Facette) und  $d_2$  (NR - Durchmesser) der ZnO Nanorods liegen zwischen 100 nm und 310 nm und zwischen 140 nm und 350 nm. Die Verteilung der zugänglichen Höhe in Abbildung 4.10 (a) ist im Höhen-Histogramm Abb. 4.6 (f) gezeigt. Die Verteilung hat ein scharfes Maximum bei

600 nm und weist eine Breite von  $\sim 100$  nm auf. Dieses Ergebnis stimmt mit Probe 2 überein. Auch hier stehen die NRs zu dicht um mit dem AFM die volle Höhe bestimmen zu können. Das SEM-Bild in Abb. 4.10 (e) zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme des Probenquerschnittes. Die wahre NR-Länge liegt deutlich über  $1 \mu\text{m}$ .

#### 4.2.1.3.2 Elektrische Eigenschaften mittels C-AFM

Die 2D Strombilder wurden wieder im DI-Instrument unter Verwendung von TiN beschichteten Spitzen erhalten. Für die lokale IV-Charakterisierung kamen Pt/Ir beschichtete Spitzen im MFP-3D Instrument zum Einsatz.

##### **2D Strombilder:**

Für die C-AFM Messungen wurden wieder die CSG10 (NT-MDT) Siliziumsspitzen mit TiN-Beschichtung mit Federkonstanten im Bereich von  $0,01$  bis  $0,5$  N/m. Die Aufnahmesgeschwindigkeit wurde auf  $0,6 \mu\text{m/s}$  reduziert, um ein besseres Strombild zu erhalten. Die Probenspannungen wurde Stufenweise innerhalb von  $-10$  V bis  $10$  V verändert. Die Morphologie dieser Probe im Kontakt-Modus ist in Abbildung 4.11 (a) dargestellt. Das Topographiebild hat eine relativ niedrige Qualität im Vergleich zum Tapping-Modus, wie in Kapitel 4.2.1.1.2 diskutiert. Die 2D Strombilder für verschiedene Vorspannungen von  $-10$  V,  $-7$  V,  $-5$  V,  $10$  V,  $7$  V und  $5$  V zeigen Bereiche unterschiedlicher Leitfähigkeit (Abbildung 4.11 (c) –(h)). Die Farbcodierung in den 2D-Strombildern Abb.4.11 (c-h) ist analog zu den vorherigen Messungen. Es fällt auf, dass die Strombilder kaum Aussagekraft besitzen, obwohl ein zufriedenstellendes Topographiebild im Kontaktmodus erhalten wurde. Obwohl die eingesetzte Spitze als auch die verwendeten Scanparameter mit jenen der vorigen Messungen vergleichbar sind, konnte während der Messung keine stabiler Kontakt hergestellt werden. Mit steigender Vorspannung steigen auch die maximal erhaltenen Ströme dieser Probe.

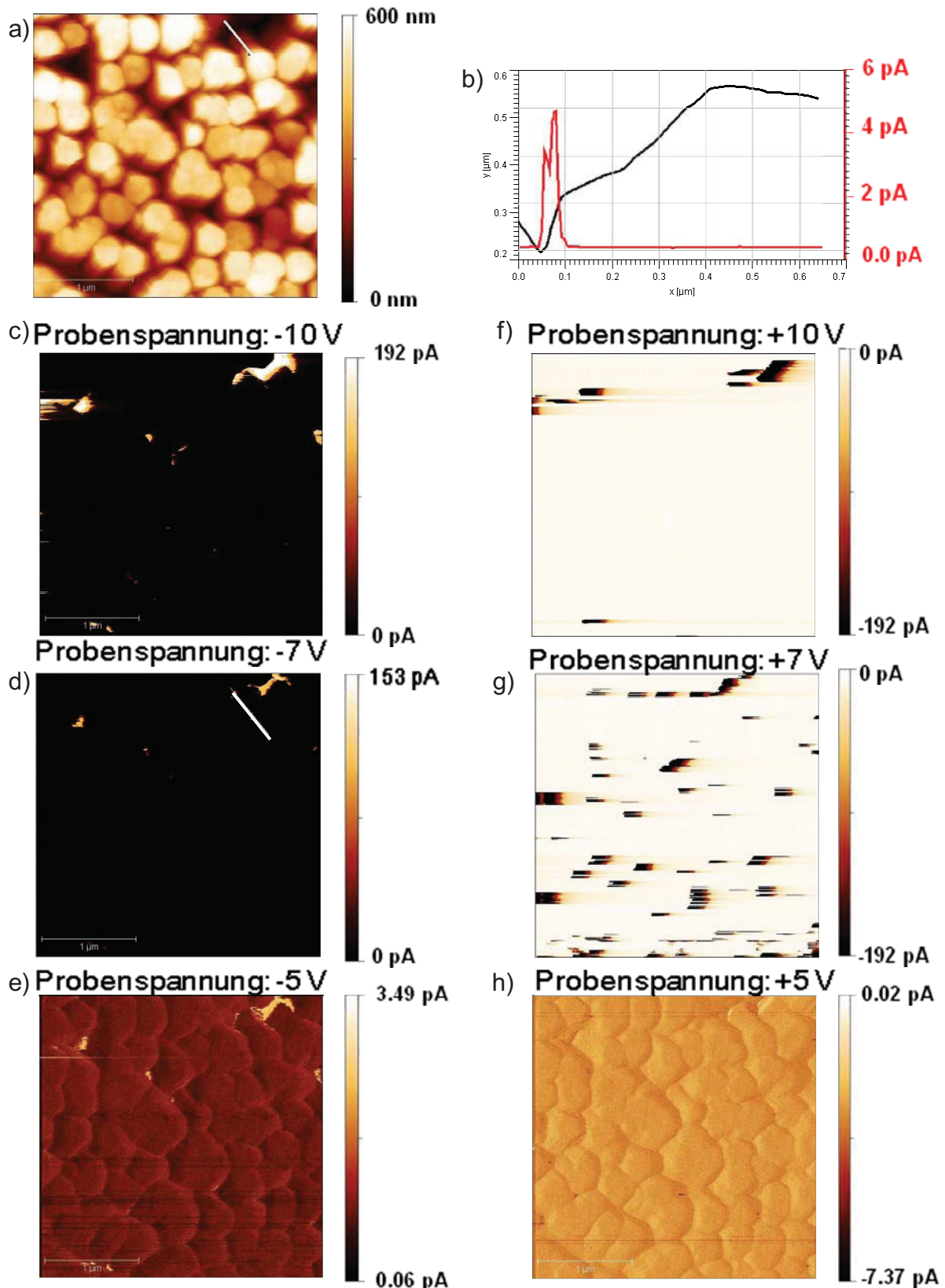


Abbildung 4.11:  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$  Topographiebild (a) mit dem z-Maßstab von 600 nm. Strombilder bei der angelegten Probespannung von -10 V (c), -7 V (d), -5 V (e) mit dem z-Maßstab von 192 pA, und bei die Spannung von 10 V (f), 7 V (g), 5 V (h) mit dem z-Maßstab von -192 p. Das Profil (b) der Topographien (a) und des 2D-Strombildes (d) über den Rand des NRs bei die Probespannung von -5V.

Trotz der schlechten Qualität der Strombilder kann wieder eine signifikante Variation des Stromes am Übergang zwischen der oberen und seitlichen Facetten festgestellt werden (Abbildung 4.11 (a) und (d)). Ein Vergleich der Topographie- und Stromprofile entlang der weißen Linien in Abb. 4.11 (a) & (d) (Abbildung 4.11 (b)) zeigt, dass auch hier Stromspitzen gleichzeitig mit einer starken Höhenänderung auftreten. Die Bilder 4.11 (c) & (d) sind für die Scanrichtung von links nach rechts aufgezeichnet, und die Stromspitzen erscheinen in diesem Fall bevorzugt auf der linken Seite der NRs.

Während die Strombilder (c), (f) & (g) noch Ströme bis zur Verstärkersättigung aufweisen, konnten bei (e) und (h) lediglich Ströme unter 10 pA gemessen werden. Am wahrscheinlichsten ist, dass die leitfähige Beschichtung der Messspitze beschädigt wurde.

### **Strom-Spannungs-Kurve:**

Die vollständigen Strom-Spannungs-Kurven auf der oberen Facette eines NRs wurde mit einer Pt beschichteten Siliziumspitze aufgenommen (Abb. 4.12). Bei negativen Spannungen an der Probe wurde der Strom negativ gezählt, und die Elektronen fließen von der Probe zur Spitze (Durchlassrichtung). Im Gegensatz dazu wurden positive Ströme bei der positiven Probenspannungen oberhalb der Durchbruchspannung gemessen. Dabei fließen die Elektronen von der Messspitze zur Probe. Der Offset-Strom ist ca. 1,13 pA. Auch hier ist die Kurvenform asymmetrisch und schlecht reproduzierbar. Die Durchbruchspannung liegt bei etwa 0,1 V.

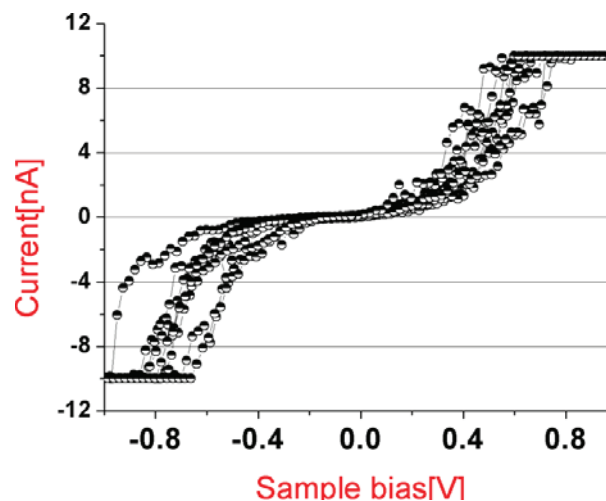


Abbildung 4.12: Strom-Spannungs-Kurven bei 4 maligen durchlaufen einer linearen Spannungsrampe zwischen -0.9 und +0.9 Volt.

Die Strom-Spannungs-Kurve für negative Probenspannung (Vorwärtsrichtung) auf der oberen Facette eines stehenden ZnO-NR in Kontakt mit einer Pt/Ir beschichteten Spitze ist in Abb. 4.13 (a) zu sehen. Die Messung wurde mit dem MFP-3D

durchgeführt. Die Federkonstante der verwendeten Sonde war  $k=0,27 \text{ N/m}$ . Für obige IV Messung wurde die Kraft von  $67,3 \text{ nN}$  eingesetzt, und eine effektive elektrische Kontaktfläche ( $A_{\text{eff}}$ ) von  $82,97 \text{ nm}^2$  errechnet. Die Stromdichten  $J \text{ [A/nm}^2]$  in Abbildung 4.13 (b) wurden mit diesem Wert berechnet. Der Schnittpunkt mit der y-Achse (d.h. Die Spannung ist gleich 0. Siehe Abb. 4.13 (b)) gibt den Wert von  $23417 \text{ A/m}^2$  für die Sättigungsstromdichte  $J_s$ . So konnte die Höhe der Schottky-Barriere von  $0,14 \text{ eV}$  aus Gleichung 4/3 errechnet werden, und der Idealitäts-Faktor von  $4,84$  wurde aus der Steigung der  $\ln(J)$ -Spannungs-Kurve durch die Gleichung 4/4 ermittelt.

Der semi-logarithmisch J-V-Plot in Abb.4.13 (b) weicht in weiten Bereichen von der erwarteten Form ab, was ein Fitten des linearen Bereichs erschwert. Die Gründe dafür können, trotz hoher Kontaktkraft, ein hoher Serienwiderstand bzw. ein schlechtes Spitzen-Proben-Interface sein.

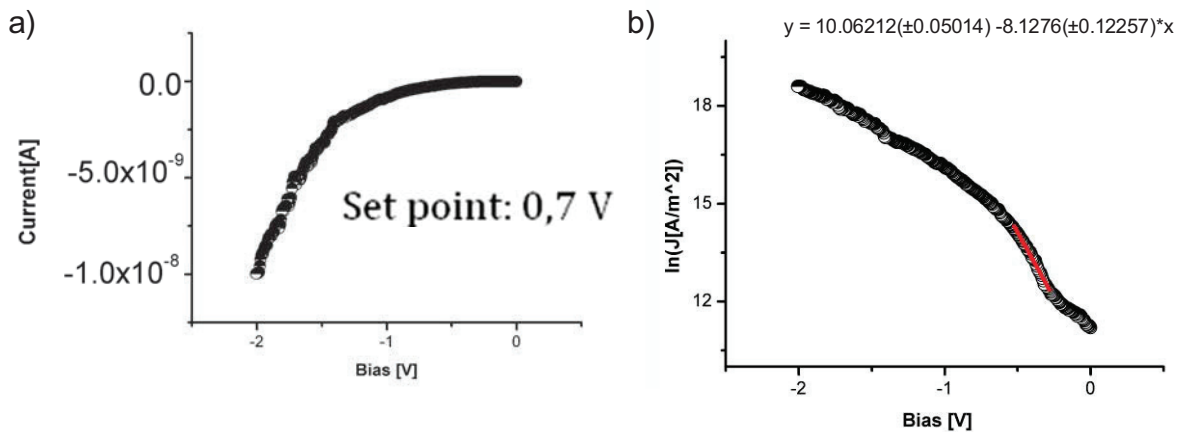


Abbildung 4.13: IV-Kurve (a) und semilogarithmische Stromdichte-Spannungs-Kurve (b) für die Vorwärtsrichtung auf der oberen Facette eines NR bei einer Kraft von  $67.3 \text{ nN}$ .

## 4.2.2 ZnO Nanorods durch HT gewachsen

### 4.2.2.1 Probe 4: HT ZnO Nanorods auf Si (100)

Diese Probe wurde auf Silizium (100) durch das hydrothermische Wachsen (engl.: hydrothermal growth, HT) unter Verwendung einer  $100 \text{ mM}$  Zink Nitrit Hydrat Lösung hergestellt. Dieses Verfahren wurde in dem Kapitel 3.1.1 erklärt.

#### 4.2.2.1.1 Charakterisierung der Morphologie

Abbildung 4.14 zeigt die Tapping Mode AFM Bilder. Im Vergleich zur TE gewachsenen Probe hat die HT gewachsene Probe kaum deutliche hexagonale obere Facetten. Zusätzlich variieren die Strukturen stärker in ihrer Größe und Form.

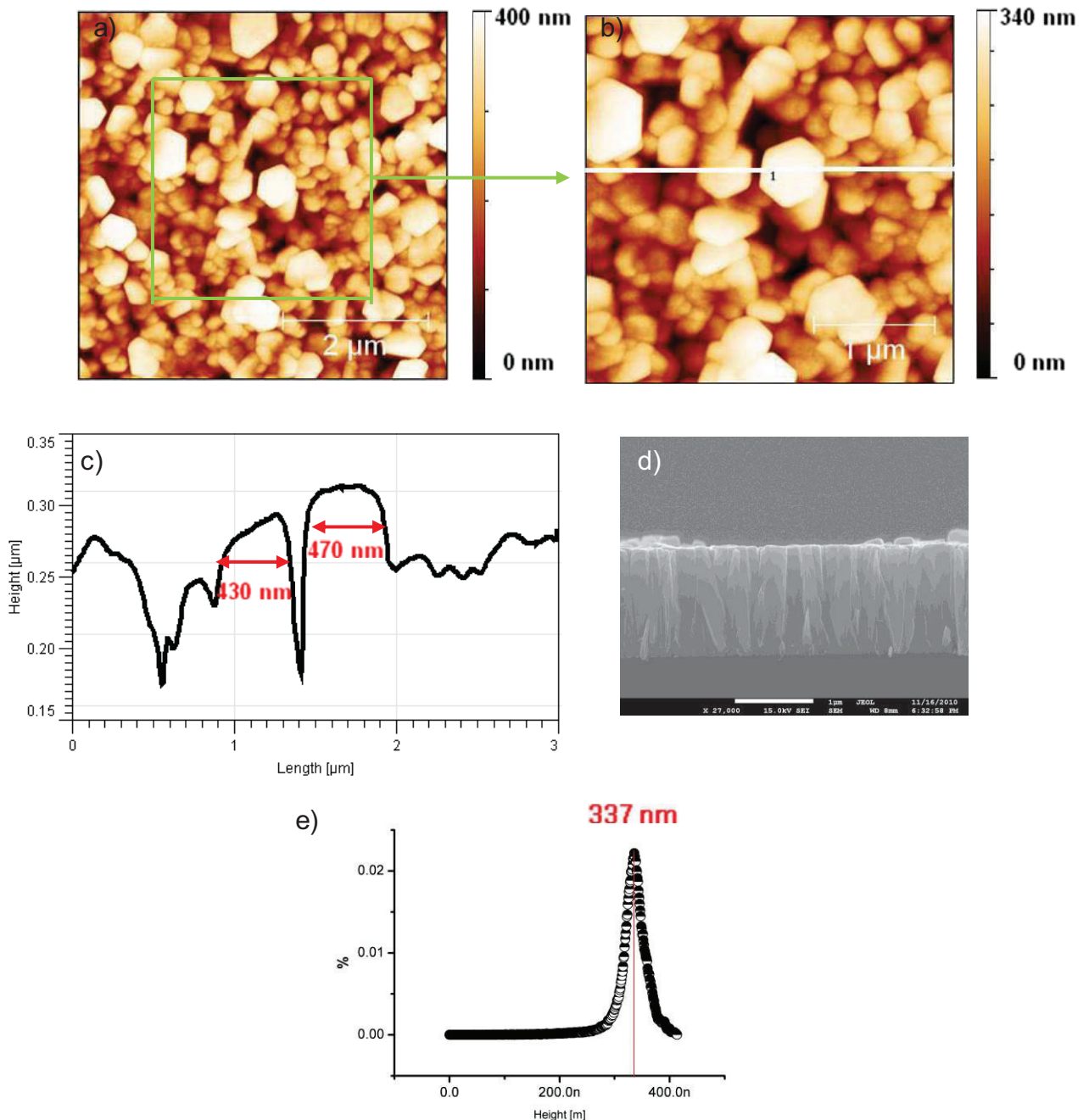


Abbildung 4.14: 5 µm x 5 µm Topographiebild (a) mit dem z-Maßstab von 400 nm und 3 µm x 3 µm Topographiebild (b) mit dem z-Maßstab von 340 nm von ZnO auf Si (100) mit dem entsprechenden Linienprofil entlang der weißen Linie (c). (d) zeigt das SEM-Bild (zur Verfügung gestellt von Prof. Dr. A. Djurišić von der Universität Hong Kong). (e): Höhen-Histogramm für das Bild (a).



Es sollte auch darauf hingewiesen werden, dass gekippte NRs in einigen Teilen der HT-Probe gefunden wurden, was im Einklang mit Rasterelektronenmikroskop (REM, engl.: SEM)-Beobachtungen ist. (Abb. 4.14 (d)) Das Topographiebild 4.14 (b) ist ein  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$  Ausschnitt von 4.14 (a). Die Abbildung 4.14 (c) zeigt eine Profilanalyse entlang der weißen Linien in Abb. 4.14 (b). Die ZnO-Kristallite dieser Probe besitzen keine feste Form, erscheinen aber teilweise hexagonal. Eine Verteilung der zugänglichen Höhe in Abbildung 4.14 (a) ist im Höhen-Histogramm Abb. 4.14 (e) gezeigt. Die Verteilung weist einen einzelnen scharfen Peak bei 337 nm mit einer Breite von 40 nm auf. Die Angaben dieser Längenabmessungen geben nur eine Untergrenze für die Höhe, da nicht klar ist wie tief im Film der NR beginnt.

#### 4.2.2.1.2 Elektrische Eigenschaften mittels C-AFM

##### **2D Strombilder:**

Für die 2D-Strombilder wurden CSG10 (NT-MDT) Spitzen mit TiN-Beschichtung ( $k=0.01 - 0.5\ \text{N/m}$ ) bei einer Aufnahmegeschwindigkeit von  $0.9\ \mu\text{m/s}$  verwendet. Hier wurden Probenspannungen von  $-10\ \text{V}$  und  $+10\ \text{V}$  angelegt. Die Morphologie dieser Probe, im Kontakt-Modus gemessen, ist in Abbildung 4.15 (a) gezeigt. Die beiden 2D Strombilder für  $-10\ \text{V}$  und  $+10\ \text{V}$  zeigen nur wenige Bereiche höherer Leitfähigkeit (Abbildung 4.15 (b) und (c)). Die Farbcodierung der Bilder entspricht wieder denen der vorherigen Messungen. Auf dieser rauhen Oberfläche ist es noch schwieriger, einen stabilen elektrischen Kontakt zu erhalten. Möglicherweise haben die einzelnen Objekte kaum direkten Kontakt mit der Substratoberfläche, was die generell niedrige Leitfähigkeit erklären könnte.

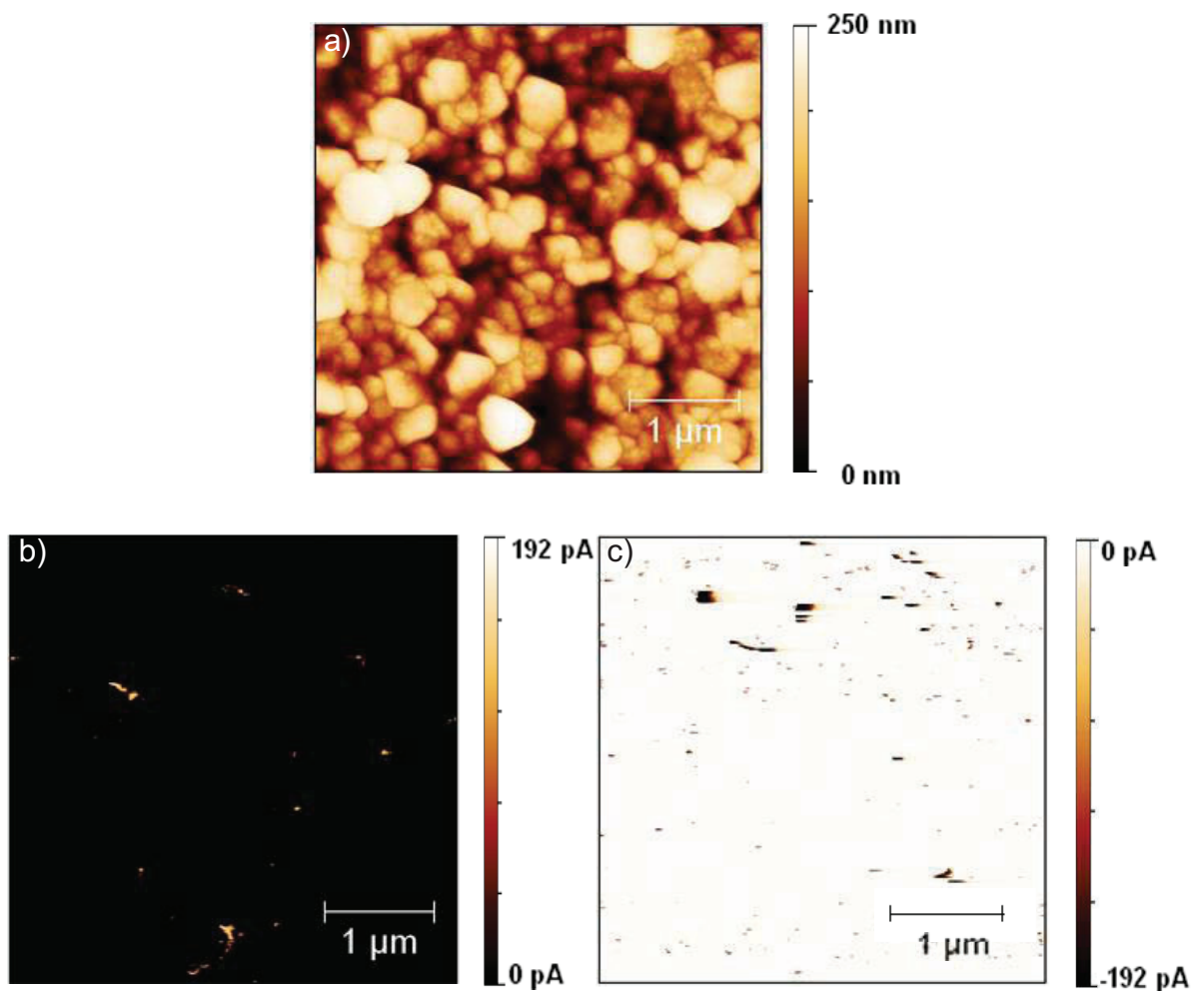


Abbildung 4.15: 3 µm x 3 µm Topographiebild (a) mit dem z-Maßstab von 250 nm. Strombilder für die angelegten Probenspannungen von -10 V (b) & 10 V (c) mit dem z-Maßstab von 192 pA und -192 pA.

### Strom-Spannungs-Kurven:

Jeweils 5 aufeinander folgende Strom-Probenspannungs-Kurven wurden an verschiedenen Kristalliten mit Pt/Ir beschichteter Messspitze im MPF-3D™ gemessen. Dabei wurden auf verschiedenen Punkten in Abbildung 4.16 (a) auch unterschiedliche Kontaktkräfte verwendet (Set Point 0.3 V & 0.4 V). Die 6 Punkte wurden nach der Reihenfolge von Punkt 1 bis Punkt 6 gemessen. Es konnte kein systematischer Einfluß der Kontaktkraft auf die IV-Charakteristik festgestellt werden. Die Spannungsrampen wurden wie folgt angewendet: lineare Erhöhung der Spannung von 0 V bis +10 V, dann lineare Verringerung der Spannung von +10 V bis -10 V, lineare Erhöhung der Spannung von -10 V bis 0 V. Interessanterweise ergab sich eine Hysterese in Durchlassrichtung abhängig vom Vorzeichen der Spannungsänderung. Abgesehen

davon war die Reproduzierbarkeit der Kurven besser als in den vorherigen Versuchen. Auch die Durchbruchspannung lag höher als bei den vorigen Proben, im Punkt 4 & 6 über +10 V.

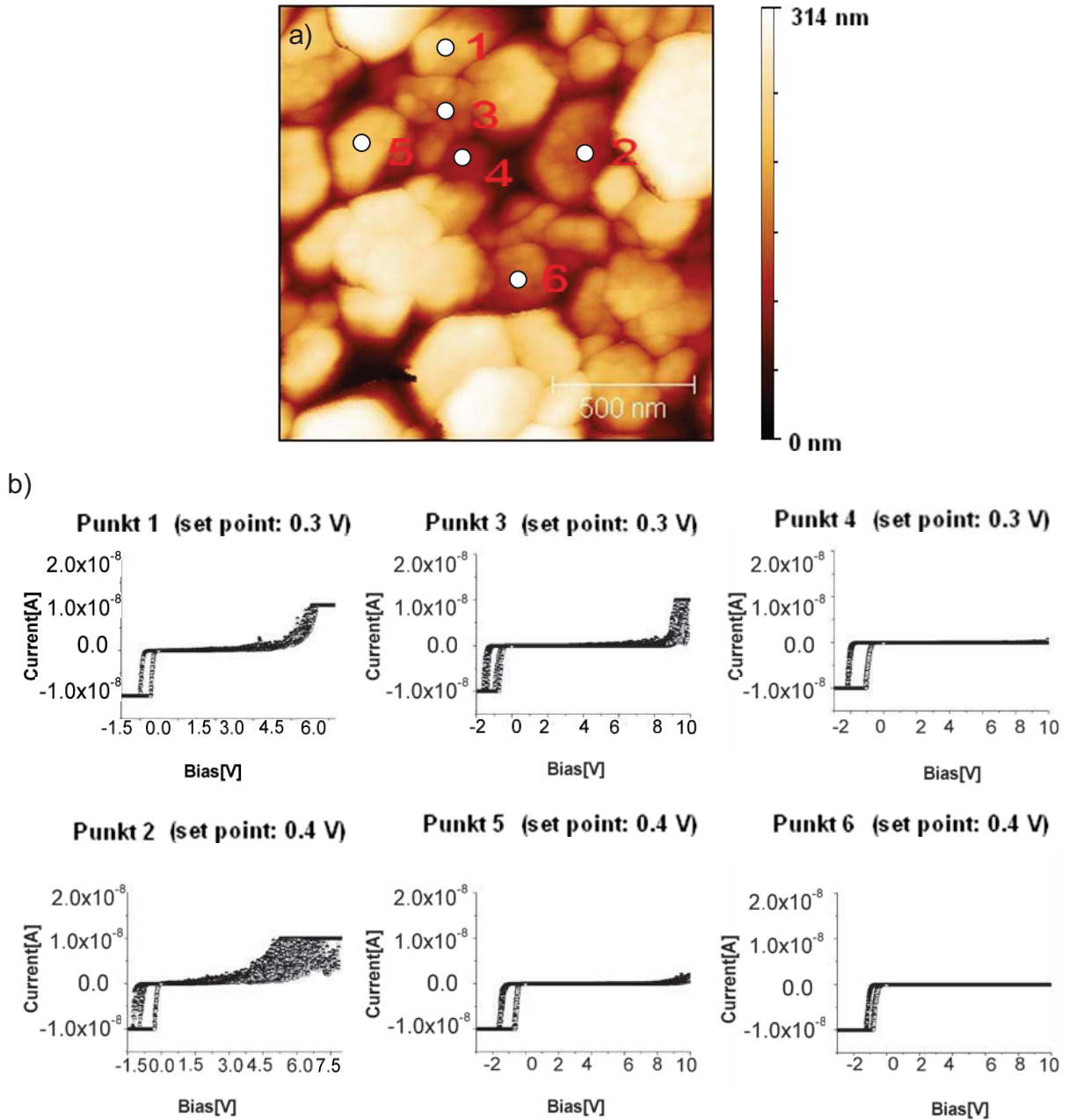


Abbildung 4.16: a) Topographie der HT ZnO auf Si(100). b) Die Strom-Spannungs-Kennlinien bei Set point 0,3 V und 0,4 V (unterschiedliche Kontaktkräfte) an unterschiedlichen markierten Punkten in (a) aufgenommen.

Die Strom-Spannungs-Kurve für negative Probenspannung (Vorwärtsrichtung) auf der oberen Facette eines stehenden ZnO-NR in Kontakt mit einer Pt/Ir beschichteten

Spitze ist in Abb. 4.17 (a) zu sehen. Die Messung wurde mit dem MFP-3D durchgeführt. Die Federkonstante der verwendeten Sonde war  $k=0,27$  N/m. Für obige IV Messung wurde eine Kraft von 25,4 nN eingesetzt, was eine effektive elektrische Kontaktfläche ( $A_{\text{eff}}$ ) von 43,77 nm<sup>2</sup> ergibt. Die Stromdichten  $J$  [A/nm<sup>2</sup>] in Abbildung 4.17 (b) wurden mit diesem Wert berechnet. Der Schnittpunkt mit der y-Achse (Abb. 4.17 (b)) gibt den Wert von 865.5 A/m<sup>2</sup> für die Sättigungsstromdichte  $J_s$ . So konnte die Höhe der Schottky-Barriere von 0,23 eV errechnet werden, und der Idealitäts-Faktor wurde aus der Steigung der  $\ln(J)$ -Spannungs-Kurve zu 2,29 ermittelt.

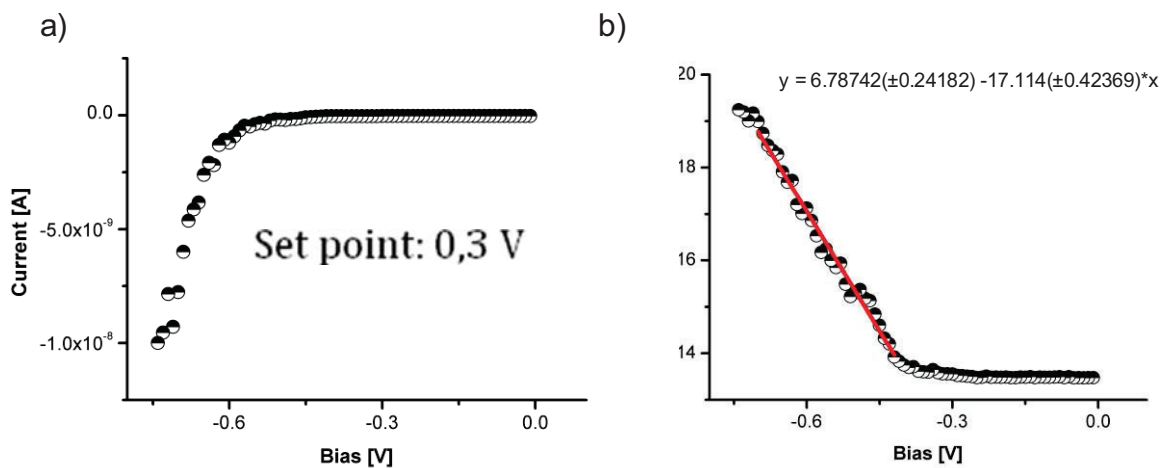


Abbildung 4.17: IV-Kurve (a) und semilogarithmische Stromdichte-Spannungs-Kurve (b) für die Vorwärtsrichtung auf der oberen Facette eines NR bei einer Kraft von 25.4 nN.

#### 4.2.2.2 Probe 5: HT ZnO Nanorods auf Si (100)

Diese Probe wurde auf dem Silizium (100) durch das hydrothermische Wachsen (engl.: Hydrothermal growth, HT) hergestellt. Dieses Verfahren wurde in dem Kapitel 3.1.1 erklärt. Im Vergleich zu Probe 4 wurde hier nur eine 25 mM Zink Nitrit Hydrat Lösung verwendet.

##### Charakterisierung der Morphologie:

Für die Topographiebilder, im Tapping-Modus, wurden PPP-NCHR (Nanosensoren<sup>TM</sup>) Siliziumspitzen verwendet. Die Abbildung 4.18 (a, b) zeigt, dass die ZnO Nanorods meist keine deutlichen hexagonalen (0001) oberen Facetten und keine Stufen zwischen den Seitflächen der NRs haben. Die HT ZnO-NRs sind eher nadelartig. Die Abbildung 4.18 (c,d) zeigt eine Profilanalyse entlang der weissen Linie in Abb. 4.18 (a, b). Die vermessenen NRs erscheinen repräsentativ und weisen Durchmesser zwischen 89 und 110 nm auf. Eine Verteilung der zugänglichen Höhe in Abbildung 4.18 (a) ist im Höhen-Histogramm Abb. 4.18 (f) gezeigt. Die Verteilung weist ein

deutliches Maximum bei 400 nm auf und eine Variation von ca. 220 nm. Aber auch hier gilt wieder, dass die NRs zu dicht stehen, als das die volle Höhe mit dem AFM gemessen werden könnte.

Eine elektrische Charakterisierung war nicht möglich, weil die feinen Strukturen dafür eine zu geringe mechanische Stabilität aufwiesen. Man sieht z.B. in der Topographiebildern einige liegende NRs.

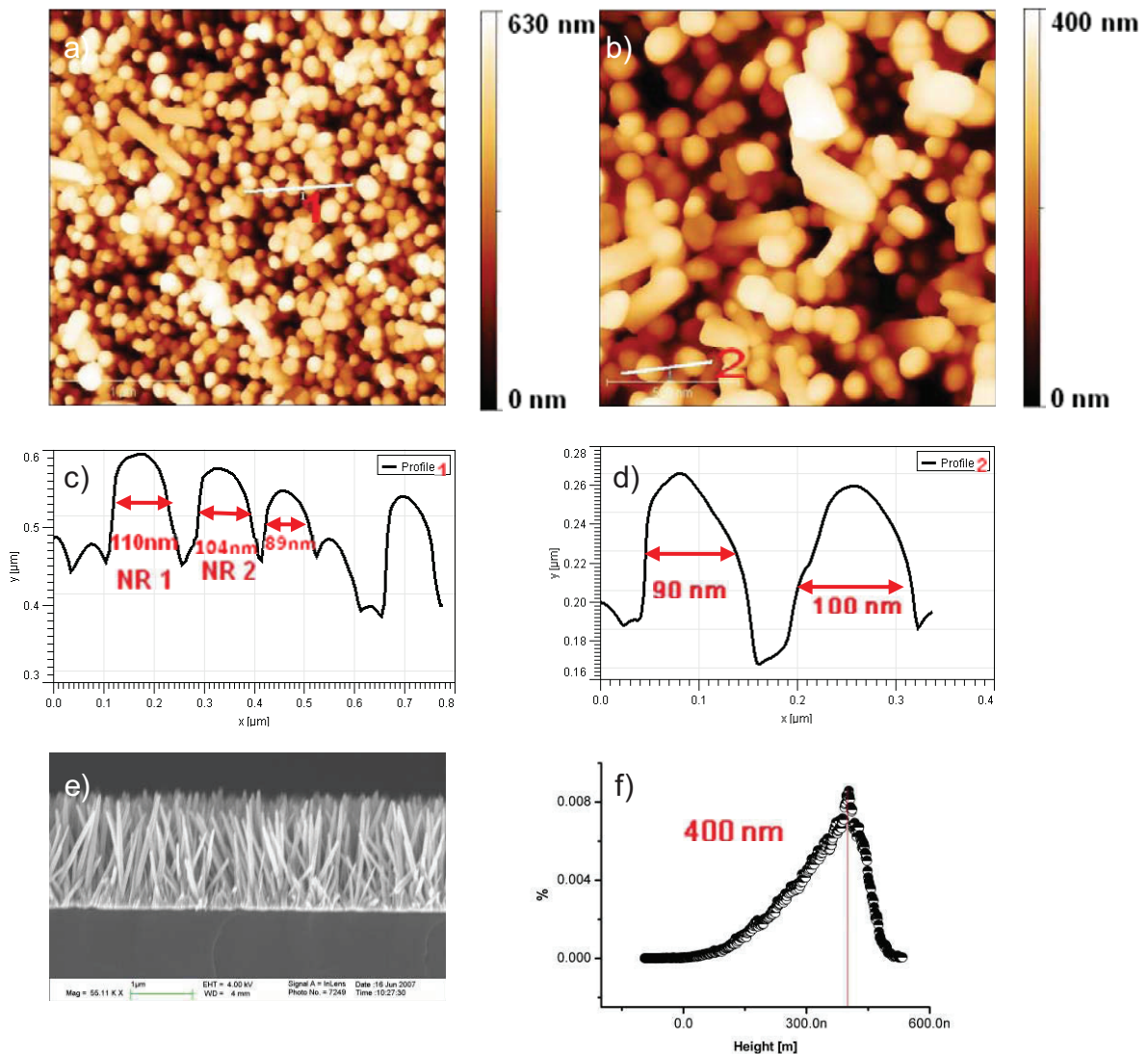


Abbildung 4.18: 3 μm x 3 μm Topographiebild mit dem z-Maßstab von 600 nm (a) und 1,5 μm x 1,5 μm Bild mit dem z-Maßstab von 400 nm (b) von HT ZnO auf Si (100) mit den entsprechenden Querschnittprofilen entlang der weißen Linie in (c) und (d). (e) zeigt das SEM-Bild (zur Verfügung gestellt von Prof. Dr. A. Djurišić von der Universität Hong Kong). (f): Höhen-Histogramm für das Bild (a).

### 4.3 Diskussion

In dieser Arbeit wurden die Morphologie und die elektrischen Eigenschaften von ZnO-Nanostäben mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht.

In der Tabelle 4.3 wurden die erhaltenen Parameter für die Morphologie der NRs zusammengefasst. Die Morphologien der ZnO NRs hängen stark von Substrat und Wachstumsmethode ab. Die TE ZnO NRs (Probe 1, 2 & 3) stehen mit deutlichen hexagonalen oberen (0001) Facetten senkrecht zur Oberfläche des Substrats. Die Größen der NRs sind unterschiedlich. Der Durchmesser der NRs auf FTO sind am größten, und pro Flächeneinheit gibt es nur wenige NRs ( $4,1 \text{ Rods}/\mu\text{m}^2$ ). Die Abmessungen der NRs auf Si (100) sind kleiner als die auf FTO und die NR Dichte entsprechend Höhe (siehe Tabelle 4.3). Der Durchmesser der NRs kann aus den Linienprofilen der Topographiebilder bestimmt werden. Da die NR Form aber meist kein regelmäßiges Hexagon ist, sind diese Werte oft wenig repräsentativ. Alternativ dazu kann die Querschnittsfläche der NRs ermittelt werden bzw. die Fläche der oberen Facette und daraus ein effektiver Durchmesser für ein regelmäßiges Hexagon angegeben werden. Die Werte  $d_1$  und  $d_2$  (siehe Abb. 4.19) entsprechen dem Durchmesser der oberen (0001) Facette und dem NR-Durchmesser. In Tabelle 4.2 sind mit  $d_1$  und  $d_2$  die Werte angegeben wie sie sich direkt aus der Linienprofilen ergeben. Hingegen entsprechen  $d_1'$  und  $d_2'$  den Werten, die sich über die Flächenmessung ergeben.  $A_1'$  und  $A_2'$  sind die entsprechende Fläche wie sie im Programm Gwyddion bestimmt wurden (siehe Abb. 4.19). Die Höhenvariation der NRs kann durch ein Höhen-Histogramm veranschaulicht werden. Im Vergleich zur TE gewachsenen Proben haben die HT gewachsenen Proben kaum deutliche hexagonale obere Facetten. Die Strukturen der NRs von Probe 4 variieren stark in ihrer Größe und weisen eine unregelmäßige Form auf. Die ZnO-NRs der Probe 5 sind sehr fein und eher nadelartig. Die Dichte der NRs ist mit  $59,6 \text{ Rods}/\mu\text{m}^2$  die höchste aller Proben. Die zugängliche Höhe der HT NRs variiert weniger stark als für die TE NRs. Elektronenmikroskopieaufnahmen wie in Abb. 4.18 (e) zeigen, dass die NR-Höhen deutlich über der mit dem AFM zugänglichen Höhe liegt. Außerdem können noch sehr kurze NRs existieren.

Die Leitfähigkeit der ZnO NRs wurde mittels C-AFM gemessen, und die 2D-Strombilder und lokalen IV-Kurven wurden analysiert. Die Strombilder sind asymmetrisch in Bezug auf die Scanrichtung aufgrund der Spitzenasymmetrie (siehe: Kapitel 4.2.1.2.2). Die höchsten Ströme erscheinen am Übergang zwischen den oberen und seitlichen Facetten. Diese Stromspitzen entstehen vermutlich eher durch die Bildung eines besseren Kontaktes infolge einer veränderten Kontaktfläche. Ein

piezoelektrischer Effekt erscheint in diesen Zusammenhang als unwahrscheinlich, da eine Verbiegung der NRs mit großem Durchmesser kaum möglich ist.

Bei den IV-Kurven gibt es interessanterweise, eine Hysterese in Durchlassrichtung abhängig vom Vorzeichen der Spannungsänderung. Eine Erklärung dafür konnte noch nicht gefunden werden. Die Barrierhöhe und die Idealitätsfaktoren sind zwei wichtige Parameter für die Leitfähigkeit der ZnO NRs, und beide wurden aus  $\ln(J)$ -Spannungskurven errechnet. Die Barrierhöhe ist die Schottky-Barrierhöhe zwischen Spitze und Probe und abhängig von der Probe und der Kontaktkraft. Im Bereich der Kraft ab ca. 12 nN wurde bereits ein stabiler elektrischer Kontakt gebildet (siehe Abb. 4.5 (c)). Die Barrierhöhen der TE ZnO NRs sind fast gleich (0,14 – 0,16 eV), und kleiner als die Barrierhöhen der HT ZnO NRs (siehe Tabelle 4.2 und Abb. 4.20). Dies zeigt, dass für die TE NRs der Kontakt zwischen der oberen Facette und der Pt/Ir-Sondenspitze in etwa gleich war. Die HT ZnO NRs zeigen eine größere Barrierhöhe als die TE NRs. Da die HT NR Proben rauhe, unregelmäßige Oberflächen aufweisen und die Kontaktflächen zwischen der Spitze und den NRs irgendwelche Orientierungen besitzen, ist der Kontakt eher undefiniert. D.h. die Kontaktfläche für die unregelmäßigen Strukturen der HT-Probe ist nicht bestimmbar. Starke Abweichung ergeben sich jedoch für die Idealitätsfaktoren, daher kann hier kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Substrat und Idealitätsfaktor gefunden werden. Die Schottky-Dioden zwischen Spitze und oberer Facette der ZnO NRs sind nicht ideal, weil die Idealitätsfaktoren größer als 1 sind, somit tragen zum Stromtransport Ladungsträgerkombination, Serienwiderstände usw. signifikant bei. Für Probe 2 ergibt sich ein besonderer großer Idealitätsfaktor (11,5) was vermutlich an einem großen Serienwiderstand liegt. Interessanterweise entspricht der Kontakt zwischen Spitze und HT NRs eher einem idealen Schottky-Kontakt als für die TE NRs was sich in einem kleineren Idealitätsfaktor (2,3) niederschlägt.

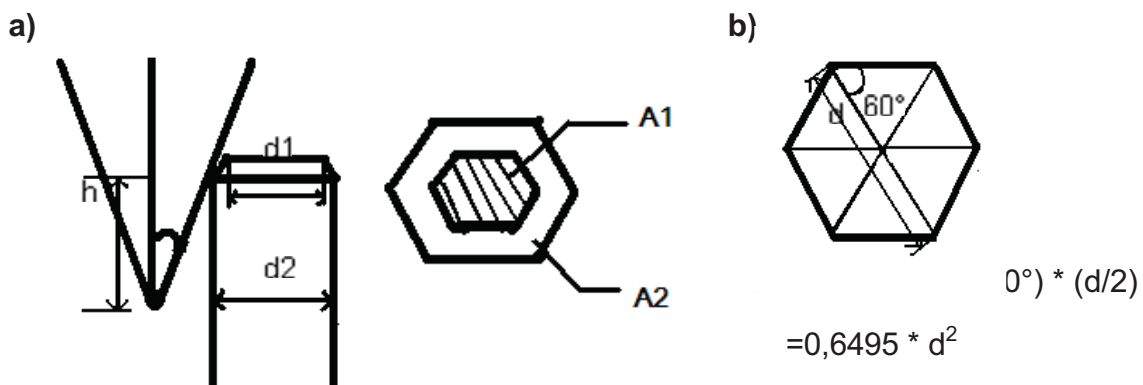


Abbildung 4.19: (a) Geometrie der PPP-NCHR-Spitze in Kontakt mit einem ZnO-NR; Rechts davon ist die Draufsicht auf einen NR mit Querschnittsfläche A2 und einer oberen Facette mit Fläche A1 schematisch gesetzt. (b) Geometrie Querschnittsfläche des NR.

	Proben	$\Phi_B$ [eV]	n
TE	auf FTO (Probe 1)	0,15	3,2
	auf Si (100) (Probe2)	0,16	11,5
	auf Si (100) (Probe 3)	0,14	4,8
HT	auf Si (100) (Probe 4)	0,23	2,3

Tabelle 4.2: Vergleich der wichtigen Parameter für die Leitfähigkeit der ZnO NRs von den unterschiedlichen Proben.  $\Phi_B$ : Schottky-Barriere; n: Idealitätsfaktor.

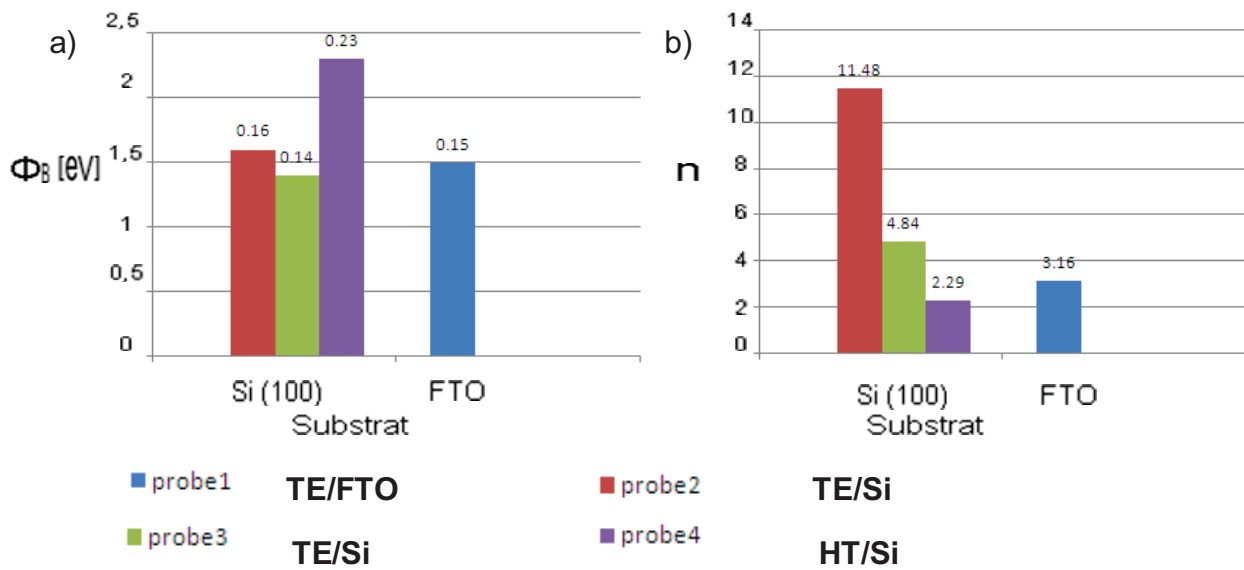


Abbildung 4.20: Vergleich der wichtigen Parameter für die Leitfähigkeit der ZnO NRs von der unterschiedlichen Proben. a) Barrierhöhen, b) Idealitätsfaktoren



Proben	NR Form	d1 [nm]	d2 [nm]	häufigste Höhe [nm]	h [nm]	Höhen- variation [nm]	A2 [nm <sup>2</sup> ]	A1 [nm <sup>2</sup> ]	Dichte [Rods /μm <sup>2</sup> ]	A1' [nm <sup>2</sup> ]	d1' [nm]	A2' [nm <sup>2</sup> ]	d2' [nm]
1. TE	hexagonal	260	350	835	410- 1230	820	88917 ±	47089	4,1	54980 ±	275	95412 ±	370
	/FTO	±70	±120				54558	±23642		33936	±95	48063	±100
2. TE	hexagonal	—	180	600	530- 660	130	24226 ±	—	18	—	—	31241 ±	200
	/Si		±70				1637					23382	±90
3. TE	hexagonal	205	245	600	550- 650	100	46147 ±	34456	7,4	40854 ±	230	57416 ±	280
	/Si	±105	±105				33417	±27961		29877	±100	36372	±100
4. HT	unregelmäßig	—	—	337	318- 355	38	—	—	6,4	—	—	—	—
	/Si												
5. HT	nadelartig	—	—	400	240- 460	220	—	—	59,6	—	—	—	—
	/Si												

Tabelle 4.3: Vergleich der Morphologien der ZnO NRs in Abhängigkeit von Substrat und Wachstumsmethode.

**d1**: Durchmesser der oberen Facetten der NRs; **d2**: gesamt-Durchmesser der NRs; **A1**: Fläche der oberen Facetten mit Durchmesser d1;

**A2**: Querschnittsfläche der NRs mit Durchmesser d2; **Dichte**: Anzahl der NRs pro Flächeneinheit. (siehe Abb. 4.19).

**häufigste Höhe**: häufigste Höhe aus Höhen-Histogramm; **Höhenvariation**: typische gefundene Höhenunterschied zwischen ZnO NRs.

**d1'**: Durchmesser der oberen Facetten der NRs aus Fläche A1; **d2'**: gesamt Durchmesser der NRs aus Fläche A2'; **A1'**: Fläche der oberen Facetten der NRs durch Software „Gwyddion“ ausgewertet. **A2'**: Querschnittsfläche der NRs durch Software „Gwyddion“ ausgewertet.

## 5. Schlussfolgerungen und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Morphologie von unterschiedlich hergestellten ZnO Nanorod (NR) Proben sowie deren elektrische Eigenschaften mit rastersondenmikroskopischen Verfahren untersucht.

Die Herstellung der NRs erfolgte über thermisches Verdampfen (TE) und über hydrothermale Abscheidung (HT) auf verschiedenen Substraten: Si (100) und FTO (Flour Zinn Oxid).

Generell weisen die TE-gewachsenen NRs größere Durchmesser auf als die HT-gewachsenen. Die TE gewachsene NRs weisen auf allen Substraten deutliche obere Facetten mit hexagonaler Symmetrie auf. Die mittleren NR-Durchmesser (gemessen zwischen gegenüberliegenden Ecken ) liegen hier zwischen 200 und 400 nm. Die HT gewachsenen NRs haben Durchmesser von nur ca. 100nm. Für eine HT-Probe wurden praktisch keine NRs gefunden sondern unregelmäßige Kristallite mit Größen <100 nm bis ca. 500 nm. Vor allem das Substrat hat entscheidenden Einfluss auf die Morphologie. So weisen die TE Proben auf FTO eine breite Höhenverteilung auf (820 nm). Hingegen weisen die Höhenverteilung für die TE Proben auf Si (100) deutlich scharfe Maxima auf, was einer gleichmäßigen NR Höhe entspricht.

Für die elektrische Charakterisierung wurden sowohl 2D-Strombilder mittels Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskopie (C-AFM) sowie lokale Strom-Spannungs-Kurven an einzelnen aufrecht stehenden ZnO NRs aufgenommen. Die Strombilder für Scanrichtung von links nach rechts und von rechts nach links sind asymmetrisch wegen der asymmetrischen Spitzen-Geometrie. Es war schwer, stabile Abbildungsverhältnisse auf diesen rauhen Oberflächen zu erhalten. Die maximalen Ströme erscheinen am Übergang zwischen den oberen und seitlichen Facetten. Diese Stromspitzen liegen vermutlich eher an der Bildung eines besseren Kontaktes durch die veränderten Kontaktflächen als an den in der Literatur vorgeschlagenen [28, 29] piezoelektrischen Effekten infolge einer Verbiegung der NR beim Messen. Die meisten Strukturen sind zu groß, um beim Messvorgang verbogen zu werden.

Die lokale elektrische Charakteristik der ZnO NRs wurde über lokale IV-Kurven bestimmt. Der Spitzen-Proben-Kontakt wurde wie eine Schottky-Diode behandelt und die Barrierehöhen und Idealitätsfaktoren bestimmt. Beide Parameter sind abhängig von den unterschiedlichen Proben und den Kontaktkräften. Die Barrierehöhen der TE ZnO NRs sind fast gleich (0,14-0,16 eV), und kleiner als die Barrierehöhe der HT ZnO NRs (0,23 eV). Dies zeigt, dass für die TE NRs der Kontakt zwischen der oberen Facette und der Pt/Ir-Sondenspitze in etwa gleich war. Eine Abweichung ergibt sich

jedoch für die Idealitätsfaktoren. Es kann hier kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Substrat und Idealitätsfaktor gefunden werden. Für die HT Probe wurde eine Barrierehöhe von 0,23 eV und ein Idealitätsfaktor von 2,24 gefunden. Während für die TE-Proben stets ein Kontakt zwischen der (0001) Facette und der Sondenspitze hergestellt werden konnte, war der Kontakt für die HT-Proben schlecht definiert. Die HT-gewachsenen Kristallite sind zu unregelmäßig, um dort die ZnO Kontaktfläche zu identifizieren. Dies macht einen Vergleich mit den TE-Proben schwer. Klar ist nur, dass der Kontakt auf der HT-Probe wegen des kleinen Idealitätsfaktors am ehesten einem idealen Schottky Kontakt entspricht.

Die Forschung wird für ZnO-Nanomaterialien weiter geführt, z.B. durch Messungen unter Schutzgas bzw. Vakuum. Als nächster Schritt werden ZnO NRs mittels Photoleitfähigkeitsrasterkraftmikroskopie (engl.: Photo Conductive Atomic Force Microscope, PC-AFM) bezüglich der Leitfähigkeitsabhängigkeit von der Beleuchtung untersucht [15]. Vor allen PC-AFM Messungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge sollen Aufschluß über den Photoleitungsmechanismus in ZnO NRs bringen. Rasterkelvinsondenmikroskopie (engl.:Kelvin Probe Force Microscope, KPFM) und photogestützter Rasterkelvinsondenmikroskopie (PA-KPFM) werden zusätzlich als Komplementexperiment zum C-AFM benutzt.

## 6. Anhang

### 6.1 Literaturverzeichnis

- [1] Webpage: <http://de.wikipedia.org/wiki/Nanoteilchen> (2011)
- [2] Webpage: <http://de.wikipedia.org/wiki/Nanotechnologie> (2011)
- [3] V.Sivakov, G.Andrä, U.Gösele, S.Christiansen, Epitaxial vapor-liquid-solid growth of silicon nano-whiskers by electron beam evaporation, *phys. stat. sol. (a)* **203** (2006) 3692.
- [4] C. H. Bates, W. B. White, R. Roy, New high-pressure polymorph of zinc oxide, *Science*, **137** (3534) 1962: 993.
- [5] C. Klingshim, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer, and A. Waag, "Zinkoxid- ein alter, neuer Halbleiter, " *Physik Journal* **5**, (2005) 33.
- [6] C. Kingshirm, "ZnO: Form basics towards applications," *Phys. Stat. sol. (b)* **244**, 3027 (2007).
- [7] R. Hauschild, ZnO-Nanosäulen als Laseremitter, Dissertation, Universität Karlsruhe (2006).
- [8] R. Müller, Bauelemente der Halbleiter-Elektronik, 4.,überarbeitetr Auflage; Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo,Hong Kong, Barcelona, Budapest: Springer, 1991. S.42, S.47.
- [9] D. Kim, Schottky Barrier Formation;  
Webpage: <http://large.stanford.edu/courses/2007/ap272/kimdh1/>
- [10]I. Ruge, H. Mader, Halbleiter-Technologie; Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest: Springer-Verlag. S.124-125, S127, S.129.
- [11]A. M. Cowley, S.M Sze, Surface states and barrier height of metal semiconductor systems. *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 3212.
- [12]W.Schottky, Halbleitertheorie der Sperrschicht. *D.Naturwiss.* **26** (1938) 843.
- [13]H.A.Bethe, Theory of the Boundary Layer of Crystal Rectifiers. *Mit Radiation Laborators*, Rep. 43-12 (1942).
- [14]S. Kremmer, C. Teichert, E. Pischler, H. Gold, F. Kurchar, and M. Schatzmayr, *Surface and Interface Analysis* **33** (2), 168-172 (2002).

- [15] I. Beinik, Electrical Characterization of Semiconductor Nanostructures by Conductive Probe Based Atomic Force Microscopy, Dissertation, Montanuniversität Leoben (2011).
- [16] S. M. Sze, Physics of semiconductor devices. New York: John Wiley 2. Aufl. 1981.
- [17] Y. F. Hsu, Zinc oxide nanorods and tetrapods properties and applications, Master thesis, Hongkong (2008).
- [18] E. Meyer, H. Hug, R. Bennewitz, Scanning Probe Microscopy, The Lab on a Tip, Springer Verlag ISBN 3-540-43180-2 (2003).
- [19] A. J. G. Mank, Scanning Probe Microscopy (SPM) – an overview of possibilities  
Webpage: <http://www.research.philips.com/technologies/matanalysis/downloads/spm2005.pdf>
- [20] C. Teichert, Rastersondentechniken zur Charakterisierung von Festkörperoberflächen, Skriptum zur Vorlesung SS 2005.
- [21] C. Teichert, Webpage:  
[http://lamp.tu-graz.ac.at/~nanoanal/de/sub\\_methoden.php?cms\\_id=M28#links](http://lamp.tu-graz.ac.at/~nanoanal/de/sub_methoden.php?cms_id=M28#links)
- [22] Description of PPP-NCHR, webpage: <http://www.nanosensors.com/PPP-NCHR.htm>
- [23] L. Aguilera, W. Polspoel, A. Volodin, C. V. Haesendonck, M. Porti, W. Vandervorst, M. Nafria, and X. Aymerich, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **26** (4), 1445 (2008).
- [24] S. Kremmer, S. Peissie, C. Teichert, and F. Kuchar, In ISTFA 2002. Proceedings of the 28th International Symposium for Testing and Failure Analysis, 473-82 (ASM Int, Materials Park, OH, USA, 2002).
- [25] Webpage: [http://www.ntmdt-tips.com/catalog/golden/cond/cont/tin/products/CSG10\\_TiN\\_50.html](http://www.ntmdt-tips.com/catalog/golden/cond/cont/tin/products/CSG10_TiN_50.html)
- [26] Webpage:  
<http://www.google.com/search?q=ANSCM%2FPC&sitesearch=appnano.com>
- [27] G. Hlawacek, Morphological analysis of the early growth stage of Oligophenyls on crystalline substrates by atomic force microscopy and high resolution imaging of pits from defect etching on SiGe heterostructures, Diploma thesis, Montanuniversität Leoben (2003).
- [28] Webpage: <http://www.hzglp.com/detailmore.asp?id=479>
- [29] G. Brauer, W. Anwand, D. Grambole, W. Skorupa, Y. Hou, A. Andreev, C. Teichert, K. H. Tam, and A. B. Djurišić, Non-destructive characterization of vertical ZnO

nanowire arrays by slow positron implantation spectroscopy, atomic force microscopy, and nuclear reaction analysis (2007).

- [30] I. Beinik, M. Kratzer, A. Wachauer, L. Wang, R. T. Lechner, C. Teichert, C. Motz, W. Anwand, G. Brauer, X. Y. Chen, Y. F. Hsu, and A. B. Djurišić, Electrical properties of ZnO nanorods studied by conductive atomic force microscopy (2011).
- [31] Z. L. Wang, J. Song, *Science* 312 (5771), (2006) 242-246.
- [32] J. Zhou, P. Fei, Y. Gu, J. Liu, G. Bao, Z. L. Wang, *Nano Letters* **8** (9), 2725-2730 (2008).
- [33] M. Alexe, S. Senz, M. A. Schubert, D. Hesse, U. Gösele, *Advanced Materials* **20** (21), 4021-4026 (2008).
- [34] Z. L. Wang, *Advanced Materials* **21**, (2009) 1311.
- [35] B. Pérez-García, J. Zúñiga-Pérez, V. Muñoz-Sanjosé, J. Colchero, E. Palacios-Lidón, *Nano Letters* **7** (6), 1505-1511 June (2007).
- [36] D. Sarid, *Exploring scanning probe microscopy with mathematica* (Wiley-VCH, Berlin, 2007).
- [37] S. M. Sze, K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*. John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, (2007).
- [38] Webpage: <http://de.wikipedia.org/wiki/Platin>
- [39] M. W. Allen, M. M. Alkais, S. M. Durbin, *Appl. Phys. Lett.* 89, **2006**, 103520.
- [40] S. H. Kim, H. K. Kim, T. Y. Seong, *Appl. Phys. Lett.* 86, **2005**, 112101.
- [41] L. J. Brillson, Y. C. Yu, ZnO Schottky Barriers and Ohmic Contacts, *J. Appl. Phys.* (**109**), 121301 (2011).

## 6.2 Abkürzungen

AFM:	Rasterkraftmikroskop (engl.: Atomic Force Microscopy)
AS:	Asylum Research
C-AFM:	Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskop (engl.: Conductive Atomic Force Microscopy)
FTO:	Flour Zinn Oxid (engl.: Flour Tin Oxide, FTO)
HT:	Hydrothermisches Wachstum (engl.: Hydrothermal growth)
IV:	Strom-Spannung
KPFM:	engl.:Kelvin Probe Force Microscope
NRs:	Nanostäbe (engl.: Nanorods)
PA-AFM:	Photogestützter Rasterkelvinsondenmikroskopie
PC-AFM:	engl.: Photo Conductive Atomic Force Microscope
Pt/Ir:	Platin/Iridium
REM:	Rasterelektronenmikroskop
SPM:	Rastersondenmikroskop (engl.: Scanning Probe Microscopy)
STM:	Rastertunnelmikroskop (engl.: Scanning Tunneling Microscopy)
TE:	Thermisches Verdampfen (engl.: Thermal Evaporation)
TiN:	Titannitrid
TM:	Tapping Modus