

Elektrischer Transport durch Bleisulfid-Nanoblätter

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Departments Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Sedat Dogan
aus Pülümür

Hamburg
2015

Gutachter der Dissertation:	PD Dr. Christian Klinke Prof. Dr. Ulrich Merkt
Gutachter der Disputation:	PD Dr. Christian Klinke Prof. Dr. Kornelius Nielsch
Datum der Disputation:	8. Mai 2015
Vorsitzender des Prüfungsausschusses:	Prof. Dr. Michael Rübhausen
Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. Jan Louis
Dekan der MIN-Fakultät:	Prof. Dr. Heinrich Graener

Einleitung

Seit der Veröffentlichung der Arbeit von L. D. Landau zur Theorie der Phasenumwandlungen im Jahre 1937, herrschte in der Wissenschaft die Meinung, dass zweidimensionale (2D) Kristalle instabil seien und daher in der Natur nicht vorkommen dürften [1]. In der Tat nimmt, mit abnehmender Schichtdicke die Schmelztemperatur von dünnen Filmen rapide ab, so dass diese instabil werden sobald sie nur noch einige Atomlagen dick sind [2]. Nur als integraler Teil von 3D Strukturen dürften also 2D Kristalle in der Natur vorkommen. Diese über die Natur der 2D Kristalle seit Jahrzehnten unter Forschern herrschende Meinung wurde auf den Kopf gestellt, als im Jahre 2004 A. Greim und K. Novoselev den ersten Prototyp freistehenden 2D Graphens demonstrieren [3]. Seither sind 2D Kristalle ein bedeutender Bestandteil der Materialforschung. Die Entdeckung von Graphen als freistehendes und kristallines 2D Material löste eine Welle von Forschungsarbeiten aus, die sich seither mit der Etablierung des Graphens als zukünftiges Material für Halbleiterbauelemente befassen [4-8]. Aufgrund seiner exzellenten Leitfähigkeit und hohen Elektronenmobilität ($200000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [5] könnte Graphen eine neue Ära sowohl in der Wissenschaft als auch in der Halbleitertechnologie einläuten. So könnten aus Graphen hergestellte Transistoren viel schneller arbeiten als herkömmliche Transistoren aus Silizium. Dies würde unter anderem eine enorme Erhöhung der Taktfrequenzen von heutigen Computerchips mit sich bringen.

Graphen, das mit seinen spektakulären Eigenschaften die Fachwelt begeistert, besteht aus einem altbekannten Material, nämlich Graphit. Dieses setzt sich aus vielen einzelnen Atomlagen zusammen, die durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Durch das einfache Prinzip des mechanischen Abblätterns werden die einzelnen Lagen von Graphit solange abgezogen, bis nur noch eine einzelne Atomlage von Kohlenstoffatomen übrig bleibt, das Graphen. Graphen besteht aus Kohlenstoffatomen, die über sp^2 -Hybridisierung in einem wabenförmigen Gitter angeordnet sind [9]. Im Gegensatz zu herkömmlichen Halbleitern besitzt Graphen jedoch keine Bandlücke, da es ein intrinsisches Semimetall ist. Für viele Anwendungen, insbesondere bei den optoelektronischen Halbleiterbauelementen ist die Präsenz einer erheblichen Bandlücke unabdingbar. Theoretische Vorhersagen und experimentelle Arbeiten zeigen bereits, dass mit einer Modifikation der Morphologie, Form und Größe des Graphens, sich die

Eigenschaften des Graphens auch ändern [9]. Basierend auf diesen Resultaten arbeiten Forscher an Methoden, um Graphen in echte Halbleiter umzuwandeln. Die lithographische Nanostrukturierung von 2D Graphen in 1D Nanoribbons [10-11] oder aber eine chemische Modifikation des Graphens [12-13] gehören zu den vielversprechenden Methoden, mit denen Forscher versuchen in Graphen eine Bandlücke zu erzeugen. Doch in den meisten Fällen sind solche Methoden zu aufwändig und erfordern komplexe Prozessierungsverfahren. Daher arbeiten Wissenschaftler an der Synthese und Charakterisierung anderer 2D Halbleitermaterialien wie WS_2 , MoS_2 , $CdSe$ oder $SnSe$, welche bereits über eine Bandlücke verfügen [14-17].

Über die letzten Jahrzehnte wurden große Fortschritte hinsichtlich der kolloidalen Synthese von Nanokristallen erzielt [18]. Auch bei der Realisierung von Dünnschichttransistoren und Solarzellen aus kolloidalen Nanokristallfilmen wurden Fortschritte erzielt und eine Kommerzialisierung solcher Bauelemente steht kurz bevor [19,20]. Allein die Vorstellung, dass eines Tages durch die kolloidale Synthese lösungsprozessierte Halbleiternanomaterialien synthetisiert werden, welche in elektrische Bauteile etabliert werden könnten, erweckt großes Interesse sowohl in der Wissenschaft als auch in der Industrie. Unter den kolloidalen Nanokristallen kristallisieren sich unter anderem Bleisulfid (PbS) Nanokristalle als vielversprechende Kandidaten für zukünftige optoelektrische Anwendungen heraus. Denn PbS als Bulk ist ein direkter Halbleiter, welcher aufgrund seiner geringen Bandlücke von 0,41 eV [21] im infraroten absorbiert [22]. Als Nanomaterial können die optischen Eigenschaften des PbS , welches einen Bohrradius von 18 nm besitzt [23], optimal für die jeweilige Anwendung eingestellt werden. Desweiteren könnte PbS als photoaktives Material zur Herstellung von effizienten Solarzellen avancieren, da eine Ladungsträger-Multiplikation in solchen PbS -Nanomaterialien bereits festgestellt wurde [24-25].

Die kolloidale Synthese von Halbleitern ist eine vielversprechende Methode zur Synthese von kostengünstigen und skalierbaren 2D Nanomaterialien. Diese Art der Herstellung für 2D Materialien hat sich erst vor einigen Jahren in der Forschung etabliert, da der Fokus der bisherigen Forschung in kolloidaler Chemie hauptsächlich auf die Formkontrolle der Nanokristalle sowie ihrer optischen und elektrischen Charakterisierung gelegt wurde. In den Arbeitsgruppen von C. Klinke und H. Weller wurde erstmalig im Jahre 2010 beobachtet, dass unter Zugabe von chlorhaltigen Lösungsmitteln, sich PbS Nanokristalle zu 2D kristallinen PbS -Nanoblätter anordneten [26]. Solche 2D PbS -Nanoblätter weisen eine durchgehende kristalline Struktur von einigen Mikrometern und Schichtdicken von nur einigen Nanometern auf. Der Vorteil solcher 2D PbS -Nanoblätter gegenüber PbS Nanokristallfilmen ist, dass sie im Vergleich zu nulldimensionalen (0D) Nanokristallfilmen

über keine Tunnelbarrieren in lateraler Ausdehnungen verfügen. Dies erspart die gängigen Prozessierungsschritte wie etwa den Ligandenaustausch [27-28] oder aber die physikalisch-chemische Behandlung [29], welche bei Nanokristallfilmen zum Einsatz kommt, um die durch die isolierenden Liganden bedingte Tunnelbarrieren zu reduzieren und auf diese Weise die Leitfähigkeit in solchen Filmen zu verbessern. PbS-Nanoblätter lassen sich aufgrund ihrer durchgehenden Struktur im Gegensatz zu Nanokristallfilmen direkt nach der Synthese ohne Vorbehandlung mittels lösungsbasierender Prozesstechniken wie beispielweise durch Spin-coating oder durch Dip-coating auf ein Substrat aufbringen und elektrisch untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum ersten Mal die Anwendung der 2D PbS-Nanoblätter als Feldeffekttransistoren und Solarzellen demonstriert. Die Arbeit gliedert sich daher in zwei Teile. Der erste Teil befasst sich mit der Herstellung und der elektrischen Charakterisierung von Feldeffekttransistoren aus individuellen PbS-Nanoblättern. Der zweite Teil dieser Arbeit umfasst die Untersuchung des photovoltaischen Effekts in individuellen PbS-Nanoblättern.

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Grundlagen	11
1.1	Die Effektive Massen-Näherung im Kristall	11
1.2	Metall-Halbleiter Kontakt und pn-Übergang	19
1.3	Feldeffekttransistor	23
1.4	Die Solarzelle	29
1.5	Grundlagen der hochauflösenden Mikroskopie	33
2	Experimentelle Methoden	41
2.1	Synthese von PbS-Nanoblättern	41
2.2	Probenpräparation	45
2.3	Messaufbau	47
3	Transportmessungen an individuellen PbS-Nanoblättern	51
3.1	Elektrische Leitfähigkeit der individuellen PbS-Nanoblätter	52
3.2	Feldeffekt-Transistoren aus individuellen PbS-Nanoblättern	54
3.3	Phototransistoren aus individuellen PbS-Nanoblättern	86
3.4	Photovoltaik-Effekt in asymmetrisch kontaktierten PbS-Nanoblättern	94
4	Anhang	115
5	Literaturverzeichnis	139
6	Veröffentlichungen	145

1 Theoretische Grundlagen

Halbleiter zeichnen sich durch eine stark temperaturabhängige Leitfähigkeit aus. Durch thermische Anregung können Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregt werden. Eine thermische Anregung der Elektronen ins Leitungsband hat zur Folge, dass im Valenzband unbesetzte Zustände entstehen. Diese unbesetzten Zustände werden als Defektelektronen oder als Lochzustände definiert. Die Lochzustände werden als positive Ladungen betrachtet, welche sich ähnlich wie Elektronen durch den Kristall bewegen. Der Stromtransport in einem Halbleiter wird sowohl von Elektronen als auch von Löchern getragen.

1.1 Die Effektive Massen-Näherung im Kristall

In einem makroskopischen Kristall bewegen sich Elektronen frei in alle Raumrichtungen. Die Bewegung eines quasi-freien Elektrons in dem periodischen Potential des Kristalls wird quantenmechanisch als ein Wellenpaket betrachtet:

$$\Psi = \sum s(k) \cdot e^{ikr} \quad (1.1)$$

d.h. das Wellenpaket ist eine Überlagerung aus Wellen verschiedener Wellenvektoren k und der Amplitude $s(k)$, welche sich mit der Gruppengeschwindigkeit

$$v_g = \hbar^{-1} \cdot \partial E / \partial k \quad (1.2)$$

fortbewegt. Für die Bewegungsgleichung des Elektrons im Kristall ergibt sich:

$$F = \hbar \frac{\Delta k}{\Delta t} \quad (1.3)$$

d.h. eine Kraft bewirkt eine Impulsänderung des Elektrons im k -Raum. Durch den Vergleich der Bewegungsgleichung im Kristall mit dem klassischen Bewegungsaxiom

($\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{1}{m} \cdot F$) wird die effektive Masse definiert [30]:

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \right)^{-1} \quad (1.4)$$

Laut dieser Formel ist die effektive Masse umgekehrt proportional zur Krümmung der Bänder. Sie hängt vom elektrischen Feld E und dem Wellenvektor k ab. Das Wesentliche an der effektiven Masse ist, dass durch sie der Einfluss des Kristallpotentials auf das Elektron berücksichtigt wird. Der Impuls des freien Teilchens wird quantenmechanisch gemessen durch $p = \hbar \cdot k$. Mit dem klassischen Ansatz für die kinetische Energie des freien Teilchens $E = \frac{p^2}{2m^2}$ lassen sich die Energiebänder für das Elektron und das Loch in einem makroskopischen Halbleiterkristall folgendermaßen ausdrücken:

$$E_c = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m_e^*} + E_g \quad (1.5)$$

$$E_v = -\frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m_h^*} \quad (1.6)$$

wobei E_c die Energie des ins Leitungsband angeregten Elektrons und E_v die Energie des zurückgelassenen Lochzustandes im Valenzband darstellen. Zwischen den Bändern existiert eine Bandlücke E_g d.h. eine Zone, in der keine Energiezustände vorliegen. Mit Hilfe dieser Formeln lässt sich das Energiespektrum des freien Teilchens in einem makroskopischen Halbleiterkristall darstellen. In Abb. 1.1 ist die Energiedispersion in Abhängigkeit vom Wellenvektor dargestellt.

Die Energiebänder wachsen mit k^2 und die Krümmung der Bänder ist charakteristisch für die effektive Masse des Elektrons und Lochs. So bedeutet eine starke Krümmung der Bänder kleinere effektive Massen, wohingegen eine schwache Krümmung der Bänder eine größere effektive Masse bedeutet.

1.1.1 Das Exziton und die Zustandsdichte in Nanostrukturen

Viele der interessanten Eigenschaften von Nanokristallen lassen sich nur mit den elementaren Grundlagen der Quantenphysik verstehen. In einem makroskopischen Halbleiterkristall können sich Teilchen in allen Raumrichtungen quasi-frei bewegen. Wird die Größe des Halbleiterkristalls in eine oder mehrere Richtungen hingegen soweit reduziert, dass ein nanoskopischer Halbleiterkristall vorliegt, so spüren die Teilchen eine Einschränkung.

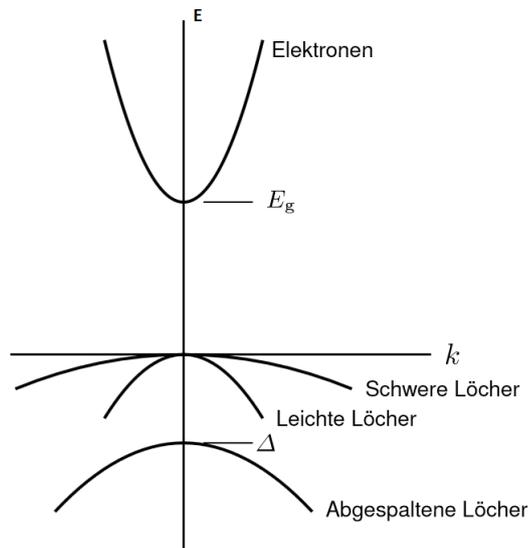


Abbildung 1.1: Vereinfachte Darstellung der Struktur der Bandstruktur in einem direkten Halbleiter nach [30].

Die Absorption eines Photons in einem Halbleiter regt ein Elektron ins Leitungsband an und hinterlässt dabei ein Loch im Valenzband. Das Elektron und Loch ziehen sich aufgrund der auftretenden Coulombwechselwirkung gegenseitig an und bilden dadurch ein Quasipartikel, welches als Exziton bezeichnet wird. Das Exziton ist in einem einfachen Modell das Analogon zu einem Wasserstoffatom und kann als niedrigster angeregter elektronischer Zustand in einem makroskopischen Halbleiter betrachtet werden. Das Exziton kann nur ausgebildet werden, wenn das Coulombpotential größer ist als die thermische Energie ($\sim \kappa_B T$). Es werden dabei zwei verschiedene Typen von Exziton in kristallinen Materialien beobachtet [31], die in Abb. 1.2 schematisch dargestellt werden:

- Wannier-Mott Exziton: Es handelt sich dabei um ein freies Exziton, welches hauptsächlich in Halbleitern beobachtet wird. Der Exzitonradius ist groß und umfasst viele Atome (siehe Abb. 1.2.a). Das Exziton ist in diesem Fall delokalisiert und kann sich frei durch den Kristall bewegen. Die Bindungsenergie ist aufgrund des großen Radius recht klein (ca. 0,01 eV) und kann erst bei tiefen Temperaturen beobachtet werden.
- Frenkel Exziton: Es handelt sich um ein stark lokalisiertes Exziton, welches in Isolatoren beobachtet wird. Der Exzitonradius ist im Vergleich klein und es umfasst eine Größe von einer Einheitszelle an Atomen (siehe Abb. 1.2.b). Dadurch ist

es lokalisiert an einem Atom und weist daher eine geringe Mobilität durch den Kristall auf. Die Bindungsenergie des Exzitons beträgt ca. 0,1-1 eV und kann auch bei Raumtemperatur existieren.

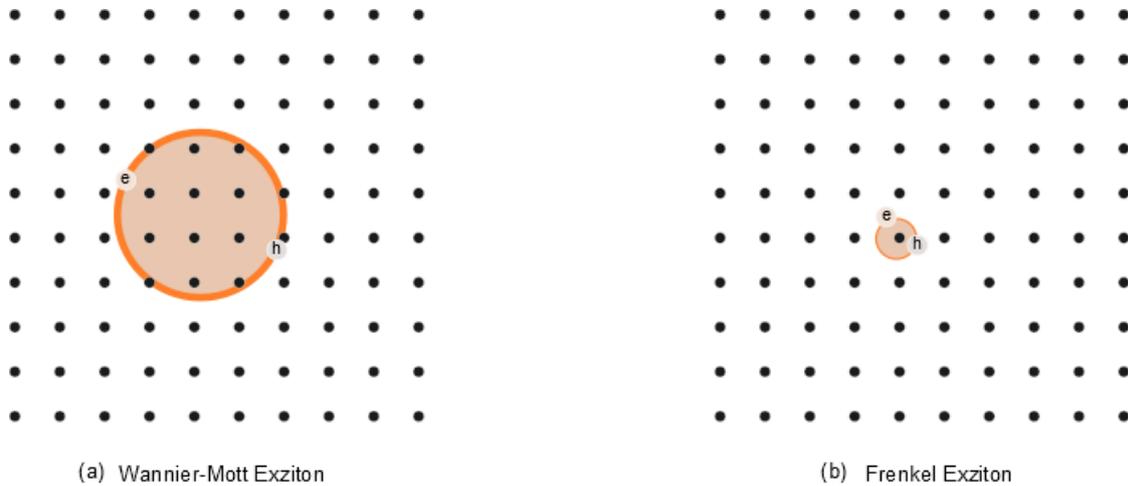


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung (a) eines freien Exzitons und (b) eines stark gebundenen Exzitons in einem Halbleiterkristallgitter nach [31].

Im Falle des freien Exzitons bewegt sich das Elektron- und Lochpaar als Quasipartikel mit der reduzierten Masse $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{eff}^e} + \frac{1}{m_{eff}^h}$ durch den Kristall, welcher als ein Medium mit der Dielektrizitätskonstante ϵ definiert wird. Mit dem Ansatz des Bohrmodells folgt für den Exziton-Bohr-Radius folgender Ausdruck [31]:

$$a_B = \frac{m_0}{\mu} \cdot a_0 \cdot \epsilon \quad (1.7)$$

wobei a_0 den Bohrradius des Wasserstoffs, μ die reduzierte Masse und m_0 die Masse des freien Elektrons darstellen. Der Exzitonbohradius ist die Längenskala, auf der die quantenmechanischen Effekte signifikant werden. Der Exzitonbohradius variiert von 6 nm (für CdSe) bis 54 nm (für InSb) [32]. Bleisalzkrystalle wie PbS, PbSe und PbTe verfügen effektive Elektron- und Lochmassen in ähnlicher Größenordnung, wodurch es zu einem gleichmäßig starken quantenmechanischen Einschluss der Wellenfunktion von Elektronen und Löchern kommt. Als Folge weisen die Elektronen und Löcher über Quantisierungsenergien in ähnlicher Größenordnung auf [32]. Dies ist eine besondere Eigenschaft, wodurch sich die Bleisalzkrystalle wie PbS von den III-V-Halbleiterkrystallen wie beispielweise InAs unterscheiden. Denn bei III-V-Halbleiterkrystallen ist der quantenmechanische Einschluss für beide Ladungsträger unterschiedlich ausgeprägt. Die durch den Größenquantisierungseffekt bedingten physikalischen Eigenschaften wie

beispielweise die Größenabhängigkeit der optischen Eigenschaften [33-34], treten daher bei Bleisalzkrystallen noch deutlicher hervor als dies bei III-V-Halbleiterkrystallen der Fall ist.

1.1.2 Größenquantisierungseffekt

In makroskopischen Halbleiterkrystallen verfügen die Ladungsträger über eine kinetische Energie, die thermisch bedingt ist. In nanoskopischen Halbleiterkrystallen hingegen kommt ein weiterer Beitrag zu kinetischen Energie hinzu, die durch den Einschluss der Ladungsträger in einer oder mehrere Krystallrichtungen bedingt wird. Um diesen zusätzlichen Energiebeitrag zu verstehen, werden die Gesetze der Quantenmechanik herangezogen. Das Wellen-Teilchen Dualismus besagt, dass jedem Teilchen eine Welle zugeordnet wird, die proportional zum reziproken Wert des Impulses ist ($\lambda_{deB} = \hbar/p_x$) [31]. Nach der Heisenbergschen Unschärferelation ($\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar$) bewirkt der Einschluss eines Teilchens in Δx , eine Unschärfe des Impulses um $\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{\Delta x}$ [31]. Dies bewirkt eine zusätzliche kinetische Energie E_{kin} des eingeschlossenen Teilchens (bezeichnet auch als Confinementenergie $E_{Confinement}$), für die gilt [31]:

$$E_{Confinement} = \frac{\Delta p_x}{2 \cdot m} = \frac{\hbar^2}{2 \cdot m \cdot (\Delta x)^2} \quad (1.8)$$

In nanoskopischen Halbleiterkrystallen kommt es aufgrund der reduzierten Größe des Krystalls zu einem Einschluss der Ladungsträger in einer oder mehrere Krystallrichtungen, welcher dann in einer zusätzlichen kinetischen Energie E_{kin} (bspw. Confinementenergie) resultiert. Die Confinementenergie ist meist nur relevant, wenn sie gleich oder größer ist als die thermisch bedingte kinetische Energie des Ladungsträgers [31]:

$$E_{Confinement} \geq \frac{1}{2} \cdot k_B \cdot T \iff \frac{\hbar^2}{2 \cdot m \cdot (\Delta x)^2} \geq \frac{1}{2} \cdot k_B \cdot T \quad (1.9)$$

Für die Skala, auf der für nanoskopische Halbleiterkrystalle der Größenquantisierungseffekt auftritt, folgt dann [31]:

$$\Delta x \leq \frac{\hbar}{\sqrt{m \cdot k_B \cdot T}} \quad (1.10)$$

Mit anderen Worten, wenn die Größe des Krystalls soweit reduziert wird und die Größenordnung der De Broglie-Wellenlänge erreicht wird, werden die quantenmechanischen Effekte sichtbar wie beispielweise die Diskretisierung der Energieniveaus.

Die Zustandsdichte ist eine wichtige physikalische Größe, welche die Anzahl der Zustände

pro Energieintervall angibt. Die Zustandsdichte skaliert mit der Dimensionalität des Halbleiterkristalls:

$$D(E) \propto (E - E_g)^{\frac{d}{2}} \quad (1.11)$$

wobei mit d die Dimensionalität des Kristalls bezeichnet wird. In Abb. 1.3 ist die Abhängigkeit der Zustandsdichte von der Dimension des Halbleiterkristalls dargestellt. In 3D Kristallen bewegen sich die Elektronen und Löcher in allen Raumrichtungen quasi-frei. Die Dispersion der Zustandsdichte wächst mit der Quadratwurzel der Energie:

$$D_{3D}(E) = \frac{1}{(2\pi)^2} \cdot \left(\frac{2}{\hbar}\right)^2 \cdot m_{eff}^{\frac{3}{2}} \cdot E^{\frac{1}{2}} \quad (1.12)$$

wobei m_{eff} die effektive Masse des Elektrons darstellt. Die Elektronen können sich in allen Raumrichtungen freibewegen.

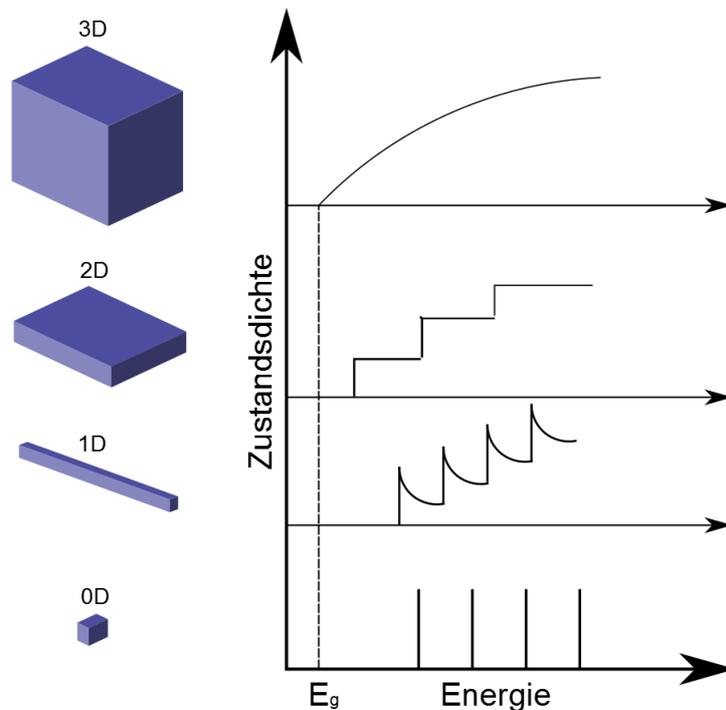


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Zustandsdichte von Leitungselektronen in Abhängigkeit von der Dimensionalität eines Halbleitermaterials der Bandlücke E_g nach [33]. Die Dimension des Halbleitermaterials wird von Bulk zum Quantumdot reduziert.

In 2D Kristallen ist die Bewegung der Elektronen und Löcher in eine Richtung eingeschränkt. Die Dispersion der Zustandsdichte ist in diesem Fall unabhängig von der

Energie:

$$D_{2D}(E) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{m_{eff}}{\hbar^2} \sum_n \Theta(E - E_n) \quad (1.13)$$

wobei $\Theta(E - E_n)$ die Heaviside-Funktion und E_n die quantisierten Zustände sind.

Im 1D Kristall nimmt die Zustandsdichte eine $\frac{1}{\sqrt{E}}$ Abhängigkeit der Energie an, welche zu Peaks an den quantisierten Zuständen führt. Es werden die so genannten VAN-HOVE-Singularitäten erhalten. Im 1D Kristall ist die Bewegung der Elektronen und Löcher nur noch in eine Richtung frei. Im 0D Kristall ist die Bewegung der Elektronen und Löcher in allen Raumrichtungen eingeschränkt. Die Bewegung der Elektronen und Löcher ist in allen drei Raumrichtungen gequantelt. Die Verteilung der Zustandsdichte kann in diesem Fall durch δ -Funktionen beschrieben werden. 0D Kristalle verhalten sich daher wie künstliche Atome, welche über diskrete Energieniveaus verfügen.

Eine Einschränkung des Halbleiterkristalls in seinen Dimensionen hat einen beträchtlichen Einfluss auf die Energieniveaus im Kristall. Die Energieniveaus werden diskret und verschieben sich an der Bandkante zu höheren Energien (siehe Abb. 1.3). Mit jeder weiteren Reduktion der Kristalldimension driftet die Energie an der Bandkante zu höheren Energien. Die Diskretisierung und Verschiebung der Energieniveaus lässt sich durch folgenden Ansatz nachvollziehen. Nach dem Prinzip des Wellen-Teilchen-Dualismus haben Teilchen sowohl Wellen- als auch Teilchencharakter. Dies erlaubt die Beschreibung der Elektron- und Löcherbewegung in dem Halbleiterkristall als Wellenfunktion $\Psi(r)$, durch Lösung der stationären Schrödingergleichung. Die stationären Schrödinger Gleichungen für das Elektron im Leitungsband des 2D Halbleiterkristalls lautet:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_x^*} \cdot \nabla_x^2 + \frac{1}{m_y^*} \cdot \nabla_y^2 + \frac{1}{m_z^*} \cdot \nabla_z^2 \right) + V(z) \right] \Psi(r) = E\Psi(r) \quad (1.14)$$

Anders als im Vakuum, kann die effektive Masse des Elektrons (m_x^*, m_y^*, m_z^*) im Kristall je nach Bewegungsrichtung unterschiedlich sein. Nach dem Separationsansatz nimmt die Wellenfunktion die Form $\Psi(r) = \phi_k(x, y) \cdot \varphi_n(z)$ an. Demnach kann die Wellenfunktion in der xy-Ebene und in z-Richtung separat gelöst werden. Die freie Beweglichkeit der Ladungsträger in der xy-Ebene wird durch die Wellenfunktion $\phi_k(x, y) = \frac{1}{\sqrt{A}} \exp(ik \cdot r)$ beschrieben. Durch Einsetzen der Wellenfunktion in die Schrödingergleichung ergibt sich die kinetische Energie des Elektrons in der xy-Ebene zu:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_x^*} \cdot \nabla_x^2 + \frac{1}{m_y^*} \cdot \nabla_y^2 \right) \phi_k(x, y) = E \phi_k(x, y) \implies E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (1.15)$$

In z-Richtung des Kristalls, entlang derer die Elektronen eingespermt sind, wird die

Elektronenbewegung durch das Modell des unendlich hohen Potentialtopfes der Breite L beschrieben. In einem unendlich hohen Potentialtopf gilt:

$$V(z) = \begin{cases} 0, & |z| \leq \frac{L}{2} \\ \infty, & |z| \geq \frac{L}{2} \end{cases} \quad (1.16)$$

Die Wellenfunktion $\varphi_n(z)$ muss die Randbedingung $\varphi_n(\pm \frac{L}{2}) = 0$ erfüllen. Die Randbedingung wird durch folgende Wellenfunktion erfüllt:

$$\varphi_n(z) = \begin{cases} \sin(\frac{n\pi}{L} z) & n = 2, 4, 6, \dots \\ \cos(\frac{n\pi}{L} z) & n = 1, 3, 5, \dots \end{cases} \quad (1.17)$$

Durch Einsetzen der Wellenfunktion in die stationäre Schrödingergleichung ergeben sich die quantisierten Energieeigenwerte entlang der z -Richtung:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_z^*} \cdot \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right) \cdot \varphi_n(z) = E\varphi_n(z) \implies E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_z^*} = \frac{\hbar^2}{2m_z^*} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \quad (1.18)$$

E_n stellt die Quantisierungsenergie dar, welche sich quadratisch mit der Quantenzahl n zu höheren Energiewerten verschiebt (siehe Abb. 1.4). Die Energieniveaus sind umgekehrt proportional zur effektiven Masse m_z^* und dem Quadrat der Topfbreite L . Da Elektronen und Löcher verschiedene effektive Massen haben, hat das zur Folge, dass diese unterschiedliche Quantisierungsenergien aufweisen.

Demnach sind Quantisierungsenergien im Valenzband aufgrund der schweren effektiven Masse der Löcher niedriger als im Leitungsband. Die Grundzustandsenergie liegt bei $n = 1$ und die höheren Energienniveaus stellen die angeregten Zustände dar (siehe Abb. 1.4). Die Quantisierungsenergie hat auch eine Konsequenz für die optischen Eigenschaften des Halbleiterkristalls. In einem makroskopischen Halbleiterkristall tritt eine Absorption des Photons auf, wenn die Energie des Photons größer oder gleich der Bandlücke E_g des Halbleiters ist. In einem nanoskopischen Halbleiterkristall hingegen tritt eine Absorption des Photons auf, wenn die Energie des Photons $E_{ph} = \hbar \cdot \omega$ größer oder gleich der effektiven Bandlücke $E_{g,eff}$ des Halbleiters ist. Die effektive Bandlücke eines 2D Halbleiterkristalls lässt sich folgenderweise ausdrücken:

$$E_{g,eff} = E_g + E_h + E_e = E_g + \frac{\hbar^2 n^2}{8m_{red} \cdot L^2} \quad (1.19)$$

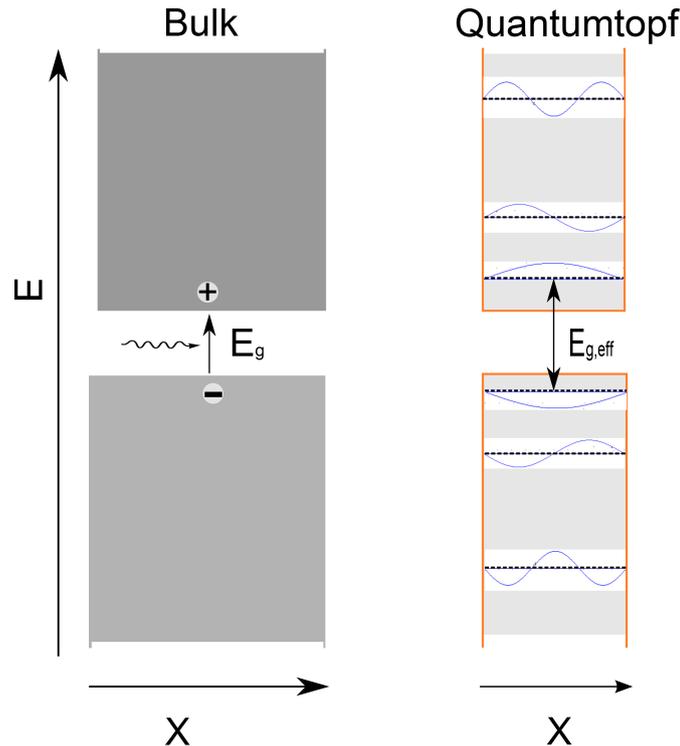


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung des Teilchen im Kastenpotential. Die Energiezustände des Halbleiterkristalls nehmen quantisierte Zustände beim Übergang vom Bulk (links) zum Quantumtopf (rechts) an. Die Energiezustände sind im Valenzband niedriger als im Leitungsband.

wobei $\frac{1}{m_{red}} = \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$, m_e^* die reduzierte Masse des Elektrons, m_h^* die reduzierte Masse des Loches, h das Plancksche Wirkungsquantum und L die Quantentopfbreite sind. Die effektive Bandlücke des 2D Halbleiterkristalls ist demzufolge über die Quantentopfbreite L einstellbar.

1.2 Metall-Halbleiter Kontakt und pn-Übergang

1.2.1 Schottky und Ohmsche Kontakte

Das Besetzen der Energiezustände durch Elektronen wird durch die Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben. Das höchste von Elektronen besetzte Energieniveau wird bei Metallen als Fermi-Niveau bezeichnet. Bei Metallen ist das Valenzband teilweise besetzt oder das Valenz- und Leitungsband überlappen so, dass die Valenzelektronen die freien Energiezustände besetzen können, wodurch dann die hohe Leitfähigkeit der Metalle

zustande kommt. Bei intrinsischen Halbleitern liegt das Fermi-Niveau zwischen dem Valenz- und Leitungsband. Intrinsische Halbleiter zeichnen sich dadurch aus, dass ihr Kristallgitter nicht durch Fremdatome dotiert ist, wodurch sich das Fermi-Niveau in der Mitte der Bandlücke befindet. Die Höhe des Fermi-Niveaus kann sich aber je nach Art der Dotierung durch Fremdatome verschieben. Das Einbauen von 5-wertigen Fremdatomen in das Kristallgitter, welche bei kleinen Energien bereits Elektronen abgeben können, können sich frei durch den Kristall bewegen. Dies wird als n-Dotierung bezeichnet. In diesem Fall liegt das Fermi-Niveau nahe am Leitungsband (Abb. 1.5.a). Das Einbringen von 3-wertigen Fremdatomen in das Kristallgitter verursacht dagegen Fehlstellen, welche sich durch Auffüllen von Elektronen im Kristall bewegen können. Dies wird als p-Dotierung bezeichnet. Das Fermi-Niveau verschiebt sich in diesem Fall zum Valenzband (Abb. 1.5.a).

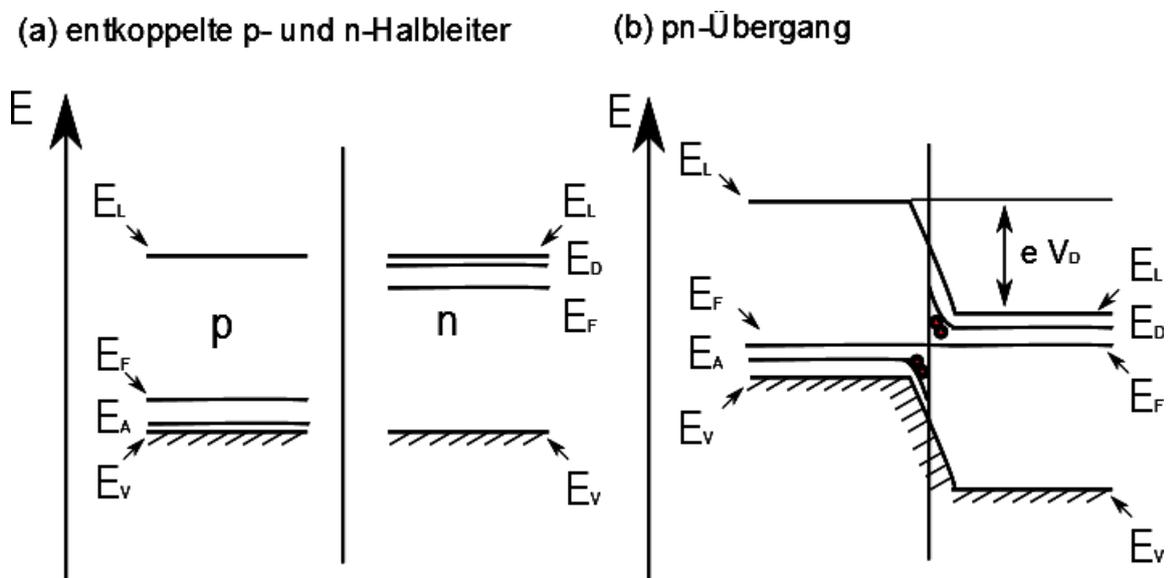


Abbildung 1.5: pn-Übergang [35]: (a) Der p-dotierter Halbleiter und n-dotierter Halbleiter sind voneinander gekoppelt. (b) Der p-dotierter Halbleiter und n-dotierter Halbleiter werden zusammengebracht. An dem Übergang kommt es zu einer Bänderverbiegung und es bilden sich positive und negative Raumladungszonen auf beiden Seiten des Kontakts.

Wird ein p-dotierter Halbleiter mit einem n-dotierten Halbleiter zusammengebracht, so diffundieren Elektronen vom n-dotierten Halbleiter zum p-dotierten Halbleiter und Löcher vom p-dotierten Halbleiter zum n-dotierten Halbleiter bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Es kommt dadurch zu einer Bandverbiegung um eV_D (siehe Abb. 1.5.b). Dabei werden im p-Halbleiter negative Raumladungen und im n-Halbleiter positive

Raumladungen hinterlassen. Dieser Bereich wird daher als Raumladungszone bezeichnet, welche frei von freien Ladungsträgern ist (siehe Abb. 1.5.b). Diese Grenzschicht wird als pn-Übergang bezeichnet. Durch die Ausbildung dieser Raumladungszone wird ein lokales elektrisches Feld erzeugt, welches dem Diffusionsstrom entgegenwirkt. Der Diffusionsstrom kommt infolgedessen zum Erliegen, sobald sich die Fermi-Niveaus ausgeglichen haben. An dem pn-Übergang bleibt jedoch ein Potentialgefälle übrig, das beim elektrischen Stromfluss von Elektronen überwunden werden muss. Der pn-Übergang bildet die Basis für das Funktionieren einer Halbleiterdiode. Der elektrische Strom durch diese Grenzschicht wird durch die ideale Diodengleichung beschrieben:

$$I = I_0 \cdot \left(\exp \frac{qV}{k_B T} - 1 \right) \quad (1.20)$$

wobei I_0 der Sättigungsstrom, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur ist. Demnach wird in einer Richtung der elektrische Strom durchgelassen (Durchlassrichtung) und in der anderen Richtung gesperrt (Sperrichtung). In Durchlassrichtung wird die Raumladungszone mit freien Ladungsträgern überschwemmt, wodurch sich die Raumladungszone verringert. Der elektrische Strom wird in diesem Fall durchgelassen. In Sperrichtung werden weitere freie Ladungsträger entzogen, wodurch sich die Raumladungszone vergrößert. Der elektrische Strom wird in diesem Fall gesperrt. Dieses Verhalten wird als Gleichrichtereffekt bezeichnet, welcher im Jahre 1874 von F. Braun entdeckt wurde [36].

Neben dem pn-Übergang ist der Metall-Halbleiter-Kontakt ein weiterer Übergang, an der eine Ladungsinjektion durch das Angleichen der Fermi-Niveaus zwischen dem Halbleiter und dem Metall stattfinden kann. Halbleiterbauelemente beinhalten immer Übergänge von Metall zum Halbleiter. Der Übergang zwischen Halbleiter und Metall spielt eine entscheidende Rolle bei der Funktionsweise des Halbleiterbauelementes. Der Ladungstransfer an der Metall-Halbleiter-Grenzschicht bestimmt die Bänderverbiegung des Halbleiters, wodurch sich die Fermi-Niveaus beider Materialien angleichen können, um ein thermisches Gleichgewicht zu erreichen. Wird demnach ein Halbleiter mit einem Metall in Kontakt gebracht, so bildet sich entweder eine Schottky-Barriere oder aber ein Ohmscher Kontakt. In Abb. 1.6 sind diese beiden Fälle für einen Übergang zwischen einem p-Halbleiter und einem Metall illustriert.

Ein Ohmscher Kontakt für Löcher tritt auf, wenn ein p-Halbleiter mit einem Metall größerer Austrittsarbeit in Kontakt gebracht wird: ($W_H < W_M$). Die Valenzelektronen diffundieren aus dem p-Halbleiter ins Metall. Eine Ladungsanreicherung an Majoritäts-

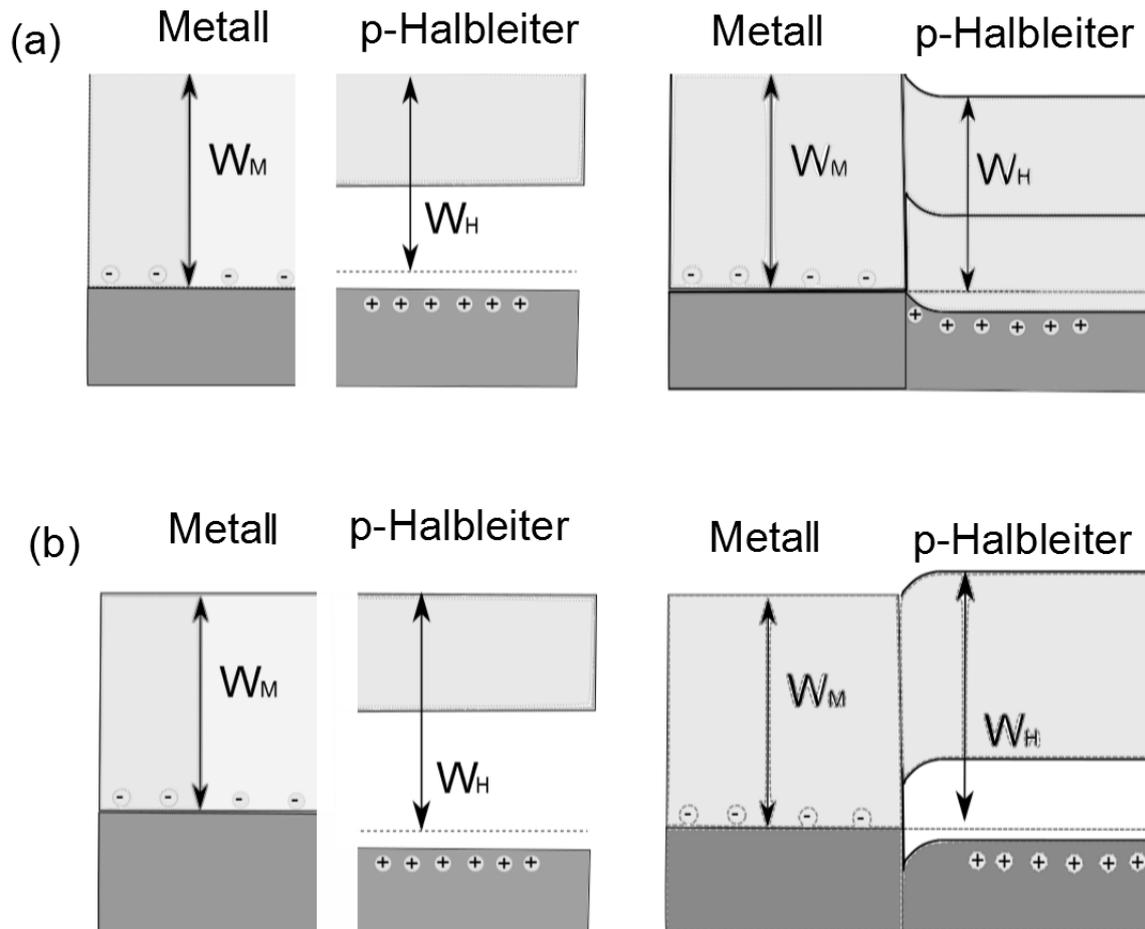


Abbildung 1.6: (a) Übergang zwischen einem p-Halbleiter und einem Metall hoher Austrittsarbeit nach [37]. In diesem Fall werden Ohmsche Kontakte für die Löcher als Majoritätsträger gebildet. (b) Übergang zwischen einem p-Halbleiter und einem Metall niedriger Austrittsarbeit. In diesem Fall werden Schottky-Barrieren für die Löcher als Majoritätsträger gebildet.

ladungsträger (Löcher) findet an der Grenzschicht statt. Dies geschieht solange bis die Fermi-Niveaus sich ausgeglichen haben und ein thermisches Gleichgewicht vorliegt. Die Valenz- und Leitungsbander des Halbleiters verbiegen sich in diesem Fall nach unten (Abb. 1.6.a). Wird dagegen der p-Halbleiter mit einem Metall kleinerer Austrittsarbeit in Kontakt gebracht ($W_H > W_M$), so diffundieren Löcher aus dem Halbleiter ins Metall und hinterlassen dabei eine Verarmungszone an nicht kompensierter Ladungen. Es resultiert ein elektrischer Dipol, welcher ein elektrostatisches Potentialgefälle zwischen Halbleiter und Metall verursacht. Infolgedessen verbiegen sich das Valenz- und Leitungsband in der Nähe des Metall-Halbleiterüberganges nach oben (Abb. 1.6.b). Dies führt zu einer Angleichung des Fermi-Niveaus am Metall-Halbleiter-Übergang. Die

Verbiegung der Bänder am Metall-Halbleiter-Übergang führt zu einer Barriere für die Majoritätsladungsträger (Löcher), welche als Schottky-Barriere bezeichnet wird. In einem vereinfachten Modell des Metall-Halbleiterüberganges wird die Schottky-Barriere ϕ durch folgende Formel beschrieben [38]:

$$\phi = E_g + \chi - \Phi_m \quad (1.21)$$

wobei E_g die Halbleiterbandlücke, Φ_m die Metallaustrittsarbeit und χ die Elektronenaffinität des Halbleiters darstellen. Die Ausbildung der Schottky-Barriere hängt demnach von der Austrittsarbeit des verwendeten Metals ab. Dieses vereinfachte Modell des Metall-Halbleiterüberganges gilt nicht nur für Bulkkontakte sondern beschreibt auch Nanokontakte. Schottky-Kontakte treten auch bei Metall-Halbleiternanostrukturübergängen auf. Diverse Veröffentlichungen weisen auf den Einfluss der Schottky-Kontakte auf die elektrischen und optischen Eigenschaften der Nanomaterialien hin [39-42].

Im Falle einer Schottky-Barriere erfolgt der Ladungstransport an der Metal-Halbleiter Grenzschicht hauptsächlich über folgende Mechanismen [43]:

- Thermionische Emission: Es handelt sich um thermisch angeregte Ladungsträger, welche aufgrund ihrer thermischen Energie die Schottky-Barriere überwinden können und so einen Injektionsstrom verursachen. Der thermionischer Emissionsstrom hängt unter anderem von der Höhe der Schottky-Barriere ab (Abb. 1.7.a).
- Tunneln: In diesem Fall können die Ladungsträger durch die Schottky-Barriere tunneln und so einen Injektionsstrom herbeiführen. Der Tunnelstrom wird bei tieferen Temperaturen dominant und hängt unter anderem von der Breite der Schottky-Barriere ab (Abb. 1.7.b).
- Elektron-Loch Rekombination: In diesem Fall wird der Injektionsstrom durch die Rekombination der Elektronen und Löcher verursacht (Abb. 1.7.c).

1.3 Feldeffekttransistor

Bei Halbleiterbauelementen unterscheidet man zwischen unipolaren und bipolaren Bauelementen. Bei bipolaren Bauelementen tragen sowohl Majoritätsladungsträger als auch Minoritätsladungsträger zum Stromfluß bei. Bei den unipolaren Bauelementen hingegen sind nur die Majoritätsladungsträger am Stromfluss beteiligt. Das einfachste unipolare Bauelement ist der Feldeffekttransistor (FET). Die ersten Transistoren wurden im Jahre 1947 von J. Bardeen, W. H. Brattain und W. Shockley realisiert [44-45]. Bei dem Tran-

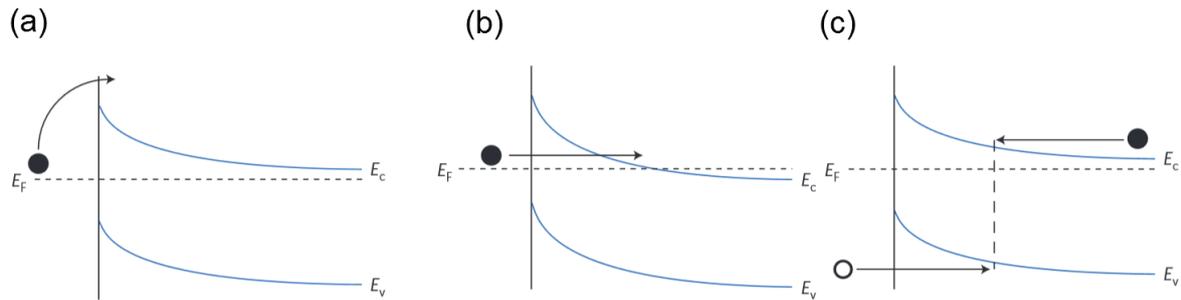


Abbildung 1.7: Ladunginjektion vom Metall zum Halbleiter nach [43]. (a) Thermionische Emission durch die Schottky-Barriere, (b) Tunneleffekt durch die Schottky-Barriere und (c) Elektron-Loch-Rekombination in der Verarmungzone.

sistor handelt es sich um ein elektrisches Bauelement, welches im Prinzip wie ein Ventil funktioniert. Durch ein externes elektrisches Feld kann der elektrische Strom gesteuert werden. Diese physikalische Eigenschaft des Transistors wird zur Verstärkung und zum Schalten von elektrischen Signalen eingesetzt. Elektrische Verstärker und Schalter bilden das Herzstück heutiger Rechner. Daher ist das Verständnis der Funktionsweise des Feldeffekttransistors ein unerlässlicher Bestandteil der heutigen Halbleiterelektronik. Im Folgenden wird zunächst allgemein auf die Funktionsweise des Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistors (MOSFET) eingegangen und im anschließenden Kapitel werden die Feldeffekttransistoren vorgestellt, die auf Nanokristallen basieren.

1.3.1 Prinzip des MOSFETS (Bulk-Silizium)

Der Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor (MOSFET) ist das wichtigste Halbleiterbauelement, welches in den Mikroprozessoren und Halbleiterspeichern zum Einsatz kommt. Ein MOSFET ist ein unipolarer Transistor, bei dem also nur ein Typ von Ladungsträgern beim Stromtransport beteiligt ist. Der elementare Aufbau eines MOSFETs ist in Abb. 1.8 skizziert. Der MOSFET besitzt eine planare Geometrie, welcher die Integration zahlreicher Bauelemente auf einem Chip erlaubt und so die Prozessierung von integrierten Schaltungen ermöglicht. Der prinzipielle Aufbau eines MOSFETs besteht aus p-dotierten Silizium, in welches zwei n-dotierte Inseln eindiffundiert wurden, an dessen Enden Source- und Drain-Elektroden angebracht sind, wie es in Abb. 1.8 dargestellt ist. Zwischen den Drain-Source-Anschlüssen befindet sich der Stromkanal. Über dem Stromkanal befindet sich ein epitaktisch aufgewachsener Isolator (in diesem Fall Siliziumdioxid). Die Gate-Elektrode ist durch das isolierende Siliziumdioxid (SiO_2) von der Kanalregion getrennt. Die Gate-Elektrode, das SiO_2 und p-dotierte Silizium

funktionieren gemeinsam wie ein Kondensator. Das Anlegen einer Gatespannung führt zu einem elektrischen Feld, welches Ladungsträger entgegengesetzter Polarität anzieht und so eine Akkumulation der Ladungsträger in dem Transistorkanal hervorruft. Im Falle einer positiven Gatespannung $V_g > 0$ wandern die Minoritätsladungsträger (Elektronen) an die Grenzschicht und rekombinieren dort mit den Majoritätsladungsträgern (Löchern). Ein weiterer Strom an Minoritätsladungsträgern führt zu einer Inversion im Stromkanal, da an der Grenzzone die Majoritätsladungsträger verdrängt werden und daher mit den Minoritätsladungsträgern nicht mehr rekombinieren können. Es bildet sich dadurch ein dünner n-leitender Kanal an der Grenzzone zwischen dem p-Halbleiter und der isolierenden Schicht, welche nun die Drain-Source-Kontakte miteinander verbindet, wie es in Abb. 1.8.b abgebildet ist. Der Strom I_d zwischen Drain- und Source kann nun beim Anlegen einer lateralen Spannung $V_{ds} > 0$ ungehindert fließen. Im Falle einer negativen Gatespannung $V_g < 0$ findet dagegen eine Inversion der Majoritätsladungsträger (Löcher) statt. Die Ladungsdichte der Majoritätsladungsträger im Kanal erhöht sich und dadurch wird der Strom I_d zwischen Drain- und Source-Kontakte unterbunden (Abb. 1.8.a). Über die Gatespannung kann also die Ladungsdichte N_s im Kanal und damit der Strom I_d in dem Kanal gesteuert werden. Die zusätzlichen Ladungsträger, die im Stromkanal durch die Gatespannung induziert werden, werden durch folgende Formel ausgedrückt:

$$Q_n = C_n V_g \quad (1.22)$$

wobei $C_n = \frac{L \cdot W}{d} \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$ die Kapazität zwischen dem Kanal und der Gate-Elektrode ist. L und W stellen die Kanallänge und -breite dar. d ist die Dicke des dielektrischen Mediums. Laut der Formel ist die Inversion der Ladungsträger im Kanal bei einem gegebenem V_g umso ausgeprägter, je dünner die Schichtdicke des Dielektrikums wird. Eine Abnahme der Schichtdicke des Dielektrikums ist aber wiederum mit einer Zunahme des Leckstromes I_g verbunden. Unter dem Leckstrom wird das Diffundieren von Ladungsträgern von der Source-Elektrode durch das isolierende Substrat zum Gate definiert. Um eine ausgeprägte Inversion von Ladungsträgern durch den Feldeffekt zu erzielen und zugleich den Leckstrom zu minimieren, werden daher Dielektrika mit einer hohen Permittivität wie Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Hafniumoxid (HfO_2) verwendet [46-47]. Materialien, deren Dielektrizitätszahl größer ist als die vom Siliziumdioxid, werden als High-k-Materialien bezeichnet. Die High-k-Materialien zeichnen sich durch hohe Permittivitäten aus und lassen auch bei hohen Schichtdicken eine ausgeprägte Inversion zu.

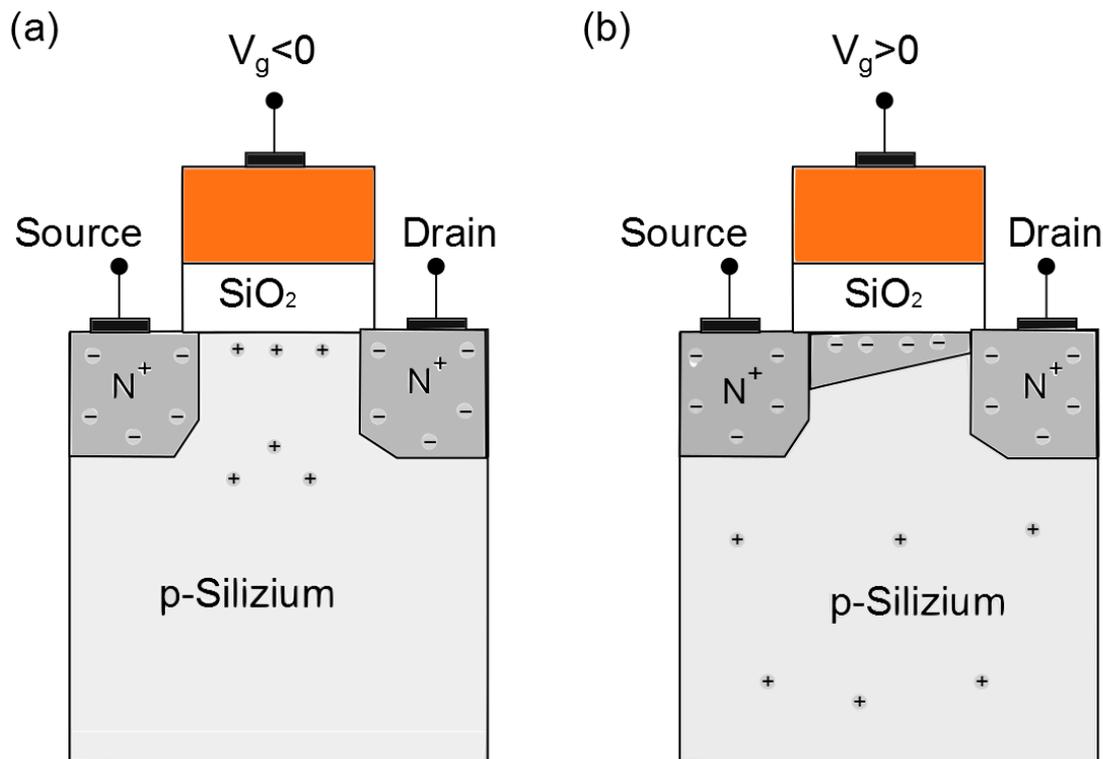


Abbildung 1.8: Aufbau eines MOSFETs basierend auf Silizium. In das p-dotierte Silizium sind zwei n-dotierte Zonen eingebettet, die als Source-Drain-Elektroden funktionieren. Das p-dotierte Silizium ist durch ein Siliziumdioxid-Substrat von der Gate-Elektrode getrennt. Je nach Polarität der Gatespannung wird in dem p-dotierten Silizium: (a) eine Verarmung und (b) eine Inversion der Minoritätsträger (Elektronen) verursacht.

1.3.2 Feldeffekttransistoren aus nanoskopischen Kristallen

Während in den herkömmlichen MOSFETs Silizium als Inversionskanal verwendet wird, kommen in hochmodernen Feldeffekttransistoren (FETs) als Inversionskanal 0D, 1D, und 2D Nanomaterialien ins Einsatz [18,48,49]. Die grundlegende Idee dahinter ist zum einen die Halbleiterbauelemente weiter zu miniaturisieren und zum anderen die Halbleiterbauelemente durch einfache Prozessierungsverfahren kostengünstiger zu produzieren.

Die kolloidalen Halbleiter-Nanokristalle sind inzwischen ein wichtiger Bestandteil der Materialforschung geworden, da sich aus ihnen durch einfache Prozessierungsverfahren wie beispielweise Rotationbeschichtung oder Dip-Coating Halbleiterbauelemente realisieren lassen [50-52]. Kolloidale Halbleiter-Nanokristalle sind kleine Kristalle, die

sich aus einigen hundert bis zu einigen tausend Atomen zusammensetzen. Eine gängige Methode zur Herstellung von kolloidalen Nanokristallen ist die „Hot-Injektion-Methode“ [18,52,53]. Die Hot-Injektion-Methode erlaubt es mittels einfacher Apparaturen monodisperse Nanokristalle herzustellen. Abhängig von den Syntheseparametern können durch die Hot-Injektion-Methode verschiedene Größen und Formen kolloidaler Nanokristalle synthetisiert werden [18]. Die exzellente Kontrolle über Größe und Form der Nanokristalle und die Qualität in Bezug auf die Monodispersivität und Kristallinität der Nanokristalle gehören zu den bemerkenswerten Eigenschaften der kolloidalen Nanokristalle [54,55]. Desweiteren lassen sich elektrischen und optischen Eigenschaften der kolloidalen Halbleiter-Nanokristalle aufgrund des Größenquantisierungseffektes einstellen [18,20,56,57]. Allerdings sind kolloidalen Nanokristalle an ihrer Oberfläche von organischen Liganden umhüllt, welche sie zu ihrer Stabilisation benötigen [18]. Außerdem verhindern die Liganden, dass die Nanokristalle Agglomerate bilden. Jedoch sind die organischen Liganden isolierend und wirken daher im Kollektiv aus Nanokristallen als Tunnelbarrieren [18]. Ein Stromtransport in einem Nanokristallfilm wird durch die Tunnelbarrieren gehemmt. Es gibt verschiedene Ansätze um die Leitfähigkeit in Nanokristallfilmen zu verbessern wie zum Beispiel der Austausch der organischen Liganden durch anorganische [27] oder aber durch physikochemische Behandlungen [58-61].

Solche Nanokristallfilme finden unter anderem als Feldeffekttransistoren (FETs) Anwendung. Die Etablierung der kolloidalen CdSe Nanokristallfilme als Feldeffekttransistor wurde zum ersten Mal von P. Guyot-Sionnest demonstriert [62]. Seither arbeiten diverse Arbeitsgruppen an der Charakterisierung und Realisierung von FETs basierend auf anderen kolloidalen Halbleiter-Nanokristallen [63-67]. Ein typischer FET-Aufbau basierend auf Bleiselenid-Nanokristallen (PbSe) ist in Abb. 1.9 skizziert [63]. Der Nanokristallfilm bildet den aktiven Transistorkanal, an welchen die Source- und Drain-Elektroden angeschlossen sind. Als Gate-Elektrode wird ein stark dotiertes Siliziumsubstrat verwendet, welches durch das SiO_2 von dem Transistorkanal getrennt ist. Je nach Typ und Konzentration der Ladungsträger wird über die Gate-Elektrode entweder eine Verarmung im Transistorkanal verursacht, wodurch der Widerstand im Transistorkanal steigt und so eine Abnahme des Source-Drain-Stromes beobachtet wird oder aber eine Akkumulation im Transistorkanal verursacht, wodurch der Widerstand im Transistorkanal sinkt und so eine Zunahme des Source-Drain-Stromes beobachtet wird.

Bei FETs können drei verschiedene Abschaltverhalten auftreten: Ein p-Typ-Verhalten, ein n-Typ-Verhalten oder aber ein ambipolares Verhalten. Im Falle von p-Typ-Verhalten, wird bei positiver Gatespannung eine Verarmung der Löcher (Majoritätsladungsträger) hervorgerufen. In diesem Fall nimmt der FET einen isolierenden Zustand ein und der

Stromfluss wird im Transistorkanal unterbunden. Mit negativ werdender Gatespannung hingegen wird eine Akkumulation der Löcher hervorgerufen, wodurch ein leitender Transistorkanal entsteht. In diesem Fall erfolgt eine Zunahme des Stromflusses. Im Falle von n-Typ-Verhalten kehrt sich das Feldeffektverhalten um. Der Stromfluss nimmt mit positiv werdender Gatespannung zu und nimmt mit negativ werdender Gatespannung ab. Ein weiterer Fall ist das ambipolare Verhalten. Bei dem ambipolaren Verhalten nimmt der Stromfluss sowohl bei negativer Gatespannung und als auch bei positiver Gatespannung zu. Für negative Gatespannungen findet eine Akkumulation der Löcher statt und für positive Gatespannungen eine Akkumulation der Elektronen. Als Folge wird der Stromfluss sowohl für positive und als auch für negative Gatespannungen verstärkt.

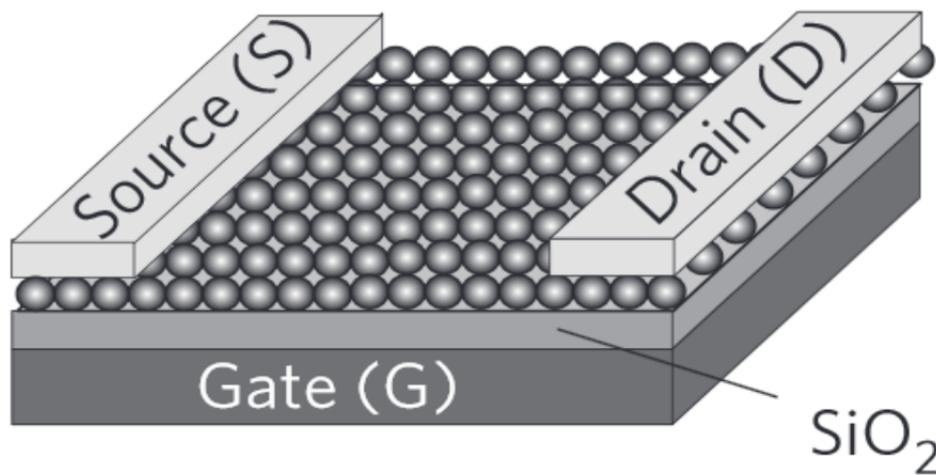


Abbildung 1.9: Aufbau eines Feldeffekttransistors aus einem PbSe Nanokristallfilm nach [63]. Der PbSe Nanokristallfilm funktioniert als Inversionskanal, welcher über die Gate-Elektrode kontrolliert wird.

Der FET wird bezüglich seiner Leistung durch verschiedene Kenngrößen charakterisiert. Zu den wichtigen Kenngrößen des FET gehören die Feldeffekt-Mobilität μ , das On/Off-Verhältnis I_{on}/I_{off} , der Leitwert σ und die Sub-threshold Slope S . Die Feldeffekt-Mobilität μ gibt an, wie schnell sich die Ladungsträger unter Anwendung eines elektrischen Feldes in dem Material fortbewegen. Die Feldeffekt-Mobilität wird durch die folgende Formel berechnet:

$$\mu_{FE} = \frac{dI_d}{dV_g} \cdot \frac{L^2}{V_{ds}C} = \frac{dI_d}{dV_g} \cdot \frac{d}{V_{ds}\epsilon_r\epsilon_0} \cdot \frac{L}{W} \quad (1.23)$$

wobei d die Schichtdicke des verwendeten Dielektrikums ist. Die Feldeffekt-Mobilität ist demnach proportional zu Kanallänge L und umgekehrt proportional zu Kanalbreite W . Das On/Off-Verhältnis gibt das Verhältnis des Stromes im Akkumulationszustand des Transistorkanals gegenüber dem Strom im verarmten Zustand des Transistorkanals an. Das On/Off-Verhältnis gibt also an, wie stark der Strom verstärkt beziehungsweise vermindert werden kann. Die Sub-threshold Slope S ist ein Maß dafür, wie stark die angelegte Gatespannung sein muss, um den Stromfluss um eine Dekade zu reduzieren. Die Sub-threshold Slope ist definiert als [68]:

$$S = dV_g/d(\log I_d) \quad (1.24)$$

1.4 Die Solarzelle

Der erste Prototyp einer Solarzelle, welche aus einem Silizium pn-Übergang bestand, wurde im Jahre 1954 von D. M. Chapin, C. S. Fuller und G. L. Pearson entwickelt [69]. Seither etablierten sich auf kristallinem Silizium basierende Solarzellen aufgrund ihrer hohen Lebensdauer und hohen Effizienz von bis zu 24% als Energielieferanten im alltäglichen Gebrauch [70]. Jedoch erfordert die Prozessierung von auf kristallinem Silizium basierenden Solarzellen aufwändige Methoden, wie etwa das Erreichen eines hohen Reinheitsgrades des Siliziums. Daher arbeiten Forscher an alternativen Technologien, um einfach prozessierbare und kostengünstige Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden herzustellen. Farbstoffsolarzellen [71,72], organische Solarzellen [73,74] und lösungsprozessierte kolloidale Halbleiter Nanokristallsolarzellen [75-80], gehören zu den neuartigen Konzepten der heutigen Solarzellenforschung. Insbesondere die auf kolloidalen Halbleiter-Nanokristallen basierenden Solarzellen haben sich als zukünftige Kandidaten für die nächste Generation von Solarzellen herauskristallisiert. Denn aufgrund des auftretenden Größenquantisierungseffektes können die Absorptionseigenschaften der Nanokristalle modifiziert werden, wodurch ein breiteres Spektrum der Sonne zur Gewinnung von elektrischer Energie genutzt werden kann. Der erste Prototyp einer Solarzelle bestehend aus Nanokristallen wurde im Jahre 2002 in der Arbeitsgruppe von P. Alivisatos entwickelt [79]. Seither arbeiten diverse Arbeitsgruppen an Weiterentwicklungen solcher Solarzellen und deren Effizienzsteigerung [81]. Im Folgenden wird zunächst auf die grundlegenden Größen einer Solarzelle eingegangen, die für die Charakterisierung der Solarzelle entscheidend sind. Im darauffolgenden Kapitel wird dann auf die Schottky-Solarzelle eingegangen, deren Mechanismus unter anderem in

Solarzellen, die auf Nanokristallen basieren, häufig genutzt wird.

1.4.1 Das Prinzip der Solarzelle

Der photovoltaische Effekt beschreibt die Generierung von elektrischen Ladungsträgern in einem Halbleiter-Material unter Einfall von elektromagnetischer Strahlung. Er wurde zum ersten Mal am pn-Übergang beobachtet. Wird ein Lichtquant am pn-Übergang absorbiert, so wird ein Elektron-Lochpaar erzeugt, welches unter der Wirkung des lokalen elektrischen Feldes in freie Elektronen und Löcher dissoziiert. Die dissoziierten Elektronen fließen zum n-Halbleiter und die dissoziierten Löcher zum p-Halbleiter. Daraus resultiert dann ein elektrischer Strom. Der elektrische Strom wird durch die ideale Diodengleichung, welche um den Wert I_{sc} verschoben ist, beschrieben:

$$I = I_0(e^{\frac{qV}{kT}} - 1) - I_{sc} \quad (1.25)$$

I_0 ist dabei der Sättigungsstrom der Diodenkennlinie in Sperrichtung und I_{sc} ist der Photostrom (siehe Abb. 1.10.c). Der Photostrom I_{sc} beschreibt die Anzahl der unter Beleuchtung generierten Ladungsträger. Dieser wird dabei durch folgende Formel beschrieben:

$$I_{sc} = e \cdot n \cdot \mu \cdot E \quad (1.26)$$

I_{sc} ist also das Produkt aus der generierten Ladungsträgerdichte n mit der Mobilität μ und dem elektrischen Feld E .

Eine weitere wichtige Kenngröße ist die Leerlaufspannung V_{oc} , bei der Stromfluss I den Wert Null annimmt. So folgt dann mit Hilfe der Gl. 1.25 für die Leerlaufspannung V_{oc} folgende Formel:

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \cdot \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right) \quad (1.27)$$

Zwischen $0 < V < V_{oc}$ liegt der Bereich, bei der die Solarzelle eine Leistung generiert (siehe Abb. 1.10.c). Die maximal generierte Leistung ist gegeben durch:

$$P_{max} = I_{max} V_{max} \quad (1.28)$$

Der Füllfaktor FF bestimmt den Perfektionsgrad der Strom-Spannungs-Kennlinie und ist gegeben durch:

$$FF = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (1.29)$$

Die Effizienz η ist der Schlüsselparameter, um die Solarzelle zu charakterisieren. Die Effizienz η ist definiert als das Verhältnis der maximal generierter elektrischer Leistung P_{max} zur einfallenden Lichtleistung P_{in} :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = FF \cdot \frac{I_{sc} V_{oc}}{P_{in}} \quad (1.30)$$

Eine weitere Kenngröße zur Evaluation der Solarzellenleistung ist die externe Quanteneffizienz (EQE). Die EQE beschreibt das Verhältnis aus absorbierten Photonen zu extrahierten photogenerierten Ladungsträgern:

$$EQE = \frac{I_{sc}}{P_{in}} \cdot \left(\frac{h \cdot c}{e \cdot \lambda} \right) \quad (1.31)$$

wobei h die Plancksche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit, e die elementare Ladung und λ die Wellenlänge des einfallenden Lichts darstellen. Die EQE erreicht 100%, wenn jedes absorbierte Photon ein Elektron-Lochpaar generiert, welche dann zu den Elektroden dissoziieren. Die EQE kann aber auch Werte über 100% annehmen. Dies tritt auf, wenn jedes absorbierte Photon mehrere Elektron-Lochpaare generiert [77].

1.4.2 Schottky-Solarzellen

Die Schottky-Solarzellen machen sich die an den Metall-Halbleiter-Übergängen auftretenden Schottky- und Ohmschen Kontakte zur Trennung von photogenerierten Ladungsträgern zu Nutze. Es ist bekannt, dass an den Übergängen zwischen den Metallen geringer Austrittsarbeiten (Al, Ca, Mg) und dem p-Typ Halbleiter oder aber zwischen den Metallen hoher Austrittsarbeiten (Au, Pt) und dem n-Typ Halbleiter, Schottky-Kontakte ausgebildet werden [78]. Die Ausbildung von Schottky-Barrieren hat die Ausbildung eines inneren elektrischen Feldes zur Folge, welches dann zu Separation von Elektronen und Löchern in den Photovoltaikzellen genutzt wird [78]. Der erste Prototyp einer funktionierenden Schottky-Solarzelle, welche Nanokristalle als aktive Schicht verwendete, wurde im Jahr 2005 in der Arbeitsgruppe von E. H. Sargent demonstriert [82]. Gegenwärtige Schottky-Solarzellen werden hauptsächlich aus PbS, PbSe oder CdTe Nanokristallen hergestellt, welche im IR -Spektrum absorbieren. Kürzlich wurden mit Schottky-Solarzellen aus PbS- Nanokristallen Effizienzen von 5,2% demonstriert [83]. Ein typisches Design einer Schottky-Solarzelle bestehend aus einem Nanokristallfilm, ist in Abb. 1.10.a skizziert. Ein p-Typ-Nanokristallfilm (PbS) ist eingebettet zwischen einem Metall geringer Austrittsarbeit und einem transparenten leitfähigen Material

hoher Austrittsarbeit, wie beispielweise Indiumzinnoxid (ITO). Das Angleichen der Fermi-Niveaus zwischen dem p-Typ-Nanokristallfilm und dem Metall führt zur Diffusion der Elektronen vom Metall zum Halbleiter. Es kommt dadurch zu einer Verarmung der Majoritätsladungsträger (Löcher), da diese durch die Minderladungsträger (Elektronen) aus dem Metall aufgefüllt werden. Der Halbleiter lädt sich um das Kontaktpotential ϕ (siehe Abb. 1.10.b) auf und die Energiebänder verbiegen sich nach oben bis sich das thermische Gleichgewicht eingestellt hat. Die ITO-Elektrode hingegen formt mit dem p-Typ-Nanokristallfilm einen Ohmschen Kontakt. Wird nun die photoaktive Schicht bestehend aus dem Nanokristallfilm belichtet, so werden in der aktiven Schicht zunächst Exzitonen generiert. Die Schottky-Anordnung favorisiert nun eine Trennung der Exzitonen in Elektronen und Löcher. Die Elektronen fließen aufgrund des, durch den Schottky Kontakt bedingten elektrischen Feldes zur Metall-Elektrode, während die Löcher zur ITO-Elektrode diffundieren wie es in Abb. 1.10.b schematisch dargestellt ist. Als Folge daraus wird der Photostrom I_{sc} generiert.

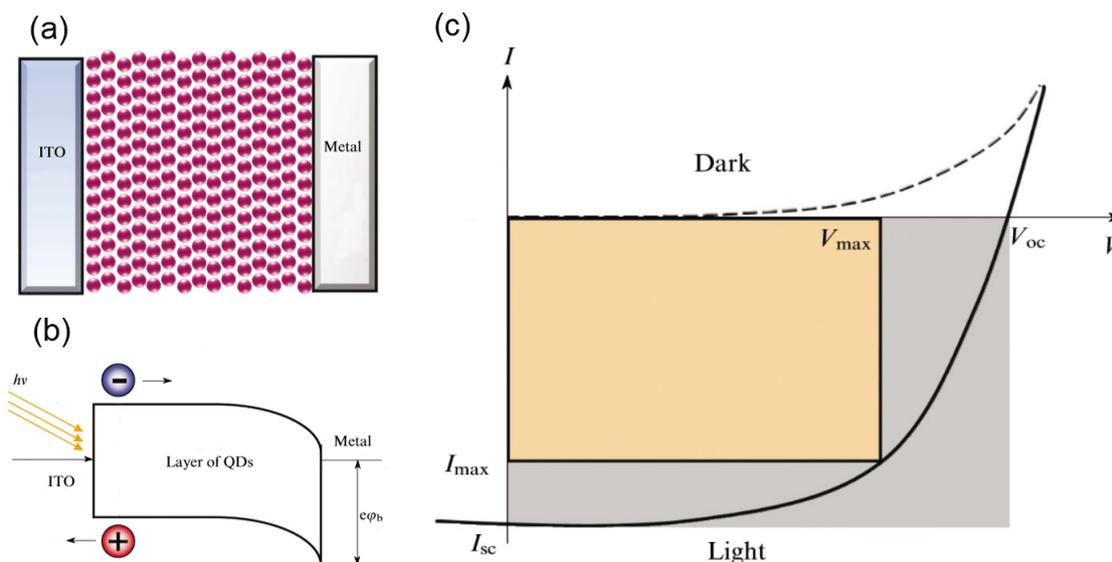


Abbildung 1.10: (a) Der Aufbau einer Solarzelle aus einem Nanokristallfilm nach [78]. Der Nanokristallfilm ist eingebettet zwischen einer Metall- und ITO-Elektrode. (b) Das Banddiagramm einer Solarzelle unter Beleuchtung. (c) I-V Kennlinie einer Solarzelle im Dunkeln und unter Beleuchtung. Die Leerlaufspannung V_{oc} und der Photostrom I_{sc} sind die Hauptmerkmale der I-V-Charakteristik. Das Rechteck unterhalb der I-V-Kennlinie gibt die maximal generierte Leistung P_{max} an, welche das Produkt aus I_{max} und U_{max} ist.

Die Balance zwischen der Lichtabsorption und Ladungstrennung bestimmt den Grad der

Effizienz η der Schottky-Solarzelle. Es gibt verschiedene Methoden um die Effizienz von Schottky-Solarzellen aus kolloidalen Halbleiter-Nanokristallen zu verbessern. So führen die Optimierung der Ligandenhülle und der Größe der Nanokristalle zu deutlichen Leistungserhöhungen der Solarzellen. Dass eine Feineinstellung der Nanokristallgröße zu wesentlichen Verbesserungen der Solarzellenleistung führt, wurde in der Arbeitsgruppe von P. Alivisatos demonstriert. Sie zeigten, dass unter geeigneter Auswahl der PbSe-Nanokristallgröße Effizienzen von 4,5% erzielt werden können [84].

1.5 Grundlagen der hochauflösenden Mikroskopie

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen zur Rasterelektronenmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie erläutert. Zu einer detaillierten Beschreibung der Rasterelektronenmikroskopie wird auf das Buch von L. Reimer hingewiesen [85]. Eine vertiefte Beschreibung der Funktionsweise der Rasterkraftmikroskopie wird in folgende Literatur diskutiert [86].

1.5.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Auflösung eines optischen Mikroskops ist begrenzt durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts. Theoretisch lässt sich also die Auflösung eines Mikroskops steigern durch die Verwendung kurzwelligen Lichts. Doch kurzwelliges Licht wie das ultraviolett, wird von der optischen Linse absorbiert und ist daher nicht durchlässig. Deswegen ist es schwierig eine Erhöhung der optischen Auflösung von Lichtmikroskopen zu erreichen. Mit dem Bekanntwerden des Teilchen-Welle-Dualismus im 20. Jahrhundert wurde eine neue Ära des Mikroskopierens eingeläutet: M. Knoll und E. Ruska bauten den ersten Prototyp eines Elektronenmikroskopes, welches anstelle von Photonen Elektronen zur Abbildung von Probenoberflächen nutzte und dadurch die beugungsbedingte Auflösungsgrenze aufhob [87]. Elektronen sind im Gegensatz zu Photonen wesentlich kurzwelliger. Die Wellenlänge des Elektrons λ_e wird unter Berücksichtigung des relativistischen Effektes durch die Broglie-Gleichung beschrieben:

$$\lambda_{e,rel} = \frac{h}{\sqrt{2m_0E \cdot \left(1 + \frac{E}{2m_0c^2}\right)}} \quad (1.32)$$

wobei h die Planck-Konstante, m_0 die Ruhemasse des Elektrons und E die Energie des Elektrons sind.

Prinzipieller Aufbau und Strahlengang eines Elektronenmikroskops

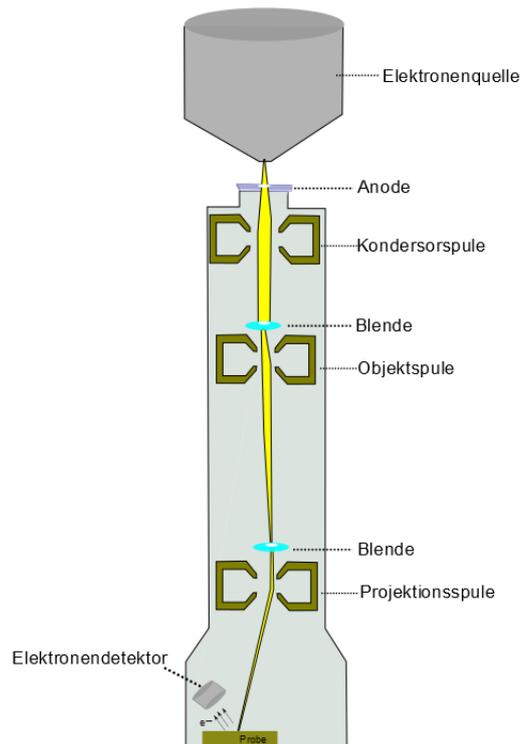


Abbildung 1.11: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskopes: Das REM nutzt elektromagnetische Linsen zur Fokussierung und Ausrichtung des Elektronenstrahles.

Beim Rasterelektronenmikroskop (REM) wird die Oberfläche einer Probe durch Verwenden eines fokussierten Elektronenstrahls abgerastert. Dabei löst der Primärelektronenstrahl Sekundärelektronen aus der Probenoberfläche heraus, welche zur Abbildung der Oberflächentopographie detektiert werden. Der Aufbau eines REMs ist in Abb. 1.11 skizziert. Demnach gehören zu den Hauptbestandteilen eines Elektronenmikroskops:

Elektronenquelle: Elektronen werden durch Feldemissionen aus dem Emitter gelöst. Als Emitter wird ein dünner Wolframdraht verwendet, dessen Spitzenradius weniger als $0,5 \mu\text{m}$ beträgt. Dies führt zu einer Erhöhung des Feldgradienten an der Spitze des Drahtes und infolgedessen wird ein feiner und stabiler Elektronenstrahl emittiert. Der emittierte Elektronenstrahl wird durch eine Spannung zur Anode beschleunigt. Die Beschleunigungsspannung kann dabei von 1 keV bis 40 keV eingestellt werden. Die Güte des emittierten Strahls wird durch drei Parameter charakterisiert: Kohärenz, Helligkeit und Stabilität. Die Helligkeit wird definiert

als Stromdichte pro Raumwinkel [88]:

$$\beta = \frac{4 \cdot i_e}{(\pi \cdot d_0 \cdot \alpha_0)^2} \quad (1.33)$$

wobei i_e den Emitterstrom, d_0 den Durchmesser und α_0 die Divergenz des emittierten Strahls beschreiben. Die Kohärenzlänge ist definiert als [88]:

$$\lambda_c = \frac{\nu \cdot h}{\Delta E} \quad (1.34)$$

wobei ν die Elektronengeschwindigkeit und ΔE die Energieverteilung des Strahls ist.

Elektronenlinsen: Bei den elektromagnetischen Linsen handelt es sich um stromdurchflossene Spulen, mittels derer sich der Elektronenstrahl fokussieren und ausrichten lässt. In Abhängigkeit des Stromflusses und der Anzahl der Spulenwindungen wird ein Magnetfeld induziert, welches auf die Elektronen wirkt. Die Ablenkung der Elektronen wird dabei durch die Stärke des Magnetfeldes bestimmt. Die Brechkraft der elektromagnetischen Linsen ist demnach einstellbar. Der emittierte Elektronenstrahl wird über die Kondensospulen verkleinert und über eine Objektivlinse auf die Probe fokussiert. Der Elektronenstrahl wird dann über die Raster spulen in der xy-Ebene abgelenkt, wodurch ein Rastern über die Probenoberfläche möglich wird.

Vakuumsystem: Um eine Divergenz des Elektronenstrahls durch Streuung an Gasmolekülen zu vermeiden, wird ein Hochvakuum erzeugt. Desweiteren verhindert das Vakuumsystem, dass es in der Elektronensäule zu elektrischen Überschlägen kommen kann. In dieser Arbeit wurden ein Zeiss Supra 55 SEM und ein Quantum FEI SEM zur Elektronenstrahlolithographie sowie zur Erzeugung von hochaufgelösten Elektronenmikroskopieaufnahmen verwendet.

1.5.2 Nanostrukturierung mittels der Elektronenstrahlolithographie

Die Lithographie bildet heutzutage das Herzstück der Mikrostrukturierung von Halbleiterbauelementen. Die optische Lithographie ist dabei das Standardverfahren, welches aufgrund seiner Schnelligkeit zur Mikrostrukturierung von Halbleiterbauelementen eingesetzt wird. Allerdings lassen sich mit dieser nur Strukturen im μm -Bereich erreichen, da das Auflösungsvermögen des sichtbaren Lichtes aufgrund der auftretenden Beugungseffekte begrenzt ist. Mit der fortschreitenden Miniaturisierung der Halbleiterbauelemente gewinnt die Elektronenstrahlolithographie in der Forschung immer mehr an Relevanz.

Mit der Elektronenstrahlolithographie lassen sich Strukturen von unter 10 nm herstellen [89].

Unter Elektronenstrahlolithographie wird das Bestrahlen eines elektronempfindlichen Lackes durch einen fokussierten Elektronenstrahl in einem Rasterelektronenmikroskop verstanden. Mit dem einfallenden Elektronenstrahl werden die Eigenschaften des Lackes durch die Absorption der Energie modifiziert. Beim Transport des Elektrons durch die Lackschicht treten verschiedene Prozesse auf. Beim Eintreten der Elektronen in den Lack finden zum einen elastische Streuungen statt. Durch die elastischen Streuungen der Primärelektronen kommt es zu einer Aufweitung des Elektronenstrahls [89]. Die Aufweitung des Elektronenstrahls nimmt dabei mit zunehmender Lackschichtdicke zu (siehe Abb. 1.12.a). Die Primärelektronen haben große Reichweiten, wodurch eine große Anzahl an Primärelektronen die Lackschicht passieren und tief in das Substrat eindringen können [89]. Doch eine gewisse Anzahl an Primärelektronen wird vom Substrat zurückgestreut und dringt ein zweites Mal in die Lackschicht. Dieser Prozess wird als Proximity-Effekt beschrieben. Durch diesen kann es zu einer Überbelichtung der Lackstruktur kommen.

Zum anderen kommt es beim Eintreten der Primärelektronen in den Lack zu inelastischen Streuungen, welche Sekundärelektronen auslösen. Die Sekundärelektronen haben kurze Reichweiten und sind hauptverantwortlich für die physiochemische Modifikation des Lacks. Als Lack wird Poly-Methylmethacrylate (PMMA) verwendet. Dieser besteht aus langen Polymerketten, welche aufgrund des hohen Wirkungsquerschnittes der Sekundärelektronen aufgebrochen und in kleinere Bruchstücke fragmentiert werden (siehe Abb. 1.12.a). Das wiederum verbessert die Löslichkeit des Lacks. Kommt es also beim Bestrahlung mit Elektronen zu einer Zunahme der Löslichkeit so handelt es sich um einen positiven Lack [89]. Kommt es dagegen zu einer Abnahme der Löslichkeit des Lacks, so wird das als Negativ-Lack bezeichnet. Als Entwickler für den belichteten PMMA-Lack wird ein Gemisch aus 4-Methylpentan-2-ol (MIBK) und Propan-2-ol (IPA) verwendet, welches ein Verhältnis von 1:3 (MIBK:IPA) hat. Während sich also die fragmentierten Bruchstücke des Lacks auflösen, bleibt der unbelichtete bzw. unstrukturierte Teil des Lacks auf dem Substrat stehen. In Tabelle 4.13 im Anhang sind die verschiedenen Prozessparameter zusammengefasst, die zur Nanostrukturierung des Lackes verwendet wurden.

Nach dem Entwicklungsprozess werden auf das Substrat mit dem strukturierten Lack durch thermisches Aufdampfen oder aber durch Sputtern unter Vakuum unterschiedliche Metalle wie Gold (Au), Titan (Ti), Palladium (Pd) oder Platin (Pt) aufgebracht. Nach

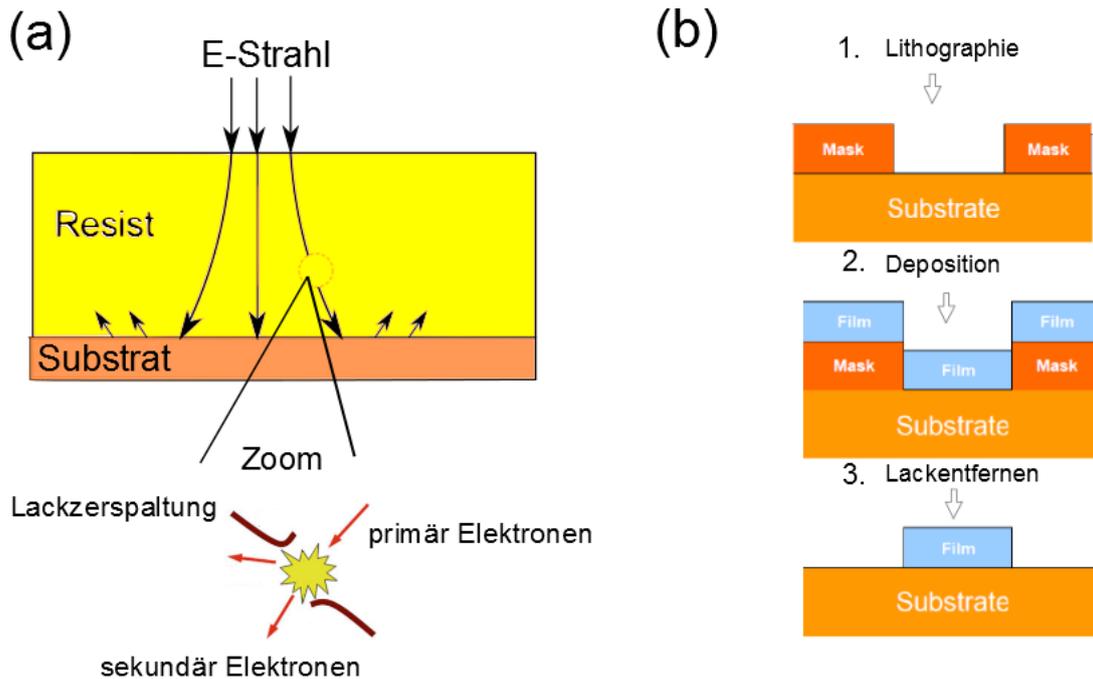


Abbildung 1.12: (a) Schematische Darstellung der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit dem Lack nach [89]. Beim Einfall von Primärelektronen werden Sekundärelektronen erzeugt, welche den Lack in kleinere Bruchstücke fragmentieren. (b) Schematische Übersicht der Lift-Off Methode [90]. 1. Eine Lackmaske wird auf das Substrat lithographiert. 2. Metalldünnschichten werden auf das Substrat lithographiert. 3. Die Lackmaske wird entfernt.

dem Auftragen des jeweiligen Metalles, wird die Probe in eine Acetonlösung eingetaucht. In der Acetonlösung kommt es zu einer Auflösung des Lack. Dies kann zu einer Abtragung des Metalls führen, wenn sich dieses auf dem Lack befindet. Wenn aber das Metall einen direkten Kontakt mit dem Substrat hat, bleibt es erhalten. Dieser Prozess wird als Lift-Off-Methode bezeichnet. Nach dem Lift-Off-Prozess ist nun die erwünschte Strukturierung auf das Substrat übertragen (siehe Abb. 1.12.b).

1.5.3 Rasterkraftmikroskopie

Bei der Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy, AFM) wird mit einer Messspitze, welcher an einem Federbalken (Cantilever) befestigt ist, die Probenoberfläche abgerastert und dabei die auftretenden Kräfte zwischen der Spitze und der Probenoberfläche gemessen. Die Wechselwirkungen zwischen dem Cantilever und der Oberfläche kann durch das Modell der potentiellen Energie zweier benachbarter Atome

im Abstand r beschrieben werden:

$$U(r) \propto \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \quad (1.35)$$

wobei σ ein empirischer Wert ist. Das Potential ist als Lennard-Jones-Potential bekannt. Der erste Term beschreibt die abstoßende Kraft (Pauliabstoßung), während der zweite Term die anziehende Kraft (Van-der-Waals-Kraft) wiedergibt. Die Verbiegung des Cantilevers ist nach dem Hookeschen Gesetz abhängig von der Kraftkonstante k des Cantilevers und der auf ihn einwirkenden Kraft F :

$$\Delta z = \frac{F}{k} \quad (1.36)$$

Die Sensitivität des AFM liegt in der Größenordnung von einigen pN, wobei unter besonderen Umständen auch Kräfte unter 1 fN gemessen werden können [30].

Die Funktionsweise eines AFM ist in Abb. 1.13 dargestellt. Durch die Wechselwirkung zwischen dem Cantilever und der Probenoberfläche kommt es zu einer Auslenkung des Cantilevers. Um die Auslenkung des Cantilevers zu erfassen, wird dabei ein fokussierter Laserstrahl verwendet, der auf die Rückseite des Cantilevers fällt und je nach Auslenkung des Cantilevers in unterschiedliche Winkel abgelenkt wird. Der zurückreflektierte Laserstrahl trifft dabei auf die segmentierte Photodiode und je nach Verbiegung des Cantilevers ändert sich der Einfallswinkel des Laserstrahl auf die Photodiode. Auf der Photodiode werden die Cantileververbiegungen in elektrische Signale umgewandelt, woraus mittels Computer Proben topographie erstellt werden.

Das AFM kann in verschiedenen Betriebsmodi betrieben werden: Im statisch betriebenen Kontaktmodus befindet sich die Spitze in einem ständigen Kontakt mit der Probenoberfläche. In diesem Fall wird die Topographie der Probe erfasst, in dem die Spitze bei einem konstanten Abstand über die Probe abgerastert und dabei die Auslenkung des Cantilevers gemessen wird. Die Auslenkung des Cantilevers dient in diesem Fall als Input für das Feedbacksignal, welches die Höhe in z -Richtung regelt. In diesem Messmodus ist es unter anderem möglich, auf nanoskopischer Skala das Phänomen der Reibung zu untersuchen.

Im dynamisch betriebenen Modus hingegen wird der Cantilever zur Schwingung angeregt. Auf zwei unterschiedliche Arten können die Topographie-Abbildungen erzeugt werden: durch Tappingmodus oder durch Non-Kontakt-Modus. Im Tappingmodus wird der Cantilever durch ein Piezokristall in einen Schwingungszustand nahe seiner Resonanzfrequenz versetzt. Der Cantilever berührt die Probenoberfläche bei jeder Schwingung leicht.

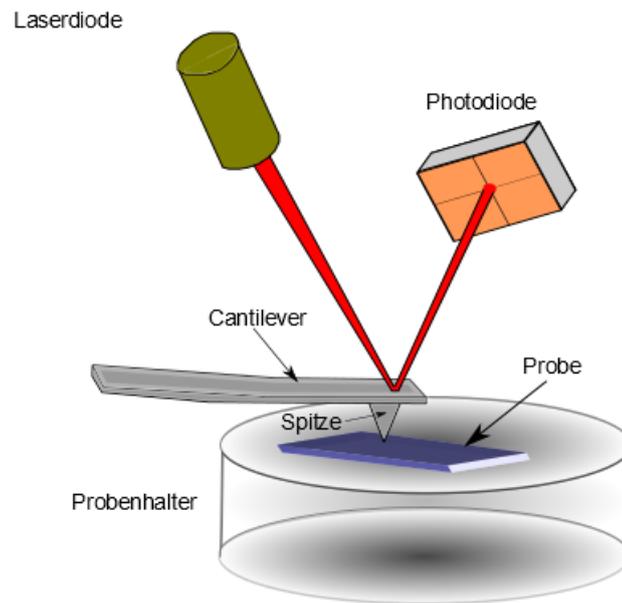


Abbildung 1.13: Schematischer Aufbau eines Atomkraftmikroskopes. Ein Laserstrahl, welcher vom Cantilever zu einem Photodetektor reflektiert wird, dient zur Erfassung der Topographie der zu untersuchenden Probe.

Die Unebenheiten der Probe führen zu einer Änderung des Kraftgradienten, welches wiederum zu einer Änderung der Schwingungsamplitude des Cantilevers führt. Aus der Änderung der Cantileveramplitude wird dann die Probentopographie rekonstruiert.

Beim Non-Kontakt-Modus wird der Cantilever in eine konstante Schwingung über der Resonanzfrequenz versetzt. Der Cantilever schwingt über die Probenoberfläche ohne diese zu berühren. Durch die langreichweitigen Kräfte ändert sich allerdings die Schwingungsfrequenz des Cantilevers. Die Änderungen in der Resonanzamplitude, der Phase und der Frequenz werden detektiert und verwendet, um den Abstand zwischen dem Cantilever und der Probenoberfläche konstant zu halten. Die Abstandsregelung erfolgt dabei über die Frequenzverschiebung zwischen der Eigenfrequenz und der momentanen Resonanzfrequenz. Diese Methode eignet sich, um unter anderem sehr weiche Oberflächen wie beispielweise Biomaterial zerströrungsfrei abzurastern zu können. Die AFM-Modelle JPK Nanowizard 3a und Veeco Dimension 3000 wurden in dieser Arbeit verwendet, um die Rasterkraftmikroskopieaufnahmen der PbS-Nanoblätter anzufertigen. Die Rasterkraftmikroskopieaufnahmen der PbS-Nanoblätter wurden im Tappingmodus durchgeführt.

2 Experimentelle Methoden

2.1 Synthese von PbS-Nanoblättern

Die Selbstanordnung von Nanokristallen zu größeren kristallinen Strukturen ist seit geraumer Zeit Gegenstand der Forschung. Die orientierte Anlagerung von Nanokristallen wurde zum ersten Mal bei Eisenoxidhydroxid-Nanokristallen beobachtet [91]. Das Bemerkenswerte an dieser Anlagerung war, dass dabei defektfreie ein-dimensionale (1D) Nanostrukturen hergestellt werden konnten. Nahezu defektfreie 1D Nanostrukturen mit verschiedenen Morphologien wurden ebenfalls bereits mit PbS-, PbSe- und CdSe-Nanokristallen synthetisiert. Bei der orientierten Anlagerung findet eine Verschmelzung der Nanopartikel statt, wodurch sich mikrometerlange einkristalline Strukturen bilden. Der kristallografischen Orientierung von Nanopartikeln liegt das Bestreben zu Grunde, ihre Facetten mit höchster Energie zu minimieren. Vom thermodynamischen Standpunkt führt eine Eliminierung der energiereichen Facetten zu einer Minimierung der Oberflächenenergie. Die Partikel ordnen sich solange um, bis diese ihre energieärmste Konfiguration angenommen haben [92].

2D Nanomaterialien verfügen über eine breite planare Morphologie, was die Realisierung von komplexeren elektrischen Bauelementen erleichtert. Es gibt bereits verschiedene Strategien zur Herstellung von 2D Nanomaterialien. Diese reichen von mechanischer Exfoliation bis hin zum Ionenaustausch. Doch diese Strategien führen meistens zu irregulären Morphologien. Daher ist es von großem Interesse durch die orientierte Anlagerung 2D Nanomaterialien herzustellen.

In den Arbeitsgruppen von C. Klinke und H. Weller beobachteten Forscher im Jahre 2010, dass unter Zugabe von chlorhaltigen Lösungsmitteln unter bestimmten Bedingungen die PbS-Nanokristalle nicht mehr im klassischen Sinne wuchsen (d.h. das Wachsen von größeren Kristallen auf Kosten von kleineren Kristallen), sondern sich durch die orientierte Anlagerung zu größeren, monokristallinen 2D Nanoblättern entwickelten (Abb. 2.1) [26]. Der Mechanismus zur Ausbildung solcher 2D PbS-Nanoblätter aus 0D PbS-Nanokristallen ist in Abb. 2.1 skizziert. Demnach haben die PbS-Nanokristalle

zunächst eine Kuboktaeder Form, die sich aus 6 {100}-, 8 {111}- und 12 {110}-Facetten zusammensetzt. Diese ligandenfreie Facetten besitzen dabei unterschiedliche Energien, für die gilt [92]:

$$E_{\{110\}} > E_{\{111\}} > E_{\{100\}} \quad (2.1)$$

Demnach ist die {110}-Fläche die energiereichste, gefolgt von der {111}-Fläche. Die {100}-Fläche ist dagegen die energieärmste. Die hohe Energie einer Facette hat zur Folge, dass eine Anlagerung besonders an dieser Facette stattfindet. Dadurch kann der Kristall seine Oberflächenenergie minimieren. Dadurch werden die energiereichen {110}-Facetten in diesem Fall eliminiert. Die orientierte Zusammenlagerung der PbS-Nanokristalle in nur 2D wird zusätzlich durch die Ölsäureliganden favorisiert, da diese durch eine Anlagerung an der {100}-Facette ein Wachstum in allen drei Raumrichtungen verhindert. Auf diese Weise entsteht eine zweidimensionale Struktur mit großflächigen {100}-Facetten, an deren Oberflächen sich die Ölsäureliganden in einer dichten Packung anbinden und zusätzlich das PbS-Nanoblatt stabilisieren. Die kolloidalen PbS-Nanoblätter weisen dabei eine um etwa 30% dünnere Schichtdicke als die ursprünglichen PbS-Nanokristalle auf [26].

Die Synthese der PbS-Nanoblätter wurde von T. Bielewicz weiterentwickelt und verbessert. Die in dieser Arbeit untersuchten PbS-Nanoblätter wurden von ihm synthetisiert und die hier beschriebene Syntheseprozedur der PbS-Nanoblätter bezieht sich hauptsächlich auf seine Arbeiten. Die Syntheseprozedur der PbS-Nanoblätter sieht wie folgt aus:

Zunächst werden 860 mg Bleiacetat in einer Mischung aus 10 ml Diphenylether (DPE) und 3,5 ml Ölsäure gelöst. Das Gemisch wird unter einer Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 85 °C erhitzt und anschließend für 2 Stunden entgast. Dann wird das Gemisch auf 110 °C geheizt und bei der 1 ml 1,1,2-Trichlorethane (TCE) in das Gemisch injiziert. Im finalen Schritt wird die Temperatur des Gemisches auf 130 °C erhöht und eine Suspension aus 12 mg Thioacetamide (TAA) in 930 µl Tri-n-octylphosphine (TOP) und 70 µl Dimethylformamide (DMF) hinzugegeben, um die Reaktion zu starten. Nach ca. 5 min nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch langsam auf Raumtemperatur gekühlt und anschließend zentrifugiert. Der Niederschlag wird zweimal mit Toluol gewaschen und anschließend wieder in der Toluol-Lösung suspendiert. Das Minimieren der TOP-Menge und das Verändern des molaren Verhältnisses zwischen Blei und Schwefel in der Komplexierung vom Bleiprekursor führt zu noch stabileren und größeren Nanoblättern in lateralen Dimensionen (siehe Abb. 2.2.a). Die PbS-Nanoblätter sind durchgehend kristallin und zeigen laterale Dimensionen von 1,5 µm × 3,5 µm. Im

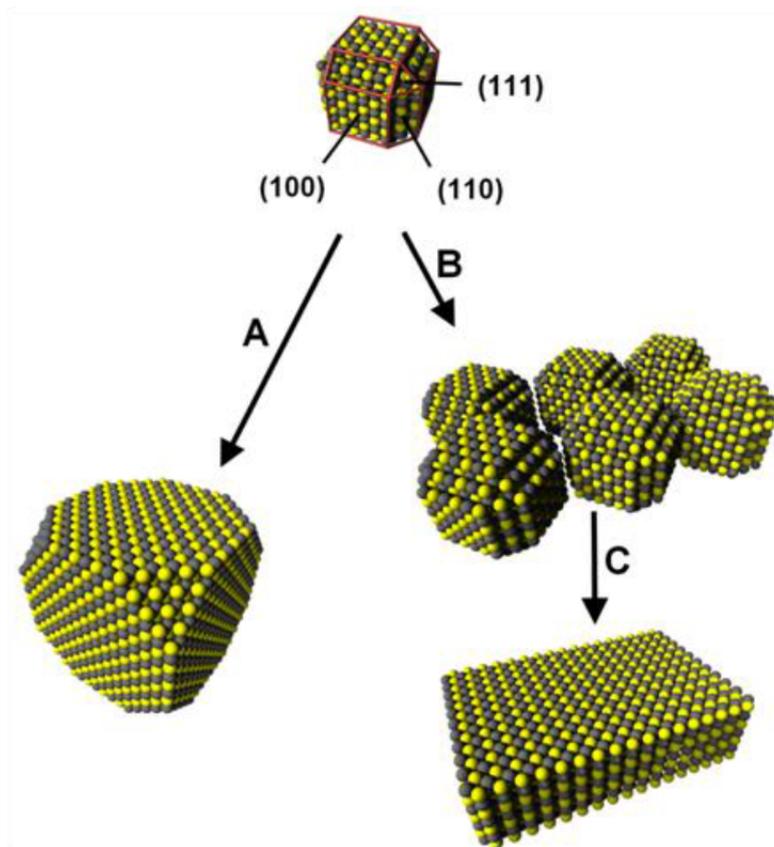


Abbildung 2.1: Die schematische Illustration zur Ausbildung (A) von größeren PbS-Nanopartikeln und von PbS Nanoblattformation (B -C) aus kleineren PbS-Nanopartikeln nach [90].

Gegensatz dazu zeigen die mit TOP synthetisierten PbS-Nanoblätter wesentlich kleinere laterale Dimensionen und stapeln zudem viel stärker (Abb. 2.2.b)

Um die Schichtdicken der PbS-Nanoblätter zu ermitteln wurden Rasterkraftmikroskopiemessungen an individuellen PbS-Nanoblättern durchgeführt. In Abb. 2.3 ist die Rasterkraftmikroskopieaufnahme eines individuellen PbS-Nanoblattes zu sehen. Das PbS-Nanoblatt weist eine Schichtdicke von 9 nm auf, wie das Querschnittsprofil der AFM-Aufnahme zeigt. In die gemessene Schichtdicke des PbS Nanoblattes geht die Schichtdicke der Ölsäureliganden mit 1,8 nm ein (siehe Innenansicht von Abb. 2.3.b). Da die Ölsäureliganden an die Oberfläche des PbS-Nanoblattes sowohl von oben, als auch von unten anbinden, werden insgesamt 3,6 nm von der gemessenen Schichtdicke des PbS-Nanoblattes abgezogen, so dass der tatsächliche Höhe des PbS-Nanoblattes 5,4 nm beträgt.

Eine weitere Besonderheit der Synthese von PbS-Nanoblättern ist die Einstellbarkeit

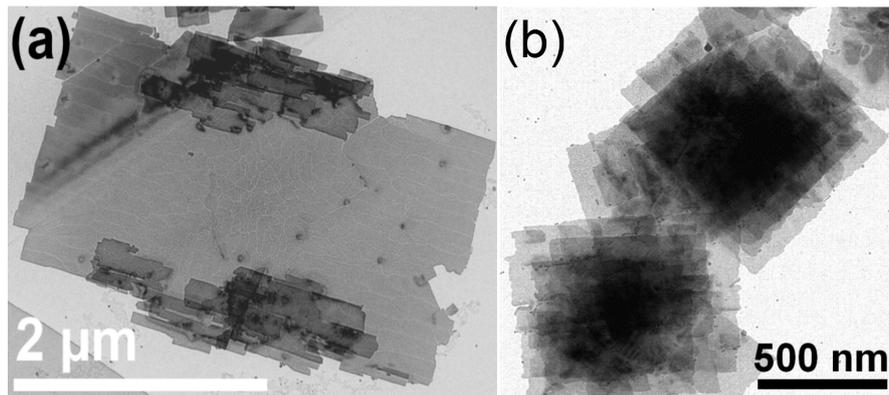


Abbildung 2.2: TEM-Aufnahmen von (a) einem einzelnen und größeren PbS-Nanoblatt [93] und (b) gestapelten und kleineren PbS-Nanoblätter [26] zum Vergleich.

der Schichtdicke durch die Synthesebedingungen. Die Schichtdicke der PbS-Nanoblätter wird dabei durch die Variation der Ligandenkonzentration eingestellt. Die Schichtdicke kann von 2 nm bis mehr als 20 nm eingestellt werden. Hierzu wurden an individuellen PbS-Nanoblätter unterschiedlicher Schichtdicken Rasterkraftmessungen durchgeführt, welche einschließlich der Ölsäureligandenschicht Schichtdicken von 6 nm, 8 nm und 15 nm aufwiesen (siehe Abb. 2.4). Die unterschiedlichen PbS-Nanoblattschichtdicken lassen sich durch das Verhältnis der Ölsäure zu Acetat erklären. Das Acetat reagiert unter Zugabe von Ölsäure zu Essigsäure und Oleat. Das Oleat komplexiert wiederum mit Blei (Pb^{2+}) zu Bleioleat, welches zusätzlich noch durch die Ölsäure stabilisiert wird. Wird demnach der Anteil der Ölsäureliganden gegenüber dem Acetat erhöht (7:1), so werden unter Zugabe von Schwefel weniger PbS-Keime gebildet, wodurch viel Pb^{2+} Komplexe und Schwefel frei zur Verfügung stehen. Die freigebliebenen Pb^{2+} Komplexe binden an die PbS-Nanoblattoberfläche. Dementsprechend ergeben sich dickere PbS-Nanoblätter, die unter Berücksichtigung der Ölsäureligandenschicht von 3,6 nm eine Schichtdicke von 11,4 nm haben (siehe Abb. 2.4.c). Wird dagegen näherungsweise ein gleiches Verhältnis von Ölsäureliganden zu Acetat (1:1,2) gewählt, so werden unter Zugabe von Schwefel viele PbS-Keime gebildet. Als Folge bleiben dann weniger Pb^{2+} Komplexe und Schwefel übrig, welche an die PbS-Nanoblattoberfläche binden können. Es ergeben sich daher dünnere PbS-Nanoblätter, die eine Schichtdicke von 2,4 nm haben (Abb. 2.4.a). Bei einem Verhältnis von Ölsäure zu Acetat von (1:2,5) ergeben sich PbS-Nanoblätter der Schichtdicke 4,4 nm (Abb. 2.4.b).

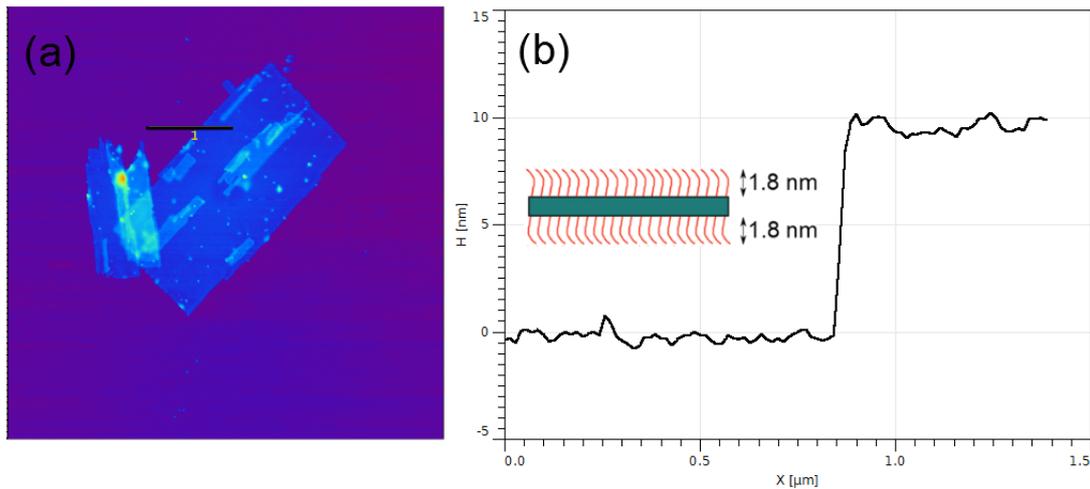


Abbildung 2.3: AFM Aufnahme: (a) Zweidimensionale Darstellung sowie (b) Querschnittsprofil eines individuellen PbS-Nanoblattes. Die Schichtdicke des PbS-Nanoblattes setzt sich aus der anorganischen PbS-Schicht und der organischen Ölsäureligandenschicht zusammen. Die Ölsäureligandenschicht hat eine Schichtdicke von 3,6 nm [26].

2.2 Probenpräparation

2.2.1 Proben-Konfiguration

Die PbS-Nanoblätter werden zu ihrer elektrischen Charakterisierung individuell kontaktiert. Die Kontaktierung von individuellen PbS-Nanoblättern aus der Lösung bis hin zur Transistorkonfiguration involviert mehrere Prozessschritte, auf die hier eingegangen wird:

- Zunächst wird ein hoch n-dotiertes Siliziumsubstrat mit einer thermisch aufgewachsenen Siliziumdioxid-Schicht von 300 nm mittels Elektronenstrahlithographie mit großen Elektroden und Orientierungsmarkern strukturiert (siehe Abb. 2.5.a).
- Die frisch synthetisierten PbS-Nanoblätter sind in Toluol suspendiert. Die Suspension ist dabei nicht für Licht durchlässig. Gewöhnlicherweise wird im nächsten Schritt die Suspension soweit verdünnt, bis diese nur noch eine leichte Trübung aufweist. Durch diesen Verdünnungsprozeß soll erreicht werden, dass die Wahrscheinlichkeit einzelne PbS-Nanoblätter vorzufinden, zunimmt. Aufgrund der Van-der-Waals-Kräfte tendieren die PbS-Nanoblätter zu Agglomeration.
- Die verdünnte Suspension aus PbS-Nanoblättern wird durch die Rotationsbeschichtung auf das mit Orientierungsmarkern vordefinierte Silizium/Siliziumdioxid-

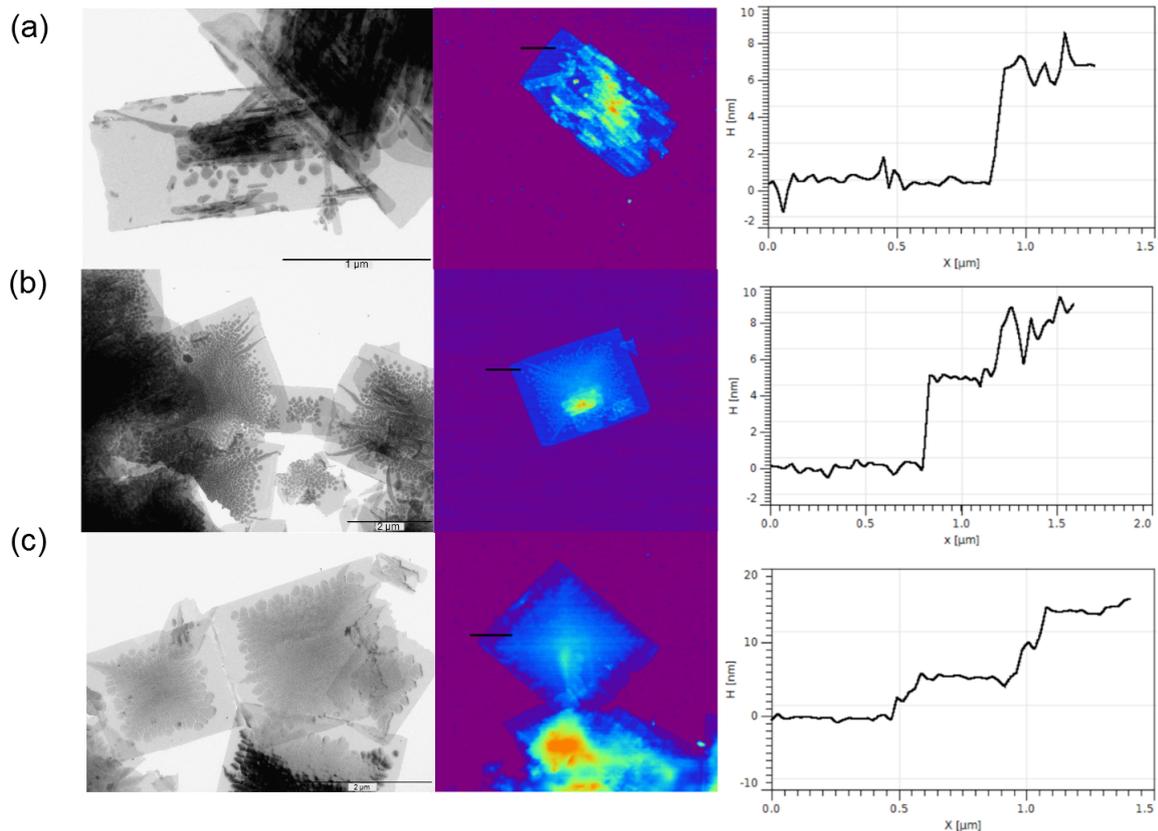


Abbildung 2.4: (a)-(c) TEM - sowie AFM-Aufnahmen von PbS-Nanoblättern unterschiedliche Schichtdicken: Die PbS-Nanoblätter haben einschließlich der Öl-säureligandenschicht absolute Schichtdicken von (a) 6 nm, (B) 8 nm und (C) 15 nm.

Substrat aufgebracht.

- Nach dem Aufbringen der PbS-Nanoblätter auf das Siliziumsubstrat wird die Position von individuell vorliegenden PbS-Nanoblättern anhand der Au-Marker mittels eines optischen Mikroskops lokalisiert. Zur Ortsbestimmung der PbS-Nanoblätter kann aber auch das AFM verwendet werden, welches aber zeitaufwändiger ist. Anhand des optischen Kontrastes können einzeln vorliegende individuelle PbS-Nanoblätter lokalisiert werden, wie es in Abb. 2.5.b deutlich zu sehen ist.
- Nach der Ortsbestimmung der individuellen PbS-Nanoblätter, werden diese mit Hilfe der Elektronenstrahlolithographie in einer Transistorkonfiguration (Abb. 2.5.c) kontaktiert. In Abb. 2.5.d ist das Probendesign schematisch dargestellt. Die elektrischen Kontakte werden auf das PbS-Nanoblatt aufgebracht, wodurch zwischen dem Metallkontakt und dem PbS-Nanoblatt ein direkter Kontakt hergestellt ist.

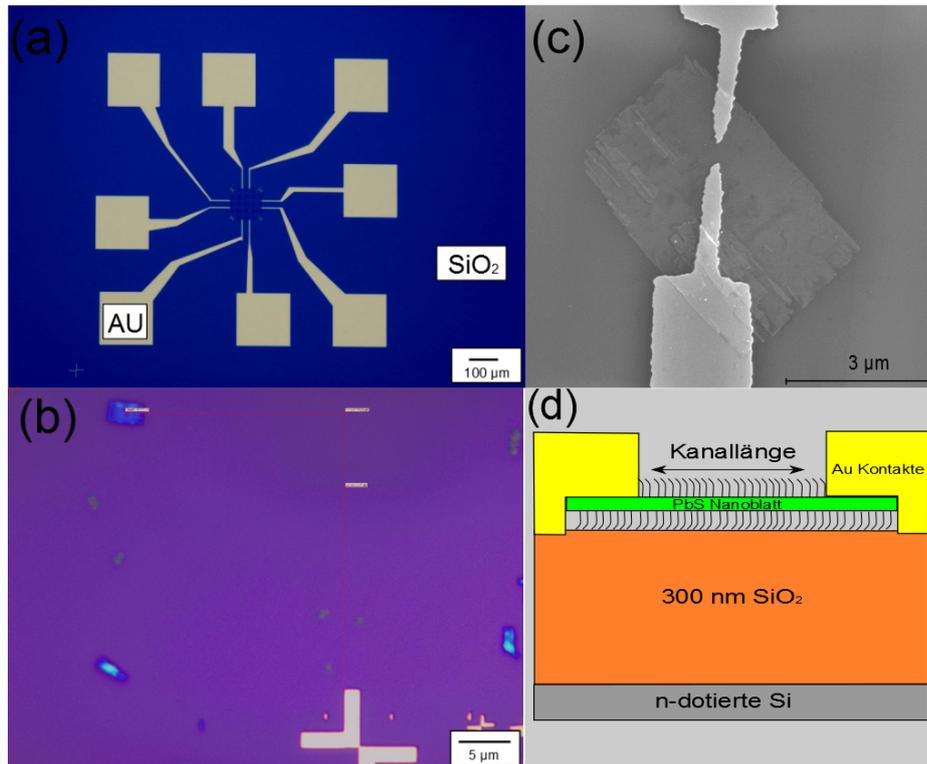


Abbildung 2.5: Optische Mikroskopaufnahmen von einem Silizium-Substrat (a) mit Au-Elektroden und Markern (b) mit PbS-Nanoblättern belegt. (c) Elektronmikroskopaufnahme eines individuellen PbS-Nanoblattes, welches in einer Transistor-konfiguration kontaktiert ist. (d) Schematische Darstellung des Probedesigns. Das Siliziumdioxid (SiO_2) dient als Isolierung und das hoch n-dotierte Silizium-Substrat als Gate.

2.3 Messaufbau

Die elektrischen Transportmessungen an den PbS-Nanoblättern wurden in einer Probestation der Firma LakeShore durchgeführt. Die Probestation stellt sicher, dass eine thermisch stabile und kontrollierbare Umgebung geschaffen wird, da die Transporteigenschaften der PbS-Nanoblätter temperaturabhängig sind. In der Probestation kann ein Temperaturbereich von 4,2 K bis 475 K abgedeckt werden. Die Probestation nutzt als Kühlmedium Helium oder Stickstoff. Zu Tieftemperaturmessung der PbS-Nanoblätter wurde hauptsächlich Stickstoff als Kühlmedium verwendet. Mit Stickstoff werden Temperaturen von bis zu 77 K erreicht. Die Probenkammer der Probestation befindet sich unter Hochvakuum, um eine mögliche Oxidation und eine damit einhergehende Degra-

dierung der zur untersuchenden Proben zu verhindern. In der Mitte der Probenkammer befindet sich ein Kupferblock, der als „Chuck“ bezeichnet wird. Die hineinragenden Elektrodenspitzen werden durch Mikromanipulatoren mit den Probenelektroden kontaktiert (Abb. 2.6.a).

Als Messinstrument zur elektrischen Charakterisierung der PbS-Nanoblätter wurde das 4200-SCS Parameteranalyzer Semiconductor Characterization System von Keithley Instruments verwendet (Abb. 2.6.b). Mit dem Parameteranalyzer können umfassende elektrische Charakterisierungen der Halbleiterbauteile und Materialien durchgeführt werden. Vielfältige Messabläufe von grundlegenden Strom-Spannungs-Messungen (I-U) bis hin zu ultraschnellen I-U-Pulsen sowie der Generierung und Erfassung von Signalen, sind mit dem Parameteranalyzer möglich. Bei den elektrischen Messungen handelt es sich um DC-Messungen. Bei dieser Messmethode wird durch den Parameteranalyzer eine Gleichspannung an die kontaktierte Probe angelegt und der durch die Probe fließende Strom gemessen. Der Parameteranalyzer ist mit Vorverstärkern ausgestattet, wodurch Ströme im Femtoampere-Bereich gemessen werden können. Der Probenstrom wird dabei in einer Zweipunkt-Messanordnung erfasst. In dieser wird der intrinsische Widerstand einschließlich dem Kontakwiderstand gemessen. Um den Kontakwiderstand zu eliminieren ist eine Vierpunkt-Messanordnung geeignet.

Zur Untersuchung der optoelektronischen Eigenschaften der PbS-Nanoblätter wird ein kohärentes Laserlicht der Welllänge 637 nm verwendet. Das Laserlicht wird unter Verwendung von optischen Linsen und Spiegeln auf die Probe fokussiert.

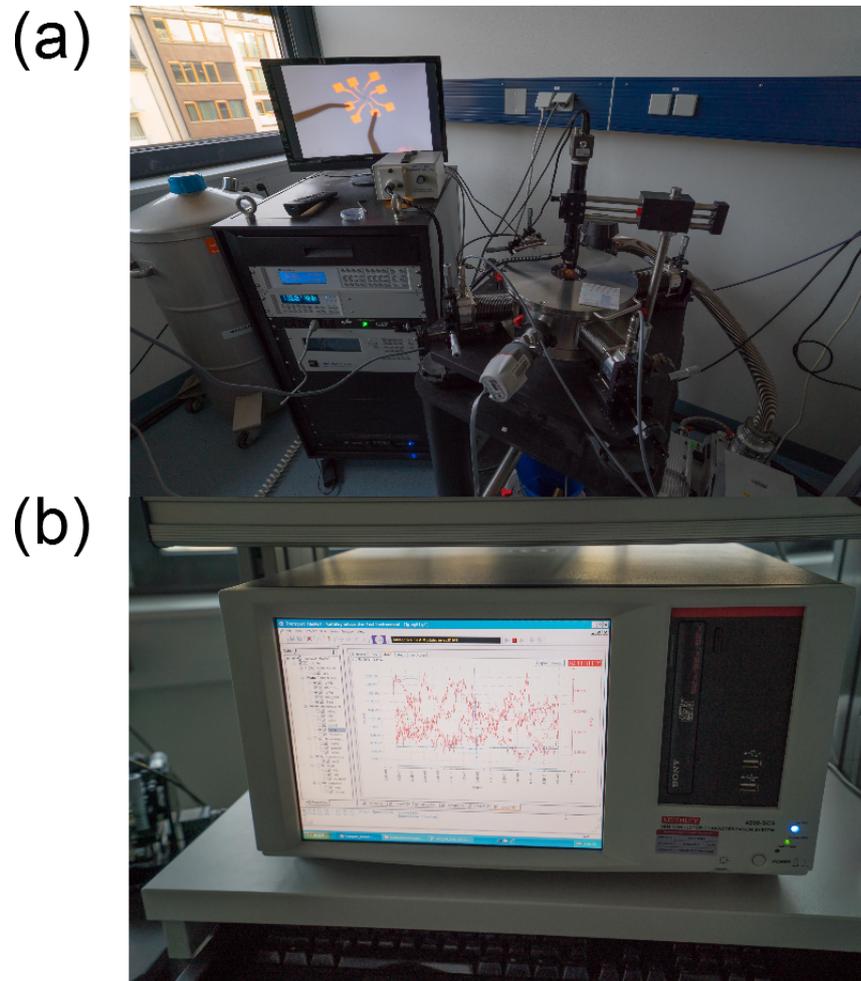


Abbildung 2.6: Die Messaufbau für die elektrischen Messungen: (a) Probestation von LakeShore, Desert-Steuerlektronik der Probestation und (b) 4200-SCS Semiconductor Characterization System von Keithley Instruments.

3 Transportmessungen an individuellen PbS-Nanoblättern

Die ersten elektrischen Messungen an PbS Nanoblättern von C. Schliehe zeigten, dass die PbS-Nanoblätter vielversprechende Kandidaten für photoleitfähige Materialien sind. Hierzu wurden die PbS-Nanoblätter durch Rotationsbeschichtung auf einem mit Gold-elektroden lithographierten Silizium-Träger aufgebracht (siehe Abb. 3.1.b). Schliehes Ergebnisse offenbarten bereits eine elektrische Leitfähigkeit der PbS Nanoblätter ohne Vorbehandlung. Zudem nahm unter Beleuchtung mit einem Laser der Wellenlänge 532 nm die Leitfähigkeit um mehr als zwei Zehner-Potenzen zu (Abb. 3.1.a). Im Vergleich dazu weisen PbS-Nanopartikelfilme ohne Vorbehandlung kaum eine Leitfähigkeit auf und die Zunahme der Leitfähigkeit unter Lichteinfluss beträgt etwa 15% [92]. Die erhöhte elektrische Leitfähigkeit in den PbS-Nanoblättern gegenüber den Nanopartikelfilmen wurde auf das Fehlen der Liganden in der lateralen Ebene zurückgeführt [92]. Die elektrische Leitfähigkeit wurde allerdings in diesen Experimenten in einer Ansammlung von PbS-Nanoblättern bestimmt (Abb. 3.1.b).

Daher werden in diesem Kapitel die weiterführenden elektrischen sowie optoelektronischen Transportmessungen, die zum ersten Mal an individuellen PbS-Nanoblättern durchgeführt wurden, präsentiert. Die Synthese der PbS-Nanoblätter in lateralen Dimensionen von einigen Mikrometern (siehe Abschnitt 2.1) ermöglicht neben der Untersuchung einzelner PbS-Nanoblätter, die Herstellung komplexerer Probengeometrien. Im ersten Abschnitt wird die Leitfähigkeit der PbS-Nanoblätter als Funktion der Temperatur diskutiert. Der Abschnitt 3.2 befasst sich mit den Feldeffektmessungen an individuellen PbS-Nanoblättern sowie dem Einfluss verschiedener Parameter, wie beispielweise der Temperatur, der Nanoblattschichtdicke und der Metallkontakte auf das Feldeffektverhalten der PbS-Nanoblätter. Im darauffolgenden Abschnitt 3.2.4 wird kurz auf die Dekoration einzelner PbS-Nanoblätter mit Gold-Nanopartikeln eingegangen. In Abschnitt 3.2.5 werden die Ergebnisse der Vierpunktmessung zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes der PbS-Nanoblätter präsentiert. Der Abschnitt 3.3

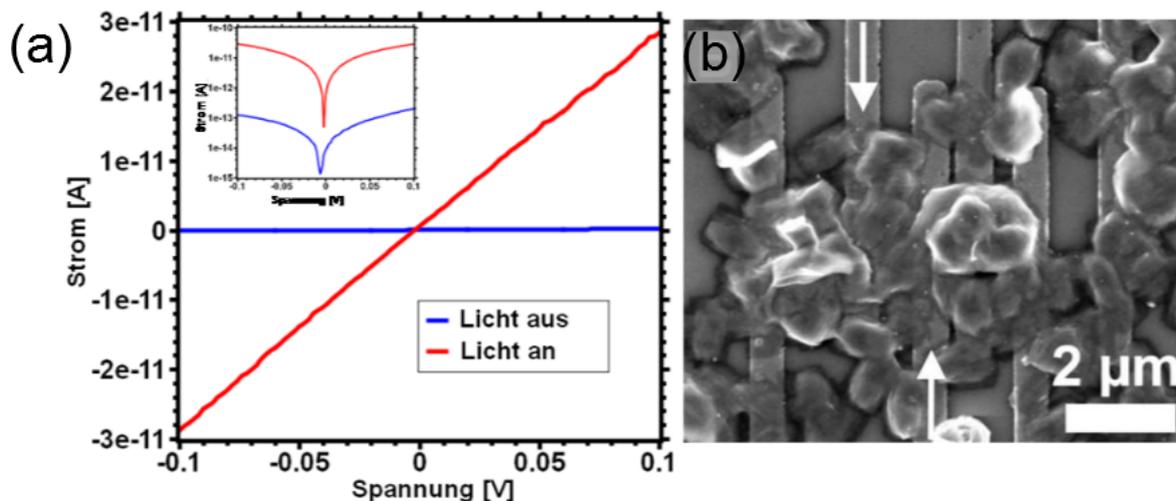


Abbildung 3.1: (a) Strom-Spannungs-Charakteristika der PbS-Nanoblätter mit und ohne Bestrahlung durch einen grünen Laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) und (b) REM-Aufnahme eines Silizium-Substrates mit den Goldelektroden und PbS-Nanoblättern [90].

befasst sich mit den optoelektrischen Eigenschaften der PbS-Nanoblätter, wie deren Anwendung als Photodetektoren als Funktion der Temperatur. Im letzten Abschnitt werden die Ergebnisse zum Photovoltaik-Effekt in asymmetrisch kontaktierten, individuellen PbS-Nanoblättern vorgestellt. Der Photovoltaik-Effekt wurde als Funktion der Nanoblattschichtdicke und der Metallkontaktkonfiguration untersucht.

3.1 Elektrische Leitfähigkeit der individuellen PbS-Nanoblätter

Eine grundlegende Charakterisierungsmethode von Halbleitermaterialien ist die Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitermaterialien ist temperaturabhängig, d.h. eine Zunahme der Temperatur führt zu einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit ist gegeben durch:

$$\sigma = \frac{I_{ds}}{V_{ds}} \cdot \frac{L}{h \cdot W} \quad (3.1)$$

wobei h die Schichtdicke des verwendeten Nanomaterials, L die Kanallänge und W die Kanalbreite sind.

Die Abb. 3.2.a zeigt eine AFM-Aufnahme eines einzelnen PbS-Nanoblattes, welches

in einer Zweipunktgeometrie kontaktiert wurde. Als Elektrodenmaterial wurden 40 nm Gold und 1 nm Titan verwendet, wobei Titan als Haftvermittler dient. Die Gold-elektroden wurden zur Spitze hin dünner lithographiert, um dadurch eine Erhöhung des Feldgradienten nach dem Prinzip $E = \frac{V}{r}$ hervorzurufen. Das kontaktierte PbS-Nanoblatt hat eine laterale Ausdehnung von $1,5 \mu\text{m} \times 3,5 \mu\text{m}$ und eine totale Höhe von 9 nm wie das Querschnittsprofil in Abb. 3.2.b zeigt. Die tatsächliche Schichtdicke des PbS-Nanoblattes beträgt 5,4 nm, bei Berücksichtigung der Ölsäureschichtdicke von insgesamt 3,6 nm.

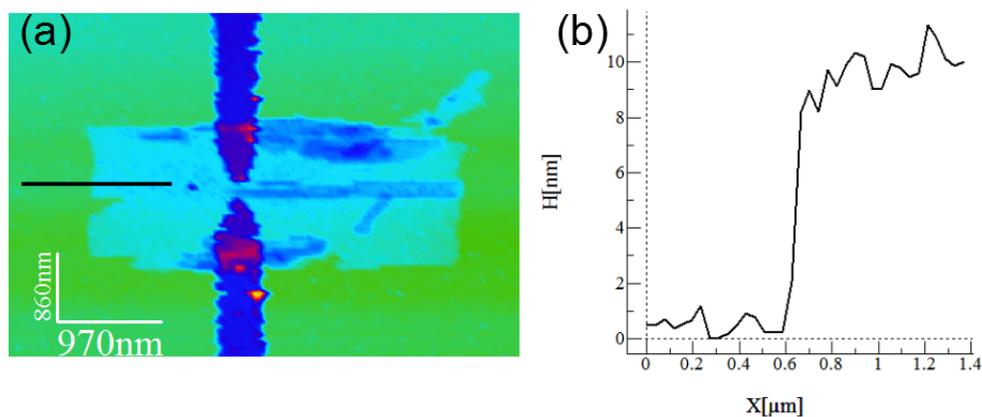


Abbildung 3.2: (a) AFM-Aufnahme eines individuellen PbS-Nanoblattes, das mit zwei Goldelektroden kontaktiert ist, (b) Höhenprofil des PbS-Nanoblattes entlang der schwarz markierten Linie

Um die PbS-Nanoblätter auf ihre elektrische Leitfähigkeit hin zu untersuchen, wurde der Siliziumträger mit den kontaktierten PbS-Nanoblättern in die Probestation transferiert und unter Vakuum elektrisch vermessen. Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der PbS-Nanoblätter wurden Strom-Spannungs-Kennlinien bei Raum- und Tieftemperaturen aufgenommen. In Abb. 3.3 sind bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene Strom-Spannungs-Kennlinien des individuell kontaktierten PbS-Nanoblattes dargestellt. Zur Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinie des PbS-Nanoblattes wurde die Lateralspannung (bezeichnet als Source-Drain-Spannung V_{ds}) in 40 mV Schritten von -2,5 V bis +2,5 V durchgemessen und dabei der Lateralstrom (bezeichnet als Drainstrom I_d) gemessen. Diese Messprozedur wurde bei Raum- und Tieftemperatur durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb. 3.3 dargestellt. Die Strom-Spannungs-Charakteristik in Abb. 3.3 steht exemplarisch für eine Sammlung an Messungen, die an individuellen PbS-Nanoblättern durchgeführt wurden.

Die Strom-Spannungs-Kurven in Abb. 3.3 zeigen, dass bereits bei Raumtemperatur ein Strom fließt, sobald eine Lateralspannung von ungleich 0 V vorliegt. Dies deutet auf einen guten Kontakt zwischen den Goldelektroden und dem PbS-Nanoblatt hin. Die Strom-Spannungs-Kurven weisen einen nichtlinearen Verlauf mit einer stark ausgeprägten Asymmetrie auf. Die vorliegende Asymmetrie der Strom-Spannungs-Kurven für positive und negative Source-Drain-Spannungen V_{ds} ist auf die Asymmetrie der Kontakte zurückzuführen, wie es in Abb. 3.2.a deutlich zu sehen ist. Bei tieferen Temperaturen zeigen die Strom-Spannungs-Kurven wiederum einen nichtlinearen Verlauf mit einer stark ausgeprägten Asymmetrie auf. Zudem wird bei tiefen Temperaturen ein Unterdrücken des Stromes unterhalb einer Spannung von 1 V beobachtet. Dies ist ein Indiz dafür, dass an Kontakten Tunnelbarrieren existieren, die bei tieferen Temperaturen thermisch nicht überwunden werden können (siehe Abb. 1.7.a).

Aus der Strom-Spannungs-Charakteristik wurde die Leitfähigkeit des kontaktierten PbS-Nanoblattes mit Hilfe der Gl. 3.1 ermittelt. Zur Berechnung der Leitfähigkeit des PbS-Nanoblattes wurden anhand der AFM-Aufnahme (siehe Abb. 3.2) als Kanallänge $L = 160$ nm, Kanalbreite $W = 100$ nm und als Schichtdicke des PbS-Nanoblattes $h = 5,4$ nm ermittelt. Beim Einsetzen dieser Werte in die Gl. 3.1 ergibt sich bei Raumtemperatur für die Leitfähigkeit ein Wert von $72,06$ mS/cm ($V_{ds} = 2,5$ V, $T = 290$ K). Bei einer Temperatur von 77 K beträgt die Leitfähigkeit nur noch $0,5$ mS/cm. Die Leitfähigkeit des PbS-Nanoblattes sinkt demnach mit abnehmender Temperatur. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Elektronen thermisch nicht mehr in das Leitungsband angeregt werden und als Folge kommt es zu einer Abnahme der Leitfähigkeit.

3.2 Feldeffekt-Transistoren aus individuellen PbS-Nanoblättern

In Halbleitermaterialien ist der elektrische Strom durch ein externes elektrisches Feld kontrollierbar. Diese Eigenschaft wird als Feldeffekt bezeichnet und bildet den Funktionsmechanismus des Feldeffekttransistors. In kolloidalen QD Filmen wurde bereits ein Feldeffektverhalten gemessen (siehe Absch. 1.3.2). Allerdings stellen in solchen QD Filmen die Oberflächenliganden ein großes Hindernis für die elektrische Anwendung von QD Filmen dar, da diese bekanntermaßen organische Isolatoren sind und folglich einen Stromtransport verhindern. Daher stellen die kolloidalen 2D PbS-Nanoblätter einen alternativen Weg zu Herstellung von Feldeffekttransistoren dar, da diese in den lateralen Ausdehnungen kontinuierlich sind und über keine isolierenden Liganden verfügen. Im

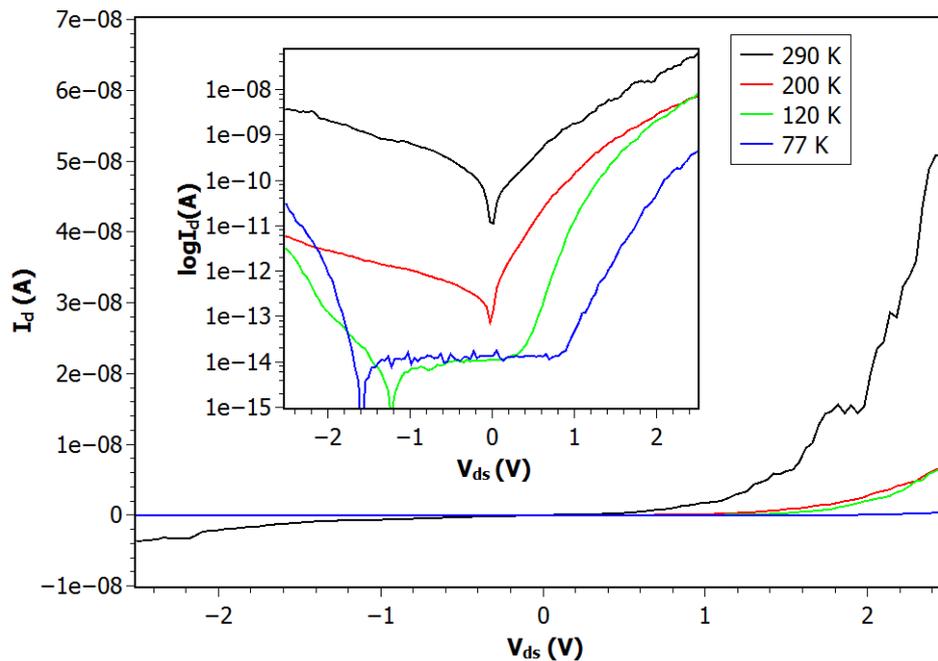


Abbildung 3.3: Strom-Spannungs-Charakteristik eines einzelnen PbS-Nanoblattes bei Raum- und Tieftemperaturen. Der Inset zeigt die logarithmische Auftragung der selben Kurven bei Raum- und Tieftemperaturen.

Folgendes wird das Feldeffekttransistorverhalten individueller PbS-Nanoblätter vorgestellt. Die Ergebnisse des PbS-Nanoblattes als Feldeffekttransistor wurden in *Applied Physics Letters* veröffentlicht [93].

3.2.1 Das Feldeffekttransistorverhalten bei Raum- und Tieftemperaturen

Das individuelle PbS-Nanoblatt, welches in Abb. 3.2 abgebildet ist, wurde zunächst bei Raumtemperatur auf das Feldeffektverhalten untersucht. Dabei wurde die Gatespannung von -5 V bis +5 V durchgemessen und nach jeder Messung die Source-Drain Spannung V_{ds} zwischen -2 V und +2 V Schrittweise erhöht. Um eine eventuelle Degradierung der Nanoblätter zu verhindern, die durch Joulesche Wärme hervorgerufen werden könnte, wurden in den meisten Fällen eine maximale Gatespannungen von $V_g = \pm 5$ V und eine Source-Drain Spannungen von $V_{ds} = \pm 2,5$ V als Messbereich gewählt. Im Anhang befinden sich SEM-Aufnahmen (Abb. 4.2) die in einigen Fällen auf eine Degradierung der PbS-Nanoblätter hinweisen. In Abb. 3.4 ist die Transfer-Charakteristik

abgebildet, die an einem individuellen PbS-Nanoblatt durchgeführt wurde. Die Transfer-Charakteristik offenbart einen höheren Strom I_d zu negativen Gatespannungen hin. So wird bei einer Gatespannung von -5 V und einer Source-Drain Spannung von $V_{ds} = +2$ V ein maximaler Strom I_d von ca. 9,6 nA gemessen, während dieser bei einer Gatespannung von $V_g = +5$ V nur noch 2,2 nA beträgt. Demzufolge nimmt der Strom I_d zu positiven Gatespannungen hin ab. Die Abnahme des Stromes I_d deutet auf ein p-Typ-Verhalten des PbS-Nanoblattes hin. Das bedeutet, dass die Löcher die Majoritätsladungsträger sind, die hauptsächlich zum Strom beitragen. Zu negativen Gatespannungen hin findet eine Akkumulation der Löcher in dem leitfähigen Kanal des PbS-Nanoblattes statt, während bei positiven Gatespannungen zu einer Verarmung der Löcher kommt. Das PbS-Nanoblatt funktioniert demzufolge als ein Transistor wie die Transferkurven in Abb. 3.4 bestätigen. Die Output-Charakteristik des PbS-Nanoblattes befindet sich im Anhang in Abb. 4.1. Um die Performance des PbS-Nanoblatt-Transistors zu evaluieren, werden anhand der Transferkurven Kenngrößen, wie das On/Off-Verhältnis, die Feldeffektmobilität und die Sub-Threshold Slope ermittelt. So ergibt sich für das Abschnüren des Stromes in dem PbS-Nanoblatt bedingt durch den Gateeffekt, ein On/Off-Verhältnis von 4,36. Desweiteren lässt sich mit Hilfe der Gl. 1.24 aus der Transfer-Charakteristik die Sub-Threshold Slope ermitteln, welche 1,23 V/dec beträgt. Eine weitere Größe, die sich mit Hilfe der Transfer-Charakteristik ermitteln lässt, ist die maximale Feldeffektmobilität μ . Die maximale Feldeffektmobilität μ des PbS-Nanoblattes wurde mit Hilfe der Gl. 1.23 berechnet und beträgt $\mu = 0,417$ cm²/Vs ($V_g = -5$ V, $V_{ds} = +1$ V). Im Vergleich dazu zeigen die PbS-Nanokristallfilme maximale Feldeffektmobilitäten von bis zu $4 \cdot 10^{-2}$ cm²/Vs [28]. Das PbS-Nanoblatt weist demzufolge eine um Faktor 10 größere Feldeffektmobilität als die PbS-Nanokristallfilme auf, welche beispielsweise mit Halidionen behandelt wurden.

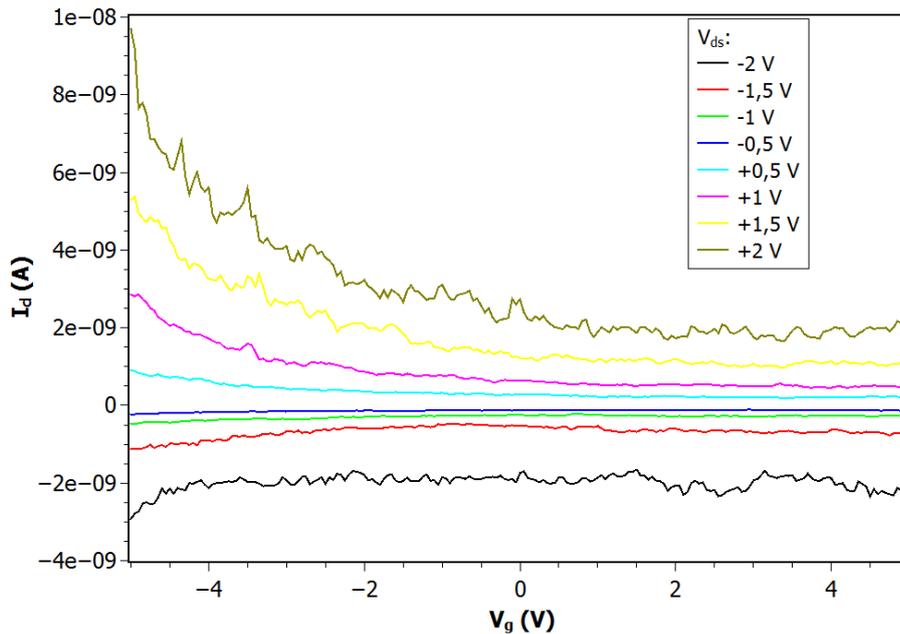


Abbildung 3.4: Transfer-Charakteristik für verschiedene konstante Werte der Source-Drain Spannungen bei Raumtemperatur.

Nachdem das Feldeffektverhalten des PbS-Nanoblattes vollständig bei Raumtemperatur charakterisiert wurde, wurden im nächsten Schritt Feldeffektmessungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt. In Abb. 3.5 ist die Transfer-Charakteristik eines individuellen PbS-Nanoblattes bei einer Temperatur von 77 K zu sehen. Die Gatespannung wurde zwischen -5 V bis +5 V durchgemessen und die Source-Drain Spannung schrittweise von -3 V auf +3 V erhöht. Die Transferkurven zeigen ein ausgeprägtes p-Typ-Verhalten bei 77 K. So wurde bei einer Gatespannung von $V_g = -5$ V und einer Source-Drain Spannung von $V_{ds} = +2$ V ein maximaler Strom von $I_d = 0,17$ nA gemessen. Wohingegen bei einer Gatespannung von $V_g = +5$ V der Lateralstrom I_d nur noch 0,19 fA betrug. Zu positiven Gatespannungen hin wird demnach eine Abnahme des Stromes I_d zum Rauschlevel beobachtet. Die logarithmische Auftragung in Abb. 3.5 zeigt, dass eine Abnahme des Stromes I_d zu positiven Gatespannungen hin unabhängig von der Polarität des Stromes ist. Desweiteren fällt die Abnahme des Stromes I_d bei 77 K viel stärker aus als es bei Raumtemperatur der Fall ist. So zeigt ein Vergleich, dass bei Raumtemperatur eine Abnahme des Stromes um den Faktor 4,36 stattfindet, wohingegen bei 77 K eine Abnahme des Stromes um den Faktor 9176,4 gemessen wird. Das Abschaltverhalten des PbS-Nanoblattes ist demzufolge bei 77 K signifikanter als bei Raumtemperatur.

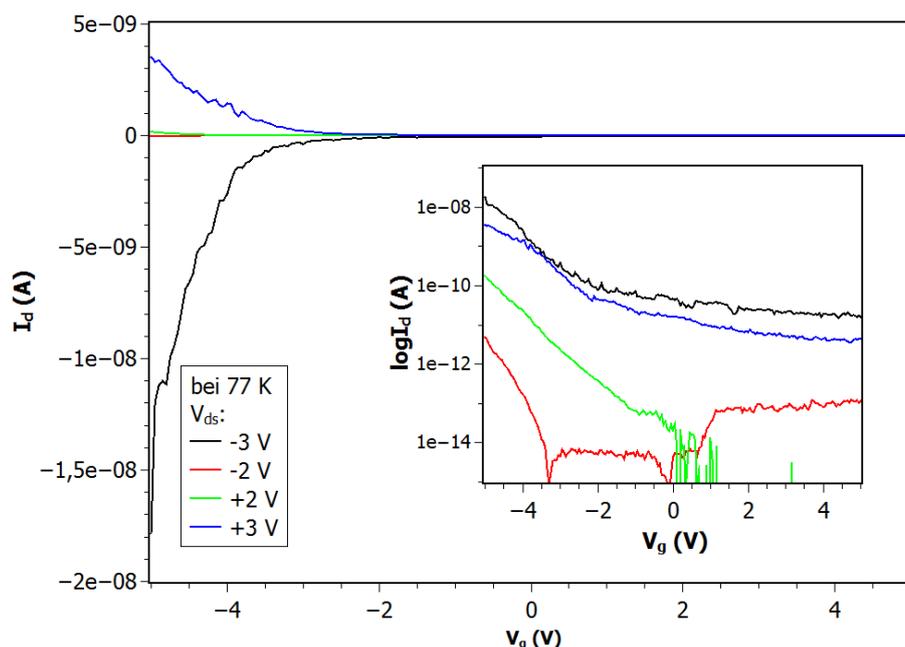


Abbildung 3.5: Transfer-Charakteristik für verschiedene konstante Werte von Source-Drain Spannungen bei 77 K. Das Inset zeigt die logarithmische Auftragung der selben Transferkurven.

Um das Abschaltverhalten des PbS-Nanoblattes als Funktion der Temperatur zu erfassen, wurden an einem einzelnen PbS-Nanoblatt Transfer-Charakteristiken bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Hierzu wurde die Gatespannung V_g zwischen -5 V und +5 V bei einer konstanten Source-Drain Spannung von $V_{ds} = +1$ V durchgemessen und die Temperatur schrittweise von 77 K auf 290 K erhöht. In Abb. 3.6 ist die Transfer-Charakteristik des PbS-Nanoblattes bei verschiedenen Temperaturen abgebildet. Alle Transferkurven offenbaren eine Abnahme des Stromes zu positiven Gatespannungen hin. Die Transferkurven offenbaren demzufolge bei verschiedenen Temperaturen ein p-Typ-Verhalten. In der Abb. 3.6 ist zudem deutlich zu sehen, dass zu tiefen Temperaturen hin das Abschaltverhalten des PbS-Nanoblattes signifikanter wird. Denn so ist bei tiefen Temperaturen ein Abschalten des Stromes zum Rauschlevel möglich. Bei einer Temperatur von 77 K wird ein On/Off-Verhältnis von $2,1 \times 10^5$ ermittelt, wohingegen bei Raumtemperatur das On/Off-Verhältnis nur 4,36 beträgt. Das Abschaltverhalten des PbS-Nanoblattes fällt demzufolge bei Raumtemperatur moderat aus, wohingegen zu tiefen Temperaturen hin das Abschaltverhalten des PbS-Nanoblattes bemerkenswert hoch ist.

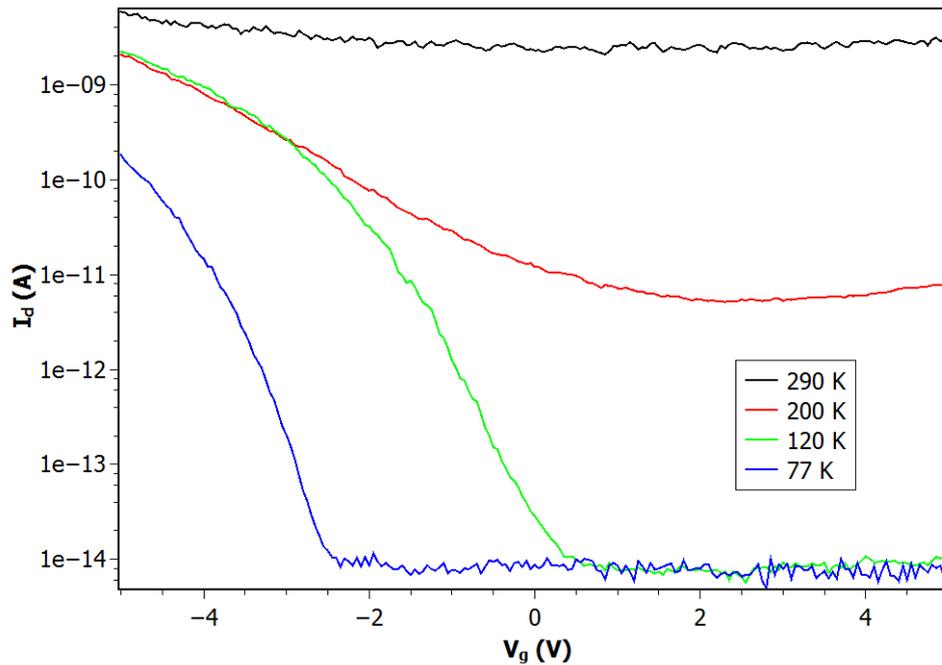


Abbildung 3.6: Logarithmische Auftragung der Transfer-Charakteristik bei Raum- und Tieftemperaturen für eine konstante Source-Drain Spannung von $V_{ds} = +1$ V.

Um dem Ursprung des p-Typ-Verhaltens des PbS-Nanoblattes auf den Grund zu gehen, ist die Betrachtung der Bänderverbiegung am Übergang zwischen den Goldkontakten und dem PbS-Nanoblatt von entscheidender Bedeutung. Denn, wie bereits im Abschnitt 1.2.1 diskutiert wurde, wird nach dem Ausgleich der Fermi-Niveaus zwischen dem Metall und dem Halbleiter je nach energetischer Lage der Metallaustrittsarbeit sowie der Elektronenaffinität und Bandlücke des Halbleitersmaterials entweder ein Ohmscher Kontakt oder aber eine Schottky-Barriere ausgebildet. Um die effektive Bandlücke des PbS-Nanoblattes zu bestimmen, wird das Teilchen-im-Kasten-Modell gewählt. In x- und y-Richtungen ist die Bewegung der Ladungsträger in den PbS-Nanoblättern kontinuierlich, wohingegen in z-Richtung sich die Ladungsträger aufgrund der PbS-Nanoblattschichtdicke von nur einigen Nanometern unter Einschluss befinden. Dies führt zu einer Diskretisierung der Energieniveaus in z-Richtung und als Folge verschiebt sich die Bandlücke des PbS-Nanoblattes. Unter der Annahme des Teilchen-im-Kasten-Modells können nun die effektiven Bänderniveaus des PbS-Nanoblattes wie

folgt berechnet werden:

$$\begin{aligned} E_{LB,eff} &= E_{LB,bulk} - \frac{\hbar^2}{8 \cdot m_e^* \cdot L_z^2} \\ E_{VB,eff} &= E_{VB,bulk} + \frac{\hbar^2}{8 \cdot m_h^* \cdot L_z^2} \end{aligned} \quad (3.2)$$

,wobei als Bulkenergieniveau $E_{LB} = 4,6$ eV und $E_{VB} = 5,0$ eV angenommen werden [93]. $L_z = 5,4$ nm ist die Schichtdicke des PbS-Nanoblattes. Die effektiven Massen der Elektronen und Löcher sind im PbS-Material näherungsweise gleich groß, d.h. die effektive Masse des Elektrons beträgt $m_e^* = 0,12m_e$ und die des Loches $m_h^* = 0,11m_e$ [93]. Das hat zur Folge, dass die Leitungs- und Valenzbänder jeweils um den gleichen Energiebetrag von dem Fermi-Niveau aus nach oben und unten driften. Für die effektive Bandlücke des PbS-Nanoblattes folgt unter Verwendung der Gl. 1.19:

$$\Delta E_{eff} = \Delta E_{bulk} + \frac{\hbar^2}{8 \cdot L_z^2 (1/m_e^* + 1/m_h^*)} = 0,63 \text{ eV} \quad (3.3)$$

wobei $\Delta E_{bulk} = 0,41$ eV die Bandlücke des PbS im Bulk ist. Die Energiebänder des PbS-Nanoblattes können nun relativ zu den Goldelektroden mit einer Austrittsarbeit von 5,1 eV skizziert werden, wie es in Abb. 3.7 dargestellt ist.

In der Abb. 3.7 sind die Energieschematas für das PbS-Nanoblatt bevor und nach dem Fermi-Niveauegleich bei unterschiedlichen Gatespannungen skizziert. Um die Energiebänder des PbS Nanoblattes relativ zu den Goldelektroden darzustellen zu können, wird als Bezugsenergie gemeinsame Vakuumenergie gewählt. Da die Austrittsarbeit W_M der Goldelektrode größer ist als das Fermi-Niveau W_H des PbS-Nanoblattes, fließen die Valenzelektronen aus dem PbS-Nanoblatt zu den Goldelektroden, bis sich die Fermi-Niveaus ausgeglichen haben (Abb.3.7.a). Da die Vakuumenergie W_{vac} an der Grenzschicht zwischen dem PbS-Nanoblatt und der Goldelektroden sich nicht sprunghaft ändern darf, verbiegen sich die Bänder des PbS-Nanoblattes an der Grenzschicht nach unten. Wegen der Abwanderung der Valenzelektronen entsteht an der Grenzschicht im PbS-Nanoblatt eine Verarmungszone an nicht kompensierten negativen Raumladungen und an Goldkontakten eine Anreicherung an Elektronen geringerer Ausdehnung. Daher werden nach dem Fermi-Niveauegleich zwischen den Goldelektroden und dem PbS-Nanoblatt Ohmsche Kontakte für die Löcher und Schottky-Barrieren für die Elektronen ausgebildet (Abb. 3.7.b). Demzufolge wird also aufgrund der Ohmschen Kontakte beim Anlegen einer positiven Spannung V_{ds} ein Löchertransfer begünstigt, wohingegen die Elektronen erst eine Barriere thermionisch oder aber durch tunneln überwinden müssen, damit sie zum Leitungsband gelangen und so zum Strom beitragen können (Abb. 3.7.b).

Beim Anlegen einer positiven Gatespannung V_g , welche das Leitungs- und Valenzband des PbS-Nanoblattes nach unten verschiebt, wird die Breite der Schottky-Barriere reduziert und dadurch können die Elektronen durch die Schottky-Barriere tunneln, wie es in Abb. 3.7.c skizziert ist. In diesem Fall wird also ein Elektronentransfer begünstigt und ein Löchertransfer dagegen erschwert (Abb. 3.7.d). Insgesamt nimmt der Lateralstrom I_d ab, da die Elektronen als Minoritätsladungsträger hauptsächlich zum Strom beitragen. Beim Anlegen einer negativen Gatespannung V_g dagegen, verschieben sich das Leitungs- und Valenzband des PbS-Nanoblattes nach oben und infolgedessen kommt es zu einem favorisierten Löchertransfer (Abb. 3.7.e). In diesem Fall nimmt der Lateralstrom insgesamt zu, da die Löcher die Majoritätsladungsträger sind. Aufgrund dieser Tatsache fließt in dem PbS-Nanoblatt bei negativen Gatespannungen ein höherer Strom, welcher zu positiven Gatespannungen hin abnimmt, da der Löcherstrom in diesem Fall unterdrückt wird.

Das ausgeprägte p-Typ-Verhalten des PbS-Nanoblattes bei tiefen Temperaturen, kommt unter Betrachtung des oben beschriebenen Transfermechanismus dadurch zustande, dass Elektronen thermisch bedingt nicht ins Leitungsband angeregt werden. In diesem Fall kommt es zu einer effektiven Trennung von Elektronen und Löcher, da hauptsächlich die Löcher zum Lateralstrom beitragen. Dies drückt sich zu positiven Gatespannungen hin in einer Abschnürung des Lateralstromes bis zum Rauschlevel aus. Wohingegen bei Raumtemperatur die Elektronen thermisch bedingt ins Leitungsband gelangen und so zum Lateralstrom mitbeitragen. In diesem Fall kommt es zu einer weniger effektiven Trennung von Elektronen und Löchern. Dies drückt sich dann zu positiven Gatespannungen hin in einer geringeren Abschnürung des Lateralstromes aus. Das p-Typ-Verhalten des PbS-Nanoblattes wird demnach also durch das Modell der Bänderverbiegung am Metall-Halbleiter-Übergang diskutiert. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für PbS-Nanopartikelfilme in der Arbeitsgruppe von M. G. Bawendi beobachtet [95]. Sie untersuchten mittels Photostrummikroskopie das Verhalten von PbS-Nanokristallfilmen und beobachteten, dass sich im Falle von Goldelektroden (hohe Austrittsarbeit) Ohmsche Kontakte ausbildeten, während sich im Falle von Titanelektroden (niedrige Austrittsarbeit) Schottky-Barrieren bildeten. Ein durch Oxidation bedingtes p-Typ-Verhalten, wie es bei PbS-Nanopartikeln bereits beobachtet wurde [96], wird im Falle von PbS-Nanoblättern als weniger relevant betrachtet. Da das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der Nanoblätter gegenüber den Nanopartikelfilmen geringer ist und die Nanoblätter kontinuierlich sind, sollte daher die Oxidation eine untergeordnete Rolle bei dem Transistorverhalten von PbS-Nanoblättern spielen.

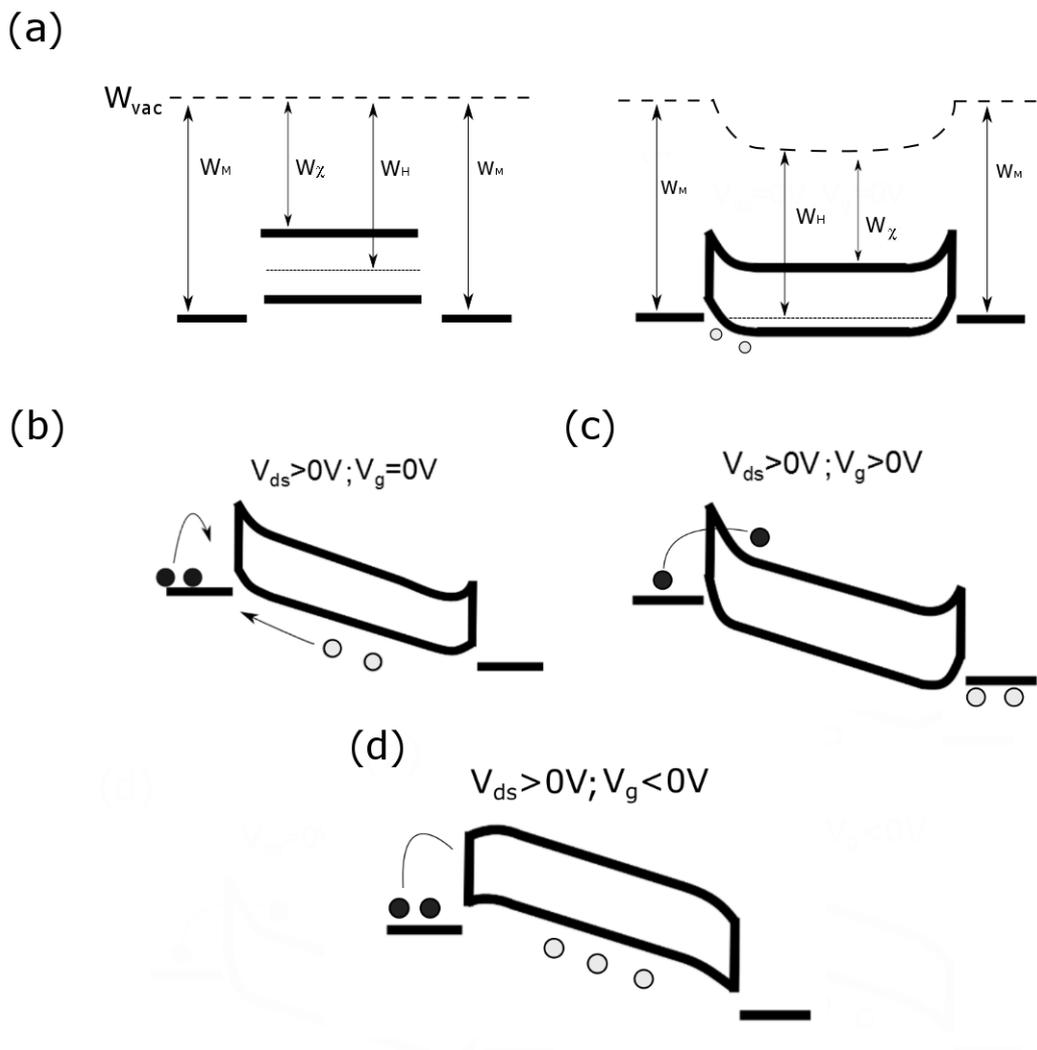


Abbildung 3.7: Schematische Skizze des Transfermechanismus des PbS-Nanoblattes für verschiedene Konstellationen von Source-Drain Spannung V_{ds} und Gatespannung [93].

3.2.2 Das Feldeffekttransistorverhalten für verschiedene PbS-Nanoblattschichtdicken

In diesem Abschnitt werden die elektrischen Eigenschaften der PbS-Nanoblätter als Funktion der Schichtdicke untersucht, deren Resultate kürzlich in der Zeitschrift *Small* veröffentlicht wurden [94]. Als eine Konsequenz der Einstellbarkeit der PbS-Nanoblattschichtdicke sollte sich aufgrund des Größenquantisierungseffekts (siehe Absch.

1.1.2) die effektive Bandlücke des PbS-Nanoblattes ändern. Nach der Gln.1.19 führt eine Zunahme der PbS-Nanoblattschichtdicke zu einer Erhöhung der effektiven Bandlücke. Eine Zunahme der effektiven Bandlücke des PbS Nanoblattes sollte wiederum einen ausschlaggebenden Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des PbS-Nanoblattes haben. Mit diesem Ziel wurden individuelle PbS-Nanoblätter unterschiedlicher Schichtdicke mittels Elektronenstrahlolithographie mit Goldelektroden (1 nm Ti und 40 nm Au) kontaktiert. Die Abb. 3.8 zeigt AFM-Aufnahmen von individuellen PbS-Nanoblättern unterschiedlicher Schichtdicke, welche in einer Feldeffekttransistorkonfiguration kontaktiert wurden. Unter Berücksichtigung der Ölsäureligandenschicht von 3,6 nm beträgt die Schichtdicke der vermessenen PbS-Nanoblätter 2,4 nm, 4,4 nm und 11,4 nm.

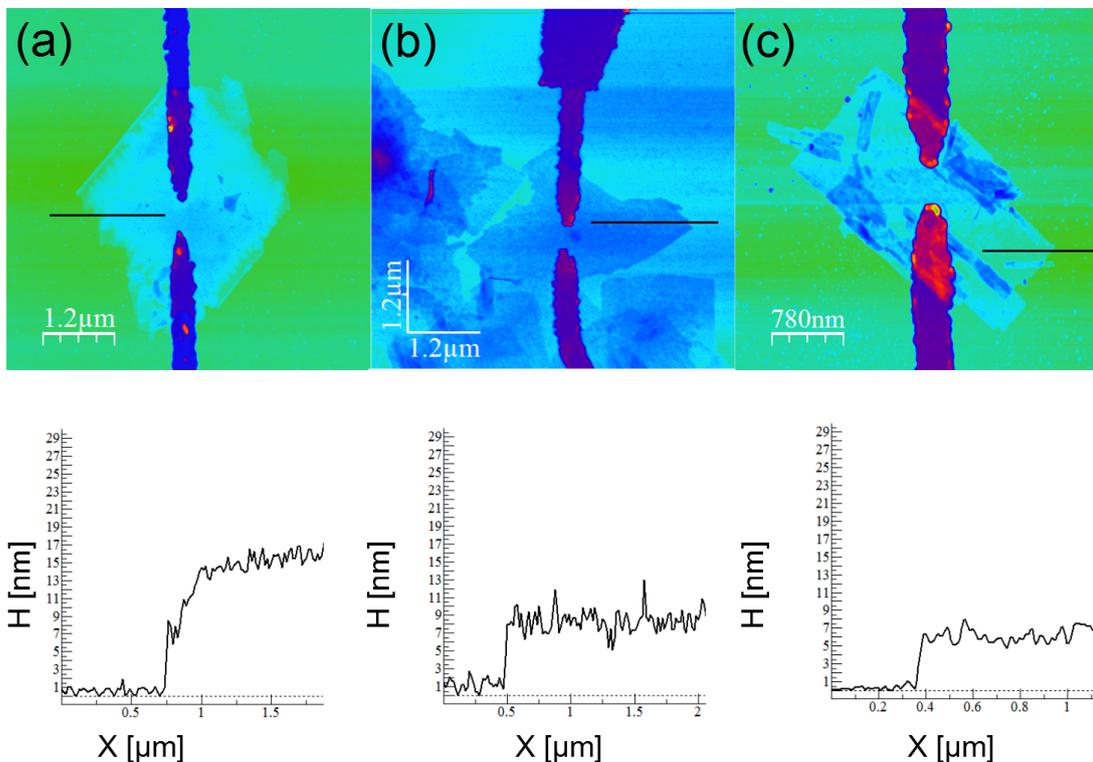


Abbildung 3.8: AFM-Aufnahmen: Zweidimensionale Darstellung sowie Querschnittsprofil von individuell kontaktierten PbS-Nanoblättern unterschiedlicher Schichtdicke. Die PbS-Nanoblätter haben absolute Schichtdicken von (a) 15 nm, (b) 8 nm und (c) 5 nm.

In Abb. 3.9 sind die vollständigen Transfer- und Output-Charakteristiken der 2,4 nm, 4,4 nm und 11,4 nm dicken PbS-Nanoblätter bei Raumtemperatur dargestellt. Die Messung der Transfer-Charakteristik erfolgte, indem die Gatespannung V_g zwischen -5 V und +5 V durchgemessen und die Source-Drain Spannung V_{ds} zwischen -0,5 V und +0,5 V

schrittweise erhöht wurde. Die Messung der Output-Charakteristik wurde durchgeführt, indem die Source-Drain Spannung zwischen $-0,5$ V und $+0,5$ V durchgemessen und die Gatespannung zwischen -10 V und $+10$ V schrittweise erhöht wurde. Sowohl die I_d - V_g -Kennlinien als auch die I_d - V_{ds} -Kennlinien bei $V_g = \pm 10$ V zeigen für alle drei Schichtdicken eine Abnahme des Lateralstromes I_d zu positiven Gatespannungen hin, welches ein Indiz für eine p-Typ-Charakteristik ist. Die Akkumulation der Löcher in dem leitfähigen Kanal des PbS-Nanoblattes zu negativen Gatespannungen hin wird demzufolge für alle drei Nanoblattschichtdicken beobachtet.

3.2. FELDEFFEKT-TRANSISTOREN AUS INDIVIDUELLEN PBS-NANOBLÄTTERN

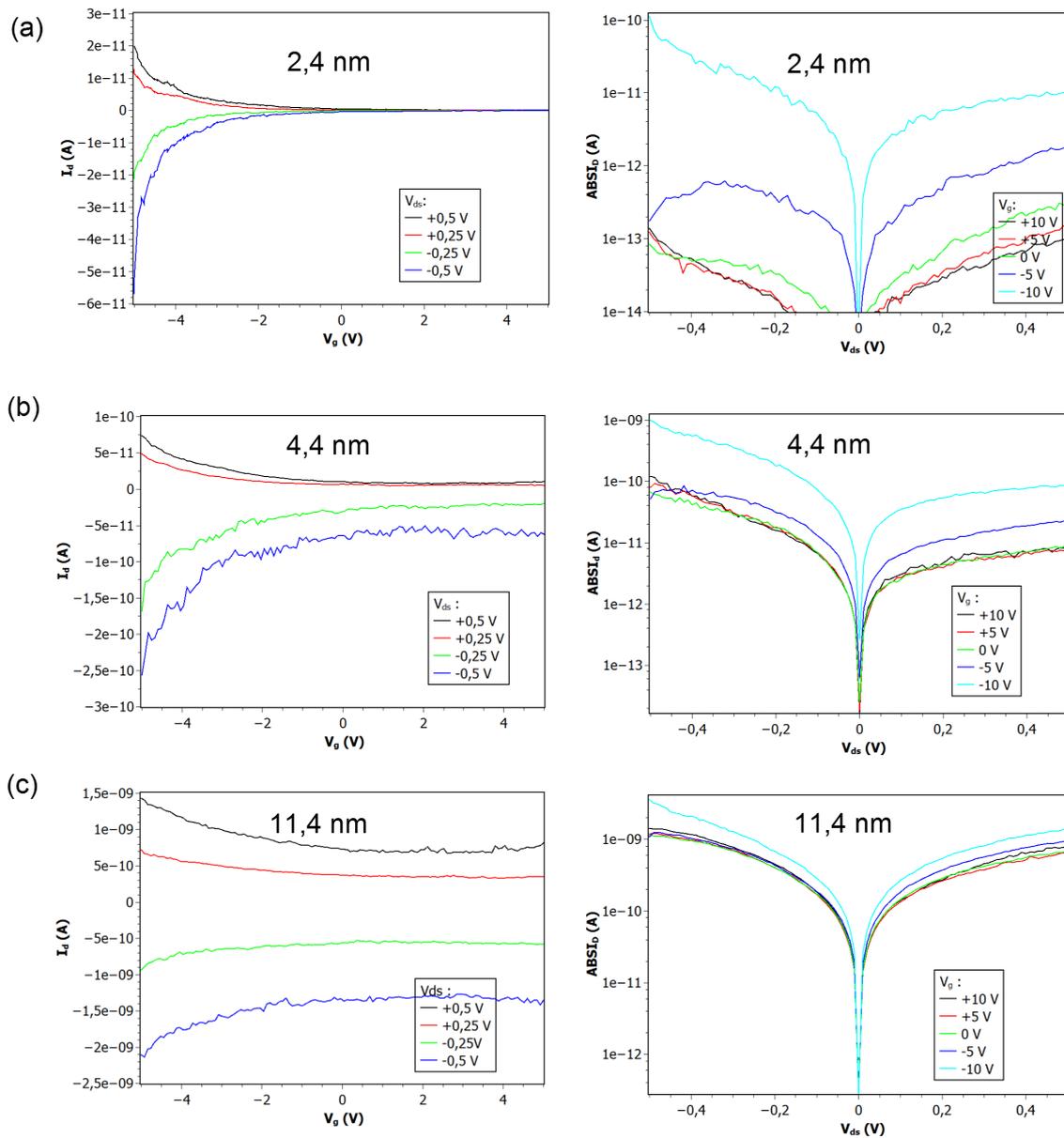


Abbildung 3.9: Transfer- und Output-Charakteristik von PbS-Nanoblättern der Schichtdicken (a) 2,4 nm, (b) 4,4 nm und (c) 11,4 nm. Die Output-Charakteristiken sind logarithmisch aufgetragen.

In Abb. 3.10 sind die Output- und Transfer-Kennlinien für unterschiedliche PbS-Nanoblattschichtdicken logarithmisch aufgetragen, um dadurch die elektrischen Eigenschaften des PbS-Nanoblattes als Funktion der Schichtdicke besser zu erfassen. In Abb. 3.10.a sind die I_d - V_{ds} -Kennlinien für unterschiedliche Schichtdicken bei einer Gatespannung von $V_g = 0$ V abgebildet. Die I_d - V_{ds} -Kennlinien zeigen eine Abnahme des

Lateralstromes I_d mit abnehmender PbS-Nanoblattschichtdicke. So hat zum Beispiel der Leitwert einen Wert von $1,5 \cdot 10^{-9}$ S für 11,4 nm dicke PbS-Nanoblätter. Für 4,4 nm dicke PbS-Nanoblätter fällt der Leitwert auf $4,3 \cdot 10^{-11}$ S und für 2,4 nm dicke PbS-Nanoblätter beträgt er nur noch $1,5 \cdot 10^{-13}$ S. Demzufolge weisen die dickeren PbS-Nanoblätter höhere Leitfähigkeiten und damit auch höhere Lateralströme im Vergleich zu dünneren PbS-Nanoblättern auf. Die Abnahme des Lateralstromes I_d mit abnehmender PbS-Nanoblattschichtdicke spiegelt sich auch in den I_d - V_g -Kennlinien wieder, wie es in Abb. 3.10.b zu sehen ist. Darüberhinaus zeichnet sich in den I_d - V_g -Kennlinien ein Signifikanterwerden des Abschaltverhaltens mit abnehmender Schichtdicke ab. Insgesamt wurden für jede Schichtdicke mindestens sieben PbS-Nanoblätter auf Feldeffekt-Charakteristik untersucht. Alle Transfer- und Output-Charakteristiken zeigten ein ähnliches Verhalten wie in Abb. 3.9 abgebildet. Aus den Transfer- und Output-Charakteristiken der PbS-Nanoblätter unterschiedlicher Schichtdicke wurden die Durchschnittswerte der Kenngrößen wie das On/Off-Verhältnis, die Feldeffektmobilität μ und die Sub-Threshold Slope S ermittelt und sind tabellarisch in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1: Die durchschnittlichen Werte zu den Kenngrößen, wie das On/Off-Verhältnis, die Mobilität und die Sub-Threshold Slope.

Schichtdicke [nm]	Bandlücke [eV]	On/Off-Verhältnis	Mobilität [cm^2/Vs]	Sub-Threshold Slope [V/dec]
2,4	1,54	72,23	0,00479	5,10
4,4	0,74	10,74	0,0228	7,39
11,4	0,45	1,96	0,121	47,99

So lässt sich eine Feldeffektmobilität μ von $0,00479 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für 2,4 nm dicke PbS-Nanoblätter errechnen, welche bei einer Schichtdicke von 4,4 nm auf $0,0228 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ steigt und bei einer Schichtdicke von 11,4 nm $0,121 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ beträgt. Die Feldeffektmobilität μ nimmt demnach mit zunehmender PbS-Nanoblattschichtdicke zu. Eine weitere Kenngröße, die der Tabelle zu entnehmen ist, ist die Sub-Threshold Slope. So ergibt sich für 2,4 nm dicke PbS-Nanoblätter ein beachtlicher Wert von 3,08 V/dec. Für 4,4 nm Nanoblätter ergibt sich ein Wert von 5,66 V/dec und für 11,4 nm Nanoblätter 17,18 V/dec. Desweiteren lassen sich aus der Tabelle 3.1 die Durchschnittswerte für das On/Off-Verhältnis ablesen. Anhand der Tabelle 3.1 wird deutlich, dass die höchsten Durchschnittswerte des On/Off-Verhältnisses (72,23) für 2,4 nm dicke PbS-Nanoblätter beobachtet werden und die geringsten Durchschnittswerte des On/Off-Verhältnisses

(1,96) für 11,4 nm dicke PbS-Nanoblätter. Im Anhang befinden sich die detaillierten Tabellen zu den Kenngrößen der jeweiligen Nanoblätter (Tabelle 4.5-4.7)

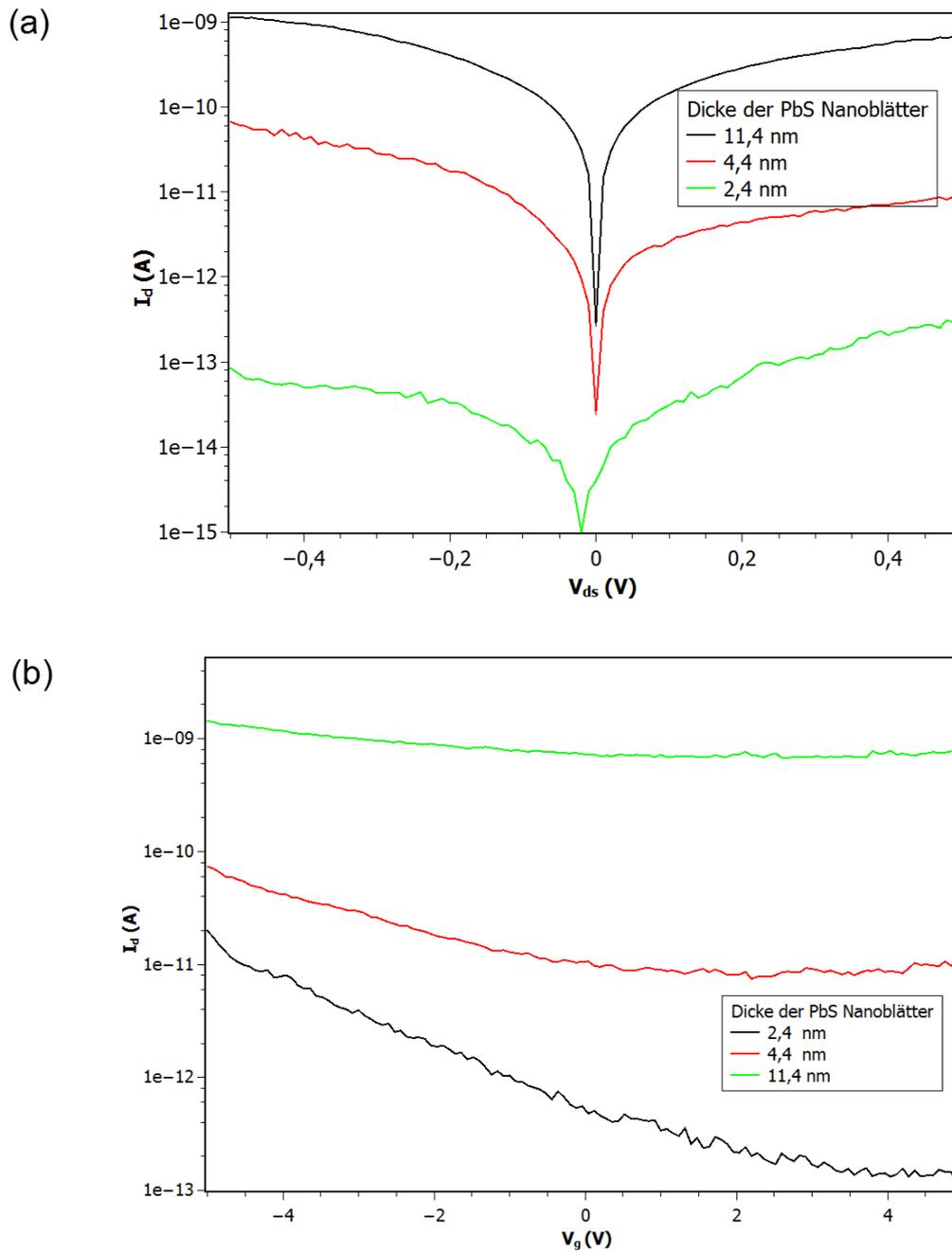


Abbildung 3.10: Logarithmische Auftragung (a) der Output-Charakteristiken bei $V_g = 0$ V und (b) der Transfer-Charakteristiken bei $V_{ds} = +0,5$ V für unterschiedliche Schichtdicken

Um der Abnahme des Lateralstromes I_d und sowie das Signifikanterwerden des Feldefektverhaltens mit dünner werdenden Schichtdicken auf den Grund zu gehen, wird das Teilchen-im-Kasten-Modell sowie die Bänderverbiegung am Halbleiter-Metall-Übergang in Betracht gezogen. Mit Hilfe der Gl. 1.19 ergeben sich effektiv Bandlücken von $E_{eff} = 1,54$ eV für 2,4 nm dicke PbS-Nanoblätter, $E_{eff} = 0,74$ eV für 4,4 nm dicke PbS-Nanoblätter und $E_{eff} = 0,45$ eV für 11,4 nm dicke PbS-Nanoblätter. Die Energiebänder der PbS-Nanoblätter mit den unterschiedlichen effektiven Bandlücken werden relativ zu den Goldkontakten skizziert, wie es in Abb. 3.11 dargestellt ist. Die PbS-Nanoblätter und Goldkontakte formen Ohmsche Kontakte für die Löcher und Schottky-Barrieren für die Elektronen bei allen drei Schichtdicken. Wie bereits im vorherigen Kapitel ausführlich diskutiert wurde, führt dies zu einem von Löchern dominierten Strom. Daraus resultiert das p-Typ-Verhalten für alle vermessenen PbS-Nanoblätter unterschiedlicher Schichtdicken. Mit dünner werdenden Schichtdicken wird die effektive Bandlücke des PbS-Nanoblattes größer. Dadurch verschiebt sich das Valenzband zunehmend unterhalb dem Fermi-Niveau der Goldkontakte, während das Leitungsband sich in die entgegengesetzte Richtung verschiebt (siehe Abb. 3.11.a). Dadurch nehmen die Schottky-Barrieren für die Elektronen zu. Dies führt dazu, dass aufgrund der großen Schottky-Barrieren sowohl die thermionische Emission als auch der tunnelbedingte Transfer von Elektronen ins Leitungsband abnimmt. Dies drückt sich dann zum einen in einer Abnahme des Lateralstromes aus, da nur die Löcher zum Strom beitragen, zum anderen resultiert daraus ein ausgeprägtes Abschaltverhalten (größeres On/Off-Verhältnis) des Transistors, da es insgesamt zu einer effektiven Separation des Elektronen- und Löcherstromes kommt. Wohingegen zu dickeren Nanoblättern hin die effektive Bandlücke abnimmt und sich der Bandlücke vom Bulk PbS (0,41 eV) annähert (siehe Abb. 3.11.b-c). In diesem Fall sind die ausgebildeten Schottky-Barrieren für die Elektronen nicht mehr so stark ausgeprägt (siehe Abb. 3.11.c). Dies führt dazu, dass Elektronen sowohl thermionisch als auch tunnelbedingt ins Leitungsband gelangen können. Als Folge steigt der Lateralstrom, da in diesem Fall neben den Löchern auch Elektronen signifikant zum Strom beitragen. Dies wiederum geht mit einer Abnahme des Abschaltverhaltens (geringeres On/Off-Verhältnis) einher, da Elektronen- und Löcher nicht mehr effektiv separiert werden.

Die anhand der Transferkurven ermittelten Feldeffektmobilitäten deuten zudem auf eine Degradierung mit abnehmender Schichtdicke hin. So findet zum Beispiel bei einer Abnahme der Schichtdicke der PbS-Nanoblätter von 11,4 nm auf 2,4 nm eine Degradierung der Feldeffektmobilität um das 25-fache statt. Die Degradierung der Feldeffektmobilität könnte folgenden Grund haben: Eine Abnahme der Schichtdicke geht mit einer

3.2. FELDEFFEKT-TRANSISTOREN AUS INDIVIDUELLEN PBS-NANOBLÄTTERN

Verdünnung der Transportkanäle in dem PbS-Nanoblatt einher. Dies wiederum hat zur Folge, dass in den verdünnten Transportkanälen, wie es in den 2,4 nm Nanoblättern der Fall ist, der Einfluss von Oberflächendefekten auf den Ladungstransfer steigt. Die Oberflächendefekte wirken oft als Oberflächendipole. Dadurch kommt es verstärkt zu einer Wechselwirkung zwischen den Oberflächendipolen und den Ladungsträgern in den leitfähigen Kanälen der Nanoblätter. Dies wiederum resultiert in einer ausgeprägten Streuung der Ladungsträger. Dadurch wird der Transfer von Löchern und Elektronen in dem PbS-Nanoblatt erschwert, welches in einer Abnahme der Feldeffektmobilität messbar wird.

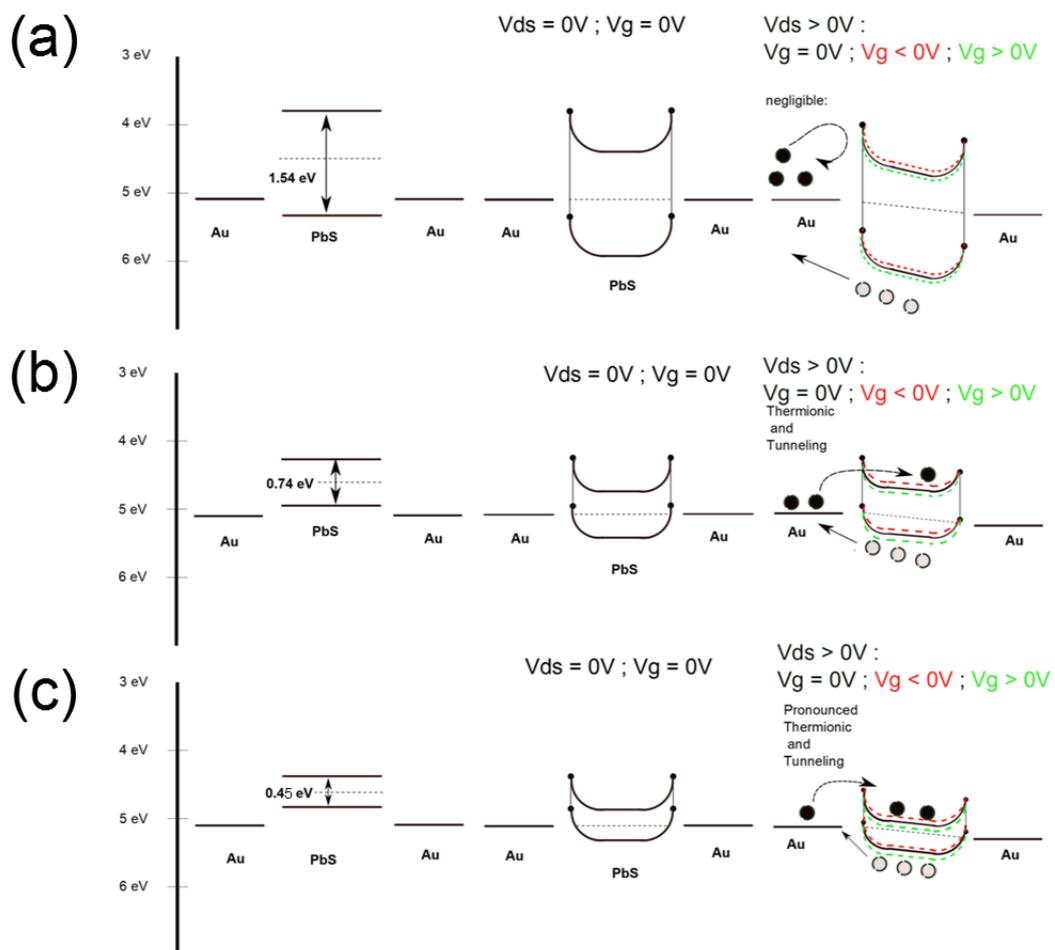


Abbildung 3.11: Transfermechanismus in den unterschiedlich dicken PbS-Nanoblättern [94].

3.2.3 Das Feldeffekttransistorverhalten für Metallkontakte unterschiedlicher Austrittsarbeiten

Die Grenzfläche zwischen den Metallkontakten und Nanomaterialien hat einen entscheidenden Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Nanomaterialien wie es bereits im Abschnitt 1.2.1 diskutiert wurde. Daher wird in diesem Abschnitt der Einfluss der Metallkontakte unterschiedlicher Austrittsarbeiten auf das Transistorverhalten der individuellen PbS-Nanoblätter behandelt. Die elektrischen Eigenschaften der PbS-Nanoblätter als Funktion der Metallkontakte wurden in der Zeitschrift *Nanoscale* veröffentlicht [97].

Hierzu wurden im ersten Schritt individuelle PbS-Nanoblätter mit Metallen hoher Austrittsarbeit wie beispielweise Gold ($\varphi(Au) = 5,1$ eV), Palladium ($\varphi(Pd) = 5,12$ eV), Platin ($\varphi(Pt) = 5,65$ eV) und mit Metallen niedriger Austrittsarbeiten wie beispielweise Titan ($\varphi(Ti) = 4,3$ eV) kontaktiert. Die Prozessierung der PbS-Nanoblätter in einer Feldeffekttransistorkonfiguration wurde schon in vorherigen Kapiteln beschrieben. Ein wichtiges Detail der Prozessierung, das an dieser Stelle erwähnt werden muss, ist dass im Falle der Metalle niedriger Austrittsarbeiten wie beispielweise Titan zusätzlich einige Nanometer Gold als Schutzschicht deponiert wurden, um eine mögliche Oxidation der Titankontakte zu verhindern. Nach der Ankontaktierung mit unterschiedlichen Metallkonfigurationen wurden die PbS-Nanoblätter unter Vakuumbedingungen auf ihre elektrischen Eigenschaften untersucht. Für jede Metallkonfiguration wurden mindestens neun PbS-Nanoblätter auf ihre elektrischen Eigenschaften untersucht. Abb. 3.12 zeigt TEM- und AFM-Aufnahmen von individuell kontaktierten PbS-Nanoblättern. Die individuellen PbS-Nanoblätter weisen laterale Ausdehnungen von einigen Mikrometern und Schichtdicken von 5,4 nm (siehe Querschnittsprofil in Abb. 2.3) auf.

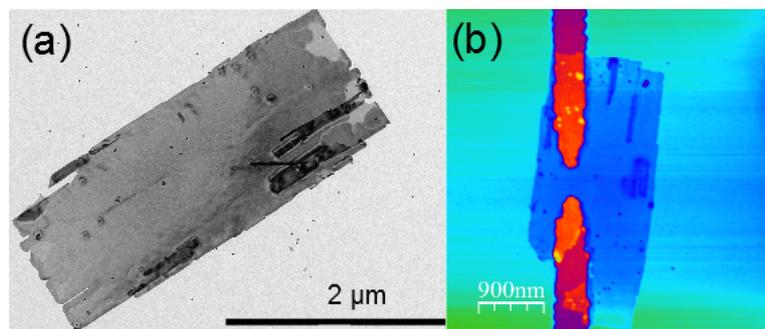


Abbildung 3.12: (a) TEM-Aufnahme eines individuellen PbS-Nanoblattes und (b) AFM-Aufnahme eines individuell kontaktierten PbS-Nanoblattes, das mit Au-Elektroden kontaktiert wurde.

In Abb. 3.13 und Abb. 3.14 werden die Transfer- und Output-Charakteristiken von Nanoblättern vorgestellt, welche mit Ti, Au, Pd und Pt kontaktiert wurden. Im Falle der mit Ti kontaktierten Nanoblättern, zeigen sowohl die Transfer-Kurven als auch die Output-Kurven ein leichtes p-Typ-Verhalten (Abb. 3.13.c). Im Gegensatz dazu zeigen die Transfer- und Output-Charakteristiken der mit Au oder Pd kontaktierten Nanoblätter ein ausgeprägtes p-Typ-Verhalten (Abb. 3.13.a-b). Interessanterweise zeigen die mit Pt kontaktierten PbS-Nanoblätter sowohl ein p-Typ als auch n-Typ-Verhalten (Abb. 3.14). Von den insgesamt 27 vermessenen Nanoblättern zeigten 17 n-Typ-Verhalten und nur 10 p-Typ-Verhalten. Die gemessenen Leckströme I_g für die unterschiedlichen Metallkontakte liegen in dem Bereich von $1 \cdot 10^{-15}$ A bis $1 \cdot 10^{-13}$ A und zeigen keinerlei Abhängigkeit mit der Gatespannung (siehe Anhang, Abb. 4.3-Abb. 4.6). Dies bestätigt wiederum die Tatsache, dass die Einschnürung des Lateralstromes I_d nicht durch den Leckstrom hervorgerufen wird, sondern durch den Feldeffekt.

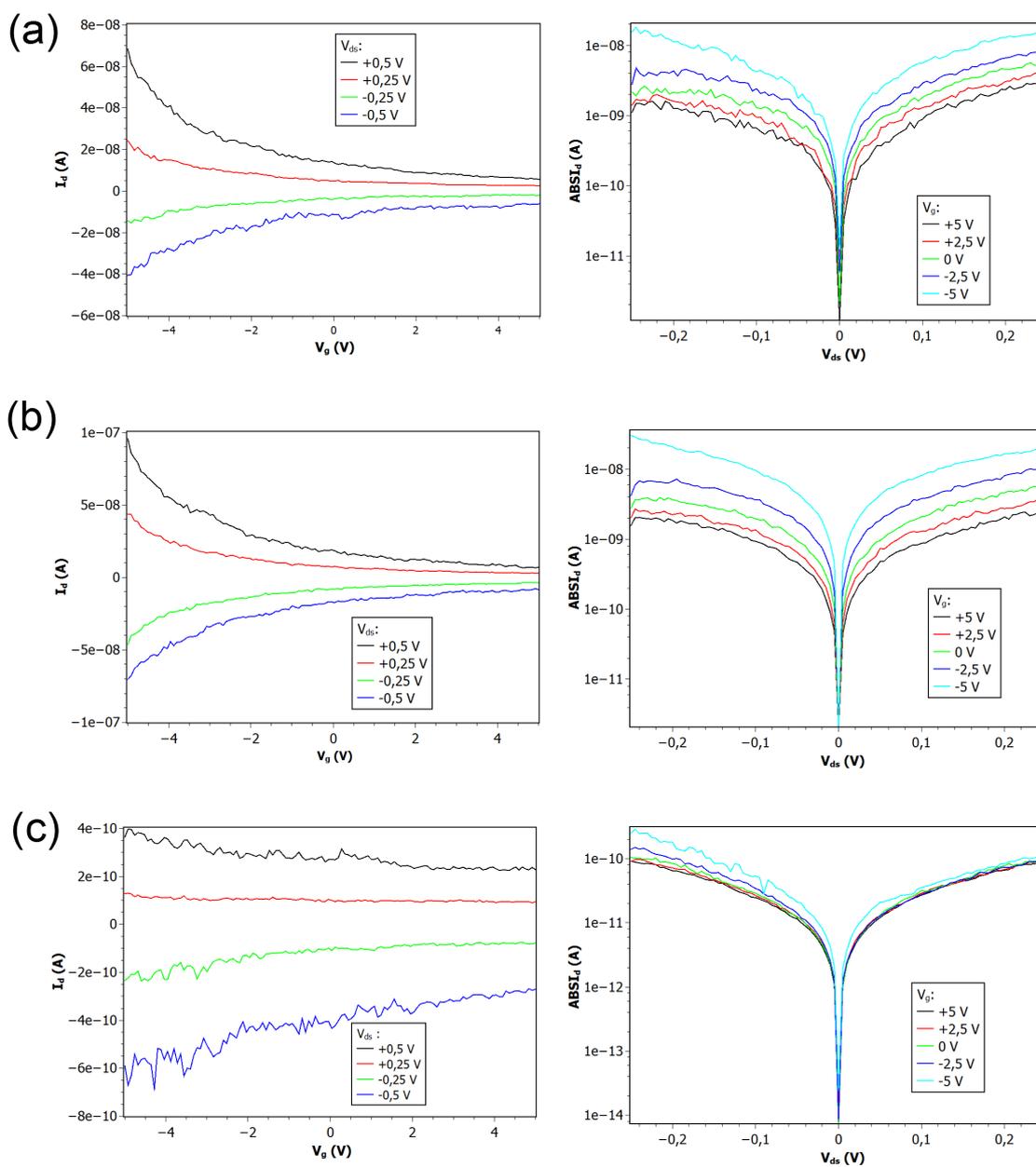


Abbildung 3.13: Transfer- und Output-Charakteristiken von 5,4 nm dicken PbS-Nanoblättern kontaktiert mit (a) Gold, (b) Palladium, (c) Titan.

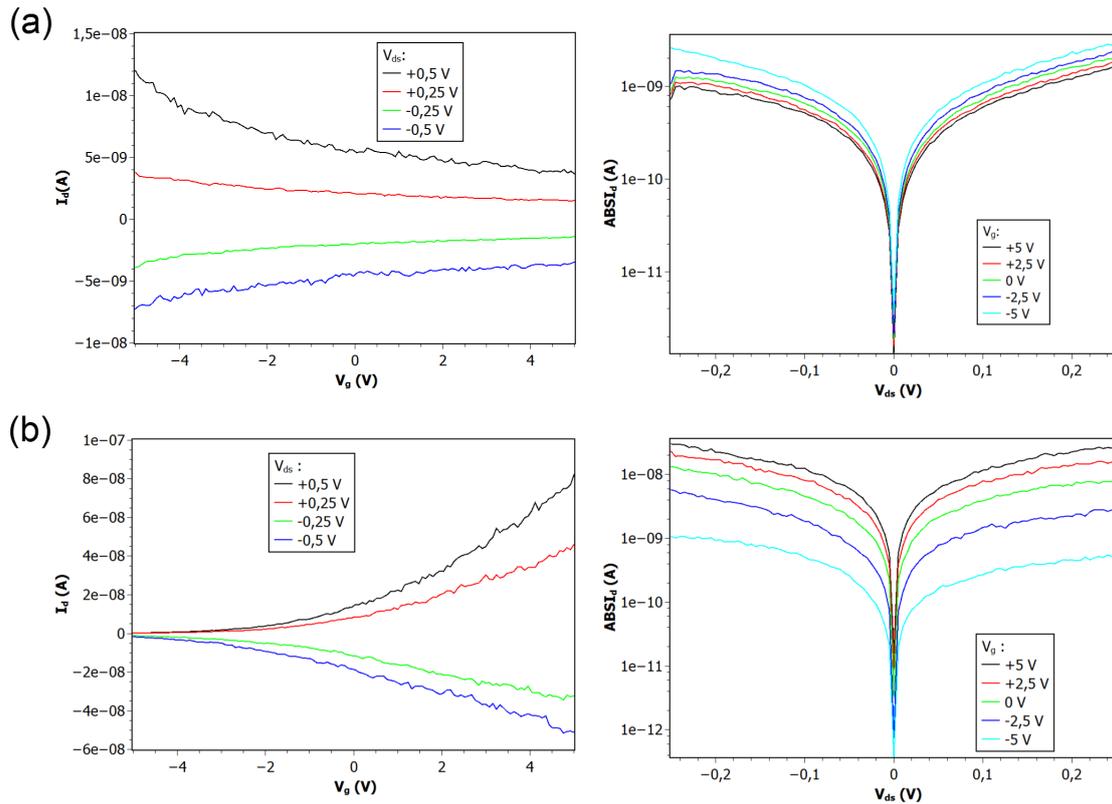


Abbildung 3.14: Transfer- und Output-Charakteristiken von 5,4 nm dicken PbS-Nanoblättern, welche mit Platin kontaktiert wurden. (a) Bauteil das p-Typ-Charakteristik zeigt und (b) eines das n-Typ-Charakteristik zeigt.

In Tabelle 3.2 werden die Durchschnittswerte der Kenngrößen von Transistoren für die unterschiedlichen Metallkonfigurationen präsentiert, welche mit Hilfe der Transfer- und Output-Charakteristiken ermittelt wurden. Im Falle der mit Ti kontaktierten Nanoblättern ergeben sich Leitfähigkeiten von ca. $\sigma = 11,96$ mS/m und Feldeffektmobilitäten von ca. $0,33$ cm²/Vs. Das Abschaltverhalten ist gering und das On/Off-Verhältnis liegt bei ca. 3,26. Im Gegensatz dazu zeigen die mit Au, Pd oder Pt kontaktierten Nanoblätter, höhere Leitfähigkeiten und ausgeprägtere Abschaltverhalten, wie die Transfer-Charakteristiken in Abb. 3.13 zeigen. Im Falle von Au-Kontakten ergeben sich im Durchschnitt Leitfähigkeiten von $\sigma = 68,06$ mS/m, ein On/Off-Verhältnis von 13,33 und Feldeffektmobilitäten von $8,35$ cm²/Vs. Mit Pd-Kontakten ergeben sich im Durchschnitt Leitfähigkeiten von $\sigma = 67,07$ mS/m, ein On/Off-Verhältnis von 9,78 und Feldeffektmobilitäten von $7,72$ cm²/Vs. Einige der Nanoblätter zeigen Mobilitäten von über 20 cm²/Vs und eines davon zeigte darüberhinaus eine Mobilität von $31,80$ cm²/Vs (siehe Tabelle 4.3 im Anhang). Im Falle der Pt-Kontakte ergeben sich Leitfähigkeiten

von $\sigma = 99,0$ mS/m, ein On/Off-Verhältnis von 25,29 und eine Feldeffektmobilität von $2,57$ cm²/Vs, wie es Tabelle 3.2 zusammengefasst ist. Mit Pt kontaktierte Nanoblätter zeigen das höchste On/Off-Verhältnis (25,29), während die mit Ti kontaktierten Nanoblätter das geringste On/Off-Verhältnis (3,26) aufweisen. Desweiteren weisen mit Pt kontaktierte PbS-Nanoblätter die höchste Leitfähigkeit von ca. $0,105$ S/m auf, Pd-sowie Au-Kontakte folgen mit $0,07$ S/m und Ti-Kontakte bilden mit $0,01$ S/m das Schlusslicht. Die Verwendung von Au und Pd als Kontakte führt zu den höchsten Feldeffektmobilitäten ($\mu(Au) = 8,35$ cm²/Vs, $\mu(Pd) = 7,72$ cm²/Vs), während sich mit Ti-Elektroden die niedrigsten Feldeffektmobilitäten ($\mu(Ti) = 0,33$ cm²/Vs) ergeben. Die detaillierten Angaben der einzelnen Nanoblätter wie beispielweise das On/Off-Verhältnis, die Feldeffektmobilität, die Leitfähigkeit und Typ des Abschaltverhalten für die unterschiedlichen Metallkonfiguration befinden sich im Anhang (Tabelle 4.1-4.4).

Tabelle 3.2: Die durchschnittlichen Werte der Kenngrößen, wie die Leitfähigkeit, das On/Off-Verhältnis und die Feldeffekt-Mobilität für unterschiedliche Metallkontakte.

Kontaktmaterial	Anzahl der Untersuchten Proben	Leitfähigkeit [S/m]	On/Off-Verhältnis	Mobilität [cm ² /Vs]
Ti	9	0,01	3,26	0,33
Au	14	0,07	13,33	8,35
Pd	17	0,07	9,78	7,72
Pt	27	0,10	25,29	2,57

Die Bänderverbiegung an dem Übergang zwischen den Metallkontakten und dem PbS-Nanoblatt ist entscheidend für das Verständnis des Abschaltverhaltens der PbS-Nanoblätter bei unterschiedlichen Metallen. Abb. 3.15 zeigt die idealisierten Bänderschemata für das PbS-Nanoblatt mit den unterschiedlichen Metallen. Unter der Annahme der effektiven Massenannäherung ergibt sich für die Nanoblätter mit einer Schichtdicke von $5,4$ nm eine effektive Bandlücke von $0,68$ eV. Nach dem Ausgleich der Fermi-Niveaus resultieren Ohmsche Kontakte für die Löcher (Majoritätsladungsträger) und Schottky-Barrieren für die Elektronen an dem Übergang zwischen dem PbS-Nanoblatt und den Metallen hoher Austrittsarbeiten, wie beispielweise Au, Pd, und Pt (Abb. 3.15.b-c). In diesem Fall wird ein Transfer der Löcher favorisiert, was zur Folge hat, dass ein von Löchern dominierter Strom in den Transportkanälen fließt. Dies drückt sich dann in dem p-Typ-Verhalten aus, wie es in den Transfer-Charakteristiken der mit Au- und Pd-kontaktierten PbS-Nanoblätter wiedergegeben ist. Auf der anderen Seite ergeben

sich Schottky-Barrieren für die Löcher und Ohmsche Kontakte für die Elektronen an dem Übergang zwischen dem PbS-Nanoblatt und dem Metall niedriger Austrittsarbeit, wie beispielweise Ti (Abb. 3.15.a). Dies hat zur Folge, dass Löcher nicht mehr favorisiert zum Strom beitragen können, was sich dann in einem leichten p-Typ-Verhalten äußert.

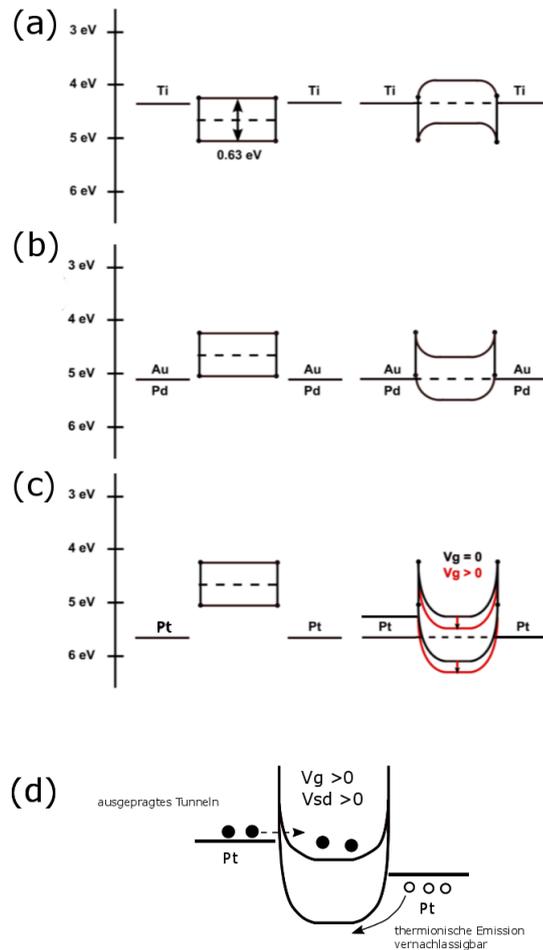


Abbildung 3.15: Bänderschemata vor und nach dem Ausgleich der Fermi-Niveaus des PbS-Nanoblattes für unterschiedliche Metallkontakte [97].

Interessanterweise zeigen die mit Pt-kontaktierte Nanoblätter mehrheitlich ein n-Typ-Verhalten (Abb. 3.14.b) und dies lässt sich folgenderweise erklären. Im Falle der Pt-Kontakte werden nach dem Ausgleich der Fermi-Niveaus Ohmsche Kontakte für Löcher und Schottky-Barrieren für Elektronen an dem Übergang PbS/Pt ausgebildet, wie es in Abb. 3.15.c skizziert ist. Allerdings kommt es aufgrund der höheren Austrittsarbeit von Pt zu einer stärker ausgeprägten Bänderverbiegung als es im Falle der Pd- und Au-Kontakte der Fall wäre. Infolgedessen sind die ausgebildeten Schottky-Barrieren für Elektronen an dem Übergang PbS/Pt dünner als an dem Übergang PbS/Pd oder

PbS/Au. Wie es bereits im Abschnitt 1.2.1 diskutiert wurde sind thermionische Emission und Tunneln die Haupttransfermechanismen für den Ladungstransfer im Falle des Auftretens von Schottky-Barrieren. Im Falle der thermionischen Emission absorbieren die Elektronen im Metallkontakt thermische Energie von Phononen und werden auf dieser Weise über die Barriere angeregt. Infolgedessen kommt es zu einem Injektionsstrom, der exponentiell von der angelegten Spannung abhängt. Im Falle des Tunneleffekts findet quantenmechanischer Tunneln von Elektronen durch die Barriere statt. Der Tunnelstrom hängt in diesem Fall exponentiell von der angelegten Spannung ab, ist aber unabhängig von der Temperatur. Desweiteren hängt der Tunnelstrom entscheidend von der Breite der Schottky-Barriere ab. Mit einer Abnahme der Barriere sollte der Tunnelstrom zunehmen. In unserem idealisierten Bändermodell, wie es in 3.15.c skizziert ist, wird beim Anlegen einer positiven Gatespannung die Dicke der ausgebildeten Schottky-Barrieren noch weiter reduziert. Dies führt dazu, dass der Tunnelstrom von Elektronen zunimmt. Insgesamt wird ein Tunnelstrom von Elektronen gegenüber einer thermionisch bedingten Transfer von Löchern dominanter. Die Elektronen können viel einfacher durch die Schottky-Barrieren tunneln als es im PbS/Pd oder PbS/Au der Fall wäre (Ausbildung von breiteren Schottky-Barrieren) und so zum Strom beitragen (Abb.3.15.d). Demzufolge kommt es insgesamt zu einem bevorzugten Transfer von Elektronen, welcher dann in einer n-Typ-Charakteristik resultiert. Dass es in einigen Fällen dennoch zu einem p-Typ-Verhalten kommt (Abb. 3.14.a), könnte daran liegen, dass die Kontakte nicht gut genug platziert sind, wodurch sich breitere Tunnelbarrieren ausgebildet haben könnten. Aufgrund solcher breiteren Tunnelbarrieren würde das Tunneln von Elektronen reduziert und als Folge würden dann hauptsächlich die Löcher thermionisch zum Strom beitragen (Abb. 3.15.d). Dies spiegelt sich in der p-Typ-Charakteristik wieder, wie es in einigen der mit Pt kontaktierten PbS-Nanoblätter der Fall ist.

3.2.4 Transportmessungen an Hybrid-PbS-Nanoblättern

In diesem Kapitel werden die elektrischen Eigenschaften der PbS-Nanoblätter diskutiert, deren Oberfläche mit Gold-Nanopartikeln dekoriert wurden. Durch die Belegung der PbS-Nanoblattoberfläche mit Gold-Nanopartikeln sollte unter anderem ein Ohmscher Kontakt an dem Übergang Metallkontakt/PbS hergestellt werden. Zumal Ohmsche Kontakte insbesondere für Vierpunktmessungen, wie beispielweise Hallmessungen, erforderlich sind. Mit diesem Ziel wurden zunächst synthetisch Gold-Nanopartikel hergestellt. Die kolloidalen Gold-Nanopartikel wurden von M. Meyns hergestellt. Die Gold-Nanopartikel, welche in Chloroform gelöst waren, wurden mit der Lösung aus Nanoblättern gemischt.

Durch diesen Schritt sollte eine Anlagerung der Gold-Nanopartikel durch nicht-kovalente Bindungen an das Nanoblatt bewirkt und somit Au-PbS-Nanoblattkomposite hergestellt werden. Die Abb. 3.16 zeigt SEM-Aufnahmen von Au-PbS-Nanoblattkompositen, welche in einer Feldeffekttransistorkonfiguration kontaktiert wurden. Die SEM-Aufnahmen bestätigen eine Anlagerung der Gold-Nanopartikel im Form von Agglomerationen an das Nanoblatt. An solchen Au-PbS-Nanoblattkompositen wurden bei Raumtemperatur Output- und Transfer-Charakteristiken durchgeführt, um eventuelle Veränderungen in den elektrischen Eigenschaften der PbS-Nanoblätter, die durch die Gold-Nanopartikel hervorgerufen werden könnten, zu erfassen. In Abb. 3.17.a und 3.17.b sind die Strom-Spannungs-Kennlinien von Au-PbS-Nanoblattkompositen abgebildet.

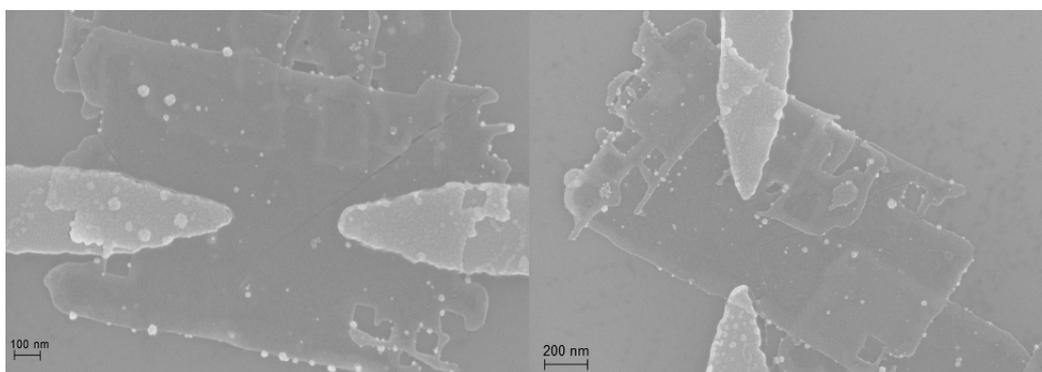


Abbildung 3.16: SEM-Aufnahmen von individuellen Nanoblättern, die mit Gold-Nanopartikeln dekoriert wurden. Die Nanoblätter sind mit zwei Goldkontakten kontaktiert.

Die Strom-Spannungs-Charakteristik in Abb. 3.17.a weist einen näherungsweise linearen Verlauf auf. Ein linearer Fit der Strom-Spannungs-Charakteristik bestätigt dieses Verhalten wiederum. Insgesamt wurden 19 Nanoblätter auf Strom-Spannungs-Charakteristik untersucht. Davon zeigten nur fünf ein näherungsweise Ohmsches Verhalten (Abb. 3.17.a), wohingegen die restlichen einen nicht-linearen Verlauf offenbarten, wie in Abb. 3.17.b abgebildet. Die Dekoration der Nanoblätter mit den Gold-Nanopartikeln lässt sich also nur in gewissem Grad in den elektrischen Strom-Spannungs-Charakteristiken spiegeln. Denn es zeigten nur wenige der mit Goldnanopartikeln dekorierten Nanoblätter Ohmsches Verhalten. In diesen Fällen wird ein Auftreten des Ohmschen Verhalten damit begründet, dass aufgrund der Gold-Nanopartikel ein direkter Kontakt zwischen den Gold-Elektroden und dem PbS-Nanoblatt hergestellt wird. Als Folge fließt der Strom direkt über die Gold-Nanopartikel an das Nanoblatt und dies drückt sich dann in einem Ohmschen Verhalten aus. In den Fällen, wo ein nicht-linearer Verlauf gemessen wird,

könnte eine geringe Belegung der Nanoblattoberfläche durch die Gold-Nanopartikeln der Grund sein. Denn in diesem Fall liegt kein direkter Kontakt zwischen den Gold-Elektroden und dem Nanoblatt vor, wodurch der Strom durch die Anwesenheit der Ölsäureliganden gehemmt wird. Dies drückt sich dann näherungsweise in einem nicht Ohmschen Verhalten aus. In Abb. 3.17.c ist außerdem die Transfer-Charakteristik eines Au-PbS-Nanoblattkomposites abgebildet. Die Transferkurve gibt ein p-Typ-Verhalten wieder. Zudem liegen die gemessenen Leckströme I_g in dem Bereich von $1 \cdot 10^{-14}$ A \sim $1 \cdot 10^{-13}$ A und zeigen keinerlei Abhängigkeit mit vorliegender Gatespannung, wie es im Anhang in Abb. 4.9 zu sehen ist.

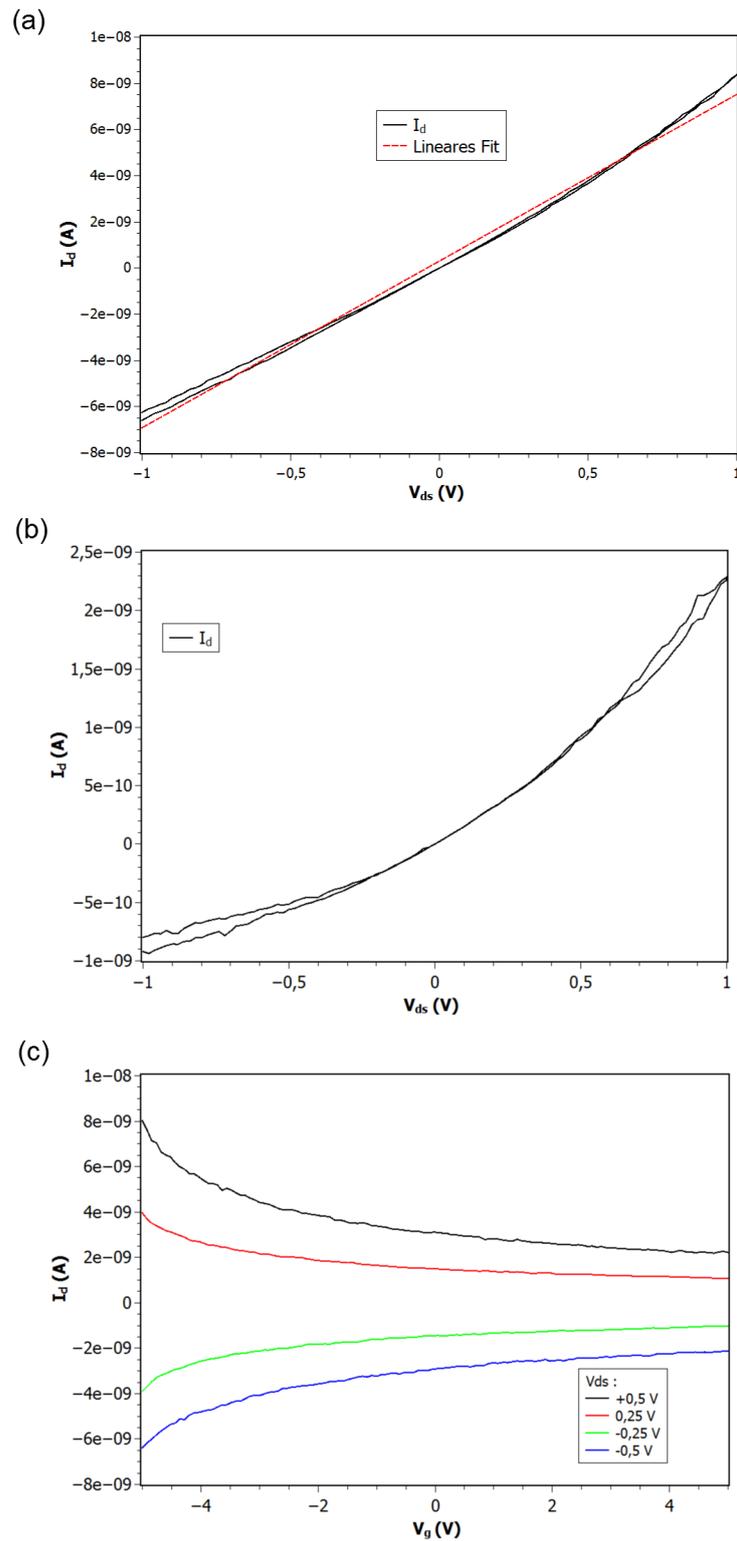


Abbildung 3.17: (a)-(b) Output-Charakteristiken für Source-Drain Spannungen V_{ds} von -1 V bis +1 V bei einer Gatespannung von $V_g = 0$ V und (c) Transfer-Charakteristik bei verschiedenen Werten von Source-Drain Spannungen V_{ds} .

3.2.5 Feldeffekt- und Vierpunktmessungen an stabförmigen PbS-Nanoblättern

Die kolloidale Synthese der PbS-Nanoblätter ermöglicht neben der Variation der Schichtdicken unter anderem die Herstellung verschiedene Geometrien von rechteckigen bis hin zu stabförmigen Strukturen. In den vorherigen Kapiteln waren hauptsächlich PbS-Nanoblätter mit Rechteck-Geometrie mit lateralen Ausdehnungen von nur einigen Mikrometern ein Gegenstand der elektrischen Untersuchungen. In diesem Abschnitt werden die elektrischen Messungen an stabförmigen Nanoblättern vorgestellt. In Abb. 3.18 sind TEM-Aufnahmen von stabförmigen Nanoblätter abgebildet, welche laterale Längen von mehr als 10 μm und Breiten von ca. 200 nm aufweisen. Dadurch lassen sich komplexere Probenkonfigurationen realisieren wie beispielweise das Aufbringen von vielen Elektroden auf das Nanoblatt.

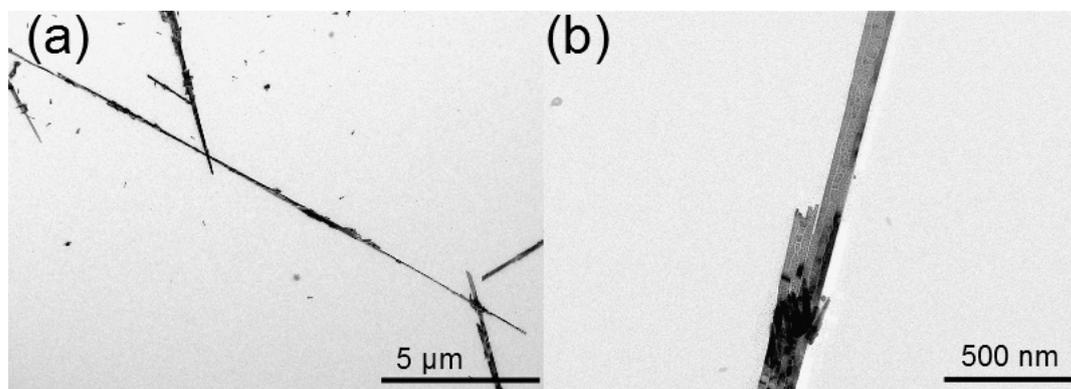


Abbildung 3.18: TEM-Aufnahmen von stabförmigen Nanoblättern. Die TEM-Aufnahmen geben nähere Auskünfte über die Länge und Breite der stabförmigen Nanoblätter. Die Nanoblätter weisen laterale Längen von mehr als 10 μm und Breiten von ca. 200 nm auf.

Die elektrischen Eigenschaften der stabförmigen Nanoblätter wurden für unterschiedliche Größen von Kanallängen untersucht, um unter anderem das Transistorverhalten des PbS-Nanoblattes als Funktion der Größe der Kanallängen zu erfassen. Hierzu wurden zunächst die individuellen Nanoblätter mit jeweils vier Goldelektroden kontaktiert. Es wurden als Kanallängen $L = 0,5 \mu\text{m}$, $L = 4 \mu\text{m}$ und $L = 8 \mu\text{m}$ gewählt. Insgesamt wurden von vier Nanoblättern bei jeder Kanallänge die Transfer-Charakteristiken aufgenommen, wie es in Abb. 3.19.a-c dargestellt ist. Die Transferkurven der stabförmigen Nanoblätter weisen demnach für jede Kanallänge ein p-Typ-Verhalten auf. Darüberhinaus wurde in solchen Nanoblättern ein p-Typ-Verhalten über größere Distanzen von 8 μm gemessen.

Um das p-Typ-Verhalten als Funktion der Kanallänge zu erfassen, wurde das On/Off-Verhältnis in Abhängigkeit von der Kanallänge aufgetragen, wie es in Abb. 3.19.d abgebildet ist. Aus dieser Auftragung geht hervor, dass das On/Off-Verhältnis in dem Falle keine konkrete Relation mit der Kanallänge zeigt. So nimmt beispielweise das Abschaltverhalten der Proben 3 und 1 zu größeren Kanallängen ab, während das Abschaltverhalten der Proben 2 und 4 zu größeren Kanallängen zunimmt. Es ist demnach keine Tendenz zu beobachten.

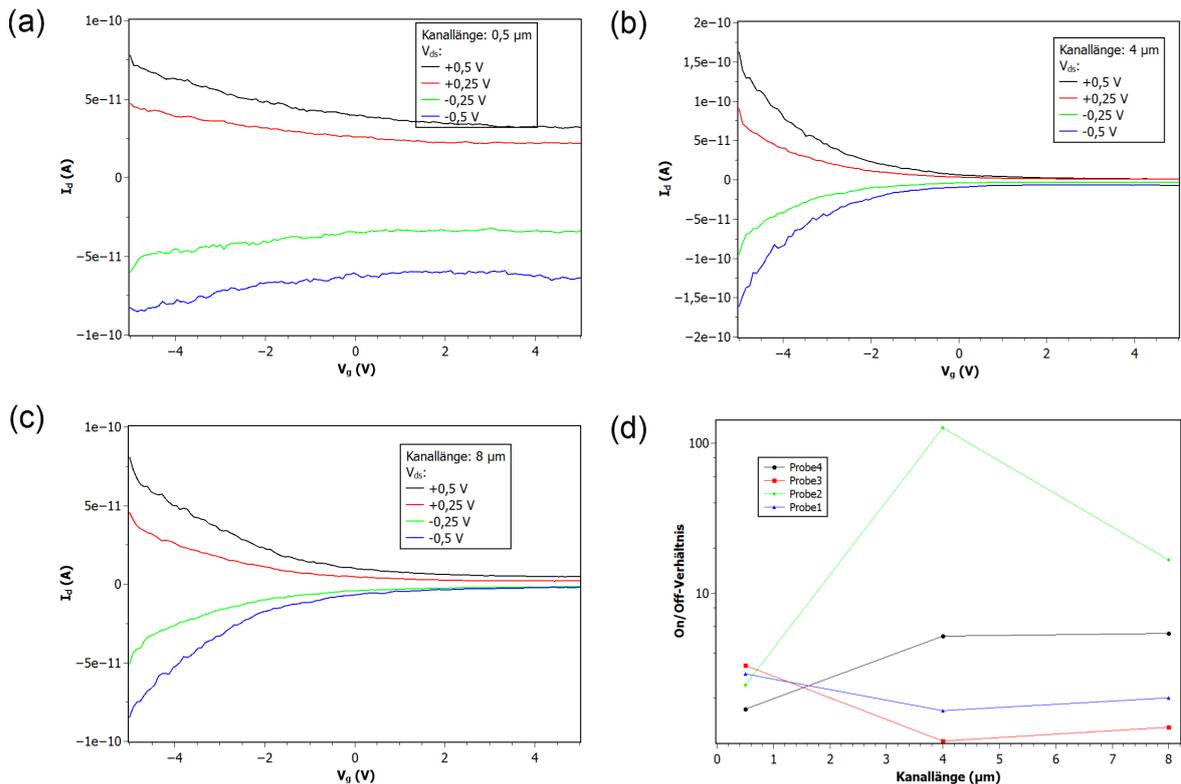


Abbildung 3.19: I_d - V_g -Kennlinien für unterschiedliche Kanallängen (a) 0,5 μm , (b) 4 μm und (c) 8 μm . (d) Das On/Off-Verhältnis aufgetragen gegen die Kanallänge.

In einem weiteren Experiment wurden Vierpunktmessungen an den stabförmigen Nanoblättern durchgeführt. Die Fragestellung der durchgeführten Vierpunktmessung war es unter anderem den spezifischen Widerstand des PbS-Nanoblattes zu ermitteln. Zur Messung des Widerstandes wurden die stabförmigen Nanoblätter in einer Vierpunktanordnung kontaktiert. Hierzu wurden vier Goldkontakte im gleichen Abstand auf das PbS-Nanoblatt aufgebracht, wie es in Abb. 3.20 zu sehen ist. Die mittels AFM ermittelte Höhe der vermessenen stabförmigen Nanoblätter beträgt einschließlich der Ölsäureligandenschicht ca. 25 nm. Die Abstände zwischen der Goldkontakten beträgt

ca. 630 nm.

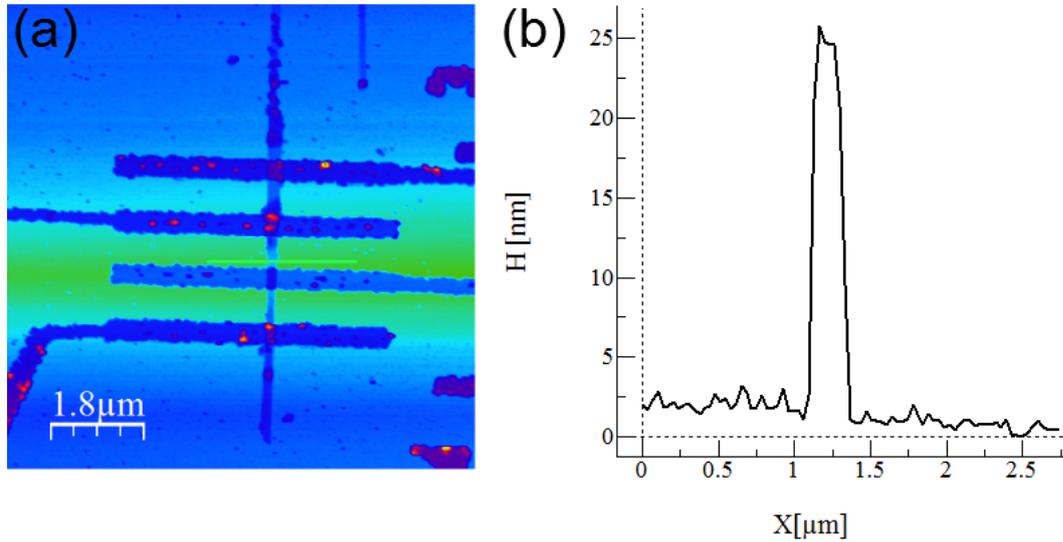


Abbildung 3.20: AFM-Aufnahme eines stabförmigen PbS-Nanoblattes, welches in einer Vierpunktanordnung kontaktiert wurde. Das PbS-Nanoblatt hat eine Schichtdicke von 21,4 nm unter der Berücksichtigung der Ligandenschicht von 3,6 nm.

Das Messprinzip der Vierpunktmessung besteht darin, dass über die äußeren Kontakte der Strom I_d schrittweise von 0 A auf $2 \cdot 10^{-10}$ A erhöht wird und zeitgleich an den inneren Kontakten der abfallende Potentialunterschied gemessen wird. Der Vorteil der Vierpunktmessungen ist, dass auf diese Weise der Kontaktwiderstand R_C eliminiert wird. Mit Hilfe dieses Messprinzips lassen sich unter anderem der Kontakt- und Flächenwiderstand (ρ_A) ermitteln:

$$\begin{cases} R_{Ges} = \rho_A + R_C; & R_{Ges} = \frac{V_D^{äußere}}{I_D} \\ \rho_A = \left(\frac{\Delta U}{I_D} \right); & \Delta U = (V_{D2}^{innere} - V_{D1}^{innere}) \end{cases} \quad (3.4)$$

Eine weitere wichtige elektrische Kenngröße ist der spezifischer Widerstand. Der spezifische Widerstand ist eine materialspezifische Größe, welche durch die folgende Formel beschrieben wird:

$$\sigma = \frac{\rho_A \cdot A}{L} \quad (3.5)$$

wobei A die Querschnittsfläche und L die Länge des Halbleiters sind. Die Querschnittsfläche A ist das Produkt der Schichtdicke und der Breite des Halbleiters. In Abb. 3.21

sind der Gesamt- und der Flächenwiderstand als Funktion des lateral Stromes abgebildet. Sowohl der Gesamt- als auch der Kontaktwiderstand nehmen mit zunehmenden Strom mit gewissen Schwankungen einen näherungsweise konstanten Verlauf an. Der Gesamtwiderstand beträgt ca. $1,4 \cdot 10^9 \Omega$ und der Flächenwiderstand $3,6 \cdot 10^8 \Omega$. Aus der Differenz dieser Größen ergibt sich dann der Kontaktwiderstand R_C . Insgesamt wurden 8 Nanoblätter in einer Vierpunktanordnung vermessen. Aus diesen Messdaten wurden der Gesamt-, der Kontakt-, der Flächen-, und der spezifische Widerstand ermittelt, welche in Tabelle 3.3 zusammengefasst sind. Der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Kontaktwiderstände insgesamt um eine Größenordnung höher ausfallen als die Flächenwiderstände. Die Höhe der Kontaktwiderstände im Gigaohm-Bereich könnte ein Indiz dafür sein, dass die Ölsäureliganden nach dem Lift-Off-Verfahren nicht beeinträchtigt werden und daher zwischen den Goldkontakten und dem PbS-Nanoblatt weiterhin existieren. Da die Ölsäureliganden isolierend sind, wirken sie auf den Ladungstransfer hemmend. Aus diesem Grunde ergeben sich die Kontaktwiderstände im Gigaohm-Bereich. Der Flächenwiderstand ρ_A variiert in dem Bereich von 0,13-8,9 G Ω . Die hohen Flächenwiderstände könnten ein Indiz dafür sein, dass in der lateralen Ausdehnungen des PbS-Nanoblattes Korngrenzen existieren, welche auf den elektrischen Transport hemmend wirken. Desweiteren wurden mit Hilfe der Gl. 3.5 der spezifische Widerstand des PbS-Nanoblattes ermittelt, welcher in dem Bereich von 1,55-84,73 G Ω m liegt. Ein Vergleich mit dem spezifischen Widerstand des zweidimensionalen Materials Graphen, der bei ca. 31 Ω m liegt, zeigt, dass der spezifische Widerstand des PbS-Nanoblattes um den Faktor 10^8 größer ausfällt. Der spezifische Widerstand der stabförmigen PbS-Nanoblätter ist im Vergleich zu Graphen immens.

Tabelle 3.3: Der Gesamt-, Flächen-, Kontakt-, und spez. Widerstand der vermessenen Nanoblätter.

Proben.nr.	R_{Ges} [G Ω]	ρ_A [G Ω]	R_C [G Ω]	spez. Widerstand [G Ω m]
1	2,29	0,48	1,89	4,59
2	1,45	0,36	1,09	3,42
3	0,68	0,16	0,54	1,55
4	85,2	8,9	76,3	84,73
5	2,59	0,68	1,9	6,40
6	5,71	0,33	5,38	3,10
7	3,8	0,13	3,67	1,27
8	18,5	3,6	14,9	33,9

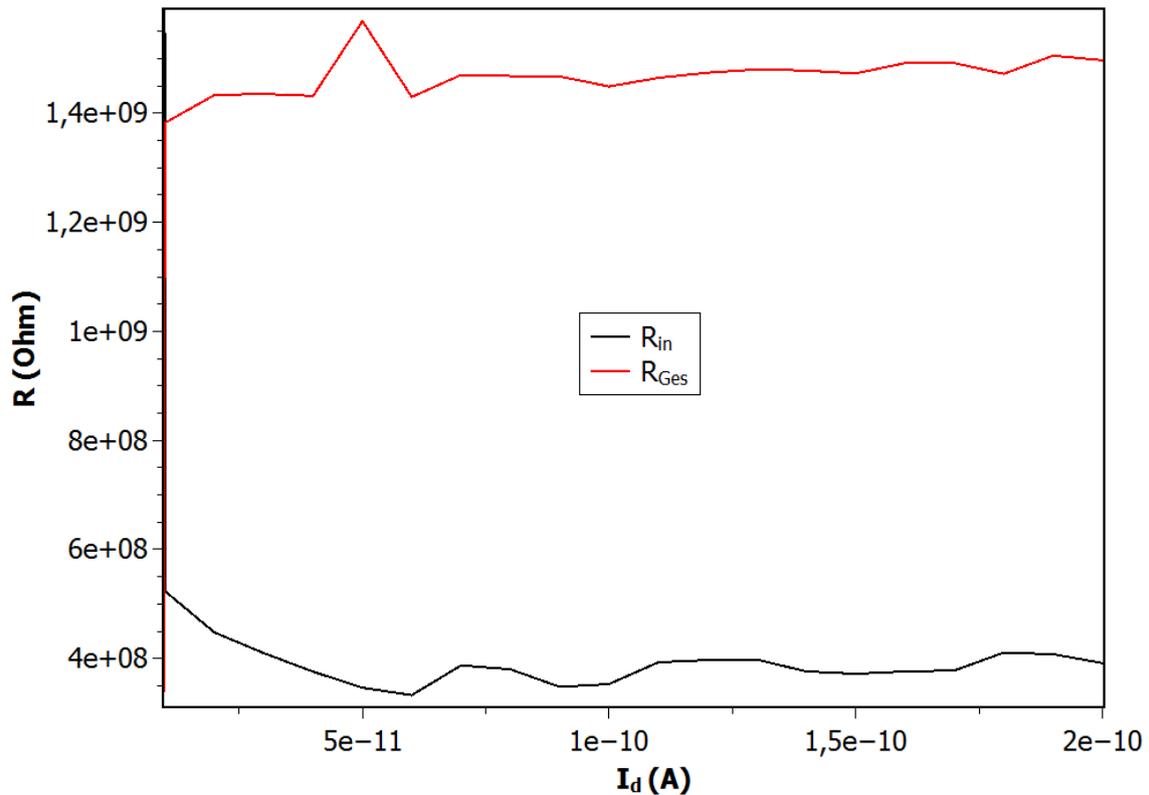


Abbildung 3.21: Der Gesamtwiderstand R_{Ges} und der Flächenwiderstand R_C sind in Abhängigkeit von dem Lateralstrom I_d dargestellt.

In einem weiteren Experiment wurden die elektrischen Eigenschaften in zwei gekreuzten Nanoblättern untersucht. Hierzu wurden die mit Nanoblättern suspendierte Lösung mehrmals auf das Substrat rotationsbeschichtet, um auf dieser Weise rein zufällig übereinanderliegende Nanoblätter zu finden. Anschließend wurde die Position zweier sich kreuzender Nanoblätter lokalisiert und mittels Elektronenstrahlithographie kontaktiert. Die Abstände der Gold-Elektroden betragen mehr als $5 \mu\text{m}$. Die Abb. 3.22 zeigt eine SEM-Aufnahme von zwei gekreuzten Nanoblättern, die mit Goldelektroden kontaktiert sind. Es ist anzunehmen, dass die sich kreuzenden Nanoblätter nur durch eine Ölsäure-Doppelschicht voneinander getrennt sind (siehe schematische Skizze in Abb. 3.22).

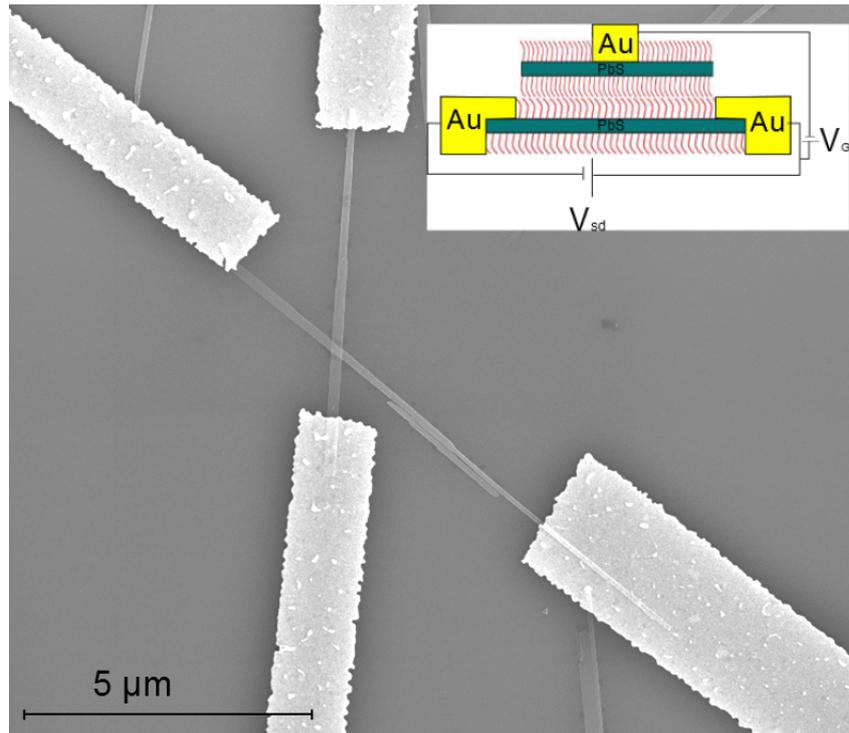


Abbildung 3.22: SEM-Aufnahme von zwei gekreuzten PbS-Nanoblättern, welche mit Goldelektroden kontaktiert sind. Eine schematische Skizze der sich kreuzenden PbS-Nanoblätter.

Das Ziel der elektrischen Messungen ist es den elektrischen Strom in den zwei gekreuzten Nanoblättern zu steuern, indem eines davon als Inversionskanal und das andere als lokale Gate-Elektrode verwendet wird (siehe schematische Skizze in Abb. 3.22). Die Ölsäureschicht zwischen dem Kreuzungsbereich soll dabei als ein elektrisch isolierendes Dielektrikum funktionieren und so einen Leckstrom verhindern. Diesbezüglich wird an das unten liegende Nanoblatt eine konstante Source-Drain-Spannung V_{ds} angelegt und der Lateralstrom I_d in Abhängigkeit von der angelegten Gatespannung aufgenommen. Die Gatespannung wird dabei durch das darüberliegende Nanoblatt angelegt. In Abb. 3.23 sind der Lateralstrom I_d und der Leckstrom I_g in Abhängigkeit von der Gatespannung V_g abgebildet. Die Transfer-Charakteristik wurde bei einer Temperatur von 77 K gemessen, da aufgrund des 3,6 nm dünnen isolierenden Dielektrikums (Ölsäureligand) bei Raumtemperatur bereits ein thermisch bedingter Leckstrom gemessen wurde (siehe Anhang Abb. 4.10). Eine leichte Abnahme des Lateralstromes I_d mit positiv werdender Gatespannung ist der Abb. 3.23 zu entnehmen und das ermittelte On/Off-Verhältnis beträgt ca. 2,1. Der gemessene Leckstrom I_g ist um Faktor 100 kleiner als der Lateralstrom I_d und während der Messung bleibt der Leckstrom I_g konstant, was ein Indiz dafür ist,

dass die leichte Abnahme des lateralen Stromes auf den Feldeffekt zurückgeht und nicht durch den Leckstrom hervorgehoben wird. Aus der Anordnung der zwei gekreuzten Nanoblätter wurde demnach ein Feldeffekttransistor demonstriert, bei dem eines der Nanoblätter als lokale Gate-Elektrode und das andere als Inversionskanal fungierte.

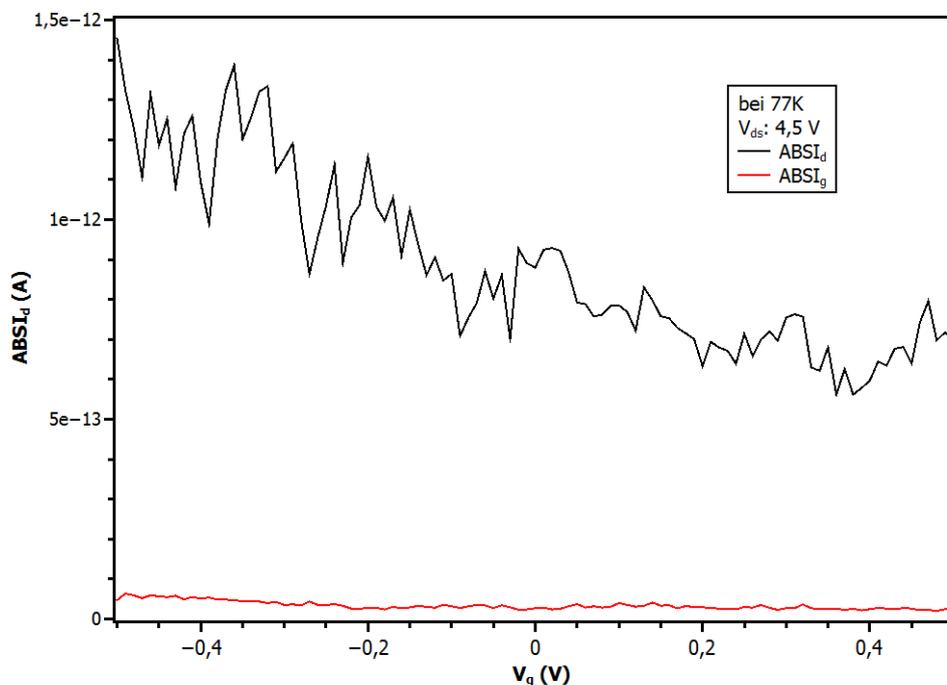


Abbildung 3.23: Der Lateralstrom I_d und der Leckstrom I_g sind bei einer Temperatur von 77 K in Abhängigkeit von der Gatespannung V_g aufgetragen. Die Gatespannung wird bei einer Source-Drain-Spannung von 4,5 V von -0,5 V bis +0,5 V durchgemessen.

3.3 Phototransistoren aus individuellen PbS-Nanoblättern

In diesem Abschnitt werden die an den PbS-Nanoblättern durchgeführten Photoleitfähigkeitsmessungen diskutiert, deren Resultate in der Zeitschrift *Applied Physics Letters* veröffentlicht wurden [93]. Die PbS-Nanoblätter lassen sich bereits durch einfache Prozessierungsverfahren, wie beispielweise durch Rotationsbeschichtung auf Substrate aufbringen, um aus ihnen optoelektrische Bauteile herzustellen. Im Vergleich dazu erfordern die optoelektrischen Bauteile, die auf Silizium basieren, komplexe und aufwändige Herstellungsmethoden, wie beispielweise Hochtemperaturprozesse. Mit der Etablierung

der lösungsprozessierten PbS-Nanoblätter als optoelektronische Bauteile würden unter anderem die teuren und zeitaufwändigen Prozessschritte wegfallen. Ein weiterer Vorteil der PbS-Nanoblätter wäre die Einstellbarkeit ihrer optischen Eigenschaften durch ihre Schichtdicke. Die Einstellbarkeit der optischen Eigenschaften würde enorme Vorteile mit sich bringen, wie beispielweise die Herstellung von Photodetektoren, für welche keine optischen Filter von notwendig sind, um eine bestimmte Wellenlänge des Lichtes zu detektieren.

Die Anwendung der PbS-Nanoblätter als photoleitfähige Materialien wurde in den Experimenten von C. Schliehe bereits nahegelegt, wie in Abb. 3.1 zu sehen ist. Ihre Experimente offenbarten eine lineare Zunahme des Photostromes mit der Intensität des eingestrahlt Lasers. Desweiteren zeigten ihre Experimente, dass der Anstieg des Photostromes durch das Auffüllen von Fehlstellen zustande kommt, was sich in dem verzögerten Abklingen des Stromes widerspiegelte, sobald die Nanoblätter nicht mehr mit dem Laser angestrahlt wurden [90]. Aufbauend auf diesen Ergebnissen werden in diesem Abschnitt die Messungen zur Photoleitfähigkeit an individuellen Nanoblättern bei Raumtemperatur und tieferen Temperaturen vorgestellt. Desweiteren werden Photoleitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit vom Feldeffekt durchgeführt, wie beispielweise die Realisierung der PbS-Nanoblätter als Phototransistoren.

Zur Messung der Photoleitfähigkeit wurden individuelle PbS-Nanoblätter in einer Zweipunktgeometrie kontaktiert. Die Abb. 3.24 zeigt eine AFM-Aufnahme eines individuell kontaktierten PbS-Nanoblattes. Zunächst wurde die Abhängigkeit des Stromes von der Laserintensität an einem einzelnen PbS-Nanoblattes untersucht (Abb. 3.25). Die Abhängigkeit des Stromes von der Laserintensität wurde untersucht, indem eine konstante Source-Drain-Spannung von $V_{ds} = 0,2 \text{ V}$ an das PbS-Nanoblatt angelegt und der Lateralstrom I_d gemessen wurde. Gleichzeitig wurde das PbS-Nanoblatt alle 200 s mit einem roten Laser der Wellenlänge 637 nm beleuchtet und die Intensität des Lasers schrittweise von 0,42 mW auf 5,03 mW erhöht. Das Resultat einer solchen Messung ist in Abb. 3.25 gezeigt. In der Abb. 3.25 ist zu erkennen, dass der Lateralstrom mit

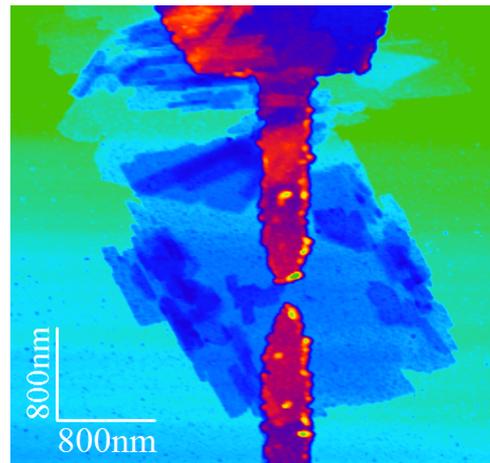


Abbildung 3.24: AFM-Aufnahme eines individuellen PbS-Nanoblattes, welches mit Goldelektroden kontaktiert wurde.

einer Zunahme der Laserintensität ansteigt, wobei die Zunahme des Photostromes in diesem Fall nicht linear ist. Die Zunahme des Photostromes in Abhängigkeit von der Laserintensität wurde als Funktion eines exponentiellen Wachstums gefittet, wobei als Fitfunktion $y = A_1 \cdot \exp(x/t) + y_0$ gewählt wurde. Desweiteren wurden die Anstiegs- und Abfallszeiten des Photostromes ermittelt. Dem zur Folge betragen die Anstieg- und Abfallszeiten des Photostromes ca. 4 s. Ein Vergleich mit der Anstiegszeit des zweidimensionalen Materials MoS_2 , der bei 5×10^1 ms liegt, zeigt, dass die Anstiegszeit des PbS Nanoblattes um Faktor 80 langsamer ausfällt. Ein Grund, für die hohen Anstiegs- und Abfallszeiten könnten die Trapzustände sein, welche insgesamt die Photoresponsivität des PbS Nanoblattes verringern. Der Anstieg des Stromes erfolgt also im Falle des PbS Nanoblattes durch Auffüllen der Trapzustände.

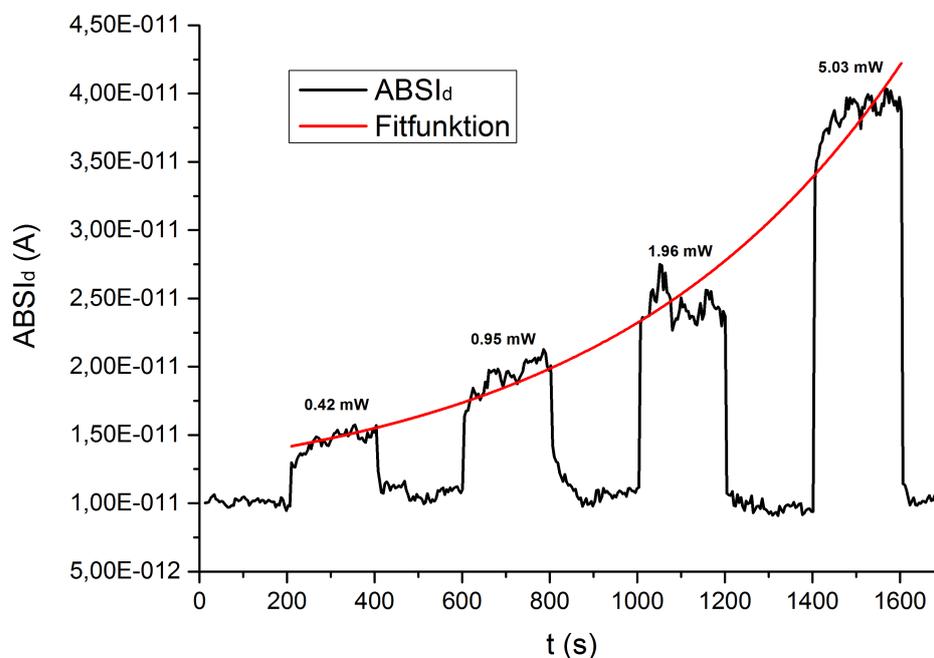


Abbildung 3.25: Die Abhängigkeit des Stromes von der Laserintensität ($\lambda = 637$ nm).

In weiteren Experimenten wurde die Photoleitfähigkeit als Funktion der Temperatur aufgenommen. Hierzu wurden bei Raumtemperatur und 77 K mit und ohne Bestrahlung Output-Charakteristiken aufgenommen, wie in Abb. 3.26 zu sehen. Die Source-Drain Spannung V_{ds} wurde zwischen -4 V und +4 V durchgemessen und der Lateralstrom I_d bei unterschiedlichen Intensitäten des Lasers aufgenommen. Als Intensitäten des

Lasers wurden 1 mW, 2 mW und 4 mW gewählt. In der Abb. 3.26 ist deutlich zu sehen, dass eine Zunahme der Laserintensität zu einem Anstieg des Stromes führt. So wird bei Raumtemperatur bei einer Source-Drain Spannung von $V_{ds} = +4$ V ein Lateralstrom von $I_d = 1,29$ nA im Dunkeln gemessen, welcher bei einer Laserintensität von 4 mW auf einen Wert von $I_d = 6,59$ nA ansteigt (Abb. 3.26.a). Dies bedeutet einen photogenerierten Anstieg des Lateralstromes um einen Faktor von ca. 5,08. Bei 77 K wird ein Lateralstrom von $I_d = 69,1$ pA bei einer Source-Drain Spannung von $V_{ds} = +4$ V gemessen, welcher bei einer Laserintensität von 4 mW auf einen Wert von $I_d = 2,16$ nA ansteigt (Abb. 3.26.b). Dies bedeutet einen photogenerierten Anstieg des Lateralstromes um einen Faktor von ca. 31,3. Interessanterweise wird die stärkste Zunahme bei 77 K in der Region von -2 V bis +0,8 V beobachtet, wo die Leitfähigkeit im Dunkeln praktisch null ist. So nimmt der Strom um ca. einen Faktor 3832 zu. Ein Vergleich der Photoleitfähigkeitsmessungen bei Raumtemperatur und 77 K offenbart eine insgesamt erhöhte Photosensitivität des PbS-Nanoblattes hin zu tiefen Temperaturen.

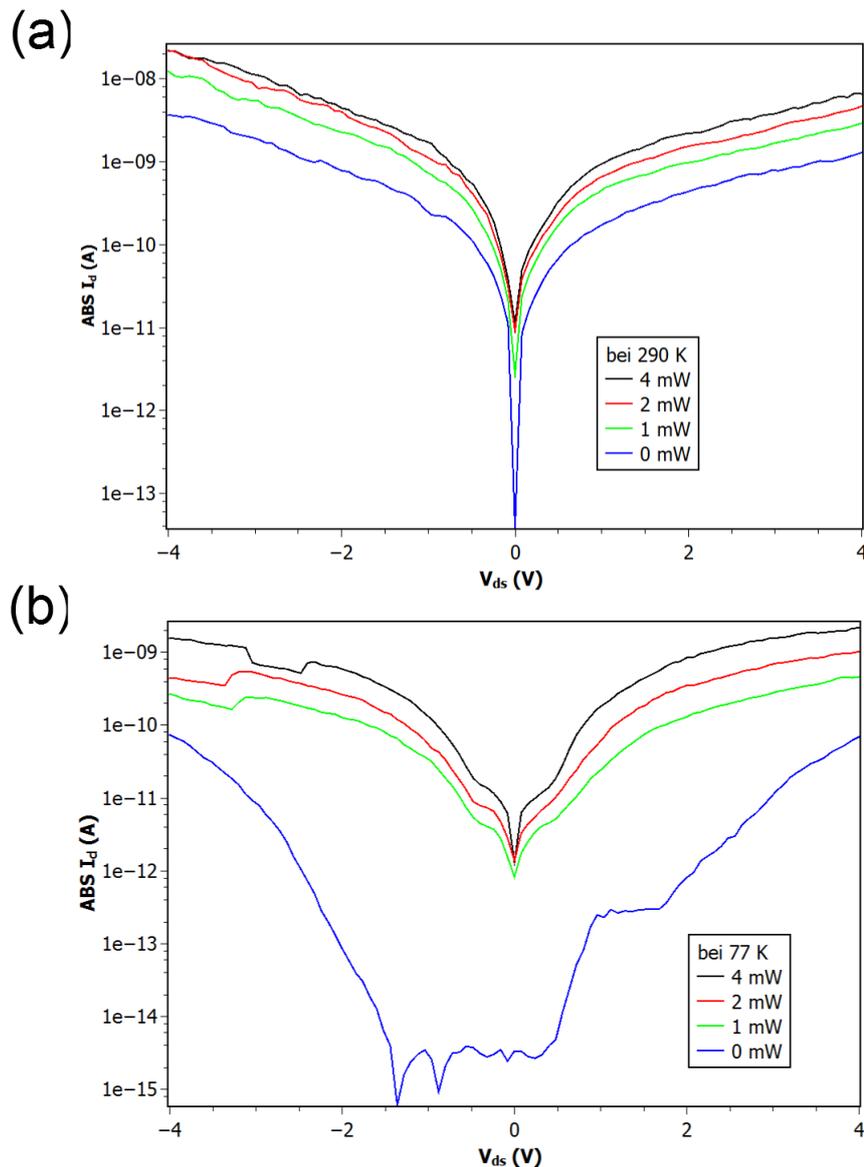


Abbildung 3.26: $I_d - V_{ds}$ -Kennlinien im Dunkeln und unter Beleuchtung (a) bei Raumtemperatur und (b) bei 77 K.

Zudem wurde in weiteren Experimenten das Abschaltverhalten der photogenerierten Ladungsträger als Funktion der Gatespannung untersucht. Hierzu wurden bei Raum- und Tieftemperaturen Transfer-Charakteristiken bei verschiedenen Laserintensitäten aufgenommen, wie es in Abb. 3.27 abgebildet ist. Bei einem konstanten Wert der Source-Drain-Spannung von $V_{ds} = +1$ V wurde die Gatespannung zwischen -5 V und +5 V durchgemessen und der Lateralstrom I_d bei verschiedenen Intensitäten des Lasers von 1 mW, 2 mW und 4 mW gemessen. Die Transferkurven zeigen sowohl bei Raumtemperatur

als auch bei 77 K ein eindeutiges p-Typ-Verhalten. Das p-Typ-Verhalten ist auch bei unterschiedlichen Beleuchtungsintensitäten erkennbar. Ein Vergleich der Transferkurven bei Raumtemperatur und 77 K zeigt, dass das Abschaltverhalten bei 77 K ausgeprägter ist.

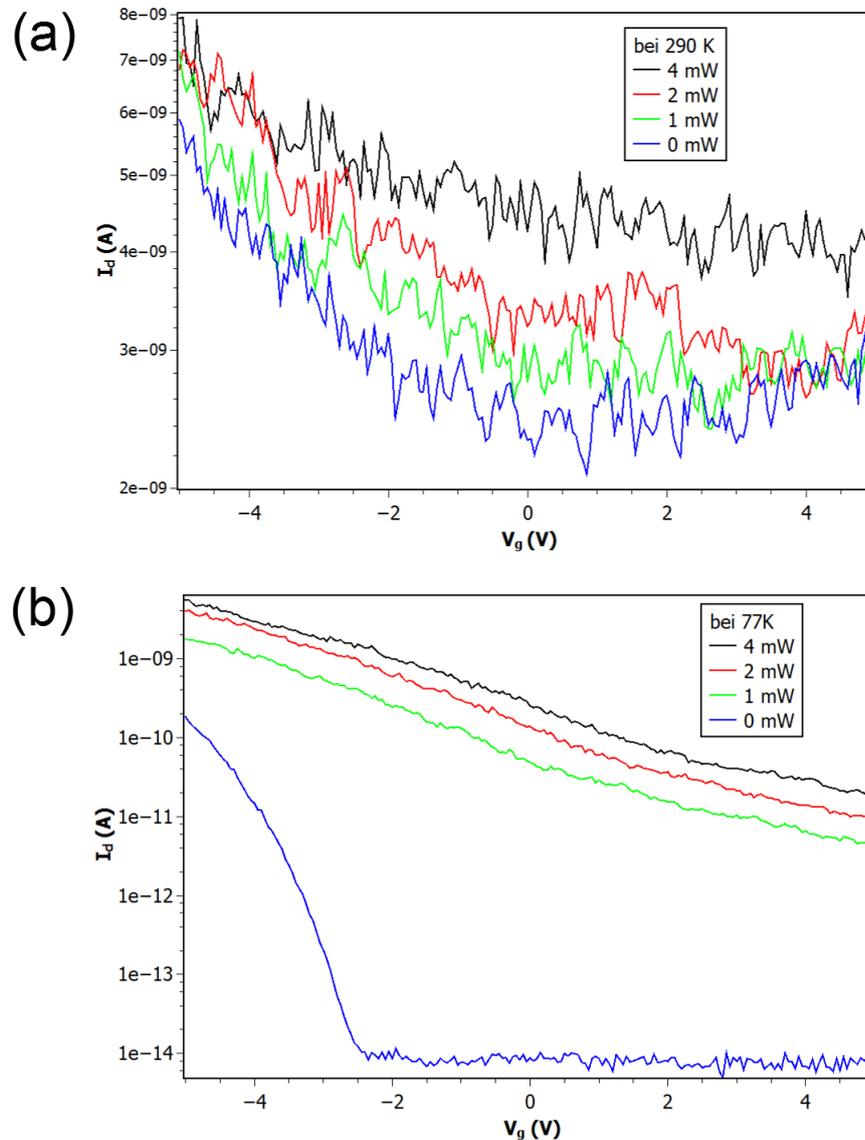


Abbildung 3.27: $I_d - V_g$ -Kennlinien im Dunkeln und unter Beleuchtung bei (a) Raumtemperatur und (b) 77 K.

Um das Abschaltverhalten der photogenerierten Ladungsträger besser zu analysieren, wird der Photostrom I_{ph} bei einer Laserintensität von 4 mW in Abhängigkeit von der Gatespannung bei Raumtemperatur und bei 77 K aufgetragen, wie es in Abb. 3.28 zu

sehen ist. Als gemessener Photostrom wird $I_{ph} = abs(I_{beleuchtet} - I_{dunkel})$ definiert. Wie in Abb. 3.28.a zu sehen ist, wird bei Raumtemperatur eine sehr geringe Abschnürung des Photostromes zu positiven Gatespannungen beobachtet. So ergibt sich aus der Transferkurve des Photostromes bei Raumtemperatur ein On/Off-Verhältnis von ca. 1,88. Das Abschaltverhalten fällt in diesem Fall moderat aus. Wohingegen bei 77 K eine ausgeprägte Abschnürung des Photostromes zu positiven Gatespannungen hin beobachtet wird (Abb. 3.28.b). So ergibt sich aus der Transferkurve des Photostromes ein On/Off-Verhältnis von 291,59. Das Abschaltverhalten des Photostromes ist bei 77 K signifikanter als bei Raumtemperatur.

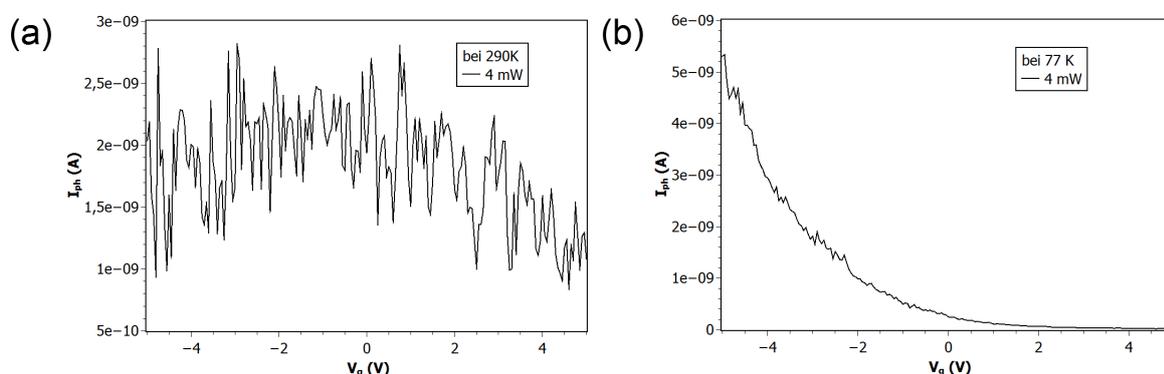


Abbildung 3.28: $I_{ph} - V_g$ -Kennlinie (a) bei Raumtemperatur und (b) bei 77 K.

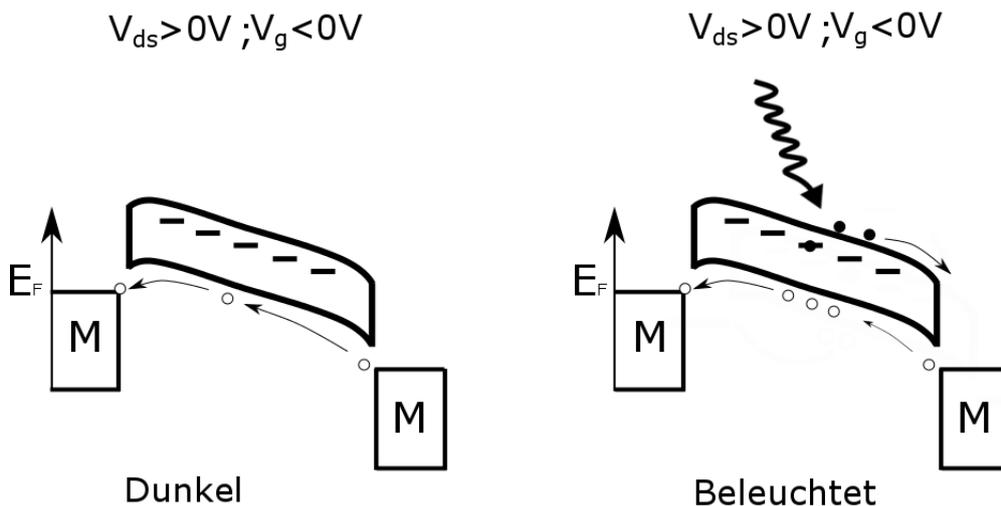


Abbildung 3.29: Das Bandschema des PbS-Nanoblattes im Dunkeln und unter Beleuchtung.

Im Dunkeln wird beim Anlegen einer negativen Gatespannung ein Strom aus Löchern favorisiert d.h, die Löcher fließen zum Sourcekontakt und als Folge wird dann ein Dunkelstrom messbar. Beim Beleuchten des PbS-Nanoblattes werden zusätzliche photogenerierte Ladungsträger erzeugt wie es in Abb. 3.29 zu sehen ist. Die photogenerierten Elektronen werden ins Leitungsband angeregt und fließen zum Drainkontakt, während die photogenerierten Löcher zum Sourcekontakt fließen. Als Folge sinkt der elektrische Widerstand des PbS Nanoblattes. Dies wiederum führt zu einem höheren Strom. Die photobedingte Zunahme des Stromes ist insbesondere bei tiefen Temperaturen signifikanter. Dies ist auf die im PbS-Nanoblatt existierenden Fehlstellen (auch als Defektniveaus bekannt) zurückzuführen. Eine Zunahme der Photosensitivität bei tieferen Temperaturen wird in diesem Fall durch das Prinzip des Auffüllens der Fehlstellen erklärt. Demnach liegen nahe des Leitungsbandniveaus Fehlstellen, welche durch photogenerierte Ladungsträger aufgefüllt werden können. Da diese nahe des Leitungsbandniveaus liegen, können die Ladungsträger bereits durch thermische Energie die Defektniveaus entvölkern und zum Leitungsband angeregt werden. In diesem Fall besetzen die photogenerierten Elektronen zu einem großen Teil die entvölkerten Fehlstellen und tragen daher nicht effizient zum Strom im Leitungsband bei. Als Folge wird ein moderater Anstieg des Photostromes beobachtet. Wohingegen bei 77 K, bei welcher die Fehlstellen nicht entvölkert sind, werden die photogenierten Elektronen direkt ins Leitungsband angeregt und tragen so hauptsächlich dann zum Strom bei. Dadurch dass bei 77 K zudem die Streuprozesse wie Elektron-Elektron Streuung, Elektron-Phonon Streuung, und Oberflächen Streuung eliminiert sind, werden die photogenerierten Ladungsträger viel effizienter zu den jeweiligen Kontakten transferiert. Als Folge wird dann ein ausgeprägter Anstieg des Photostromes messbar. Eine weitere Beobachtung, die aus den Transferkurven hervorgeht, ist, dass bei negativen Gatespannungen die absolute Zunahme des Photostromes größer ausfällt und bei positiven Gatespannungen hingegen die relative Zunahme des Photostromes (siehe Abb. 3.27.b). Dies wird durch das Modell der Bänderverbiegung erklärt (siehe Abb. 3.29). Denn im Falle einer Bänderverbiegung, die aus negativen Gatespannungen resultiert, wird im Dunkeln aufgrund der Ohmschen Kontakte ein Löcherstrom favorisiert. Wird nun das PbS-Nanoblatt belichtet, kommen zusätzlich die photogenerierten Löcher hinzu, welche ebenfalls zum Sourcekontakt fließen. Bei positiven Gatespannungen tragen hauptsächlich die photogenerierten Elektronen effizient zum Strom bei, da ein Elektronenstrom aufgrund der vorliegenden Bänderverbiegung im Dunkeln unterdrückt wird. Dies erklärt weshalb in den Transfer-Charakteristiken bei negativen Gatespannungen die absolute Zunahme des Photostromes größer ausfällt, wohingegen bei positiven Gatespannungen die relative Zunahme des Photostromes

zunimmt.

3.4 Photovoltaik-Effekt in asymmetrisch kontaktierten PbS-Nanoblättern

In diesem Abschnitt wird zum ersten Mal von der Etablierung der PbS-Nanoblätter als Schottky-Solarzellen berichtet, deren Resultate kürzlich in der Zeitschrift *Nanoscale* veröffentlicht wurden [97]. Die Anwendung der PbS-Nanoblätter als Absorbermaterial in Solarzellen könnte sich als vielversprechend erweisen, da diese über exzellente Transporteigenschaften verfügen. Im vorhergehenden Abschnitt wurde bereits gezeigt, dass die Leitfähigkeit der PbS-Nanoblätter unter Beleuchtung aufgrund der photogenerierten Elektronen-Löcherpaare zunimmt und es dadurch zu einer Zunahme der Ladungsträgerdichte in dem PbS-Nanoblatt kommt. Um einen photovoltaischen Effekt in einem individuellen PbS-Nanoblatt zu messen, ist ein inneres elektrisches Feld erforderlich, welches die photogenerierten Ladungsträger bei einer Source-Drain Spannung von $V_{ds} = 0$ V separiert. Das innere elektrische Feld kann dabei durch folgende Mechanismen hervorgerufen werden: (1) durch den Übergang zweier verschiedener Halbleiter (Heterostruktur), (2) durch den Übergang zweier gleiche Halbleiter entgegengesetzter Dotierung (Homojunctions) oder aber (3) durch den Übergang zwischen dem Metall und dem Halbleiter (Schottky-Übergang). Insbesondere die Schottky-Anordnung bietet eine einfache Methode zur Realisierung von Solarzellen (siehe Abb. 1.10), da in diesem Fall insbesondere die aufwendigen Epitaxie-Prozesse nicht notwendig sind. Daher wurde im Falle der PbS-Nanoblätter eine Schottky-Anordnung verwendet, um eine Separation der photogenerierten Ladungsträger bei einer Source-Drain Spannung von $V_{ds} = 0$ V zu gewährleisten. Eine Schottky-Anordnung kann unter anderem durch die Asymmetrie der Metallkontakte an dem Halbleiter erzeugt werden. Der photovoltaische Effekt hervorgerufen durch die Asymmetrie der Metallkontakte wurde bereits an einwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (engl. single-walled carbon nanotubes, SWCNTs) beobachtet. Die mit Sc und Pd asymmetrisch kontaktierten SWCNTs offenbarten Effizienzen von $\eta \sim 10\%$, Leerlaufspannungen von $V_{oc} \sim 0,23$ V und einen Photostrom von $I_{sc} \sim 15$ nA [98]. Auch an zweidimensionalen Materialien, wie beispielweise an Molybdändisulfid (MoS_2) wurde ein photovoltaischer Effekt beobachtet [99]. Dieser zeigte dabei Effizienzen von bis zu $\eta \sim 2,5\%$. Diese Arbeiten heben hervor, dass eine asymmetrische Kontaktierung der Nanomaterialien einen alternativen Ansatz zu Realisierung von effizienten Solarzellen bieten kann. Mit diesem Ziel wurden daher die PbS-Nanoblätter

3.4. PHOTOVOLTAIK-EFFEKT IN ASYMMETRISCH KONTAKTIERTEN PBS-NANOBLÄTTERN

mit Metallen unterschiedlicher Austrittsarbeiten in einer asymmetrischen Konfiguration kontaktiert. Die SEM-Aufnahmen in Abb. 3.30 zeigen individuelle PbS-Nanoblätter, welche in einer asymmetrischen Konfiguration mit Pt und Ti kontaktiert wurden. Anhand der SEM-Aufnahme kann der Kontrast der verschiedenen Metalle Pt und Ti deutlich unterschieden werden. So weist die Pt-Elektrode aufgrund ihrer höheren Dichte von $21,5 \text{ gcm}^{-3}$ gegenüber der Ti-Elektrode mit einer Dichte von $4,51 \text{ gcm}^{-3}$ einen helleren Kontrast auf.

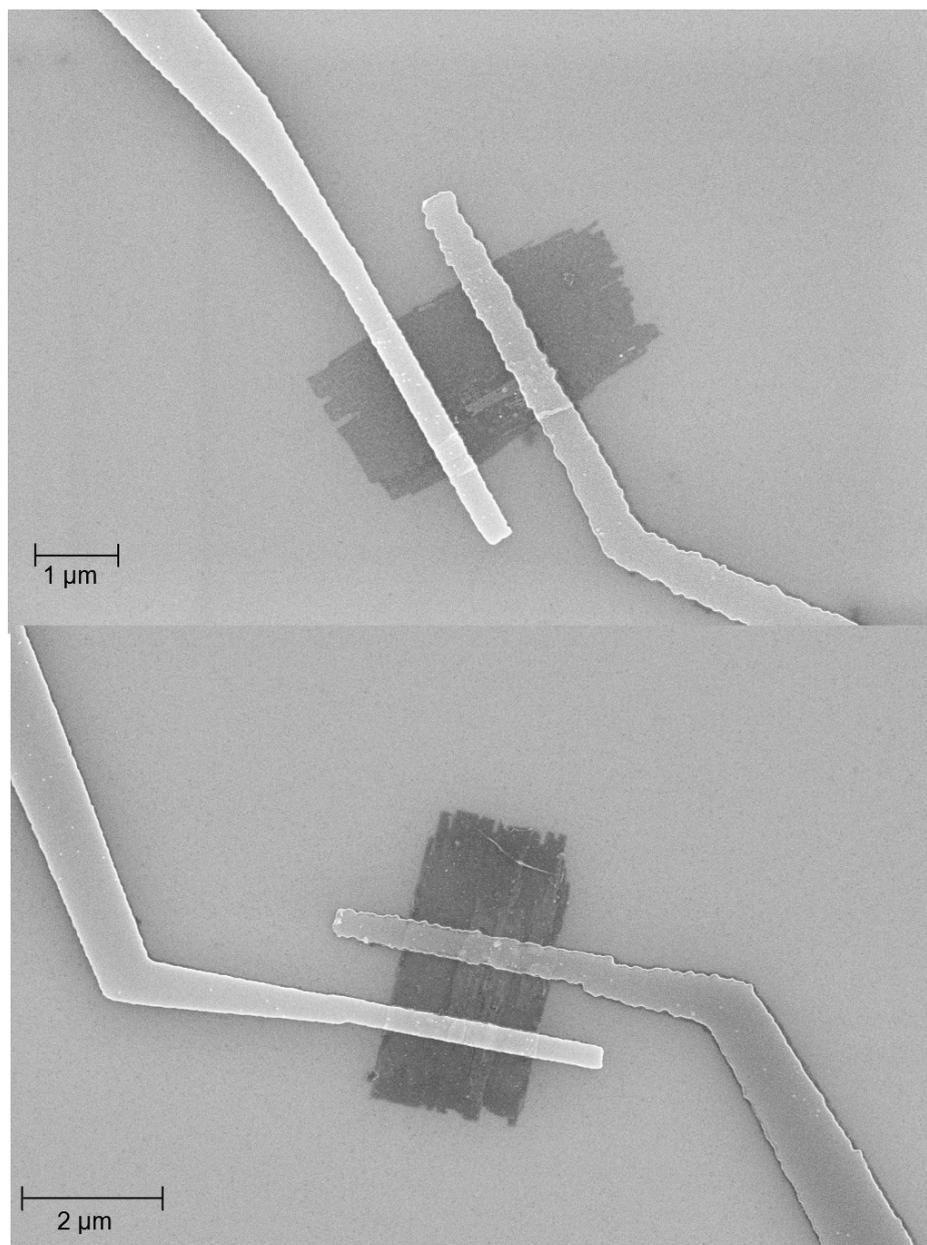


Abbildung 3.30: SEM-Aufnahmen von PbS-Nanoblättern, welche mit Platin und Titan Elektroden kontaktiert wurden.

Die Photovoltaik-Messungen wurden an den PbS-Nanoblättern der Schichtdicke 2,4 nm, 5,4 nm und 11,4 nm durchgeführt, welche entweder in einer Konfiguration aus Palladium- und Titanelektroden oder aber in einer Konfiguration aus Platin- und Titanelektroden kontaktiert wurden. Das Ziel der Messungen war es, den Einfluss der Nanoblattschichtdicke und der Metallaustrittsarbeiten auf die Photovoltaik-Performance der PbS-Nanoblätter zu untersuchen. Um individuelle PbS-Nanoblätter präzise durch Elektronenstrahlolithographie kontaktieren zu können, wurden die Nanoblätter anstelle von Glas auf Silizium-Substrate aufgebracht, da Glas aufgrund von Aufladungseffekten eine präzise Ankontaktierung der PbS-Nanoblätter nicht ermöglichte. In Abb. 3.31 werden AFM-Aufnahmen von asymmetrisch kontaktierten PbS-Nanoblättern, der Schichtdicke 5,4 nm und 2,4 nm, gezeigt. In diesem Fall wurden die PbS-Nanoblätter in einer fingerförmigen Anordnung in einem Abstand von ungefähr 600 nm kontaktiert, um eine möglichst große PbS-Nanoblattfläche zur Umwandlung des Lichtes in elektrische Energie auszunutzen. Wobei die Kontaktabstände der untersuchten Nanoblätter durch die Ungenauigkeit der Elektronenstrahlolithographie und des Lift-Off-Verfahrens in dem Bereich von 400-700 nm stark variierten. Die Photovoltaikmessungen an den PbS-Nanoblättern wurden bei Raumtemperatur unter Vakuumkonditionen durchgeführt, in dem Strom-Spannungs-Kurven mit und ohne Beleuchtung bei unterschiedlichen Intensitäten des Lasers aufgenommen wurden. Es wurde mit einem Laser der Wellenlänge 637 nm gearbeitet. Der Größenbereich des Laserspots betrug 3 mm, wodurch anzunehmen ist, dass die Nanoblätter vollständig beleuchtet wurden. Die Laserintensität von 10 mW entsprach einer Leistungsdichte von $1,17 \text{ kW/m}^2$.

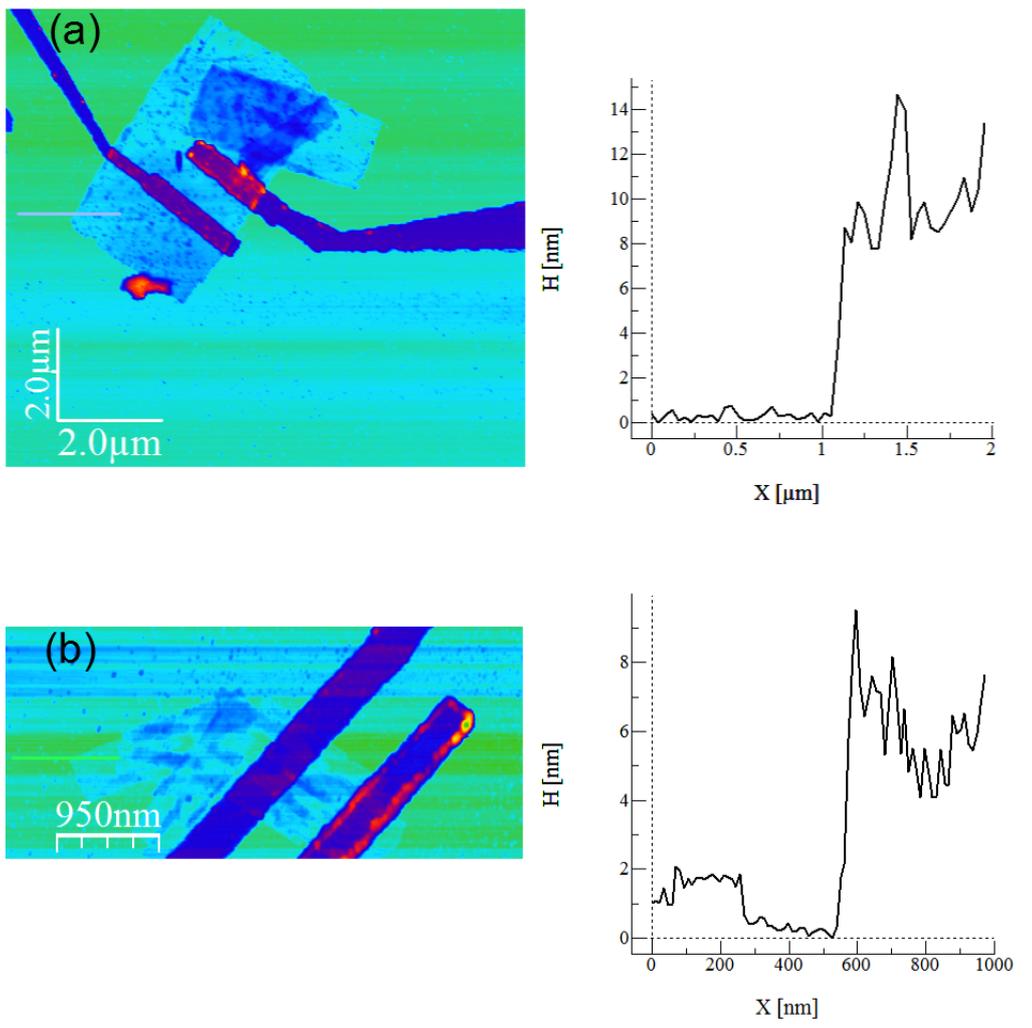


Abbildung 3.31: AFM-Aufnahmen von asymmetrisch kontaktierten PbS-Nanoblättern der Schichtdicke (a) 5,4 nm und (b) 2,4 nm.

In Abb. 3.32 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der 5,4 nm dicken PbS-Nanoblättern mit Ti/Pd- und Ti/Pt-Konfiguration bei verschiedenen Laserintensitäten abgebildet. Die Lateralspannung V_{ds} wurde zwischen -0,2 V und +0,2 V variiert und der Lateralstrom im Dunkeln und bei verschiedenen Laserintensitäten gemessen. Die Strom-Spannungs-Kennlinien weisen einen nichtlinearen Verlauf mit einer starken Asymmetrie auf. Die Strom-Spannungs-Kennlinien zeigen demnach einen diodenähnlichen Verlauf. Unter Beleuchtung verschiebt sich der Strom mit zunehmenden Laserintensitäten hin zu negativen Werten. Infolgedessen ergibt sich ein endlicher Photostrom bei einer Source-Drain Spannung von $V_{ds} = 0$ V. Der gemessene Photostrom I_{sc} ist ein Indiz dafür, dass ein photovoltaischer Effekt in den leitfähigen Transportkanälen der PbS-Nanoblättern auftritt. So wurden an 5,4 nm dicken PbS-Nanoblättern mit Pd/Ti-Kontakten im Durchschnitt

ein Photostrom I_{sc} von 134 pA und eine Leerlaufspannung V_{oc} von 0,021 V bei einer Laserintensität von 10 mW gemessen. An 5,4 nm dicken PbS-Nanoblätter mit Pt/Ti-Elektroden wurden dagegen im Durchschnitt ein Photostrom I_{sc} von 153 pA und eine Leerlaufspannung V_{oc} von 0,065 V gemessen. Ergänzend dazu wurden auch an 11,4 nm dicken PbS-Nanoblättern Photovoltaik-Messungen durchgeführt, welche durchschnittlich einen Photostrom I_{sc} von unterhalb 80 pA und eine Leerlaufspannung V_{oc} von unterhalb 0,5 mV zeigten (siehe Tabelle 4.12 im Anhang). Im weiteren Verlauf der Auswertung wurden die 11,4 nm dicken PbS-Nanoblätter nicht berücksichtigt, da aufgrund der geringen Photoströme I_{sc} und der Leerlaufspannungen V_{oc} eine vernachlässigbare Leistung der Solarzelle resultierte. Die vernachlässigbare Solarzellenleistung wird durch die geringe effektive Bandlücke begründet, welche näherungsweise der Bulk-Bandlücke entspricht. Die Photovoltaik-Messungen an dicken Nanoblättern geben die Tatsache wieder, dass es bei geringen Bandlücken zu einer signifikanten Abnahme der Leerlaufspannungen kommt.

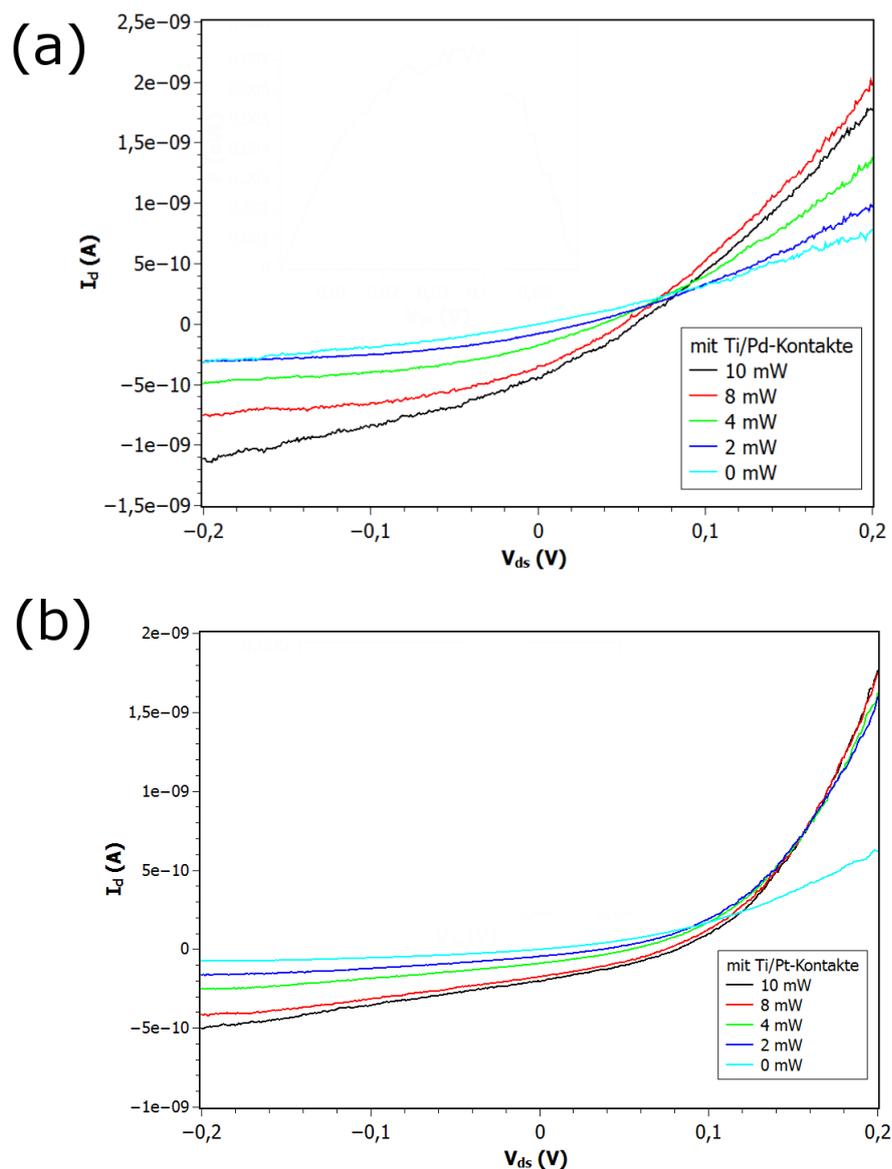


Abbildung 3.32: I-V-Charakteristik des 5,4 nm dicken PbS-Nanoblattes im Falle (a) Pd/Ti-Metallkonfiguration, (b) Pt/Ti-Metallkonfiguration im Dunkeln und bei unterschiedlichen Laserintensitäten.

An dünneren PbS-Nanoblättern mit der Schichtdicke 2,4 nm wurden ebenfalls Strom-Spannungs-Charakteristiken bei verschiedenen Laserintensitäten durchgeführt. In Abb. 3.33 sind die I-V-Charakteristiken der 2,4 nm dicken PbS-Nanoblätter mit Ti/Pd- und Ti/Pt-Konfiguration bei unterschiedlichen Laserintensitäten abgebildet. Die Strom-Spannungs-Kurven der 2,4 nm dicken PbS-Nanoblätter zeigen ebenfalls einen nicht linearen Verlauf und weisen im Gegensatz zu den 5,4 nm dicken PbS-Nanoblättern eine

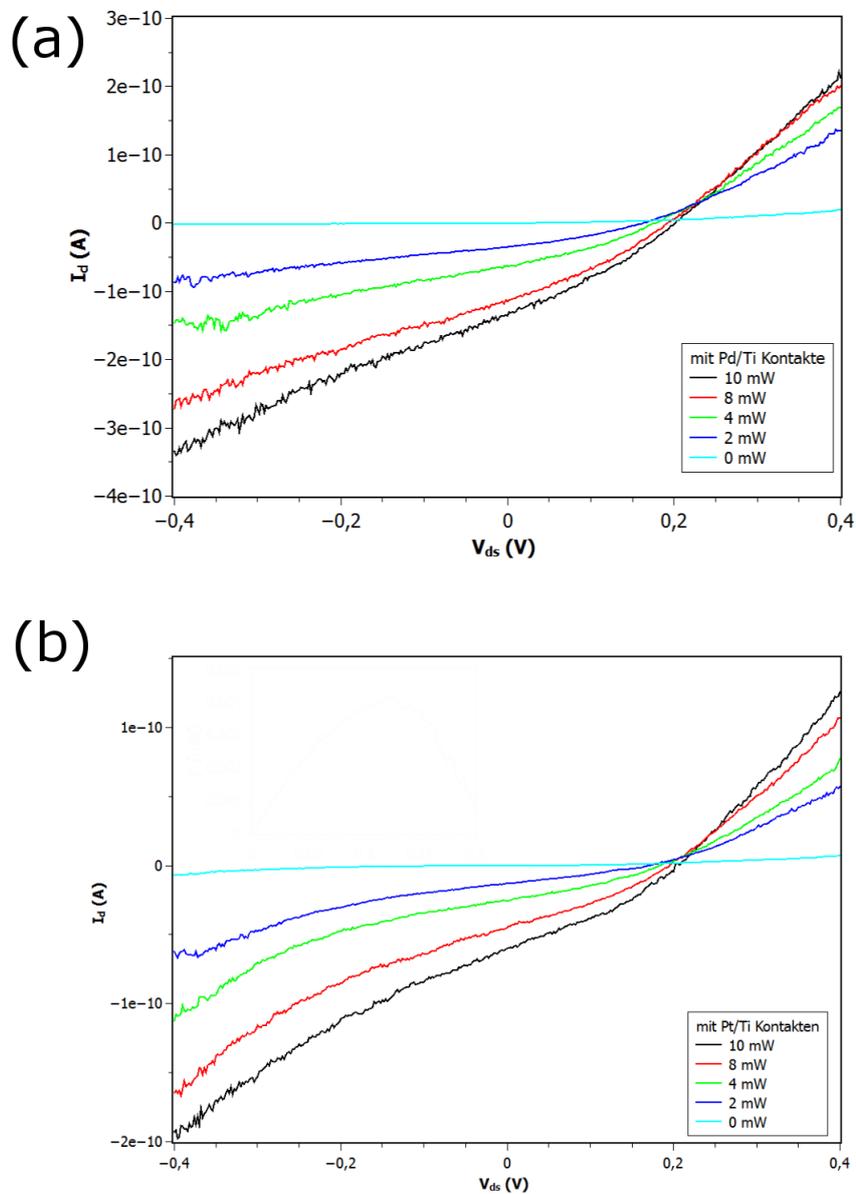


Abbildung 3.33: I-V-Charakteristik des 2,4 nm dicken PbS-Nanoblattes im Falle (a) Pd/Ti-Metallkonfiguration, (b) Pt/Ti-Metallkonfiguration im Dunkeln und für unterschiedliche Laserintensitäten. Der Inset zeigt die generierte elektrische Leistung.

3.4. PHOTOVOLTAIK-EFFEKT IN ASYMMETRISCH KONTAKTIERTEN PBS-NANOBLÄTTERN

geringere Asymmetrie auf. Desweiteren ist in Abb. 3.33 deutlich zu sehen, dass die 2,4 nm dicken PbS-Nanoblätter für unterschiedliche Metallkonfigurationen ebenfalls einen endlichen Photostrom I_{sc} bei einer Source-Drain Spannung von $V_{ds} = 0$ V aufweisen, welcher zu höheren Laserintensitäten hin zunimmt. So wurden an 2,4 nm dicken PbS-Nanoblättern mit Pd/Ti-Kontakten im Durchschnitt ein Photostrom I_{sc} von 73,7 pA und eine Leerlaufspannung V_{oc} von 0,136 V bei einer Laserintensität von 10 mW gemessen. An 2,4 nm dicken PbS-Nanoblättern mit Pt/Ti-Elektroden wurden dagegen im Durchschnitt ein Photostrom I_{sc} von 18,3 pA und eine Leerlaufspannung V_{oc} von 0,189 V gemessen.

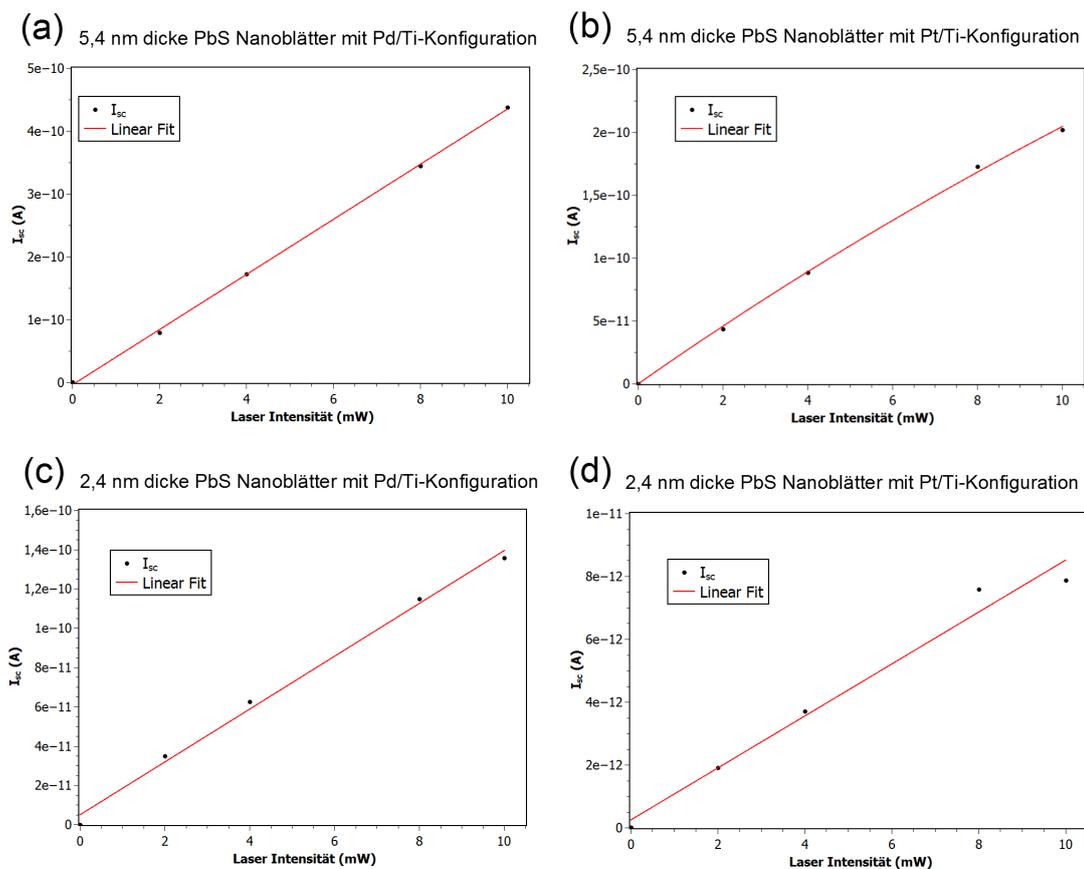


Abbildung 3.34: $I_{sc} - P_{Laser}$: Der Photostrom I_{sc} aufgetragen als Funktion der Laserintensität.

Um den Photostrom I_{sc} und die Leerlaufspannung V_{oc} als Funktion des eingestrahlenen Lasers zu erfassen, werden der Photostrom I_{sc} und die Leerlaufspannung V_{oc} in Abhängigkeit von der Laserintensität aufgetragen, wie es in den Abb. 3.34 und 3.35 zu sehen ist. So zeigt der Photostrom I_{sc} ein lineares Verhalten mit zunehmender Laserintensität (Abb. 3.34). Eine lineare Zunahme des Photostromes I_{sc} mit erhöhter

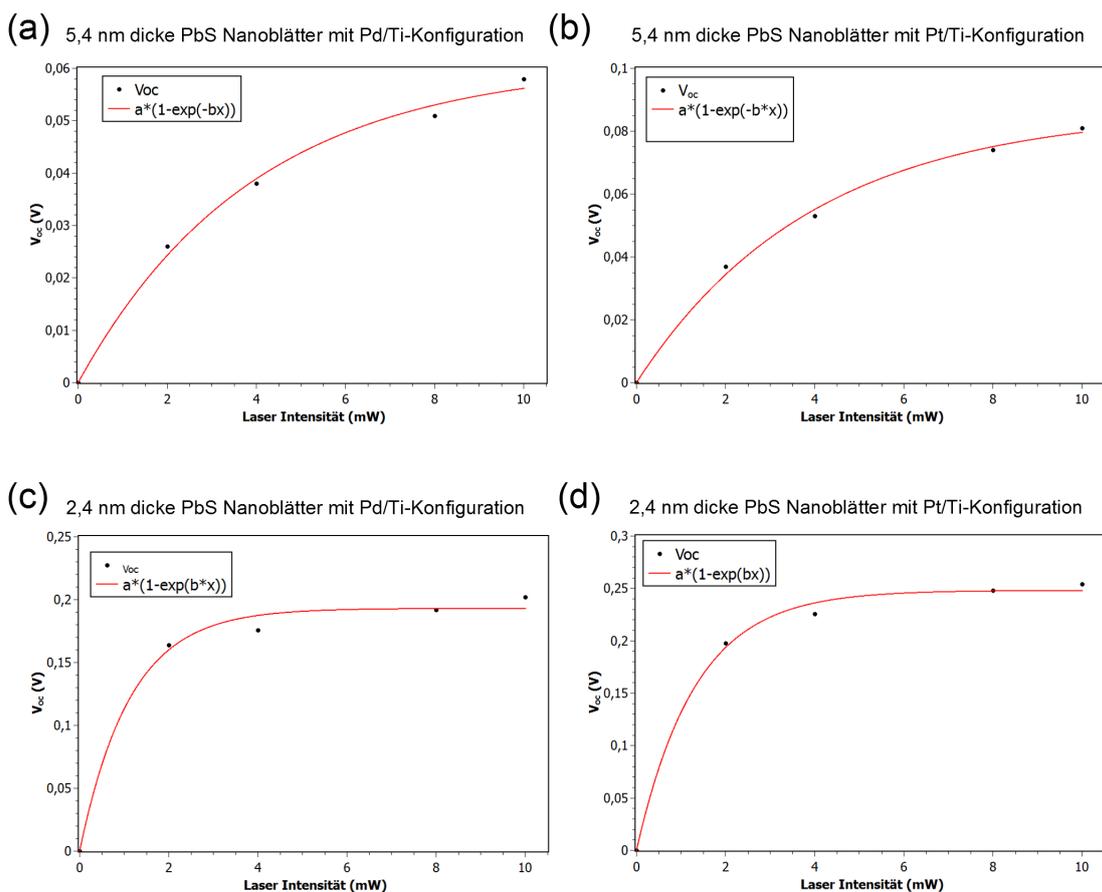


Abbildung 3.35: $V_{oc} - P_{Laser}$: Die Leerlaufspannung V_{oc} aufgetragen als Funktion der Laserintensität.

Laserintensität lässt folgende Schlüsse ziehen: Eine höhere Photonenflussdichte generiert mehr freie Ladungsträger, welche aufgrund des inneren elektrischen Feldes zu den jeweiligen Elektroden abfließen. Eine Rekombination der photogenerierten Ladungsträger durch Aufwärmung der PbS-Nanoblätter, welche durch die Erhöhung der Laserintensität hervorgerufen werden könnte, findet dagegen nicht statt. Da es sonst zu einer Sättigung des Photostromes I_{sc} kommen müsste, was aber in den Messkurven nicht der Fall ist. Desweiteren geht aus der Abb. 3.34 hervor, dass der gemessene Photostrom I_{sc} in den 5,4 nm dicken PbS-Nanoblättern höher ausfällt als in den 2,4 nm dicken PbS-Nanoblättern. Dies liegt zum einen daran, dass der Leitwert der PbS-Nanoblätter insgesamt zu dünneren Schichtdicken hin abnimmt, wie es bereits im Abschnitt 3.2.0.2 (siehe Abb. 3.10) erläutert wurde. Zum anderen liegt das daran, dass die Absorption zu dünneren Schichtdicken (damit zu größeren Bandlückenenergien) abnimmt, wie die Konfokalmessungen bestätigen. Die Konfokalmessungen an PbS-Nanoblättern wurden

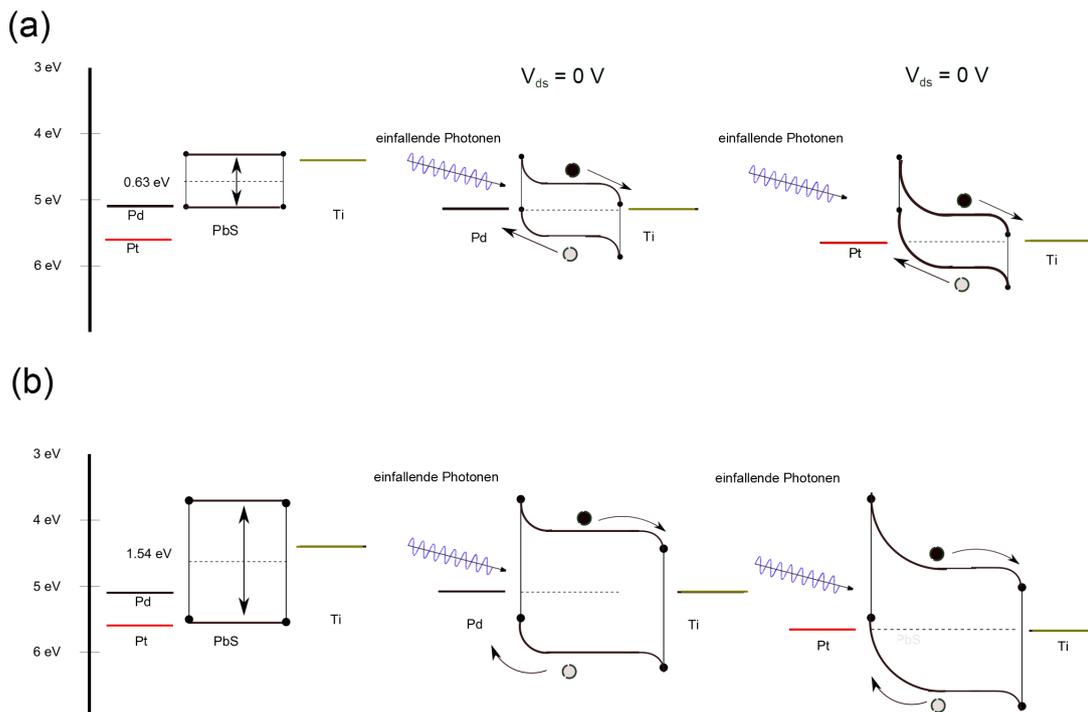


Abbildung 3.36: Schematische Skizze der Bänderverbiegung vor und nach dem Fermilevelausgleich (a) des 5,4 nm dicken PbS-Nanoblattes und (b) des 2,4 nm dicken PbS-Nanoblattes im Falle der asymmetrischen Konfiguration mit Pd/Ti- und Pt/Ti-Kontakten.

von V. Lebedeva durchgeführt. Die Absorption einzelner Nanoblätter wurde abgeschätzt, indem die Transmission T mit Hilfe eines Konfokalmikroskops durch Verwendung eines roten Lasers der Wellenlänge 633 nm gemessen wurde. Für die gemessene Obergrenze der Absorption gilt $A = (1 - T)$, wobei die Streuung und die Reflektion des Lasers mit in die Absorption eingehen, da diese schwer zu bestimmen sind. Für die 5,4 nm dicke PbS-Nanoblätter wurde eine Absorption von ca. 43% ermittelt und für die 2,4 nm dicke PbS-Nanoblätter eine Absorption von ca. 10%. Im Falle der dünneren Nanoblätter wird demnach ein geringerer Anteil an Photonen zur Photogenerierung von Ladungsträgern genutzt. Bei einer Absorption von 43% ergeben sich im Falle der 5,4 nm PbS-Nanoblätter interne Quantumeffizienzen von 17,18% für Pd/Ti-Kontakte und 30,74% für Pt/Ti-Kontakte. Bei einer Absorption von 10% ergeben sich im Falle der 2,4 nm PbS-Nanoblätter hingegen interne Quantumeffizienzen von 53,26% für Pd/Ti-Kontakte und 16,32% für Pt/Ti-Kontakte.

Die Leerlaufspannung V_{oc} dagegen nähert sich mit steigender Laserintensität asymptotisch einem Sättigungswert an, wie es in der Abb. 3.35 zu sehen ist. Die Leerlaufspannung

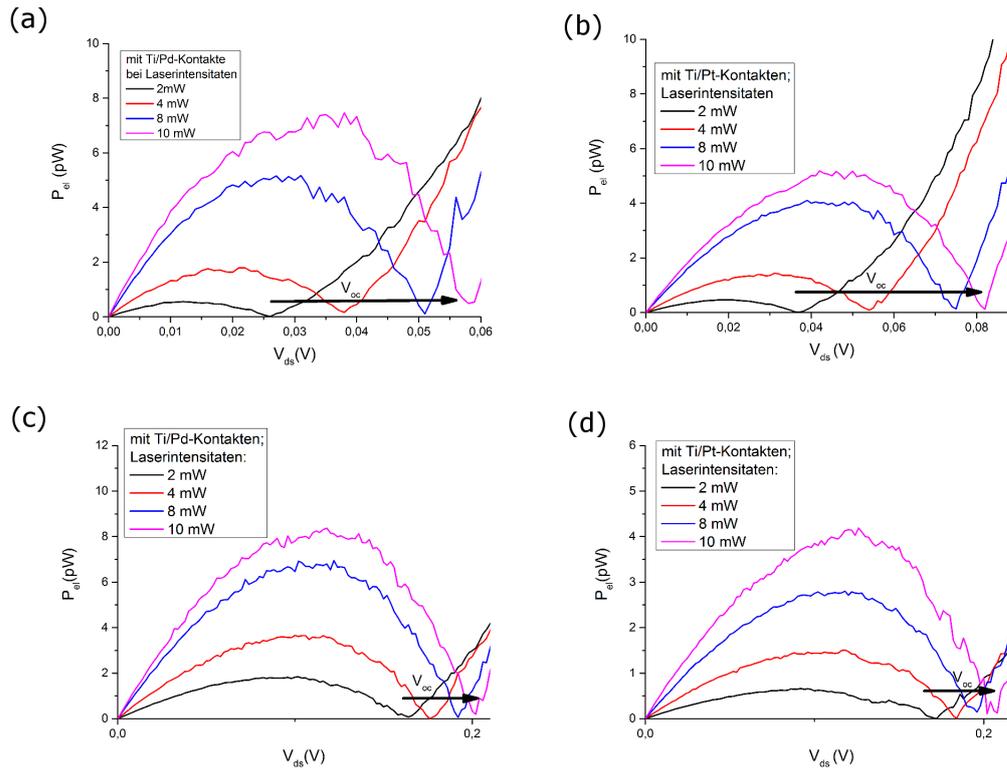


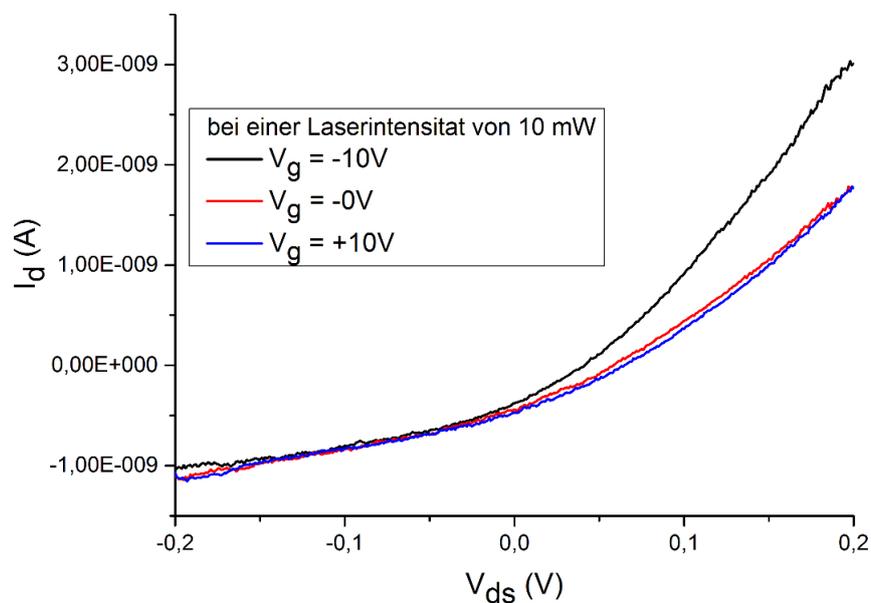
Abbildung 3.37: $P - V_{sd}$: Die generierte elektrische Leistung P_{el} als Funktion der Source-Drain-Spannung bei unterschiedlichen Laserintensitäten für (a)-(b) 5,4 nm und (c)-(d) 2,4 nm dicken PbS-Nanoblättern.

V_{oc} wurde als Funktion der Laserintensität angefitet:

$$V_{oc} = V_{oc_{max}} \cdot (1 - \exp(-a \cdot P_{Laser}))$$

wobei $V_{oc_{max}}$ der asymptotisch angenäherter Sättigungswert und a der Dehnungsfaktor ist. Im Falle der 5,4 nm dicken PbS-Nanoblätter ergibt sich für die Leerlaufspannung $V_{oc_{max}} = 0,06$ V für Pd/Ti-Konfiguration und $V_{oc_{max}} = 0,08$ V für Pt/Ti-Konfiguration. Im Falle der 2,4 nm dicken PbS-Nanoblätter ergibt sich eine Leerlaufspannung von $V_{oc_{max}} = 0,2$ V für die Pd/Ti-Konfiguration und $V_{oc_{max}} = 0,25$ V für die Pt/Ti-Konfiguration. Die Leerlaufspannung $V_{oc_{max}}$ nimmt mit abnehmender PbS-Nanoblattschichtdicke zu, auch durch die Verwendung von Pt/Ti-Kontakten anstelle von Pd/Ti-Kontakten. Die Höhe der maximal erreichbaren Leerlaufspannung $V_{oc_{max}}$ nimmt bei höheren Bandlückenenergien zu sowie auch bei höheren Metallaustrittsarbeitendifferenzen, wie es in der Abb. 3.35 zu sehen ist. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen von P. Baruch, dass die maximal erreichbare Leerlaufspannung $V_{oc_{max}}$

(a)



(b)

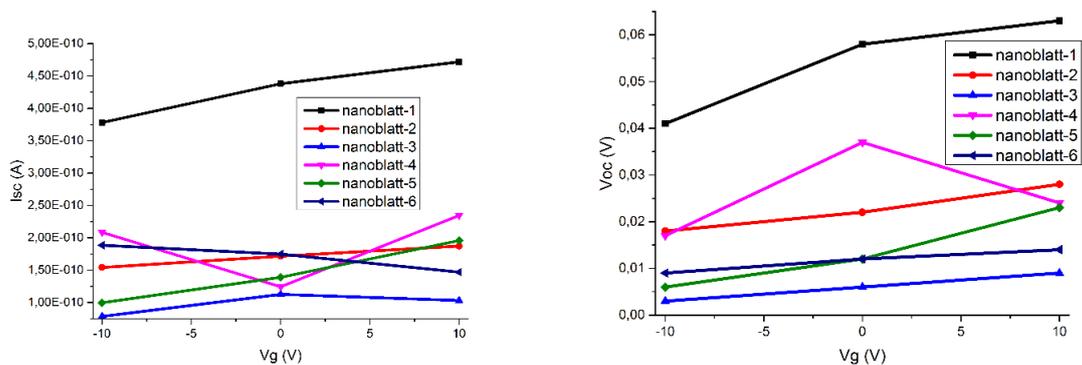


Abbildung 3.38: (a) Output-Charakteristik des 5,4 nm dicken PbS-Nanoblattes mit Pd/Ti-Konfiguration bei einer Laserintensität von 10 mW, (b) Der Photostrom I_{sc} und die Leerlaufspannung V_{oc} als Funktion der Gatespannung aufgetragen.

proportional zur Differenz der Metallaustrittsarbeiten der verwendeten Metallkontakte und der effektiven Bandlücke des Halbleiters ist [100]. Um diesen Sachverhalt besser zu verstehen, werden die Energiebänder der 5,4 nm und 2,4 nm dicken PbS-Nanoblätter für die asymmetrischen Fälle: (1) $\varphi(\text{Pd}) > \varphi(\text{PbS}) > \varphi(\text{Ti})$ und (2) $\varphi(\text{Pt}) > \varphi(\text{PbS}) > \varphi(\text{Ti})$ skizziert, wie es in der Abb. 3.36 zu sehen ist. Die Abb. 3.36 zeigt das Bänderschema vor und nach dem Fermi-Niveaus-Ausgleich. Aufgrund der Akkumulation der positiven Ladungsträger kommt es an der Kontaktregion Pd/PbS oder aber Pt/PbS zu einer Verbiegung der Valenz- und Leitungsbänder nach unten. Auf der anderen Seite kommt es an der Kontaktregion Ti/PbS zu einer Verbiegung der Valenz- und Leitungsbänder nach oben. Wird nun das PbS Nanoblatt belichtet, so werden Photonen die eine größere Energie haben als die Bandlücke des PbS Nanoblattes ($E_{ph} > E_{g,PbS}$) absorbiert und Elektronen-Lochpaare erzeugt. Entsprechend der vorliegenden Schottky Anordnung wandern die photogenerierten Elektronen aufgrund des inner elektrischen Feldes bei einer Source-Drain Spannung von $V_{ds} = 0$ V zur Titanelektrode und die photogenerierten Löcher zur Palladium- oder aber Platinelektrode hin. Als Folge wird dann ein beträchtlicher Photostrom I_{sc} messbar. Im Falle eines offenen Stromkreises werden dann die photogenerierten Elektronen und Löcher an den jeweiligen Kontaktregionen akkumuliert, wodurch dann die messbare Leerlaufspannung V_{oc} zustande kommt. Die Bänderverbiegung der Leitungs- und Valenzbänder ist im Falle der Pt/Ti-Konfiguration gegenüber der Pd/Ti-Konfiguration ausgeprägter, was insgesamt die Zunahme der Leerlaufspannung V_{oc} mit höherer Differenz der Metallaustrittsarbeiten erklärt. Denn eine höhere Differenz in den Metallaustrittsarbeiten führt zu größeren inneren elektrischen Feldern, welches eine effiziente Separation der photogenerierten Ladungsträger ermöglicht. Allerdings fällt die gemessene Leerlaufspannung V_{oc} im Vergleich zu den Differenzen der Metallaustrittsarbeiten geringer aus. Dies könnte unter anderem daran liegen, dass aufgrund von Tunnelbarrieren an den Kontakten serielle Widerstände hervorgerufen werden, die die Leerlaufspannung limitieren.

In der Abb. 3.37 ist die von PbS-Nanoblätter generierter elektrische Leistung P_{el} als Funktion der Source-Drain-Spannung V_{ds} innerhalb des Bereiches von 0 V bis V_{oc} bei unterschiedlichen Intensitäten des eingestrahnten Lasers aufgetragen. Aus der Abb. 3.37 geht deutlich hervor, dass mit einer Zunahme der eingestrahnten Laserintensität eine Zunahme der generierten elektrischen Leistung der PbS-Nanoblätter einhergeht. Eine höhere Photonenflussdichte führt zu einer höheren Anzahl von photogenerierten Ladungsträgern, welche dann an den jeweiligen Elektroden akkumuliert werden. Als Folge resultieren dann höhere Leerlaufspannungen. Insgesamt folgt dann daraus eine höhere elektrische Leistung. Aus der Abb. 3.37 wird die maximal generierte elektrische

Leistung $P_{max} = I_{max} \cdot V_{max}$ bei einer Laserintensität von 10 mW ermittelt. So wird für 5,4 nm dicke PbS-Nanoblätter mit Pd/Ti-Konfiguration eine maximale Leistung von 7,4 pW und mit Pt/Ti-Konfiguration eine maximale Leistung von 5,1 pW generiert. Für 2,4 nm dicke PbS-Nanoblätter wurden maximale Leistungen von 8,3 pW für Pd/Ti-Konfiguration und für Pt/Ti-Konfiguration von 4,1 pW ermittelt.

Desweiteren wurden Photovoltaik-Messungen in Abhängigkeit von der Gatespannung durchgeführt, wie es in der Abb. 3.38 zu sehen ist. Hierzu wurden von den 5,4 nm dicken PbS-Nanoblätter mit Pd/Ti-Konfiguration bei einer Laserintensität von 10 mW Stromspannungskennlinien bei unterschiedlichen Größen von Gatespannungen $V_g = -10$ V ; 0 V und +10 V aufgenommen (siehe Abb. 3.38.a). Auf dieser Weise wurden insgesamt 6 unterschiedliche Nanoblätter untersucht. Um die Abhängigkeit der Kenngrößen wie dem Photostrom und der Leerlaufspannung von der Gatespannung zu sehen, wurden diese als Funktion der Gatespannung aufgetragen, wie es in Abb. 3.38.b zu sehen ist. Der Photostrom I_{sc} zeigt keine Korrelation mit der Gatespannung auf, wohingegen die Leerlaufspannung V_{oc} eine leichte Korrelation mit der Gatespannung zeigt. So ist bei fast allen untersuchten Nanoblättern eine leichte Zunahme der Leerlaufspannung V_{oc} zu positiven Gatespannungen hin zu beobachten.

Für alle Schichtdicken und verschiedenen Metallkonfigurationen wurden mindestens 12 Nanoblätter elektrisch charakterisiert. Mit Hilfe der I-V-Charakteristiken ermittelte Kenngrößen, wie dem Photostrom und der Leerlaufspannung, lassen sich durch Verwenden der Gleichungen 1.29, 1.30 und 1.31, der Füllfaktor FF , die Effizienz η sowie die Quanteneffizienz EQE ermitteln. In der Tabelle 3.4 werden die Durchschnittswerte des Photostroms I_{sc} , der Leerlaufspannung V_{oc} , des Füllfaktors FF , der Effizienz η sowie der Quanteneffizienz EQE dargestellt. Die detaillierten Tabellen zu den einzelnen PbS-Nanoblättern befinden sich im Anhang (Tabelle 4.8-4.12). Die 5,4 nm dicken PbS-Nanoblätter mit Pd/Ti-Kontakten weisen im Durchschnitt die geringsten Leerlaufspannungen von $V_{oc} = 0,021$ V auf, wohingegen die 2,4 nm dicken PbS-Nanoblätter mit Pt/Ti-Kontakten die höchsten Leerlaufspannungen mit $V_{oc} = 0,189$ V aufweisen. Der gemessene Photostrom I_{sc} bei einer Source-Drain Spannung von $V_{ds} = 0$ V ist im Falle der 5,4 nm dicken PbS-Nanoblätter im Durchschnitt um eine Größenordnung größer als im Falle der 2,4 nm dicken PbS-Nanoblätter. Der höchste Photostrom von $I_{sc} = 0,153$ nA wird im Durchschnitt für 5,4 nm dicken PbS-Nanoblätter mit Pt/Ti-Kontakten gemessen und der geringste Photostrom von $I_{sc} = 0,0180$ nA für 2,4 nm dicke PbS-Nanoblätter mit Pt/Ti-Kontakten. In der Tabelle 3.4 sind neben dem Photostrom I_{sc} und die Leerlaufspannung V_{oc} weitere Kenngrößen wie der Füllfaktor, die Effizienz sowie die externe Quanteneffizienz dargestellt. Der Füllfaktor variiert in dem Bereich

von 0,23~0,32 für unterschiedliche PbS-Nanoblattschichtdicken mit unterschiedlichen Metallkonfigurationen. Es ist demnach keine Abhängigkeit des Füllfaktors mit der effektiven Bandlücke zu beobachten. Im Falle der unterschiedlichen Metallkonfigurationen hingegen ist zu erkennen, dass größere Differenzen in den Austrittsarbeiten der Metallkontakte zu höheren Füllfaktoren führen. Dies ist wiederum darauf zurückzuführen, dass eine effiziente Separation der photogenerierten Ladungsträger zu den jeweiligen Elektroden stattfindet und eine Rekombination dieser dadurch minimiert wird. Eine weitere Betrachtung der Tabelle bezüglich der Effizienzen offenbart folgende Fakten: Die 5,4 nm dicken PbS-Nanoblätter weisen im Falle der Pd/Ti-Konfiguration im Durchschnitt eine Effizienz von 0,04% und im Falle der Pt/Ti-Konfiguration eine Effizienz von 0,23% auf. Ein Bauteil zeigte darüberhinaus eine Effizienz von 0,94% (Siehe Tabelle 4.8 im Anhang). Die 2,4 nm dicken PbS-Nanoblätter hingegen weisen im Falle der Pd/Ti-Konfiguration im Durchschnitt eine Effizienz von 0,14% und im Falle der Pt/Ti-Konfiguration eine Effizienz von 0,09% auf. Dies liegt unter anderem daran, dass die Effizienz von verschiedenen Parametern abhängt, wie beispielweise von der Leerlaufspannung, dem Photostrom und dem Füllfaktor (siehe Gl. 1.30). Da diese Kenngrößen aber unterschiedliche Abhängigkeiten mit der Nanoblattschichtdicke zeigen, gibt es ein Optimum. Obwohl in dünneren PbS-Nanoblättern höhere Leerlaufspannungen gemessen werden, führt der Zuwachs des Photostromes in dickeren Nanoblättern zu höheren Effizienzen. Daher werden die höchsten Durchschnittswerte der Effizienz an 5,4 nm dicken PbS-Nanoblättern mit Pt/Ti-Konfiguration beobachtet. Desweiteren werden in der Tabelle die externen Quanteneffizienzen aufgeführt. So liegt die externe Quanteneffizienz durchschnittlich bei 11,60% für 5,4 nm dicke PbS-Nanoblätter mit Pd/Ti-Kontakten und diese steigt auf einen Wert von 20,75% im Falle von Pt/Ti-Kontakten. Für 2,4 nm dicke PbS-Nanoblätter ergeben sich externe Quanteneffizienzen von 10,12% im Falle von Pd/Ti-Kontakten und 3,10% im Falle von Pt/Ti-Kontakten.

3.4. PHOTOVOLTAIK-EFFEKT IN ASYMMETRISCH KONTAKTIERTEN PBS-NANOBLÄTTERN

Tabelle 3.4: Übersichtstabelle zu durchschnittlichen Werten von Kenngrößen der PbS-Nanoblattsolarzellen für unterschiedliche Schichtdicken und verschiedene Metallkonfigurationen bei einer Laserintensität von 10 mW.

Schichtdicke [nm]	Metal- konf.	Anzahl gemessener Nanoblätter	V_{oc} [V]	I_{sc} [nA]	FF	η [%]	EQE [%]
5,4	Pd/Ti	15	0,021	0,134	0,23	0,04	11,60
5,4	Pt/Ti	32	0,065	0,153	0,32	0,23	20,75
2,4	Pd/Ti	29	0,136	0,073	0,29	0,14	10,12
2,4	Pt/Ti	12	0,189	0,018	0,30	0,09	3,10

Summary and Outlook

In this thesis the electrical properties of 2D PbS nanosheets were investigated. The aim of this thesis was to fabricate solution-processed state-of-the-art semiconductor devices based on 2D PbS nanosheets. The 2D PbS nanosheets were synthesized by colloidal chemistry and contacted via electron-beam lithography. For the first time field-effect transistors (FETs) based on individual PbS nanosheets have been demonstrated. The FET behaviour of PbS nanosheets was investigated as a function of contact metal work function, temperature and nanosheet heights. The electrical measurements performed on individual PbS nanosheets as a function of contact metal work function exhibited a pronounced p-type behaviour in the case of higher-work-function metals like gold and palladium and a slight p-type behaviour in the case of lower-work-function metals like titanium. The majority of the PbS nanosheets contacted with platinum electrodes showed n-type behaviour with a few of p-type ones. The electrical characterization performed on individual PbS nanosheets showed that the contact metal work function has a decisive impact on the function of the devices as transistors. It determines whether Ohmic or Schottky contacts are formed for holes. In the case of Ohmic contacts a hole current will be favoured whereas in the case of Schottky contacts a hole current will be prevented. This in turn determines the performance in terms of field-effect mobilities and On/Off ratios. In our measurements we obtained field-effect mobilities of up to $31 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. The performance of the transistors without any post-treatment is already among the best devices based on colloidal nanostructures. In the future, top gate transfer characteristics should be performed on the sheets to achieve higher transistor performances. In addition, a successful demonstration of top gate transfer characteristics would make it possible to build an integrated circuit from the nanosheets. Furthermore, FETs of various nanosheet heights have been fabricated to study the FET behaviour as a function of nanosheet height. These measurements revealed that the nanosheets' height has a decisive impact on their electronic properties. Thus, the electrical transport characterization demonstrated that thinner nanosheets exhibit steep sub-threshold slope and high On/Off ratios whereas thicker nanosheets exhibit

a comparatively high On current. Thus, the transistor performance in terms of On current, On/Off ratio, and sub-threshold slope is tunable by the nanosheet height. This could make PbS nanosheets interesting candidates for versatile electronic devices.

Additionally, the PbS FETs were studied at cryogenic temperatures with and without illumination. The experiments featured a pronounced p-type behaviour in terms of On/Off ratios at cryogenic temperatures. Upon illumination the PbS nanosheets worked as phototransistors with pronounced switching of photo-generated carriers at cryogenic temperatures. Furthermore, the photoconductivity of the PbS nanosheets showed a temperature-dependence. The photoconductivity was remarkably high at lower temperatures whereas at room temperature it was modest.

Furthermore, photovoltaic effect has been measured in asymmetrically contacted PbS nanosheets. The photovoltaic effect exhibited a sensitivity to the nanosheet height and the contact metals. An increase in the open-circuit voltage V_{oc} was observed with larger bandgaps and with higher differences in the work function of the used contact metals. In such asymmetrically contacted ultra-thin nanosheets, a power conversion efficiency of up to 0.94% and external quantum efficiency of up to 20.75% were achieved. The photovoltaic measurements emphasize PbS nanosheets as promising candidates for future optoelectronic and solar cell applications. In the future, photovoltaic measurements should be performed on serial connected individual PbS nanosheets. This could be a way to improve the efficiency of the photovoltaic devices based on the PbS nanosheets.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die elektrischen Eigenschaften der 2D PbS-Nanoblätter untersucht. Das Ziel dieser Arbeit war es, aus den lösungsprozessierten PbS-Nanoblättern neuartige Halbleiterbauelemente herzustellen. Die 2D PbS-Nanoblätter wurden per kolloidaler Chemie synthetisiert und mittels Elektronenstrahlolithographie kontaktiert. Aus individuellen PbS-Nanoblättern wurden zum ersten Mal Feldeffekttransistoren (FETs) erfolgreich hergestellt. Die 2D PbS-FETs wurden als Funktion der Metallaustrittsarbeit, der Temperatur und der Nanoblattschichtdicke untersucht. Die elektrischen Messungen an individuellen PbS-Nanoblättern als Funktion der Metallkontakte zeigten ein stark ausgeprägtes p-Typ-Verhalten im Falle der Metalle mit hoher Austrittsarbeit, wie beispielsweise Gold und Palladium, und ein schwaches p-Typ-Verhalten im Falle der Metalle mit geringer Austrittsarbeit wie beispielsweise Titan. Interessanterweise zeigten mit Platin kontaktierte PbS-Nanoblätter mehrheitlich ein n-Typ-Verhalten und nur wenige davon zeigten ein p-Typ-Verhalten. Die elektrische Charakterisierung der individuellen PbS-Nanoblätter offenbarte einen entscheidenden Einfluss der Metallaustrittsarbeiten. Die Höhe der Metallaustrittsarbeit an dem Übergang zum PbS-Nanoblatt entscheidet darüber, ob sich Ohmsche oder aber Schottky-Kontakte für Löcher ausbilden. Im Falle der Ohmschen Kontakte wird ein Löcherstrom favorisiert, wohingegen im Falle der Schottky-Kontakte ein Löcherstrom erschwert wird. Dies wiederum bestimmt die Leistung des Transistors bezüglich der Feldeffektmobilität und des On/Off-Verhältnisses. Die PbS-Nanoblätter zeigten Feldeffektmobilitäten von bis zu $31 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Leistung der Transistoren gehört bereits ohne Vorbehandlung schon zu den höchsten innerhalb der kolloidalen Nanostrukturen. In Zukunft sollten an den Nanoblättern Transfer-Charakteristiken mit Top-Gate durchgeführt werden, um höhere Transistorleistungen zu erzielen. Eine erfolgreiche Durchführung der Transfer-Charakteristiken mit Top-Gate an den Nanoblättern, würde die Realisierung von Schaltkreisen aus Nanoblättern ermöglichen.

Desweiteren wurden FETs aus unterschiedlichen Nanoblattschichtdicken hergestellt, um auf dieser Weise den Einfluss der Schichtdicke auf das FET-Verhalten zu untersu-

chen. Diese Messungen offenbarten einen entscheidenden Einfluss der Nanoblathöhe auf die elektrischen Eigenschaften. Denn so zeigten dünnere Nanoblätter eine steile Sub-Threshold Slope sowie ein hohes On/Off-Verhältnis, wohingegen dickere Nanoblätter einen vergleichsweise hohen On-Strom aufwiesen. Demzufolge lässt sich die Transistorleistung bezüglich des On/Off-Verhältnisses, der Sub-Threshold Slope und des On-Stromes mit der Schichtdicke einstellen. Die Einstellbarkeit der elektrischen Eigenschaften von PbS-Nanoblättern könnte sie für viele elektronische Bauteile interessant machen.

Zusätzlich wurden die PbS-FETs bei tiefen Temperaturen mit und ohne Beleuchtung untersucht. Diese Experimente zeigten ein ausgeprägtes p-Typ-Verhalten bei tiefen Temperaturen beispielweise bezüglich des On/Off-Verhältnisses. Unter Beleuchtung funktionierten die PbS-Nanoblätter als Phototransistoren und bei tiefen Temperaturen wurde das Abschnüren der photogenerierten Ladungsträgern signifikanter. Darüberhinaus offenbarten die PbS-Nanoblätter eine temperaturabhängige Photoleitfähigkeit. So wurden bei tiefen Temperaturen bemerkenswert hohe Photoleitfähigkeiten gemessen, bei Raumtemperatur hingegen nur geringe.

Desweiteren wurde ein photovoltaischer Effekt in den asymmetrisch kontaktierten PbS-Nanoblättern gemessen. Der photovoltaische Effekt offenbarte eine Abhängigkeit von der Schichtdicke und den Metallelektroden. Eine Zunahme der Leerlaufspannung V_{oc} mit zunehmender Bandlücke und mit zunehmender Differenz der Austrittsarbeiten der verwendeten Metallkontakte wurde beobachtet. An einzelnen PbS-Nanoblättern wurden Effizienzen von bis zu 0,94% sowie Quanteneffizienzen von bis zu 20,75% erreicht. Diese Tatsache hebt die Relevanz der PbS-Nanoblätter für zukünftige Photovoltaikanwendungen hervor. In Zukunft sollten Photovoltaikmessungen an mehreren individuellen Nanoblättern, die seriell verschaltet sind, durchgeführt werden. Dadurch könnten noch höhere Effizienzen erzielt werden.

4 Anhang

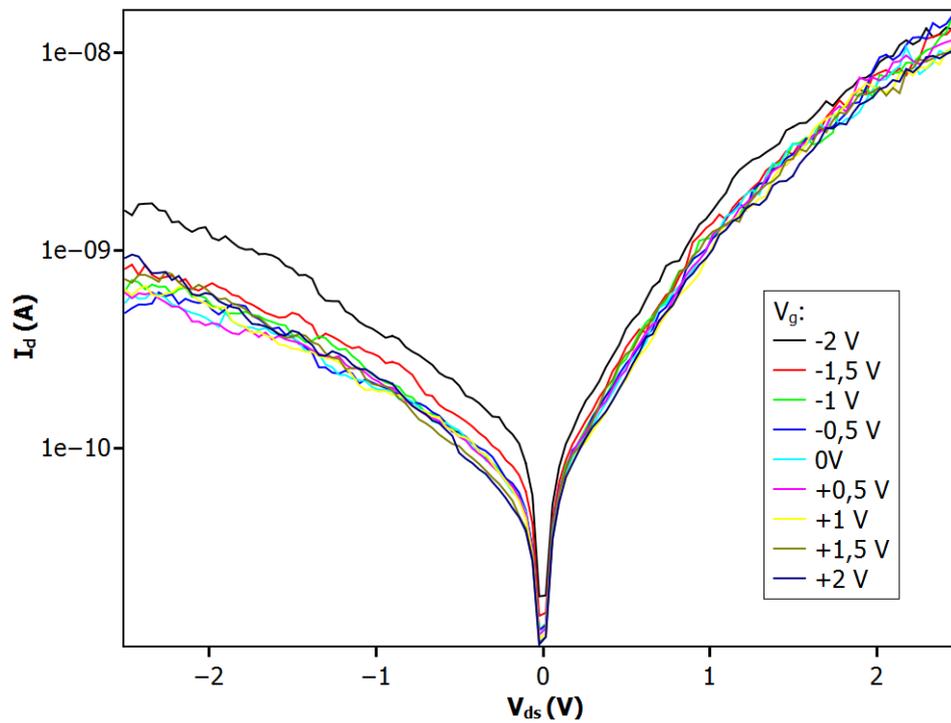


Abbildung 4.1: Output-Charakteristik für verschiedene konstante Werte der Gatespannungen. Die Source-Drain-Spannung V_{ds} wurde von $-2,5$ V bis $+2,5$ V durchgesweept und die Gatespannung V_g zwischen -2 V und $+2$ V schrittweise erhöht.

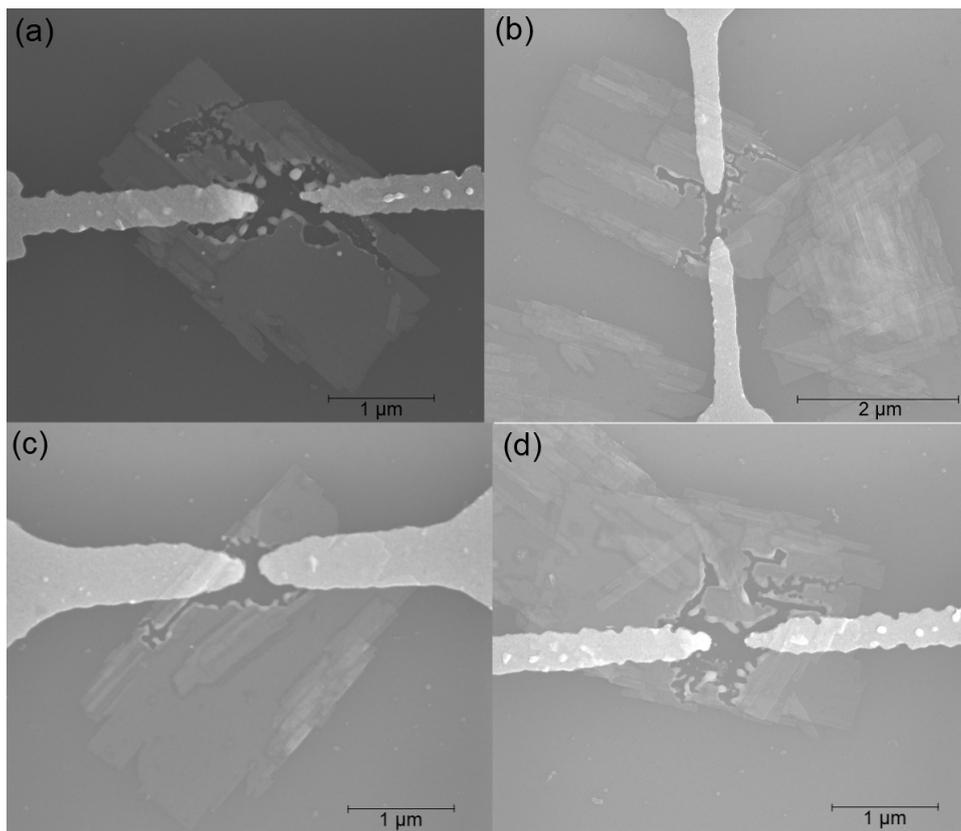


Abbildung 4.2: SEM-Aufnahmen von einigen der vermessenen PbS Nanoblätter nach ihrer elektrischen Charakterisierung. Höhere lateral Ströme führen in einigen Fällen aufgrund der joulischen Wärme zu einer Degradierung der PbS Nanoblätter.

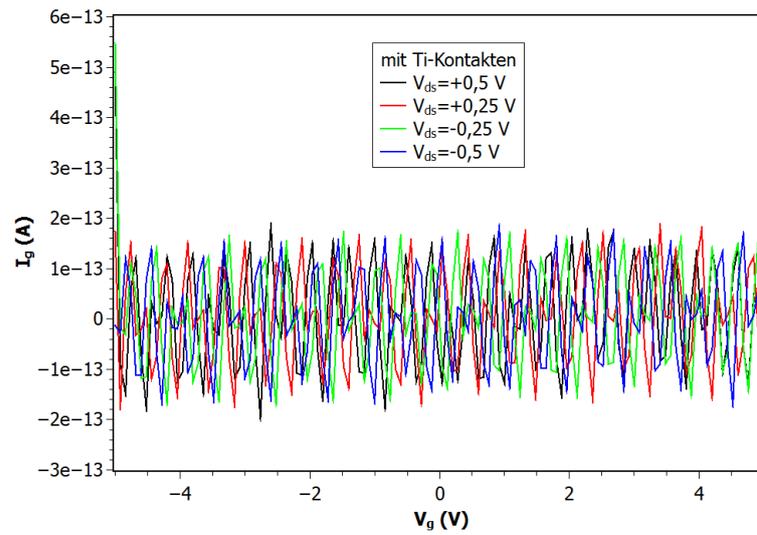


Abbildung 4.3: Die gemessenen Leckströme im Falle der mit Titan kontaktierten PbS-Nanoblätter: Die Leckströme I_g aufgetragen gegen die Gatespannung V_g .

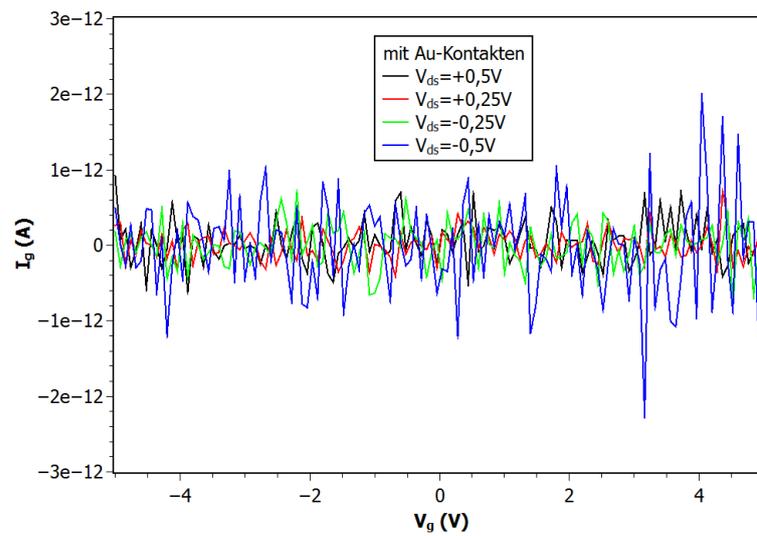


Abbildung 4.4: Die gemessenen Leckströme im Falle der mit Gold kontaktierten PbS-Nanoblätter: Die Leckströme I_g aufgetragen gegen die Gatespannung V_g .

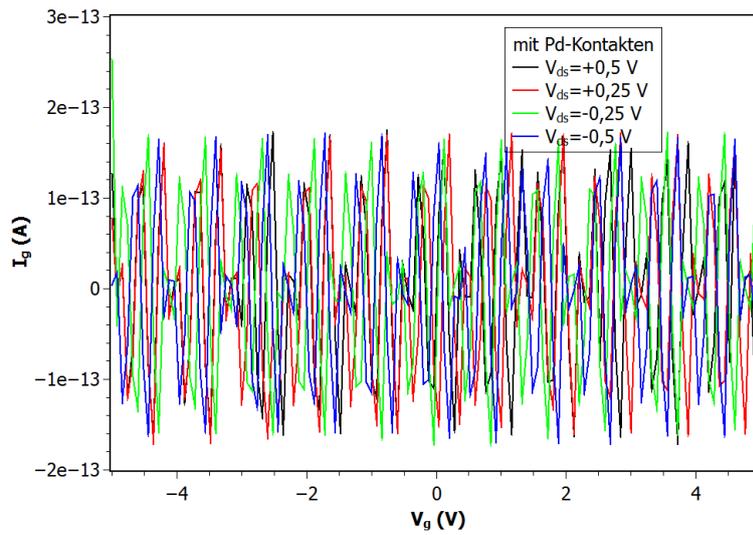


Abbildung 4.5: Die gemessenen Leckströme im Falle der mit Palladium kontaktierten PbS-Nanoblätter: Die Leckströme I_g aufgetragen gegen die Gatespannung V_g .

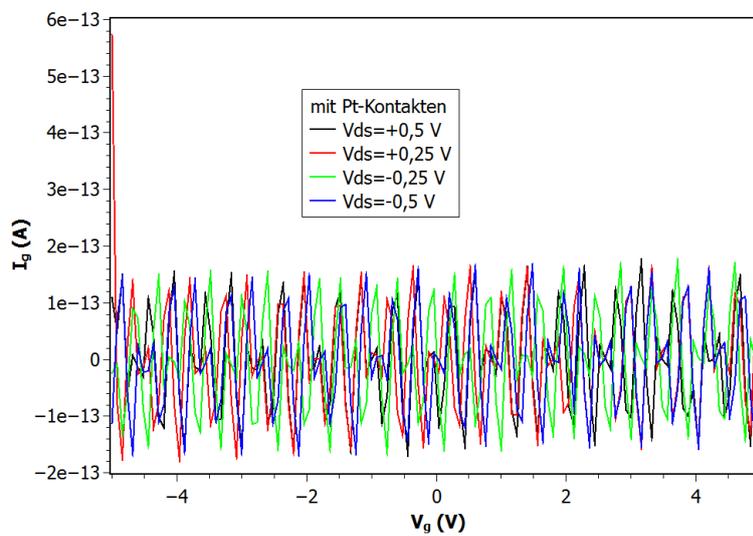


Abbildung 4.6: Die gemessenen Leckströme im Falle der mit Platin kontaktierten PbS-Nanoblätter: Die Leckströme I_g aufgetragen gegen die Gatespannung V_g .

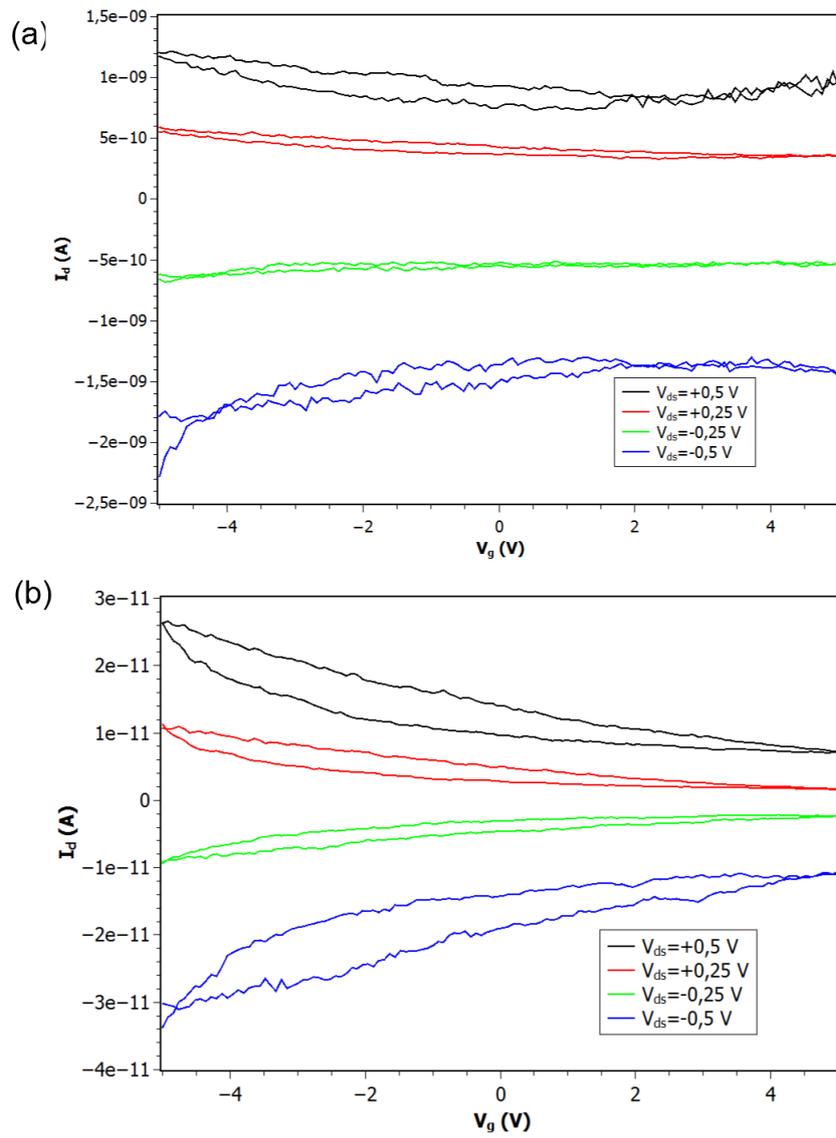


Abbildung 4.7: Transfer-Charakteristik von PbS Nanoblättern der Schichtdicke (a) 11,4 nm und (b) 4,4 nm für Hin- und Rücksweep der Gatespannung.

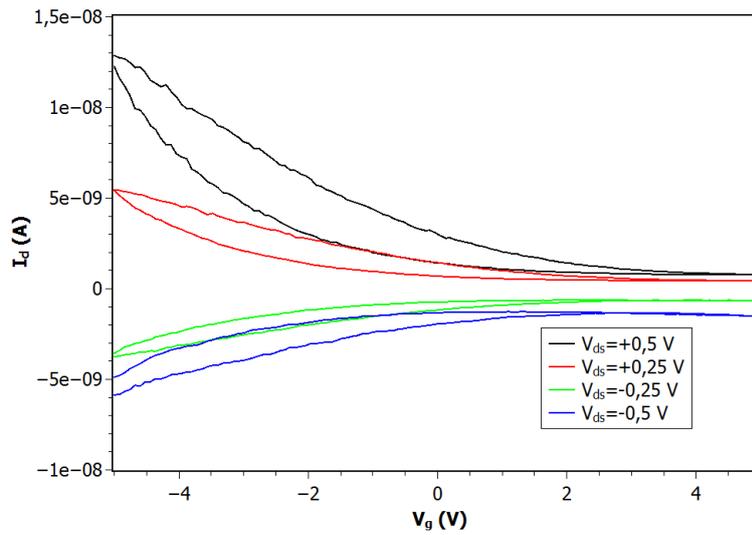


Abbildung 4.8: Transfercharakteristik von 5,4 nm dicken PbS Nanoblatt für Hin- und Rücksweep der Gatespannung.

Tabelle 4.1: Kenngrößen der PbS Nanoblätter kontaktiert mit Ti-Elektroden.

Probennummer	Typ	On/Off-Verhältnis	Mobilität [cm ² /Vs]	Leitfähigkeit [S/m]
1	p	1,23	0,072	0,01165
2	p	2,35	0,085	0,000945
3	p	1,60	0,046	0,00169
4	p	3,99	0,29	0,00765
5	p	12,37	1,3	0,0082
6	p	1,23	1,05	0,07433
7	p	1,23	0,00047	0,0000163
8	p	3,92	0,158	0,0029
9	p	1,37	0,00083	0,00015
Durchschnitt		3,26	0,33	0,01196

Tabelle 4.2: Kenngrößen der PbS Nanoblätter kontaktiert mit Au-Elektroden.

Probennummer	Typ	On/Off-Verhältnis	Mobilität [cm ² /Vs]	Leitfähigkeit [S/m]
1	p	12,05	22,46	0,102
2	p	14,06	23,55	0,17
3	p	16,87	19,56	0,101
4	p	6,51	3,79	0,056
5	p	10,39	3,60	0,05
6	p	12,05	2,89	0,01
7	p	24,68	15,43	0,062
8	p	16,34	2,28	0,033
9	p	10,39	4,89	0,030
10	p	23,35	2,09	-
11	p	12,63	4,68	0,034
12	p	9,73	0,57	0,083
13	p	7,59	7,93	0,079
14	p	9,93	3,15	-
Durchschnitt		13,33	8,35	0,07

Tabelle 4.3: Kenngrößen der PbS Nanoblätter kontaktiert mit Pd-Elektroden.

Probennummer	Typ	On/Off-Verhältnis	Mobilität [cm ² /Vs]	Leitfähigkeit [S/m]
1	p	13,73	31,80	0,10
2	p	9,51	4,43	0,15
3	p	12,70	13,38	0,10
4	p	11,62	3,83	0,06
5	p	13,50	3,80	0,03
6	p	12,59	1,99	0,05
7	p	5,43	8,98	0,10
8	p	2,26	0,07	0,0035
9	p	3,74	3,15	0,04
10	p	25,08	10,22	0,07
11	p	24,88	2,60	0,03
12	p	5,19	3,56	0,04
13	p	2,64	19,41	0,13
14	p	3,48	4,36	0,07
15	p	4,25	8,14	0,06
16	p	13,17	6,65	0,05
17	p	2,53	4,84	0,05
Durchschnitt		9,78	7,72	0,07

Tabelle 4.4: Kenngrößen der PbS Nanoblätter kontaktiert mit Pt-Elektroden.

Probennummer	Typ	On/Off-Verhältnis	Mobilität [cm ² /Vs]	Leitfähigkeit [S/m]
1	p	2,01	0,10	0,01
2	n	3,41	0,08	0,02
3	n	42,15	2,74	0,40
4	n	6,68	11,93	0,05
5	n	22,70	20,56	0,70
6	p	3,04	0,006	0,0002
7	n	14,99	0,35	0,02
8	n	4,28	2,49	0,58
9	n	14,99	0,35	0,01
10	n	4,27	3,286	0,46
11	n	14,99	0,344	0,02
12	n	104,90	3,285	0,13
13	p	18,60	0,276	0,02
14	n	330,31	17,50	0,13
15	p	2,78	1,91	0,04
16	p	1,22	0,15	0,0005
17	p	1,54	0,27	0,0041
18	p	3,06	0,66	0,0068
19	p	1,65	0,18	0,0019
20	n	2,01	0,35	0,0023
21	n	2,18	0,34	0,0025
22	p	1,38	0,127	0,0042
23	n	1,39	0,15	0,006
24	n	3,13	0,3	0,0016
25	n	7,11	0,011	0,003
26	n	18,47	0,034	0,0058
27	n	18,28	0,0078	0,023
Durchschnitt		25,29	2,57	0,099

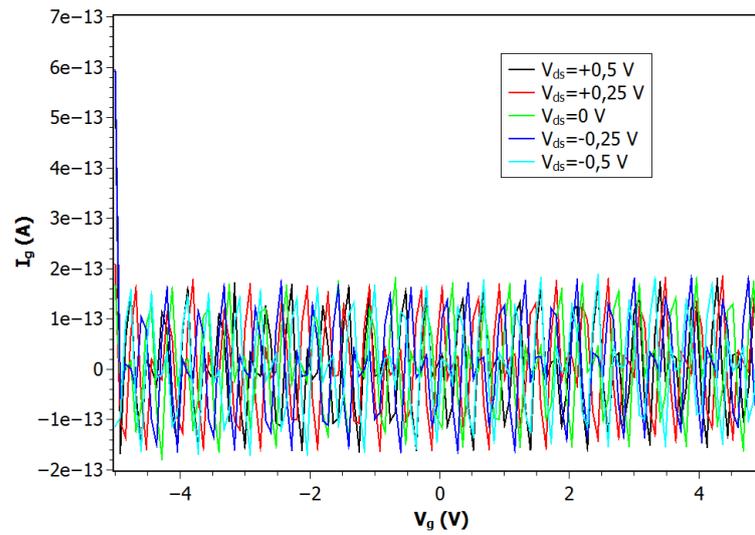


Abbildung 4.9: Die gemessenen Leckströme im Falle der mit Goldnanopartikeln belegten PbS Nanoblätter: Die Leckströme I_g aufgetragen gegen die Gatespannung V_g .

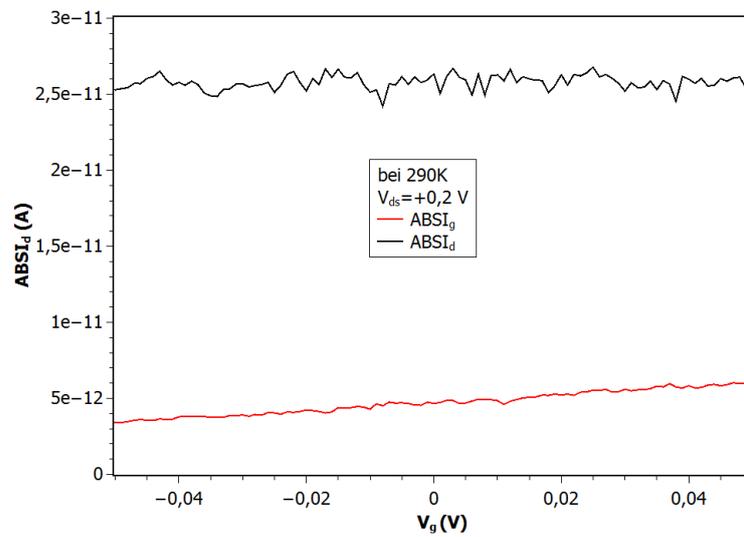


Abbildung 4.10: Der lateral Strom I_d und der Leckstrom I_g aufgetragen gegen die Gatespannung V_g bei Raumtemperatur.

Tabelle 4.5: Kenngrößen der 2,4 nm dicken PbS Nanoblätter

Probennummer	Typ	On/Off-Verhältnis	Mobilität [cm ² /Vs]	Sub-threshold swing [V/dec]
1	p	172,95	5.23E-03	3,08
2	p	41,09	4,22E-03	5,25
3	p	114,01	4,40E-03	4,02
4	p	8,38	6,01E-03	12,53
5	p	18,06	1,54E-03	5,05
6	p	75,46	2,42E-03	2,62
7	p	13,20	2,02E-03	5,57
8	p	56,85	1,06E-02	3,63
9	p	26,91	5,57E-03	5,07
10	p	35,11	2,42E-03	6,49
11	p	232,47	8,28E-03	2,79
Durchschnitt		72,33	0,00479	5,10

Tabelle 4.6: Kenngrößen der 4,4 nm dicken PbS Nanoblätter

Probennummer	Typ	On/Off-Verhältnis	Mobilität [cm ² /Vs]	Sub-threshold swing [V/dec]
1	p	4,71	3,34E-02	12,31
2	p	6,85	2,00E-02	5,66
3	p	9,99	2,58E-02	6,91
4	p	6,08	1,36E-02	8,24
5	p	18,31	1,32E-02	5,21
6	p	21,57	4,54E-02	4,94
7	p	7,70	8,38E-03	7,85
Durchschnitt		10,74	0,0228	7,39

Tabelle 4.7: Kenngrößen der 11,4 nm dicken PbS Nanoblätter

Probennummer	Typ	On/Off-Verhältnis	Mobilität [cm ² /Vs]	Sub-threshold swing [V/dec]
1	p	1,46	5,63E-03	73,46
2	p	1,34	7,21E-02	46,82
3	p	1,75	1,58E-02	17,18
4	p	2,08	1,08E-01	19,65
5	p	1,30	5,00E-01	43,82
6	p	6,80	1,68E-01	7,15
7	p	1,25	9,12E-02	52,05
8	p	1,22	7,59E-02	68,94
9	p	1,15	2,25E-02	79,13
10	p	1,29	6,93E-03	68,39
Durchschnitt		1,96	0,121	47,99

Tabelle 4.8: Daten zu Solarzellenkenngrößen der 5,4 nm dicken PbS Nanoblätter, die mit Platin und Titan kontaktiert wurden.

Probennummer	I_{SC} [A]	V_{OC} [V]	FF [%]	Effizienz [%]	Externe quantum effizienz [%]
1	8,44E-11	0,05	32,3	0,17	22
2	9,84E-11	0,059	32,5	0,15	16,37
3	8,79E-11	0,1075	44,5	0,27	11,75
4	7,13E-11	0,026	27,8	0,02	6,53
5	1,53E-10	0,085	39,6	0,23	13,83
6	5,75E-11	0,064	38,4	0,10	7,96
7	1,50E-10	0,077	39,4	0,25	16,94
8	3,47E-11	0,037	30,1	0,06	11,54
9	8,50E-11	0,088	26,05	0,12	10,41
10	2,51E-11	0,034	27,66	0,10	21,03
11	3,45E-11	0,031	6,52	0,01	6,32
12	2,72E-11	0,041	29,17	0,18	30,67
13	2,70E-10	0,06	34,77	0,23	22,44
14	1,78E-10	0,038	5,66	0,01	11,51
15	1,16E-10	0,0445	30,45	0,05	8,01
16	1,45E-10	0,078	36,44	0,31	22,67
17	3,45E-11	0,072	39,31	0,07	5,41
18	2,92E-10	0,0525	31,58	0,21	25,84
19	2,02E-10	0,0815	31,32	0,94	75,70
20	2,28E-10	0,0585	30,67	0,33	37,77
21	1,62E-10	0,081	37,16	0,39	26,78
22	1,16E-10	0,0445	30,45	0,05	7,57
23	2,45E-11	0,094	41,21	0,26	14,08
24	1,34E-10	0,071	34,98	0,45	37,12
25	1,53E-10	0,076	35,91	0,35	26,46
26	1,34E-10	0,071	9,99	0,08	23,20
27	7,35E-11	0,101	42,95	0,25	11,97
28	2,76E-10	0,066	32,49	0,19	18,08
29	3,22E-10	0,085	41,44	0,70	41,26
30	2,53E-10	0,07	30,87	0,34	32,35
31	2,24E-10	0,062	35,90	0,19	17,99
32	1,94E-10	0,09	41,85	0,41	22,36
Durchschnitt	1,53E-10	0,0655	32,18	0,23	20,75

Tabelle 4.9: Daten zu Solarzellenkenngröße der 5,4 nm dicken PbS Nanoblätter, die mit Palladium und Titan kontaktiert wurden.

Probennummer	I_{SC} [A]	V_{OC} [V]	FF [%]	Effizienz [%]	Externe quantum effizienz [%]
1	1,71E-10	0,022	30,4	0,024	7,58
2	1,22E-10	0,0065	9,64	0,0061	20,36
3	1,13E-10	0,006	22,49	0,0070	10,76
4	4,52E-11	0,0045	21,03	0,0015	3,38
5	1,13E-10	0,0025	12,69	0,0018	12,19
6	7,46E-11	0,007	23,83	0,0058	7,27
7	7,59E-11	0,0042	23,55	0,0023	4,91
8	9,69E-11	0,02	31,09	0,014	4,86
9	1,24E-10	0,038	28,45	0,055	10,62
10	2,27E-10	0,021	25,62	0,035	13,70
11	4,04E-10	0,075	23	0,006	7,39
12	1,39E-10	0,012	35,42	0,021	10,43
13	1,75E-10	0,014	23,53	0,022	13,92
14	5,74E-11	0,022	30,32	0,03	9,40
15	4,38E-10	0,06	28,43	0,307	37,22
Durchschnitt	1,34E-10	0,021	23,26	0,04	11,60

Tabelle 4.10: Daten zu Solarzellenkenngrößen der 2,4 nm dicken PbS Nanoblätter, die mit Palladium und Titan kontaktiert wurden.

Probennummer	I_{SC} [A]	V_{OC} [V]	FF [%]	Effizienz [%]	Externe quantum effizienz [%]
1	7,71E-12	0,132	35,41	0,05	2,01
2	4,25E-12	0,21	30,50	0,22	7,07
3	3,41E-12	0,164	31,31	0,11	4,56
4	4,89E-12	0,122	32,52	0,01	0,45
5	5,05E-12	0,176	30,79	0,12	4,57
6	5,53E-12	0,174	26,95	0,17	7,66
7	4,33E-12	0,166	28,07	0,11	4,87
8	1,36E-10	0,202	5,68	0,25	45,11
9	4,30E-11	0,188	30,28	0,15	5,27
10	1,22E-12	0,14	30,58	0,002	0,1
11	9,24E-12	0,12	31,84	0,03	1,69
12	2,72E-10	0,041	29,17	0,18	30,67
13	2,70E-10	0,06	34,77	0,23	22,44
14	1,78E-10	0,038	5,66	0,01	11,51
15	1,16E-10	0,0445	30,45	0,05	8,01
16	1,45E-10	0,078	36,44	0,31	22,67
17	3,45E-11	0,072	39,31	0,07	5,41
18	2,92E-10	0,0525	31,58	0,21	25,84
19	8,60E-12	0,154	32,31	0,08	3,22
20	4,95E-11	0,154	28,1	0,17	8,19
21	5,85E-11	0,146	29,85	0,20	9,65
22	4,35E-11	0,174	30,81	0,07	2,84
23	4,02E-11	0,182	27,41	0,56	23,04
24	5,25E-11	0,166	23,42	0,27	14,54
25	6,30E-11	0,168	32,56	0,29	10,91
26	1,27E-11	0,172	29,13	0,05	2,20
27	2,39E-11	0,144	25,63	0,07	3,90
28	2,39E-11	0,118	26,02	0,02	1,57
29	2,78E-11	0,186	28,88	0,09	3,57
Durchschnitt	7,37E-11	0,136	28,81	0,14	10,12

Tabelle 4.11: Daten zu Solarzellenkenngröße der 2,4 nm dicken PbS Nanoblätter, die mit Platin und Titan kontiert wurden.

Probennummer	I_{SC} [A]	V_{OC} [V]	FF [%]	Effizienz [%]	Externe quantum effizienz [%]
1	3,95E-11	0,16	28,81	0,22	10,29
2	1,29E-11	0,21	28,95	0,06	2,15
3	8,82EE-12	0,16	39,73	0,04	1,18
4	1,78E-11	0,13	26,04	0,03	1,63
5	5,50E-12	0,14	23,41	0,01	0,50
6	1,76E-11	0,18	24,19	0,05	2,43
7	2,64E-11	0,22	27,98	0,09	2,97
8	7,88E-12	0,25	30,73	0,10	2,62
9	6,01E-11	0,21	33,21	0,25	7,36
10	5,45E-12	0,18	35,02	0,01	0,46
11	1,66E-12	0,19	40,55	0,01	0,3
12	1,59E-11	0,26	26,65	0,17	5,29
Durchschnitt	1,83E-11	0,19	30,44	0,09	3,10

Tabelle 4.12: Daten zu Solarzellenkenngröße der 11,4 nm dicken PbS Nanoblätter, die mit Palladium und Titan kontiert wurden.

Probennummer	I_{sc} [A]	V_{oc} [V]
1	1,11E-12	0,001
2	6,22E-11	0,001
3	4,64E-11	0,0008
4	4,23E-11	0,0005
5	2,16E-10	0,0002
6	9,18E-11	0,00003
7	8,53E-11	0,00008
Durchschnitt	7,79E-11	0,0005

Stabilität der PbS Nanoblatttransistoren: Eine weitere wichtige Fragestellung ist die Transistoreigenschaften der PbS Nanoblätter auf ihre Stabilität zu überprüfen, d.h. ob die elektrischen Eigenschaften der PbS Nanoblätter sich mit der Zeit verändern. Um auf diese Fragestellung einzugehen, wurden an einzelnen PbS Nanoblätter elektrische Feldeffektmessungen direkt nach dem Lift-Off und nach ca. 3 Wochen durchgeführt. Innerhalb dieser 3 Wochen wurden die PbS Nanoblätter im Stickstoffschränk aufbewahrt,

um eine mögliche Degradierung der PbS Nanoblätter durch Oxidation zu verhindern. In Abb. 4.11 und 4.12 sind einige der Transferkurven zu sehen, welche direkt nach dem Lift-Off und nach drei Wochen aufgenommen wurden. Die Transferverhalten der PbS Nanoblätter vor und nach 3 Wochen deuten auf ein individuelles Verhalten und keineswegs auf einen allgemeinen Trend. Denn so zeigen einige der PbS Nanoblätter wie es in Abb. 4.11 zu sehen ist, geringe Veränderungen in ihrem Abschaltverhalten. Der lateral Strom nimmt leicht ab, aber insgesamt bleibt das p-Typ-Verhalten erhalten. Wohingegen die Transfer-Charakteristiken anderer PbS Nanoblätter, welche nach 3 Wochen aufgenommen wurden, deutliche Veränderungen in ihrem Abschaltverhalten zeigen wie es in Abb. 4.12 zu sehen ist.

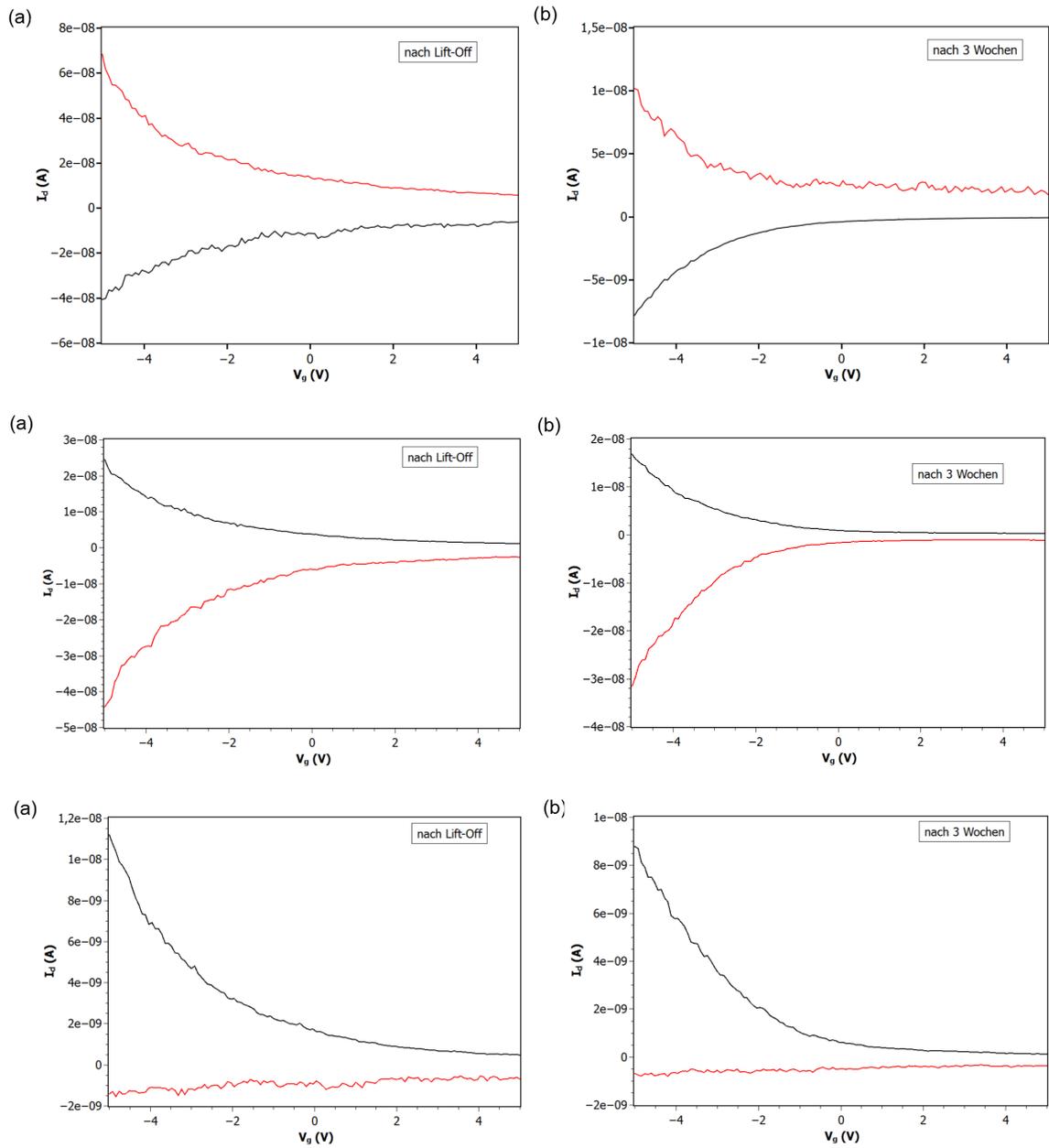


Abbildung 4.11: Vergleich der Transferkurven der PbS Nanoblätter unter Vakuum (a) nach Lift-Off und (b) nach 3 Wochen.

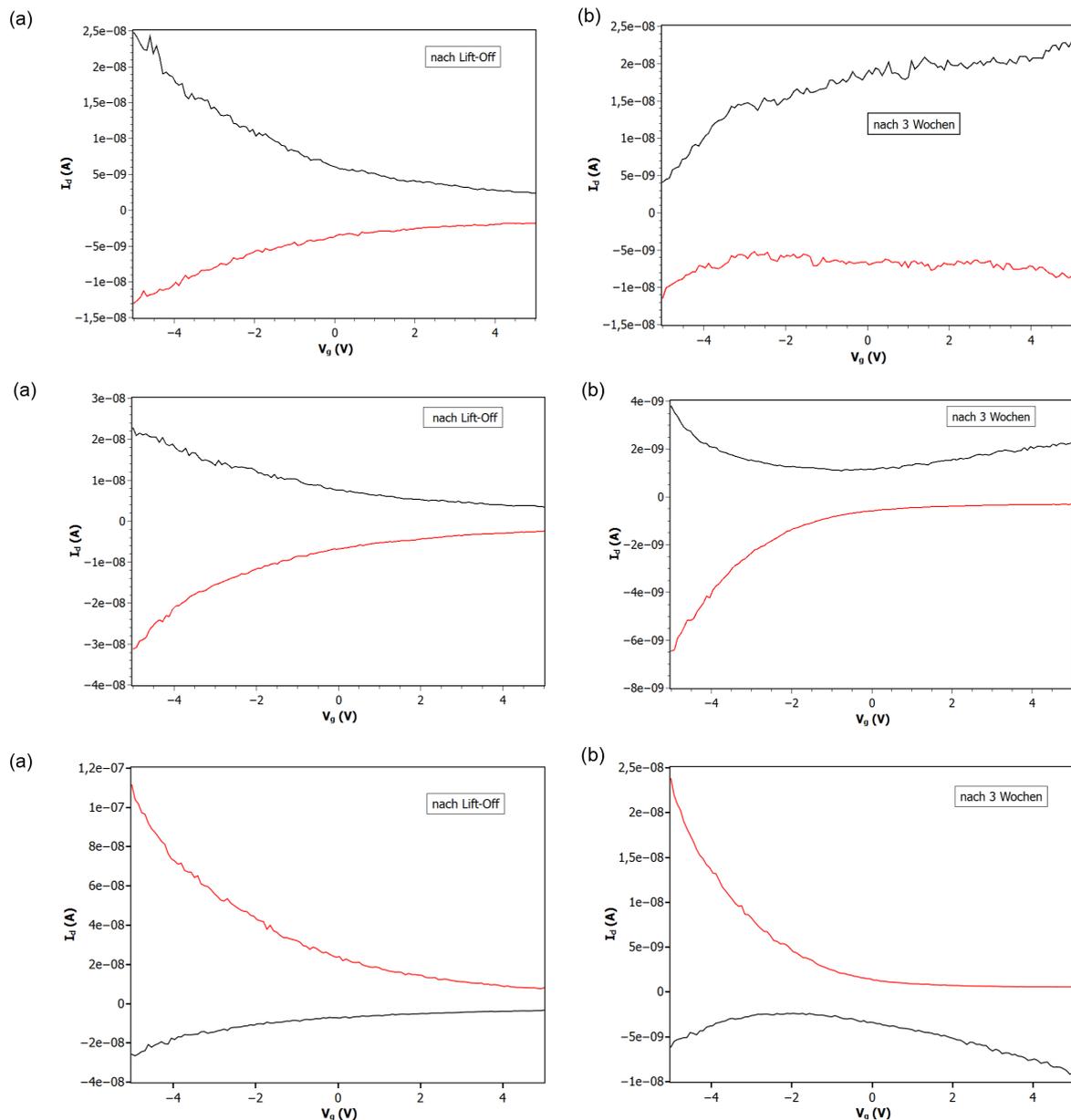


Abbildung 4.12: Vergleich der Transferkurven der PbS Nanoblätter unter Vakuum (a) nach Lift-Off und (b) nach 3 Wochen.

PbS Nanoblatt mit Aluminiumkontakten: Es wurden die Transporteigenschaften der PbS Nanoblätter untersucht, welche mit Aluminium-Elektroden kontaktiert wurden (siehe Abb. 4.13). Aluminium (Al) zeichnet sich dadurch aus, dass es über eine sehr geringe Austrittsarbeit von ca. 4,1 eV verfügt. In Abb. 4.14 sind Output- und Transfer-Charakteristiken von mit Al-Elektroden kontaktierten PbS Nanoblätter zu sehen. Die I_d - V_d -Kennlinien zeigen eine stark ausgeprägte Asymmetrie. Lateralspannungen von

über $V_{ds} = \pm 1$ V sind erforderlich, damit ein Lateralstrom I_d fließen kann. Dies ist ein Indiz dafür, dass sich starke Barrieren zwischen den Alu-Kontakten und dem PbS-Nanoblatt ausbilden, welche erst überwunden werden müssen, damit überhaupt ein Ladungstransfer stattfinden kann. Desweiteren geht aus der Transfercharakteristik in Abb. 4.14 hervor, dass eine Gateabhängigkeit nicht gemessen wird. Insgesamt wurden mehr als 18 PbS-Nanoblätter vermessen und alle zeigten ein ähnliches Verhalten.

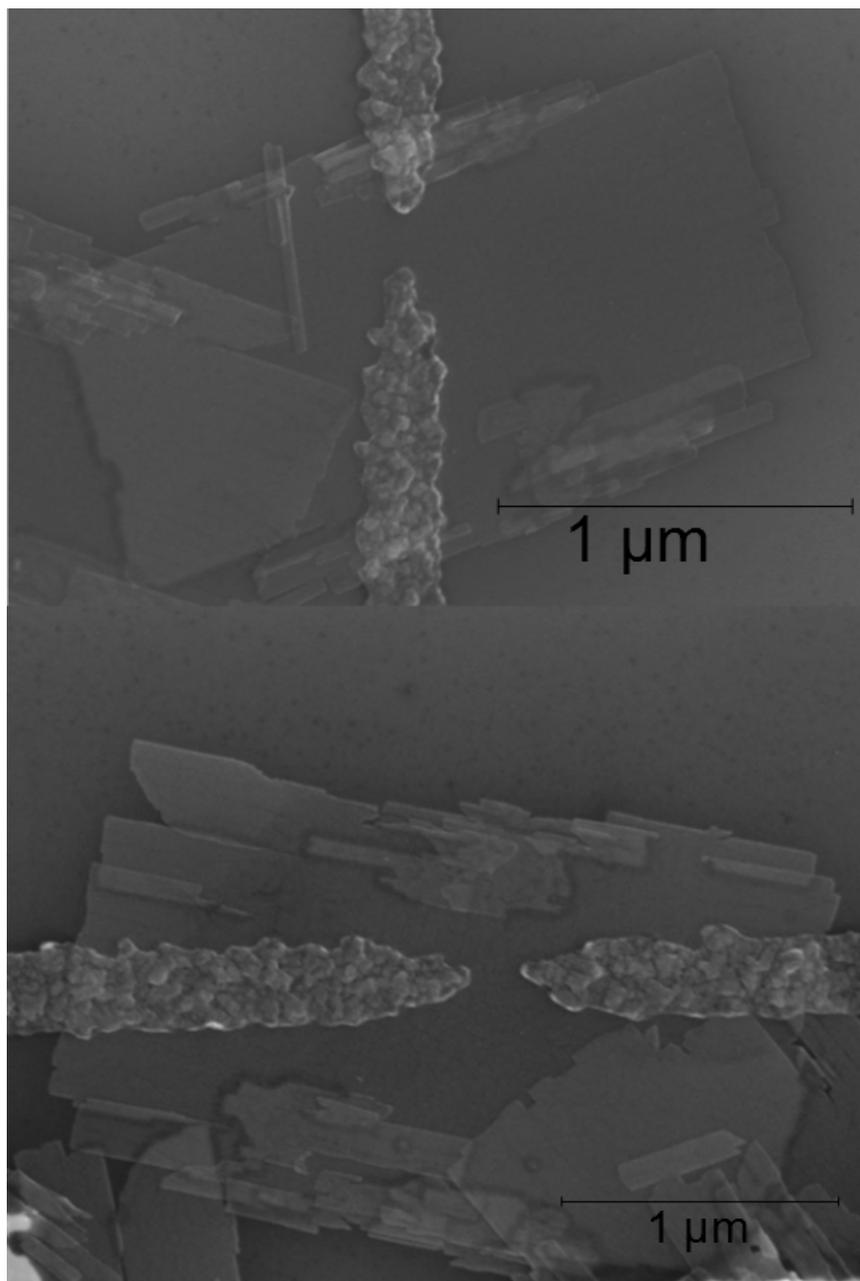


Abbildung 4.13: SEM-Aufnahmen von einigen der PbS Nanoblätter, welche mit Aluminiumelektroden kontaktiert wurden. Die SEM-Aufnahmen wurden nach der elektrischen Charakterisierung der PbS Nanoblätter aufgenommen.

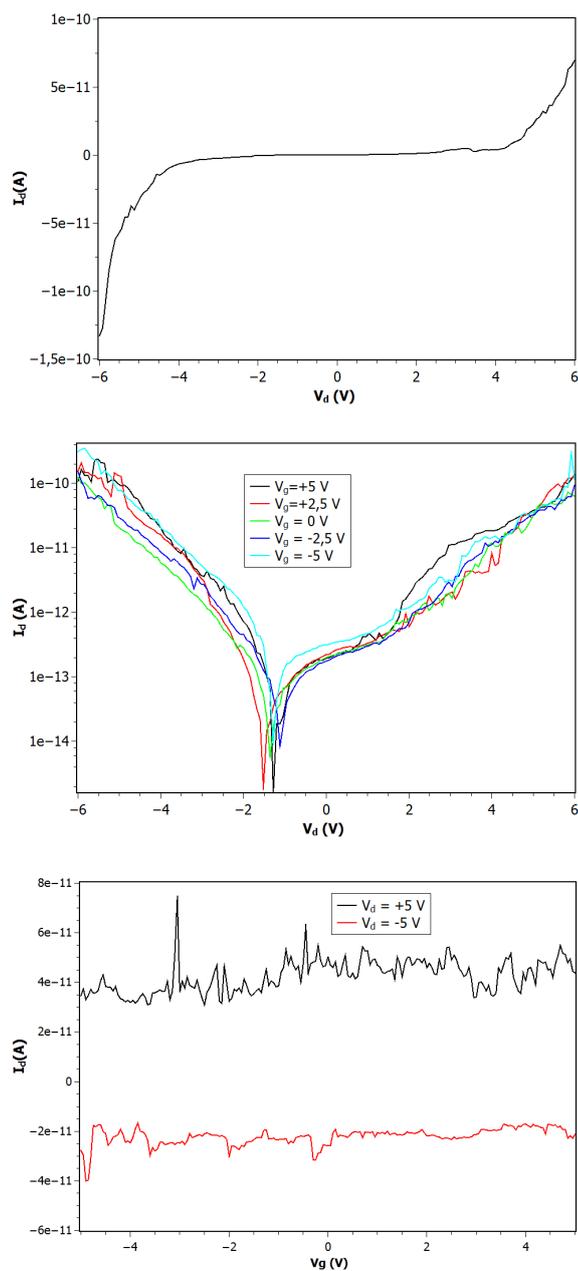


Abbildung 4.14: Output- und Transfercharakteristik der PbS Nanoblätter mit Aluminium-Goldkontakten

PbS Nanoblatttransistoren unter Luftatmosphäre: Es wurden unter Luftatmosphäre Feldeffektmessungen an einem einzelnen PbS Nanoblatt durchgeführt. Hierzu wurden in unterschiedlichen zeitlichen Abständen Gatesweeps (zwischen -5 V und $+5$ V) bei Source-Drain-Spannungen von $V_{ds} = \pm 1$ V aufgenommen. Die Abb. 4.15 zeigt Transferkurven, die sofort und nach 30 Tagen unter Luftatmosphäre aufgenommen

wurden.

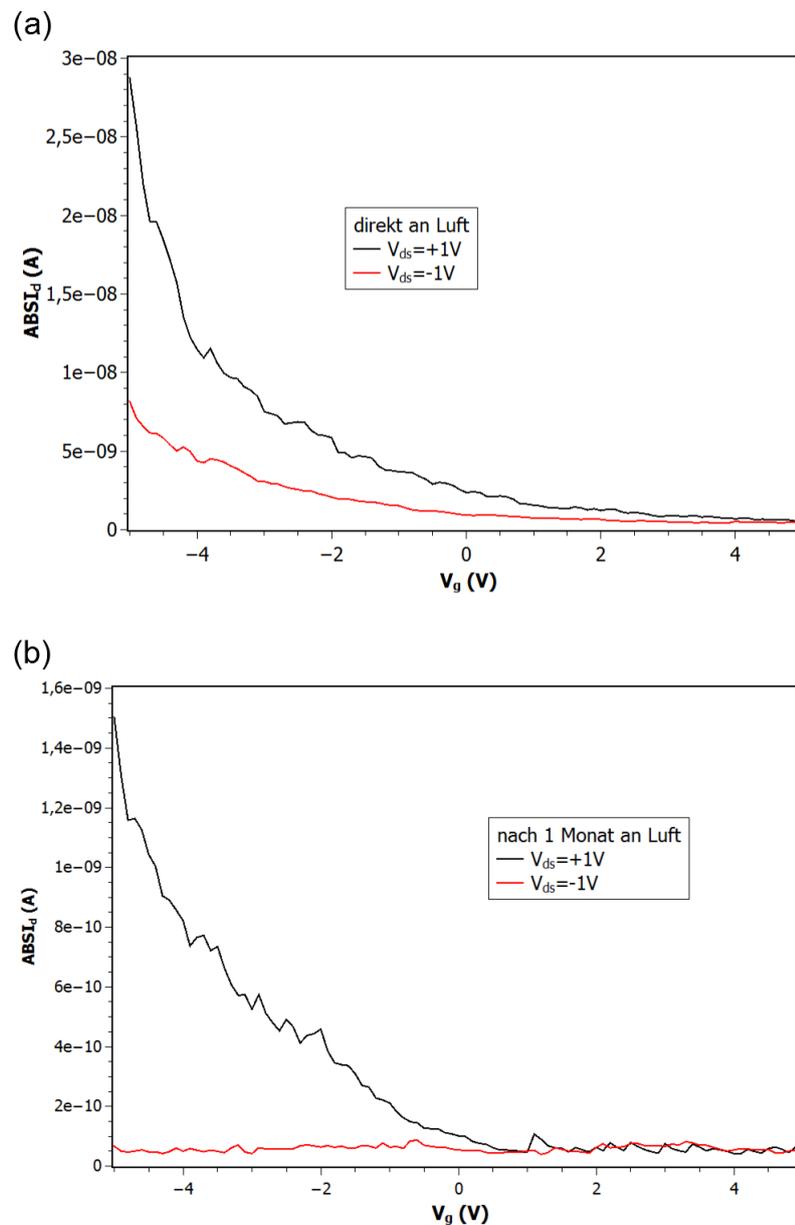


Abbildung 4.15: Transfercharakteristik der PbS Nanoblätter unter Luftatmosphäre (a) sofort (b) nach 1 Monat vermessen.

PbS Nanoblatttransistoren unter Stickstoff: Um den Einfluss des Stickstoffs auf die Transistoreigenschaften des PbS Nanoblattes zu untersuchen, wurde die Probestation mit Stickstoff geflutet. Die elektrischen Messungen an den PbS Nanoblätter wurden unter Stickstoffzufuhr durchgeführt. In Abb. 4.16 sind Transferkurven zu sehen, welche unter Stickstoff aufgenommen wurden. Die Transferkurven bestätigen ein p-Typ-Verhalten

Prozess	Parameter
Belacken	6000 U/Min, 60 s
Ausbacken	160°C, 60 s
Belichten	10 kV, 60 pA, 120 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, Dosis-Faktor: 1.3,
Entwickeln	70 s
Stoppen	30 s
Aufdampfen	1 nm Ti, 40 nm Au / Pd / Pt
Lift-Off	12 std

Tabelle 4.13: Prozessparameter

und verdeutlichen, dass unter Stickstoff das Abschaltverhalten der PbS Nanoblätter sich nicht großartig verändert.

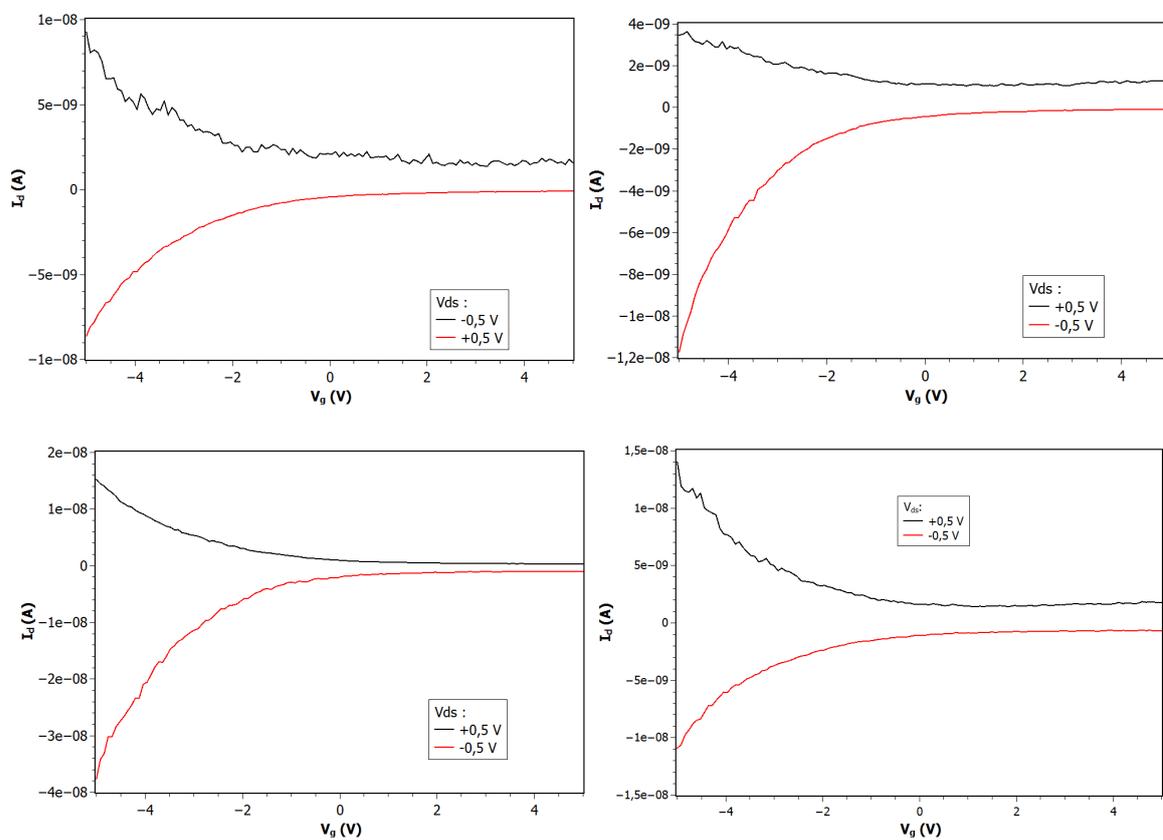


Abbildung 4.16: Transfercharakteristik der PbS Nanoblätter unter Stickstoff.

5 Literaturverzeichnis

- [1] Landau L. D., *Phys. Z. Sowjetunion*, Zur Theorie der Phasenumwandlungen II. 1937, 11, 26-35.
- [2] Landau L. D., Lifshitz E. M., *Statistical Physics*, 1980, Part I.
- [3] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., *Science*, 2004, 306, 666-669.
- [4] Geim A. K., *Science*, 2009, 324, 1530-1534.
- [5] Bolotin K. I., Sikes K. J., Jiang Z., Klima M., Fudenberg G., Hone J., Kim P., Stormer H. L., *Solid State Communications*, 2008, 146, 351-355.
- [6] Chen F., Xia J., Ferry D. K., Tao, N., *Nano Lett.*, 2009, 9, 2571-2574.
- [7] Chen J. H., Jang C., Xiao S., Ishigami M., Fuhrer M. S., *Nature Nanotech.*, 2008, 3, 206-209.
- [8] Lemme M. C., Echtermeyer T. J., Baus M., Kurz H., *Electron Device Letters*, 2007, 28, 282-284.
- [9] Ganhua L., Kehan Y., Zhenhai W., Junhong C., *Nanoscale*, 2013, 5, 1353-1368.
- [10] Chen Z. H., Lin Y. M., Rooks M. J., Avouris P., *Physica E*, 2007, 40, 228-232.
- [11] Han M. Y., Ozyilmaz B., Zhang Y., Kim P., *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98, 206805.
- [12] Elias D. C., Nair R. R., Mohiuddin T. M. G., Morozov S. V., Blake P., Halsall M. P., Ferrari A. C., Boukhvalov D. W., Katsnelson M. I., Geim A. K., Novoselov K. S., *Science*, 2009, 323, 610-613.
- [13] Balog R., Nilsson L., Andersen M., Rienks E., Bianchi M., Fanetti M., Lægsgaard E., Baraldi A., Lizzit S., Sljivancanin Z., Besenbacher F., Hammer B., Pedersen T. G., Hofmann P., Hornekær L., *Nature Materials*, 2010, 9, 315-319.
- [14] Zhao W., Ghorannevis Z., Chu L., Toh M., Kloc C., Tan P. H., Eda G., *ACS Nano*, 2013, 7, 791-797.
- [15] Yin Z., Li H., Li H., Jiang L., Shi Y., Sun Y., Lu G., Zhang Q., Chen X., Zhang H., *ACS Nano*, 2012, 6, 74-80.

- [16] Bouet C., Mahler B., Nadal B., Abecassis B., Tessier M. D., Ithurria S., Xu X., Dubertret B., *Chem. Mater.*, 2013, 25, 639-645.
- [17] Wu W. Y., Chakraborty S., Chang C. K. L., Guchhait A., Lin M., Chan Y., *Chem. Mater.*, 2014, 26, 6120-6126.
- [18] Talapin D. V., Lee J. S., Kovalenko M. V., Shevchenko E. V., *Chem. Rev.*, 2010, 110, 389-458.
- [19] Editorial, *Nature Nanotechnology*, 2014, 9, 325.
- [20] Kovalenko M. V., Manna L., Cabot A., Hens Z., Talapin D. V., Kagan C. R., Klimov V. I., Rogach A. L., Reiss P., Milliron D. J., Guyot-Sionnest P., Konstantatos G., Parak W. J., Hyeon T., Korgel B. A., Murray C. B., Heiss W., *ACS Nano*, 2015.
- [21] Zhou Y., Itoh H., Uemura T., Naka K., Chujo Y., *Langmuir*, 2002, 18, 5287-5292.
- [22] Gadenne P., Yagil Y., Deutscher G., *J. Appl. Phys.*, 1989, 66, 3019.
- [23] Choi H., Ko J. H., Kim Y. H., Jeong S., *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 5278-5281.
- [24] Nair G., Chang L. Y., Greyer S. M., Bawendi M. G., *Nano Lett.*, 2011, 11, 2145-2151.
- [25] Aerts M., Bielewicz T., Klinke C., Grozema F. C., Houtepen A. J., Schins J. M., Siebbeles L. D. A., *Nat. Commun.*, 2014, 5, 3789.
- [26] Schliehe C., Juarez B. H., Pelletier M., Jander S., Greshnykh D., Nagel M., Meyer A., Foerster S., Kornowski A., Klinke C., Weller H., *Science*, 2010, 329, 550-553.
- [27] Kovalenko M. V., Scheele M., Talapin D. V., *Science*, 2009, 324, 1417-1420.
- [28] Tang J., Kemp K. W., Hoogland S., Jeong K. S., Liu H., Levina L., Furukawa M., Wang X., Debnath R., Cha D., Chou K. W., Fischer A., Amassian A., Asbury J. B., Sargent E. H., *Nature Materials*, 2011, 10, 765-771.
- [29] Scheele M., Oeschler N., Meier K., Kornowski A., Klinke C., Weller H., *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 3476-3483.
- [30] Kittel Ch., *Oldenbourg Wissenschaftsverlag München*, 2006, 14. Auflage.
- [31] Fox M., *Oxford Master Series In Condensed Matter Physics*, 2011, Second Edition.
- [32] Wise F. W., *Acc. Chem. Res.*, 2000, 33, 773-780.
- [33] Alivisatos A. P., *Science*, 1996, 271, 933-937.
- [34] Du H., Chen C., Krishnan R., Krauss T. D., Harbold J. M., Wise F. W., Thomas M. G., Silcox J., *Nano Lett.*, 2002, 2, 1321-1324.
- [35] Lüth H., Ibach H., *Springer Verlag*, 2009, 7. Auflage.
- [36] Braun, F., *Annalen der Physik and Chemie*, 1874, 4, 556-563.
- [37] Goßner S., *Shaker Verlag*, 2011, 7. Auflage.

-
- [38] Léonard F., Talin A. A., *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97, 026804.
- [39] Giovannetti G., Khomyakov P. A., Brocks G., Karpan V. M., Van den Brink J., Kelly P. J., *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101, 026803.
- [40] Javey A., Guo J., Wang Q., Lundstrom M., Dai H., *Nature*, 2003, 424, 654-657.
- [41] Zhang W., Chiu M. H., Chen C. H., Chen W., Li. L. J., Wee A. T. S., *ACS Nano*, 2014, 8, 8653-8661.
- [42] Liu W., Kang J., Sarkar D., Khatami Y., Jena D., Banerjee K., *Nano Lett.*, 2013, 13, 1983-1990.
- [43] Léonard F., Talin A. A., *Nature Nanotechnology*, 2011, 6, 773-783.
- [44] Bardeen J., Brattain W. H., *The Bell System Technical Journal*, 1949, 28, 239-277.
- [45] Shockley W., Pearson G. L., Haynes J. R., *The Bell System Technical Journal*, 1949, 28, 344-366.
- [46] Chau R., *Electron Device Letters*, 2004, 25, 408-410.
- [47] Wilk G. D., Wallace R. M., Anthony J. M., *J. Appl. Phys.*, 2001, 89, 5243-5275.
- [48] Tans S. J., Verschueren A. R. M., Dekker C., *Nature*, 1998, 393, 49-52.
- [49] Martel R., Schmidt T., Shea H. R., Hertel T., Avouris Ph., *Appl. Phys. Lett.*, 73, 2447-2449.
- [50] Talapin D. V., Murray C. B., *Science*, 2005, 310, 86-89.
- [51] Iskandar F., Abdullah M., Yoden H., Okuyama K., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2004, 29, 41-47.
- [52] Claridge S. A., Castleman A. W., Khanna S. N., Murray C. B., Sen A., Weiss P. S., *ACS Nano*, 2009, 2 , 244-255.
- [53] Murray C. B., Sun S., Gaschler W., Doyle H., Betley T. A., Kagan C. R., *IBM J. Res. Dev.*, 2001, 45, 47-56.
- [54] Hines M. A., Scholes G. D., *Adv. Mater.*, 2003, 15, 1844-1849.
- [55] Rogach A. L., Eychmüller A., Hickey S. G., Kershaw S.V., *Small*, 2007, 3, 536-557.
- [56] Park J., Joo J., Kwon S. G., Jang Y., Hyeon T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 4630-4660.
- [57] Jun Y. W., Choi J. S., Cheon J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 3414-3439.
- [58] Scheele M., Oeschler N., Veremchuk I., Reinsberg K. G., Kreuziger A. M., Kornowski A., Broekaert J., Klinke C., Weller H., *ACS Nano*, 2010, 4, 4283-4291.
- [59] Debnath R., Tang J., Barkhouse D. A., Wang X., Pattantyus-Abraham A. G., Brzozowski L., Levina L., Sargent E. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 5952-5953.

- [60] Voitekhovich S. V., Talapin D. V., Klinke C., Kornowski A., Weller H., *Chem. Mater.*, 2008, 20, 4545-4547.
- [61] Talgorn E., Abellon R. D., Kooyman P. J., Piris J., Savenije T. J., Goossens A., Houtepen A. J., Siebbeles L. D. A., *ACS Nano*, 2010, 4, 1723-1731.
- [62] Yu D., Wang C., Guyot-Sionnest P., *Science*, 2003, 300, 1277-1280.
- [63] Talapin D. V., Murray C. B., *Science*, 2005, 310, 86-89.
- [64] Lee J. S., Kovalenko M. V., Huang J., Chung D. S., Talapin D. V., *Nature Nanotechnology*, 2011, 6, 348-352.
- [65] Liu Y., Gibbs M., Puthussery J., Gaik S., Ihly R., Hillhouse H. W., Law M., *Nano Lett.*, 2010, 10, 1960-1969.
- [66] Lee J. S., Kovalenko M. V., Huang J., Chung D. S., Talapin D. V., *Nature Nanotechnology*, 2011, 6, 348-352.
- [67] Liu Y., Gibbs M., Puthussery J., Gaik S., Ihly R., Hillhouse H. W., Law M., *Nano Lett.*, 2010, 10, 1960-1969.
- [68] Klinke C., Chen J., Afzali A., Avouris P., *Nano Lett.*, 2005, 5, 555-558.
- [69] Chapin D. M., Fuller C. S., Pearson G. L., *J. Appl. Phys.*, 1954, 25, 676-677.
- [70] Zhao J. H., Wang A. H., Green M. A., Ferrazza F., *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73, 1991-1993.
- [71] O'Regan B., Grätzel M., *Nature*, 1991, 353, 737-740.
- [72] Grätzel M., *Nature*, 414, 2001, 338-344.
- [73] Cheng Y. J., Yang S. H., Hsu C. S., *Chem Rev.*, 2009, 109, 5868-5923.
- [74] Mishra A., Bäuerle P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 2020-2067.
- [75] Luther J. M., Law M., Beard M. C., Song Q., Reese M. O., Ellingson R. J., Nozik A. J., *Nano Lett.*, 2008, 8, 3488-3492.
- [76] Fu H., Tsang S.W., *Nanoscale*, 2012, 4, 2187-2201.
- [77] Nozik A. J., Beard M. C., Luther J. M., Law M., Ellingson R. J., Johnson J. C., *Chem. Rev.*, 2010, 110, 6873-6890.
- [78] Nikolenko L. M., Razumov V. F., *Russ. Chem. Rev.*, 2013, 82, 429-448.
- [79] Huynh W. U., Dittmer J. J., Alivisatos A. P., *Science*, 2002, 295, 2425-2427.
- [80] Gur I., Fromer N. A., Geier M. L., Alivisatos A. P., *Science*, 2005, 310, 462-465.
- [81] Kramer I. J., Sargent E. H., *Chem. Rev.*, 2014, 114, 863-882.
- [82] McDonald S. A., Konstantatos G., Zhang S., Cyr P. W., Klem E. J. D., Levina L., Sargent E. H., *Nature Materials*, 2005, 4, 138-142.

-
- [83] Piliego C., Protesescu L., Bisri S. Z., Kovalenko M. V., Loi M. A., *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 3054-3059.
- [84] Ma W., Swisher S. L., Ewers T., Engel J., Ferry V. E., Atwate H. A., Alivisatos A. P., *ACS Nano*, 2011, 5, 8140-8147.
- [85] Reimer L., *Springer Science*, 1998, Second Edition.
- [86] Haugstad G., *Wiley*, John Wiley & Sons, 2012.
- [87] Knoll M., Ruska E., *Z. Phys.*, 1932, 78, 318-339.
- [88] Myalitsin A., *Ph. D Thesis*, University of Hamburg, 2011.
- [89] Mohammad M. A., Muhammad M., Dew S. K., Stepanova, M., *Springer-Verlag*, 8, 2012.
- [90] Dogan S., *Diplomarbeit*, Universität Hamburg Fachbereich Physik, 2010.
- [91] Banfield J. F., Welch S. A., Zhang H., Ebert T. T., Penn R. L., *Science*, 2000, 289, 751-754.
- [92] Vaupel C., *Dissertation*, Universität Hamburg, 2010.
- [93] Dogan S., Bielewicz T., Cai, Y., Klinke, C., *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101.
- [94] Bielewicz T., Dogan S., Klinke C., *Small*, 2015, 7, 826-833.
- [95] Strasfeld D. B., Dorn A., Wanger D. D., Bawendi M. G., *Nano Lett.*, 2012, 12, 569.
- [96] Zhitomirsky D., Furukawa M., Tang J., Stadler P., Hoogland S., Voznyy O., Liu H., Sargent E. H., *Adv. Mater.*, 2012, 24, 6181.
- [97] Dogan S., Bielewicz T., Lebedeva V., Klinke C., *Nanoscale*, 2015, DOI:10.1039/C4NR06957A.
- [98] Wang S., Zhang L., Zhang Z., Ding L., Zeng Q., Wang Z. X., Liang X., Gao M., Shen J., Xu H., Chen Q., Cui R., Li Y., Peng L. M., *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 6891-6893.
- [99] Fontana M., Deppe T., Boyd A. K., Rinzan M., Liu A. Y., Paranjape M., Barbara P., *Scientific Reports*, 2013, 3.
- [100] Baruch P., De Vos A., Landsberg P. T., Parrott J. E., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1995, 36, 201.

6 Veröffentlichungen

1. Dogan S., Bielewicz T., Lebedeva V., Klinke C., Photovoltaic effect in individual asymmetrically contacted lead sulfide nanosheets, *Nanoscale*, 2015, DOI: 10.1039/C4NR06957A.
2. Bielewicz T., Dogan S., Klinke C., Tailoring the Height of Ultrathin PbS Nanosheets and Their Application as Field-Effect Transistors, *Small*, 2015, 7, 826-833.
3. Lauth J., Marbach J., Meyer A., Dogan S., Klinke C., Kornowski A., Weller H., Virtually Bare Nanocrystal Surfaces: Significantly Enhanced Electrical Transport in CuInSe₂ and CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Thin Films upon Ligand Exchange with Thermally Degradable 1-Ethyl-5-Thiotetrazole, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24, 1081.
4. Dogan S., Bielewicz T., Cai, Y., Klinke, C., Field-effect transistors made of individual colloidal PbS nanosheets, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101.
5. Chiu H. C., Dogan S., Volkmann M., Klinke C., Riedo E., Adhesion and size dependent friction anisotropy in boron nitride nanotubes, *Nanotech.*, 2012, 23, 455706.
6. Nahrwold G., Dogan S., Bocklage L., Matsuyama T., Merkt U., Meier G., Kondou K., Yamada G., Ono T., Subtractively prepared permalloy nanowires for spin-torque experiments, *Journal of Physics: Conference Series*, 2010, 303, 012092-1-012092-7.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Doktorarbeit unterstützt haben. Mein Dank gilt:

- Herrn PD Dr. Christian Klinke für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die hervorragende und motivierende Betreuung meiner Arbeit. Durch ihn habe ich viel gelernt.
- Prof. Dr. Ulrich Merkt für die Übernahme des Zweitgutachtens der Dissertation und Prof. Dr. Kornelius Nielsch für die Übernahme des Zweitgutachtens der Disputation.
- Thomas Bielewicz für die Synthese und Bereitstellung der PbS-Nanoblätter. Ohne seine hervorragende Synthesen wäre diese Arbeit nicht möglich geworden. Ihm danke ich auch für das Korrekturlesen meiner Arbeit. Auch für die harmonievollen und schönen Momente, die ich mit ihm im Büro geteilt habe.
- Marc-Antonio-Bisotti, Carmen Smiatacz und Hauke Langner für das Korrekturlesen meiner Arbeit. Ich freue mich sehr, dass ich so tolle Menschen wie sie kennengelernt habe.
- Michaela Meyns für die Synthese von Goldnanopartikeln und ihre stete Hilfsbereitschaft.
- Vera Lebedeva für die Durchführung der Konfokalmessungen.
- Allen ehemaligen und jetzigen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe für die vielen Gespräche und das tolle Arbeitsklima.
- Allen Kollegen des AK Wellers und AK Mews für die vielen interessanten Gespräche.
- Meiner Familie und meinen Freunden für ihrer Unterstützung und ihr Vertrauen, mit denen sie mich während meiner Doktorarbeitzeit unterstützt haben.