

Optische Mikroskopie an CdSe-Nanodrähten mit Nanometerauflösung**

Miriam Böhmler, Zhe Wang, Anton Myalitsin, Alf Mews und Achim Hartschuh*

Anorganische halbleitende Nanodrähte (NWs) sind viel versprechende Kandidaten als Nanobausteine für die Optoelektronik, die Photovoltaik und die Sensorik.^[1–3] Photolumineszenzspektroskopische Studien haben gezeigt, dass die elektronische Bandlücke, eine für mögliche Anwendungen entscheidende Eigenschaft, in NWs aus Cadmiumselenid (CdSe) durch die durchmesserabhängige räumliche Einschränkung der Wellenfunktion der Ladungsträger (quantum confinement, QC) bestimmt wird.^[4] Die Bandlücke hängt zudem von der Kristallstruktur ab und reicht im Volumenmaterial von 1.797 eV für die Wurtzit-Struktur (WZ) bis 1.712 eV für die Zinkblende-Struktur (ZB).^[3,5] Als mögliche Ursache für die große spektrale Breite der beobachteten Photolumineszenzbanden werden Variationen in der Kristallphase mit sich abwechselnden WZ- und ZB-Segmenten im Nanometerbereich diskutiert.^[6] Leider ist die Ortsauflösung optischer Mikroskopie beugungsbegrenzt, und nur wenige Untersuchungen an NWs mit einer Auflösung im Bereich des QC, jenseits der Beugungsgrenze, sind bekannt.^[7–10]

Hier präsentieren wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen von CdSe-NWs mit spitzenverstärkter Nahfeldmikroskopie (tip-enhanced near-field optical microscopy, TENOM), welche signifikante Änderungen der optischen Eigenschaften im Nanometerbereich sichtbar macht. TENOM ermöglicht eine erhöhte Empfindlichkeit und eine durch die Größe der Nahfeld-Sonde gegebene Ortsauflösung, die bis hinab zu 10 nm betragen kann.^[11] Abbildung 1 zeigt eine Skizze des experimentellen Aufbaus und ein Bild einer für das untersuchte Material typischen CdSe-NW-Struktur, aufgenommen mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM).

Abbildung 2a zeigt ein herkömmliches Fernfeldbild von CdSe-NWs, wobei die Photolumineszenz (PL) nach spektraler Selektion (698–708 nm) mit einer Photodiode aufgenommen wurde. Abbildung 2b zeigt das TENOM-PL-Bild der gleichen Stelle und Abbildung 2c die gleichzeitig erhaltene Topografie. Die Feldverstärkung durch die Spitze führt zu einer beträchtlichen Erhöhung der PL-Intensität von 25 auf

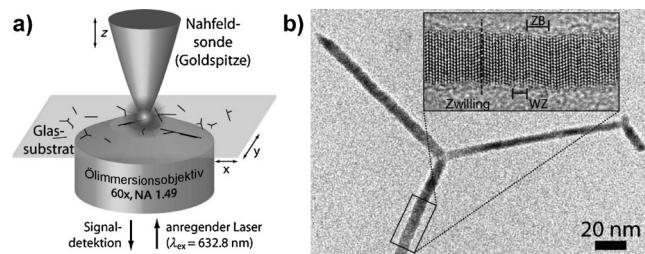


Abbildung 1. a) Skizze des experimentellen Aufbaus. b) TEM-Bild eines verzweigten CdSe-NWs. Das hochauflösende TEM-Bild im vergrößerten Ausschnitt offenbart Variationen in der Kristallstruktur.

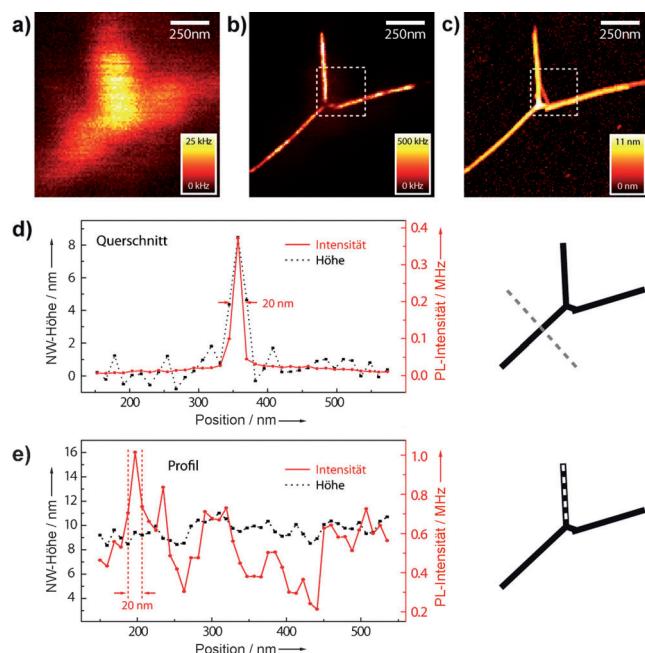


Abbildung 2. PL-Bilder von CdSe-NWs auf Glas. a) Beugungsbegrenztes, konfokales Bild. b) TENOM-Bild derselben Stelle wie in (a). Lokale Signalverstärkung durch die Spitze führt zu einer beträchtlich verbesserten Ortsauflösung, gezeigt durch einen Querschnitt (d) und ein Profil (e), jeweils gemessen entlang der gestrichelten Linie in den skizzierten Strukturen. c) Simultan gemessene Topografie.

500 kHz. Die Ortsauflösung wurde von 240 auf 20 nm verbessert, wie aus den Profilen quer zu und entlang eines NWs bestimmt wurde (Abbildung 2d und e). Die TENOM-Daten zeigen, dass die Struktur dreiarmig ist, wobei der rechte Arm nahe der Verzweigungsstelle gebrochen ist. (Informationen zu Verzweigungsmechanismen und Nomenklatur finden sich in Lit. [3].) Die NWs lumineszieren entlang ihrer gesamten

[*] M. Böhmler, Prof. Dr. A. Hartschuh
Department Chemie und CeNS
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13 E, 81377 München (Deutschland)
E-Mail: achim.hartschuh@cup.lmu.de
Homepage: <http://www.cup.uni-muenchen.de/pc/hartschuh/>
Z. Wang, A. Myalitsin, Prof. Dr. A. Mews
Department Chemie, Universität Hamburg
Grindelallee 117, 20146 Hamburg (Deutschland)

[**] Wir danken T. Dennenwaldt und Prof. C. Scheu für die TEM-Messungen. Finanzielle Unterstützung wurde erhalten von der DFG durch den Exzellenzcluster Nanosystems Initiative Munich (NIM).

Länge, die Intensität variiert jedoch innerhalb weniger zehn Nanometer, ohne dass eine signifikante Änderung des Durchmessers erkennbar wäre (Abbildung 2e).

Überraschenderweise nimmt die PL-Intensität zur Verzweigungsstelle hin ab, in deren zentralen Kern ist sie in einem Bereich von etwas 30 nm vollständig verschwunden. Alle sechs untersuchten verzweigten NWs zeigten diese dunklen Verzweigungsstellen. HRTEM-Literaturdaten weisen darauf hin, dass der Kern meist aus reiner ZB-Struktur besteht und daher ebenfalls lumineszieren sollte.^[12] Allerdings stellen ZB-WZ-Grenzflächen Typ-II-Übergänge dar, deren Oszillatiorstärke aufgrund teilweisen Ladungstransfers verringert ist.^[6] Die Änderung der optischen Eigenschaften könnte sich grundsätzlich auch aus der besonderen Dimensionalität des Kerns ergeben, welche zu unterschiedlich beschränkten elektronischen Zuständen führen könnte, oder aus einer erhöhten Dichte an Störstellen, welche die PL löschen.

Das Topografiebild (Abbildung 2c) zeigt weitere dünne NWs, die im PL-Bild, das nur einen begrenzten spektralen Bereich wiedergibt, kaum zu sehen sind. Detaillierte Informationen, die über ein einfaches Abbilden hinausgehen, erhält man durch hyperspektrale Bildgebung, bei der an jedem Bildpunkt ein vollständiges Emissionsspektrum aufgenommen wird. Abbildung 3 zeigt Daten aus einer hyper-

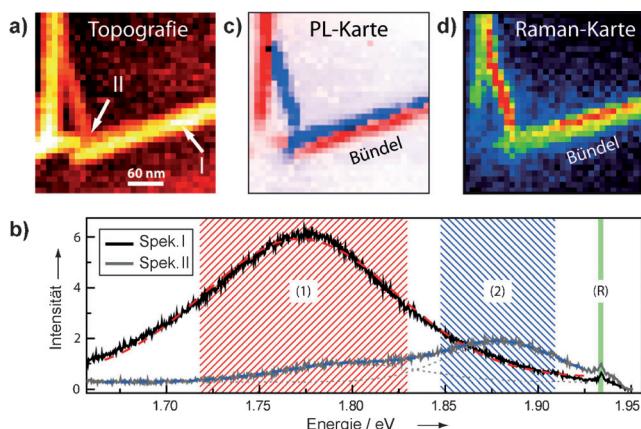


Abbildung 3. Ergebnisse einer hyperspektralen Messung der CdSe-NWs (wie in Abbildung 1b und c durch die gestrichelten Rechtecke markiert). a) Topografie. b) Die an den in (a) markierten Stellen aufgenommenen Spektren zeigen PL-Banden bei 1.772 eV (1) und 1.880 eV (2), welche durch Gauß-Kurven beschrieben werden können. Bei 1.934 eV ist eine Raman-Bande zu sehen (LO-Phonon). c) Intensitätskarten der PL-Banden (1) und (2) in rot und blau zeigen höherenergetische Bandlücken für dünne NWs. d) Die Raman-Karte zeigt die stärkere Raman-Streuung von dünneren NWs. In dieser hyperspektalen Aufnahme können die zwei gebündelten NWs deutlich unterschieden werden.

spektralen Messung, die im zentralen Bereich der NW-Struktur aus Abbildung 2 aufgenommen wurde. Zwei Spektren aus dieser Messung sind beispielhaft in Abbildung 3b dargestellt. Sie wurden an den Stellen aufgenommen, die in der simultan aufgenommenen Topografie (Abbildung 3a) mit I und II markiert sind.

Spektrum I wird von der breiten PL-Bande (1) um 1.772 eV dominiert, Spektrum II hingegen zeigt eine weitere Bande (2) um 1.880 eV. In beiden Spektren ist eine Raman-Bande bei 1.934 eV (206 cm^{-1}) sichtbar, die aus der longitudinalen optischen Phononenmode resultiert.^[13]

Die Beiträge der beiden PL-Banden wurden bestimmt, indem jedes einzelne Spektrum durch zwei Gauß-Kurven angepasst wurde. Die aus den Amplituden resultierenden Karten wurden normiert und in einer Intensitätskarte dargestellt (Abbildung 3c). Offensichtlich stammt die PL-Bande (1) mit geringerer Energie (rot in Abbildung 3c) von der dickeren dreiarmigen CdSe-Nanostruktur, während die dünneren NWs blauverschobene PL zeigen (PL-Bande (2), blau). Die Vergrößerung der Bandlücke mit abnehmendem Durchmesser aufgrund von QC ist offensichtlich. Obwohl ein dünnerer und ein dickerer NW in einem Bündel vorliegen und in der Topografie kaum unterscheidbar sind, können sie mithilfe von TENOM anhand ihrer charakteristischen optischen Eigenschaften eindeutig aufgelöst und lokalisiert werden. Die PL-Signale der dünneren NWs sind vergleichbar stark und unabhängig vom Abstand zu den dickeren NWs. Dies deutet darauf hin, dass in einem Bündel kein effizienter Energietransfer vom NW mit größerer Bandlücke zu demjenigen mit kleinerer Bandlücke stattfindet.

Eine Integration über die Raman-Bande (das spektrale Fenster ist in Abbildung 3b grün markiert) führt zu der in Abbildung 3d gezeigten Raman-Karte. Sie zeigt stärkere Raman-Streuung für dünne NWs im Vergleich zu dickeren, obwohl sie ein kleineres Volumen aufweisen. Dies kann auf resonante Raman-Streuung zurückgeführt werden, die zu einem stärkeren Raman-Signal von dünnen NWs mit einer näher an der Anregungsenergie liegenden Bandlücke führt. Auch in der Raman-Karte kann das NW-Bündel räumlich aufgelöst werden.

Bemerkenswerterweise zeigen manche NWs große räumliche Variationen der PL-Energie mit Verschiebungen von bis zu einigen 10 meV. Abbildung 4a zeigt die Energiekarte eines 400 nm langen NW-Segments. Signifikante Änderungen der Bandlücke aufgrund von Durchmesservariationen können ausgeschlossen werden, da die Höhe des NW konstant (8 ± 0.5 nm) beträgt (anhand der Topografie ermittelt). Die in Abbildung 4b gezeigten Spektren wurden an nur 23 nm voneinander entfernten Stellen aufgenommen (mit

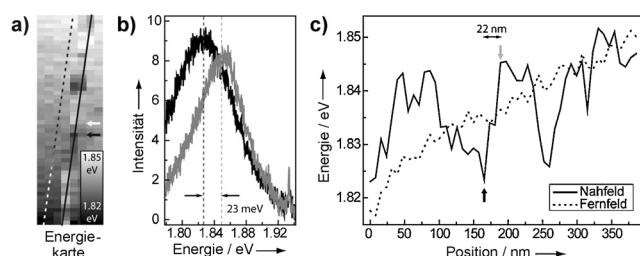


Abbildung 4. a) Die Energiekarte eines 400 nm langen NW-Segments mit konstantem Durchmesser (8 nm) zeigt beträchtliche Energieverschiebungen auf wenigen Nanometern. b) Spektren, die in einem Abstand von etwa 23 nm (mit Pfeilen in (a) und (c) markiert) aufgenommen wurden. c) PL-Energieprofile, gemessen entlang der NWs wie in (a), eingezeichnet, mit und ohne spitzenverstärktem Nahfeld-Beitrag.

Pfeilen in Abbildung 4a und c gekennzeichnet). Die Energiedifferenz der PL beträgt etwa 22 meV, woraus sich Energiegradienten von bis zu 1 meV nm⁻¹ ergeben. Die Verschiebungen der PL-Energie resultiert wahrscheinlich aus Variationen in der Kristallstruktur (WZ-ZB).

Alles in allem konnten wir zeigen, dass die optischen Eigenschaften von CdSe-Nanodrähten signifikante Änderungen auf einer Längenskala von wenigen Nanometern aufweisen, die zu Variation in der PL-Intensität und der PL-Energie führen. Eine detaillierte optische Charakterisierung dieser Strukturen erfordert daher spektral aufgelöste Bildgebungsverfahren mit einer Ortsauflösung jenseits der Beugungsgrenze. TENOM und HRTEM-Strukturdaten mit atomarer Auflösung könnten in Kombination mit theoretischen Rechnungen die Energielandschaft entlang einzelner NWs vorhersagen.

Experimentelles

Der experimentelle Aufbau besteht aus einem konfokalen Mikroskop in Kombination mit einer NF-Sonde, die durch einen rückgekoppelten Scherkraftmechanismus in konstantem Abstand zur Probenoberfläche gehalten wird. Zur Anregung dient ein He-Ne-Laser (632.8 nm), dessen Ausgangsstrahl in eine radial polarisierte Donut-Mode konvertiert und mit einem Objektiv mit hoher numerischer Apertur auf die Probe fokussiert wird. Die optische Antwort wird entweder von einer Photodiode nach spektraler Selektion detektiert, oder von einem gekühlten CCD-Sensor nach spektraler Aufspaltung in einem Spektrometer. Als NF-Sonden wurden elektrochemisch geätzte Goldspitzen mit einem Spitzenradius unter 15 nm verwendet. CdSe-NWs wurden nach einer SLS-Methode (SLS = solution-liquid-solid) hergestellt.^[3,14,15]

Eingegangen am 25. Juli 2011

Online veröffentlicht am 13. Oktober 2011

Stichwörter: Halbleiter · Lumineszenz · Nanomaterialien · Raman-Spektroskopie · TENOM

- [1] A. J. Baca, J.-H. Ahn, Y. Sun, M. A. Meitl, E. Menard, H.-S. Kim, W. M. Choi, D.-H. Kim, Y. Huang, J. A. Rogers, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5606–5624; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5524–5542.
- [2] Y. Li, F. Qian, J. Xiang, C. M. Lieber, *Mater. Today* **2006**, *9*, 18–27.
- [3] M. Kuno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 620–639.
- [4] H. Yu, J. Li, R. A. Loomis, P. C. Gibbons, Wang, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16168–16169.
- [5] J. Li, Wang, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1357–1363.
- [6] V. Protasenko, K. Hull, M. Kuno, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2942–2949.
- [7] A. M. Mintairov, J. Herzog, M. Kuno, J. L. Merz, *Phys. Status Solidi B* **2010**, *247*, 1416–1419.
- [8] E. Yoskovitz, G. Menagen, A. Sitt, E. Lachman, U. Banin, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3068–3072.
- [9] L. F. Zagonel, S. Mazzucco, M. Tencé, K. March, R. Bernard, B. Laslier, G. Jacopin, M. Tchernycheva, L. Rigutti, F. H. Julien, R. Songmuang, M. Kociak, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 568–573.
- [10] S. Bärweger, C. C. Neacsu, Y. Mao, H. Zhou, S. S. Wong, M. B. Raschke, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 496–499.
- [11] A. Hartschuh, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8298–8312; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8178–8191.
- [12] L. Manna, D. J. Milliron, A. Meisel, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 382–385.
- [13] R. Venugopal, P. Lin, Y. Chen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11691–11696.
- [14] J. W. Grebinski, K. L. Hull, J. Zhang, T. H. Kosel, M. Kuno, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5260–5272.
- [15] Z. Li, O. Kurtulus, N. Fu, Z. Wang, A. Kornowski, U. Pietsch, A. Mews, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3650–3661.