

Elektrische Kontaktierung von Sn_xS_y - und Platinsalz-Nanodrähten

Von der Fakultät für Mathematik und Physik
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Jörg Michael Meyer
geboren am 9. Juni 1972 in Pfarrkirchen

Hannover 2011

Referent: Prof. Dr. R. J. Haug
Korreferent: Prof. Dr. M. Wark
Tag der Promotion: 11. Juli 2011

**Wired for success:
Nanowires, nanorods or nanowhiskers.
It doesn't matter what you call them,
they're the hottest property in nano-
technology.**

David Appell Nature **419**,553,(2002)

Meinen Eltern

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit untersucht vorwiegend die elektrischen Transporteigenschaften von Zinnmonosulfid-Nanodrähten.

Zinnmonosulfid ist aufgrund seiner geringen Bandlücke sowie der Affinität von Schwefelatomen, mit Goldelektroden eine Bindung einzugehen, ein unter elektronischen Aspekten sehr interessanter Verbindungshalbleiter. Aufgrund dessen sind die Injektionsmechanismen von Ladungsträgern in diesen noch recht unbekanntem Halbleiter von großem Interesse, um eine Verwendung für elektronische Bauteile zu eruieren. Innerhalb dieser Arbeit werden Messungen an diesen Systemen vorgestellt, die sowohl raumladungsbegrenzte Phänomene als auch Hysterese-Effekte beinhalten. Beides wird untersucht und durch ein eigens entwickeltes, theoretisches Modell vereint. Dieses erlaubt nicht nur die Beschreibung der Kennlinien, es ermöglicht auch eine Zuordnung der verschiedenen beteiligten Transportphänomene. So lässt sich die Herkunft der Hysterese, eine Abschätzung der Bandlücke, die Wachstumsrichtung, die Mobilität als auch die Ladungsträgerkonzentration bestimmen. Dadurch wird eine neue Analyse-Methode beim Auftreten derartiger Hysterese-Effekte erschlossen.

In den anschließenden Kapiteln werden weitere Nanodraht-Materialien untersucht wie Nanodrähte aus Platinsalz und Zinkoxid.

Die Ergebnisse der elektronischen Eigenschaften der Platinsalz-Nanodrähte werden vor dem Hintergrund der zu erwartenden Eigenschaften auf Basis des Kristallgitters diskutiert. Die für diese Arbeit zur Verfügung gestellten Zinkoxid-Nanodrähte zeigen ungewöhnliche Kristall-Geometrien. Diese wurden elektronenmikroskopisch untersucht und lassen sich zuordnen.

Zur Nutzung stets optimaler Lithographie-Bedingungen wurden die Abhängigkeiten der wichtiger Größen bei den Belichtungsprozessen des Elektronenmikroskops analysiert. Dadurch ließen sich die Einstellungen für die höchste Auflösung kalkulieren und nutzen.

Schlagworte

Nanodraht, Nanostab, Nanofaser, Nanoborste

Abstract

The present work investigates mainly the electrical transport properties of tin monosulfide nanowires. Due to its low band gap and the affinity of sulfur atoms to bond gold electrodes, tin monosulfide is under electrical aspects a very interesting compound semiconductor. For this reason, charge carrier injection mechanisms into this still quite unknown semiconductor are of large interest to investigate applications for electronic components. In this work, measurements of these systems are presented, that include both space-charge-limited phenomena and hysteresis effects. Both are investigated and combined in specially developed theoretical model. This allows not only the description of the characteristic curves, it also allows an assignment of the various participating transport phenomena. This way, it can determine the origin of the hysteresis, an assessment of the band gap, the growth direction, the mobility as well as the carrier concentration. Thus a new analysis method is developed for the event of such hysteresis effects.

In the following chapters further nanowire materials are investigated, such as nanowires of platinum salt and zinc oxide. The results of the electronic properties of the platinum salt nanowires are discussed in the background of the expected features based on the crystal lattice. The zinc oxide nanowires, which are provided for this work, show unusual crystal geometries. These were electron microscopically examined and can be assigned.

To use always optimal lithography conditions, the dependencies of the important quantities in the exposure process of the electron microscope have been analyzed. Thus the settings for the highest resolution could be calculated and used.

Keywords

Nanowire, Nanorod, Nanofiber, Nanowhisker

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	1
2. Theorie der Nanodrähte	7
2.1. Der Metall-Isolator-Übergang	8
2.2. Emissions- /Injektionsmodelle bei Halbleitern mit großen Bandlücken	8
2.2.1. Thermionische Emission	9
2.2.2. Thermionische Feld-Emission	10
2.2.3. Schottky-Emission	10
2.2.4. Frenkel-Poole Emission	10
2.2.5. Zusammenfassung der thermionischen Emissionsmechanismen	11
2.3. Tunnel- /Feld-Emissionen an Metall-Halbleiter-Übergängen	12
2.3.1. Zusammenfassung der Tunnelmechanismen	13
2.4. Minoritätsladungsträger-Injektion	14
2.5. Die Baritt-Diode	14
2.6. Fermi-Energie und Quasi-Fermi-Energie	17
2.6.1. Die Fermi-Energie	18
2.6.2. Die Quasi-Fermi-Energie	18
2.7. Raumladungsbegrenzter Transport	20
2.7.1. Ohmscher Transport	20
2.7.2. Das Modell von Rose	21
2.7.3. Das Modell von Mott und Gurney	21
2.7.4. Der Einfluss von Fallen	23
2.7.5. Fallen mit diskreter Energie	26
2.7.6. Fallen mit energetischer Verteilung	31
2.8. Injektion aus verschiedenen Elektrodengeometrien	33
2.8.1. Injektion aus einem Punkt-Kontakt	34
2.8.2. Injektion aus verschiedenen Elektrodengeometrien	34
2.8.3. Transitzeit	35
2.8.4. Doppelinjektion	36
2.9. Der Nanodraht-Feld-Effekt Transistor	38
2.9.1. Bestimmung der Mobilität: Methode I	39
2.9.2. Bestimmung der Mobilität: Methode II	39
2.9.3. Die Backgate-Kapazität eines Nanodrahts	40
2.9.4. Temperaturabhängige Leitfähigkeit von Metallen	42

2.10. Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen	43
3. Theorie über ionische Komplex-Kristalle	45
3.1. Liganden: Anlagerungen an ein Metallatom in einem Komplex	45
3.2. Nomenklatur der Komplexverbindung	46
3.3. Platin	47
3.3.1. Das freie Platinatom	47
3.3.2. Das zweiwertige Pt_{II} -Atom	48
3.3.3. Das Pt_{II}^{2+} -Ion	48
3.4. Die Charakterisierung von Komplexen	49
3.4.1. Die Valenzband-Theorie	49
3.4.2. Die Kristallfeld- und Ligandentheorie	49
3.4.3. Die Molekülorbital-Theorie	52
3.4.4. Die Charakterisierung über die Koordinationszahl	52
3.5. Die Stärke des Kristallfeldes und die Konsequenzen	52
4. Probenherstellung	55
4.1. Deposition von Nanodrähten	55
4.2. Nanodraht-Detektion	57
4.3. Strukturherstellung	58
4.3.1. Metall-auf-Draht-Struktur	58
4.3.2. Draht-auf-Metall-Struktur	59
4.4. Die Maskentechnik	60
4.4.1. Dünner Lack	60
4.4.2. Dicker Lack	61
4.5. Die Schattenmaskentechnik	61
4.6. Herstellung kleinster Strukturen mit dem SEM durch optimales Belichten	65
4.7. Das Bonden kleinster Strukturen	68
4.8. Andere Techniken zur Realisierung kleiner Elektrodenabstände	69
4.9. Wahl der Elektrodengeometrie	70
4.10. Sol-Gel-Verfahren	72
4.11. Zusammenfassung	73
5. Messaufbau	77
5.1. DC-Messungen	77
5.2. AC-Messungen	78
5.2.1. Impedanz-Analyser	79
5.3. Zusammenfassung	81
6. Elektrische Charakterisierung von SnS-Nadeln	83
6.1. Herstellung einzelner SnS-Nanodraht-Strukturen	86
6.2. Symmetrische und asymmetrische Kennlinien	86

6.3.	Symmetrische Kennlinie ohne Hysterese: Probe A	86
6.3.1.	Beobachtung und Analyse der Kennlinie	87
6.3.2.	Deutung und Ergebnis der Kennlinie	89
6.3.3.	Zusammenfassung	90
6.4.	Symmetrische Kennlinie mit Hysterese: Probe B	91
6.4.1.	Deutung und Ergebnis der Kennlinie	94
6.4.2.	Zusammenfassung	111
6.5.	Asymmetrische Kennlinie mit einseitiger Hysterese: Probe C	114
6.5.1.	Deutung und Ergebnis der Kennlinien	116
6.5.2.	Deutung der Einsatzspannungen	130
6.5.3.	Deutung der Hysterese unter Berücksichtigung des gewonnenen SCLC-Modells	131
6.5.4.	Stellungnahme zu Mittelung der Kennlinien	133
6.5.5.	Zusammenfassung	134
6.6.	Transformationsvorschrift: Ohmscher und raumladungsbegrenzter Transport ohne Kontakte	136
6.6.1.	Verifizieren der Transformation im Ohmschen Bereich	138
6.6.2.	Verifizieren der Transformation im raumladungsbegrenzten Be- reich	138
6.6.3.	Fazit	139
6.7.	Beweis: Invarianz des Modell-Ergebnisses bezüglich Spannungsverschie- bungen	140
6.8.	Betrachtungen zur Gültigkeit des Modells für $T > 0 K$	140
6.8.1.	Näherung für große Energien: $ E - E_{Fn} > 3k_B T$	140
6.8.2.	Näherung für große Temperaturen: $k_B T \gg E - E_{Fn}$	143
6.8.3.	Resultat der Näherungen	144
6.9.	Beweis der Gültigkeit des Modells auch unter p-Leitung	144
6.10.	Überprüfung der Auswirkung einer Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie	146
6.10.1.	Gleichmäßige Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie durch eine Konstante oder spannungsabhängige Funktion	146
6.10.2.	Ungleichmäßige Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie durch ei- ne Konstante oder spannungsabhängige Funktion	147
6.10.3.	Fazit und Rückschlüsse aus der Modell-Beschreibung	150
6.11.	Offene Fragestellungen und Beantwortungsversuche	150
6.12.	Zusammenfassung des Kapitels der Zinnsulfid-Nanodrähte	151

7. Weitere Untersuchungen an Nanodrähten 161

7.1.	Untersuchung von Platinsalz-Nanodrähten	161
7.1.1.	Herstellung einzelner Platinsalzdrähte	161
7.1.2.	Die Einheitszelle des Platinsalzes	162
7.1.3.	Herstellung der Strukturen	164
7.1.4.	Strom-Spannungs-Kennlinie bei Raumtemperatur	164

7.1.5.	Die Leitfähigkeit des Platindrahtes	165
	Annahme einer metallischen Platin-Atomkette	165
	Annahme einer halbleitenden Platin-Atomkette	166
7.1.6.	Variation der Backgatespannung	167
7.1.7.	Analyse der Ergebnisse der Strom-Spannungs-Kennlinie	168
7.1.8.	Bestimmung der Ladungsträgerdichte	173
7.1.9.	Überprüfung der Wirkung der Backgatespannung	174
7.1.10.	Bestimmung der Halbleiteraffinität und Abschätzung der Bandlücke	174
7.1.11.	Analyse: Vergleich der Leitfähigkeiten mit anderen Platinsalz- komplexen	174
7.1.12.	Warum halbleitende Eigenschaft ?	176
7.1.13.	Analyse der Orbital-Besetzung nach der Valenzband-Theorie	176
7.1.14.	Analyse der Orbital-Besetzung unter winkelabhängiger Betrachtung gemäß der Molekülorbital-Theorie	178
7.1.15.	Orbitalverzerrung durch nephelauxetischen Effekt	182
7.1.16.	Vergleich der Platin-Ionenabstände und der Platin-Liganden- Abstände	183
7.1.17.	Elektrostatische Feldwirkung zwischen zwei Platinatomen entlang der z-Achse	184
7.1.18.	Berechnung der Molekülorbitale, ihrer Energieniveaus, die projizierte Zustandsdichte und Analyse der elektrischen Eigenschaften	185
7.1.19.	Berechnung der Molekülorbitale unter Berücksichtigung zusätzlicher Ladung	191
7.1.20.	Darstellung der berechneten Molekülorbitale	191
7.1.21.	Entwicklung eines Gesamtbildes	192
7.1.22.	Zusammenfassung	194
7.2.	Elektronenmikroskopische Untersuchung von ZnO-Nadeln	198
7.2.1.	Flache Kristallstrukturen	199
7.2.2.	Vertikales Wachstum der Nanodrähte	201
7.2.3.	Zusammenfassung	203

8. Zusammenfassung und Ausblick 205

A. Weitere Auswertungen und Messungen an Proben 213

A.1.	Probe B	213
	A.1.1. Auswertung in linearer Darstellung	213
A.2.	Probe C	214
	A.2.1. Analyse des Kennlinienversatzes am Ursprung	214
	A.2.2. Barrierenreduktion	215
	A.2.3. Beweis: keine Doppelinjektion	215
A.3.	Probe D	217

A.3.1.	Variation der Backgatespannung	218
A.3.2.	Kontakte zum Nanodraht einlegieren	218
A.4.	Verallgemeinerung des Modells unter Einbeziehung des Ohmschen Bereichs	220
A.4.1.	Was für ein Verhalten des Stromdichte-Quotienten wäre im Ohmschen Bereich zu erwarten ?	221
A.4.2.	Verallgemeinerung des Modells: raumladungsbegrenzter Charakter im dominierenden Ohmschen Bereich	222
A.5.	Ptsalz-Nanodrähte	225
A.5.1.	Variation der Temperatur	225
A.6.	ZnO-Nanodrähte	227
A.6.1.	Fazit	228
B.	Leitfähigkeitsmessungen an Proteinkristallen	229
B.1.	Motivation der Messung	229
B.1.1.	Interessenschwerpunkt: Kristalle aus Proteinkomplexen	230
B.1.2.	Spekulative Nutzungsmöglichkeiten von Protein-Kristallen	231
B.2.	Die Messmethode	231
B.3.	Die Photosynthese und die Funktion des PSI	232
B.3.1.	Die Photosynthese	232
B.3.2.	Der Proteinkomplex des PSI	235
B.3.3.	Das Elektronentransfersystem im PSI	238
B.4.	Herstellung von Proteinkristallen	239
B.4.1.	Herstellung von PSI-Kristallen	239
B.5.	Dialyseverfahren	242
B.6.	Dialysezelle und Probengeometrie	244
B.7.	Impedanz-Spektroskopie und dielektrische Eigenschaften	246
B.7.1.	Allgemein	246
B.7.2.	Berücksichtigung der komplexen Probengeometrie	247
B.8.	Eichung der Dialysezelle durch frequenzabhängige CG-Messungen	248
B.9.	Frequenzabhängige Leitfähigkeitsmessung an der Salz-/Puffer-Lösung	252
B.9.1.	Deutung und Ergebnis der Messungen an Gxx-Lösungen	253
B.10.	Frequenzabhängige Leitfähigkeitsmessung an Proteinlösungen	257
B.10.1.	unter Lichteinfluss	257
B.10.2.	Bestimmung der theoretischen Relaxationszeit gelöster PSI-Trimere	258
B.11.	Frequenzabhängige Leitfähigkeitsmessung an einzelnen Proteinkristallen	259
B.12.	Verhalten des Messsignals	261
B.13.	Zusammenfassung	262
C.	Materialien	265
C.1.	SnO ₂	265

C.2. Zinnsulfide	265
C.2.1. SnS	267
C.2.2. SnS ₂	271
C.2.3. Sn ₂ S ₃	272
C.2.4. Sn ₃ S ₄	272
C.3. AuS	272
C.4. ZnO	273
C.5. SiO ₂	273
C.6. PS I	274
C.7. Dipoleigenschaften von Wasser	274
C.8. Konzentrationabhängige Dielektrizitätseigenschaften von MgSO ₄ - Elektrolytlösungen	274
C.9. Glimmer	275
C.10. Austrittsarbeiten	275
D. Technologisches	277
D.1. Elektronenmikroskop	277
D.1.1. Auflösung	277
D.1.2. Lacke	277
D.1.3. Entwickler	278
D.1.4. Schichtdickenmessung der Lacke	278
D.1.5. Proximityeffekt beim SEM	279
D.2. Optische Lithographie	280
D.2.1. Lack	280
D.2.2. Entwickler	280
D.2.3. Belichtungsprozedur	280
D.2.4. Technik zur Verringerung der Beugungseffekte	281
D.3. Veraschen	283
D.4. Vertikalkontaktierung der Nandrähte	283
D.5. Idee zur Seitenkontaktierung von Nanodrähten	284
D.6. Nanodrahtbewegung in Lösungen mit elektrischen Feldern	285
D.6.1. LockIn - Messung	285
D.7. Die Membran der Dialysezelle	286
D.8. Frequenzmessungen	287
D.9. Photosystem I	287
D.9.1. Reaktionszentrum und Elektronentransferkette	287
D.10. Herstellung der Proteinlösungen	287
D.11. Recycling von PSI-Proteinen	288
D.12. Desinfektion der Dialysezelle	289
D.13. Desinfektion der Membran	291
D.14. Auflösung von Metallionen	291
D.15. Oberflächenladungen an diversen Substanzen	292

D.16.Debye- Länge	292
D.17.Defekte in Proteinkristallen	294
Symbolverzeichnis	295
Abkürzungsverzeichnis	305
Literaturverzeichnis	309

1. Einführung

Die Entwicklung und Nutzung neuer Materialien in der Größenordnung von Nanometerskalen ist eine der wichtigsten Aufgaben und Herausforderungen der Halbleitertechnologie. Dies ist nötig, damit immer leistungsfähigere elektrische Bauelemente entwickelt werden können.

Damit einem elektrischen Bauelement bei der Herstellung gewünschte elektronische Leitungseigenschaften aufgeprägt werden können, muss die Bewegungsfreiheit der Ladungsträger dieses dreidimensionalen Bauelements räumlich eingeschränkt werden.

Deshalb ist es erforderlich alle nutzbaren Formen wie Quantenpunkte, Nanodrähte und zweidimensionale Elektronen- oder Lochgase (in Heterostrukturen) aus verschiedensten Materialien zu charakterisieren, damit ihre Eigenschaften für zukünftige Einsatzfelder in Form von Bauelementen zur Verfügung stehen.

Die vielseitige Nutzbarkeit niedrigdimensionaler Formen als Nanodraht-FET[1–3], Diode, Gassensor[2, 4, 5], Biosensor[6], LED, Laser[7, 8], zur Feldemission[9], als Nanopinzette[10], zur Bioanbindung sowie zur biomolekularen Detektion[11] verdeutlicht das Potential dieses nanostrukturierten physikalischen Bereichs.

In letzter Zeit finden Anstrengungen statt, nicht nur gut leitende Nanodrähte wie Kohlenstoffnanoröhren oder InP/InAs-Nanodrähte zu untersuchen, die keine oder lediglich kleine Bandlücken aufweisen. Vielmehr besteht ein großes Interesse an Materialsystemen in Form von Nanodrähten, die große Bandlücken besitzen, wie ZnO (3.37 eV), TiO_2 (3.4 eV) und $CdSe$ (1.7 – 1.9 eV).

Dies liegt zum Einen darin begründet, dass sich unter Nutzung der geringen geometrischen Größenskalen von Nanodrähten Material einsparen lässt. Ein weiterer wichtiger Aspekt besteht darin, dass mit energetischem Abstand einer Bandlücke der nutzbare Energiebetrag steigt, der zum Beispiel in einer Solarzelle zur Ladungsträgertrennung unter Bildung von Elektronen-Loch-Paaren benötigt wird oder bei Lichtemission unter Ausnutzung von Rekombinationsprozessen die Farbe des Lichts festlegt. Aufgrund dessen sind derartige Halbleiter für optische Bauelemente (LED, OLED, Laser, Photodioden) von großer Bedeutung. .

Da mit Zunahme der Bandlücke sowohl die Generation als auch die Rekombination von Elektronen-Loch-Paaren immer unwahrscheinlicher wird, sind zusätzliche Anforderungen an einen Halbleiter erforderlich, um diesen elektrisch nutzen zu können. Um eine adäquate elektrische Leitfähigkeit sicherzustellen, müssen ausreichend freie Ladungsträger vorliegen. Dies kann durch eine hohe Dotierung erreicht werden oder durch besonders effiziente Injektionsmechanismen.

Diese Arbeit beschäftigt sich vorwiegend mit den Injektionsmechanismen an Nanodrähten, da diese sehr entscheidend die elektrischen Eigenschaften beeinflussen. Dies ist notwendig bei der Verwendung der materialsparsamen Nanodrähte in elektronischen Bauelementen mit definierter Funktion.

Aufgrund dessen führt das nachfolgende **Kapitel 2** die wesentlichen theoretischen Grundlagen ein, die für die Interpretation der Messungen an den Nanodrähten dieser Arbeit nötig sind.

Die in dieser Arbeit untersuchten Nanodrähte aus dem Platinsalz $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ setzen zusätzliche theoretische Grundlagen voraus. Da diese eher eine Kombination aus den Gebieten der Festkörperphysik und der Chemie darstellen, wurden diese Grundlagen in einem separaten Kapitel **Kapitel 3** behandelt.

Zur Ermöglichung elektrischer Transportuntersuchungen an Nanodrähten wurde in dieser Arbeit auch die notwendige Technologie entwickelt. Die elektrische Kontaktierung zur zerstörungsfreien Charakterisierung wird in **Kapitel 4** vorgestellt. Mit Hilfe dieser Technologie wurden erfolgreich elektrische Messungen an SnS - als auch $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ -Nanodrähten realisiert.

Einen Überblick gewährt das **Kapitel 5** über die verwendeten Messaufbauten. Darin sind sowohl die für die Gleichspannungsmessungen notwendigen Aufbauten zur Messung der Nanodrahtstrukturen beschrieben, als auch jene der Proteinmessungen.

In **Kapitel 6** werden die elektrischen Messungen einzelner Zinnsulfid-Nanodrähte präsentiert. Zinnsulfide als Verbundhalbleiter lassen sich der allgemeinen Form Sn_xS_y zuordnen. Da sich ihre Bandlücken über einen breiten Bereich von 0.85 – 2.24 eV erstrecken, sind Zinnsulfide neben elektrischer Anwendungsmöglichkeiten auch Kandidaten für die Herstellung von Solarzellen und opto-elektronischen Anwendungen[12–14] und daher von zunehmendem Interesse. Bisher existieren kaum elektrische Untersuchungen an diesem Material-System, vor allen Dingen nicht in Form von Nanodrähten. Daher bieten die Messungen an diesen Nanodrähten in dieser Arbeit sehr interessante Untersuchungsmöglichkeiten. Die Detektion charakteristischer Eigenschaften in elektrischen Messungen kann hierbei hilfreich sein, um noch unbekannte Effekte zu analysieren. Eine theoretische Modell-Entwicklung ermöglicht die Bestimmung wichtiger physikalischer Größen für den elektrischen Transport.

In **Kapitel 7** werden zwei weitere Materialien in Form von Nanodrähten untersucht, weshalb es sich in zwei Abschnitte unterteilt. Da die im vorhergehenden Kapitel behandelten SnS -Nanodrähte Festkörper aus kovalenten Bindungen darstellen, widmet sich **Abschnitt 7.1** Nanodrähten ionischer Bindungen. Bei diesen Salzen, die bekannterweise ebenfalls zu den Festkörpern zählen, handelt es sich um das Platinsalz $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$. Diese Salz-Nanodrähte werden dabei äquivalent zu den vorherigen Zinnsulfid-Nanodrähten elektrisch kontaktiert und charakterisiert.

Bei der vielseitigen Herstellung von Nanodrähten können unterschiedlichste Nebenprodukte entstehen. Das nachfolgende **Kapitel 7.2** widmet sich deshalb auftretenden Kristall-Strukturen aus Zinkoxid, die mittels Elektronenmikroskop untersucht und deren Herkunft analysiert wird.

Die Arbeit schließt mit einer **Zusammenfassung** der wichtigsten Ergebnisse und bietet einen Ausblick auf sich daraus ergebende Anwendungen.

Im **Anhang** finden sich neben weiteren Messungen an Nanodrähten auch Materialparameter und materialspezifische Zuordnungen bestimmter Halbleiter.

Im Rahmen der Doktorarbeit wurden auch Multi-Protein-Kristalle des Photosystems I von Cyano-Bakterien untersucht, die ebenfalls dem Anhang beigelegt wurden.

Die Arbeit wird mit technologischen Zusammenhängen abgerundet und komplettiert.

Wissenschaftlicher Beitrag in Form von Veröffentlichungen:^A

Resonant Tunneling through InAs Quantum Dots in Tilted Magnetic Fields: Experimental Determination of g-Factor Anisotropy,
J.-M. Meyer, I. Hapke-Wurst, U. Zeitler, R.J. Haug und K. Pierz,
Physica Status Solidi B, **224**, S. 685, (2001).

Spin effects in InAs quantum dots: Tunneling in tilted magnetic fields,
J.M. Meyer, I. Hapke-Wurst, U. Zeitler, H. Frahm, A. G.M. Jansen, R.J. Haug, and
K. Pierz,
Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semiconductors,
Part 1, p. 845, **Springer**, Berlin (2001).

Phonons in InAs/AlAs single quantum dots observed by optical emission
D. Sarkar, H.P. van der Meulen, J.M. Calleja, J.M. Becker, R.J. Haug and K. Pierz
Phys. Rev. B, **71**, 081302, (2005).

Polaronic Effects in Optical Transitions of Single InAs/AlAs Quantum Dots,
D. Sarkar, H.P. van der Meulen, J.M Calleja, J.M. Becker, K. Pierz, R.J. Haug,
AIP Conference Proceedings, **Physics of Semiconductors** 27th International
Conference on the Physics of Semiconductors, **772**, p.715, (2005).

Nanoscale lines of supported nanogold particles and lysozyme-nanogold conjugates generated by atomic force microscopy in aqueous solution
M. Wiechmann, O. Enders, F. Leisten, J.M. Becker, R.J. Haug and H.-A. Kolb
Surface and Interface Analysis, **38**, p. 1004, (2006).

Fine structure splitting and biexciton binding energy in single self-assembled In-As/AlAs quantum dots,
D. Sarkar, H.P. van der Meulen, J.M. Calleja, J.M. Becker, R.J. Haug, K. Pierz
Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures, **32**, p. 111-114,
MAY, (2006)

Exciton fine structure and biexciton binding energy in single self-assembled In-As/AlAs quantum dots,
D. Sarkar, H.P. van der Meulen, J.M. Calleja, J.M. Becker, R.J. Haug, K. Pierz
J. Appl. Phys., **100**, p. 023109, JUL 15, (2006).

^AJ.M.Meyer = J.M.Becker

Optical properties of InAs/AlAs self-assembled quantum dots,

D. Sarkar, J. M. Calleja, H. P. van der Meulen, J. M. Becker, R. J. Haug, K. Pierz;
8th Conference of the Yugoslav-Materials-Research-Society (Yu-MRS); Research
Trends in Contemporary Materials Science; **MATERIALS SCIENCE FORUM**,
555 p. 9, (2007)

Resonant optical excitation and intermixing in InAs/AlAs single quantum dots,

D. Sarkar, J. M. Calleja, H. P. van der Meulen, J. M. Becker, R. J. Haug, K. Pierz;
13th International Conference on Modulated Semiconductor Structures (MSS13)/17th
International Conference on Electronic Properties of 2-Dimensional Systems, **Physica
E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures**, **40**, p. 2172, APR, (2008)

*Resonant optical excitation of longitudinal-optical phonons and intermixing in
InAs/AlAs single quantum dots*

D. Sarkar, H. P. van der Meulen, J. M. Calleja, J.M. Meyer, R. J. Haug, and K. Pierz,
Appl. Phys. Lett., **92**, p. 181909, May, (2008)

Piezoelectric exciton acoustic-phonon coupling in single quantum dots

D. Sarkar, H. P. van der Meulen, J. M. Calleja, J.M. Meyer, R. J. Haug, and K. Pierz,
Cond. Mat., Oct 14, (2008), arXiv:0810.2415,

Piezoelectric exciton acoustic-phonon coupling in single quantum dots

D. Sarkar, H. P. van der Meulen, J. M. Calleja, J.M. Meyer, R. J. Haug, and K. Pierz,
Phys. Rev. B, **78**, p. 241305(R), 31. Dec, (2008)

2. Theorie der Nanodrähte

Eindimensionale Nanostrukturen wie Nanodrähte und Nanoröhren repräsentieren die kleinste Geometrie, die für einen effizienten Transport[15] von Ladungsträgern möglich ist. Aus diesem Grunde ist die Erforschung elektrischer Transportphänomene in dieser Form an unterschiedlichsten Materialien sehr interessant.

Nanodrähte sind nadelförmige Kristallstrukturen, die einen Durchmesser auf Nanometerskala besitzen. Im Gegensatz dazu weisen sie eine längliche Ausdehnung auf, die im Prinzip als uneingeschränkt zu betrachten ist. Die in dieser Arbeit verwendeten Nanodrähte besitzen eine Länge weniger Mikrometer. Ladungsträger, die sich entlang eines solchen Leiters fortbewegen, sind folglich in ihrer Bewegung in zwei Dimensionen eingeschränkt. Dies kann zu quantenmechanischen Effekten führen, wenn die Wellenfunktion eines Ladungsträgers in einem ausgedehnten Zustand ihre Phaseninformation nicht verliert. Diese ist folglich der Eigenschaft des Halbleiters unterworfen.

Seit den 90er Jahren wurden große Anstrengungen unternommen, besonders gut leitende Nanodrähte zu untersuchen, insbesondere die Kohlenstoff-Nanoröhren. Diese zeigen aufgrund ihrer perfekten atomar ein- oder mehrwandigen Gitterstruktur neben metallischen oder halbleitenden Eigenschaften auch eine Phasenkohärenzlänge, die größer als die Länge der Nanoröhren ist, wodurch quantenmechanische Effekte beobachtbar werden. Zu ihnen gehören Einzelelektronenphänomene[16] genauso wie Interferenzeffekte entsprechend eines Fabry-Perot-Interferometers[17].

Dennoch ist aufgrund ihrer einwandigen oder mehrwandigen Graphitschicht keine wirklich dreidimensional homogene Dotierungsmöglichkeit vorhanden. Die Kontrolle der Dotierung ist aber gerade für die heutige Halbleitertechnologie von sehr entscheidender Bedeutung, um reproduzierbaren Einfluss auf die Ladungsträgerdichte zu gewinnen.

Deshalb bieten Nanodrähte, in denen feste Gitterplätze von möglichen Dotieratomen eingenommen werden können, einen großen Vorteil. Zudem ist man gerade in letzter Zeit sehr daran interessiert, Nanodrähte für den optischen Bereich zu nutzen, bei dem eine große Bandlücke erforderlich ist, um z.B. eine Emission im UV-Bereich zu forcieren. So wurden unter anderem Nanodrahtlaser entwickelt[18], UV-Photodetektoren[19, 20] sowie Solarzellen[21].

Aufgrund der zumeist unbekannt Bandlücken der in dieser Arbeit untersuchten Nanodrähte ist die Analyse der Kontakte mit ihren Metall-Isolator-Übergängen von großer Bedeutung[22], da die Bandverbiegungen Informationen über die Halbleitereigenschaften liefern. Im Folgenden Kapitel wird deshalb dieser Übergang an den Kontakten beschrieben.

2.1. Der Metall-Isolator-Übergang

Ein Isolator war in klassischer Sicht lediglich ein nichtleitendes Material. Dennoch sind verschwindend kleine Ströme bei kleinen Feldern bis hin zum elektrischen Durchbruch bei hohen Feldern zu beobachten, die sich mit Hilfe der moderneren Quantentheorie beschreiben lassen. Mott und Gurney erkannten 1940 bei ihren Bandenergie-Betrachtungen, dass analog zur Elektronen-Injektion aus einer heißen Elektrode ins Vakuum auch die Injektion in einen Isolator bei geeigneter Elektrode beobachtbar sein müsste. Dieser Injektionsmechanismus sowie andere Emissionsmodelle an einem Metall-Isolator-Übergang werden im Folgenden untersucht.

Wird ein Metall mit einem n-Halbleiter in Kontakt gebracht, so findet eine Bandverbiegung statt. Diese resultiert aus dem Gleichgewicht zwischen Diffusion von Majoritätsladungsträgern und der Driftbewegung im sich bildenden elektrischen Feld, welches die Diffusionsbewegung der Ladungsträger kompensiert. Unter Verwendung der Elementarladungsbetrags q des Elektrons lässt sich bei einem n-Halbleiter die Barrierenhöhe $q\phi_{Bn}$ am Metall-Halbleiter-Übergang aus der Austrittsarbeit von Metallelektronen $q\phi_m$ und der Halbleiteraffinität χ_S bestimmen[23]:

$$q\phi_{Bn} = q(\phi_m - \chi_S). \quad (2.1)$$

Äquivalent gilt für die Barrierenhöhe $q\phi_{Bp}$ in einem p-Halbleiter:

$$q\phi_{Bp} = E_g - q(\phi_m - \chi_S), \quad (2.2)$$

wobei E_g die Bandlücke des Halbleiters bezeichnet.

Die Emission von Ladungsträgern über diese Barriere ist abhängig von der energetischen Lage der Ladungsträger, der Barrierenhöhe sowie dem elektrischen Feld. Einige wichtige Emissions- /Injektionsmodelle werden im folgenden Abschnitt erläutert.

2.2. Emissions- /Injektionsmodelle bei Halbleitern mit großen Bandlücken

Die elektrische Leitung in Halbleitern kann von den Eigenschaften der Metall-Halbleiter-Übergänge stark dominiert werden. Dieser Abschnitt widmet sich daher dieser Metall-Halbleiter-Übergänge, die bei kleiner oder niedriger Dotierung weit in den Halbleiter ausgedehnt sind. Zur Charakterisierung einer Halbleiterstruktur mittels Zwei-Punkt-Kontakt ist eine gute Kenntnis der Prozesse dieser Metall-Halbleiter-Übergänge an den Kontaktbereichen erforderlich. Einige wichtige Transportmechanismen [24] stellen sich als thermische Emissionsmechanismen an Kontakten dar und werden am Ende dieses Abschnitts in der Tabelle 2.1 zusammenfassend dargestellt. Die Transportmechanismen einer sich aus einem Metall-Isolator-Übergang bildenden

Schottky-Barriere lässt sich in unterschiedliche Emissionskategorien unterteilen. Diese lassen sich in Abhängigkeit der energetischen Lage der emittierten Ladung am Metall-Halbleiterübergang differenzieren und sind in Abb. 2.1 dargestellt. Zu den

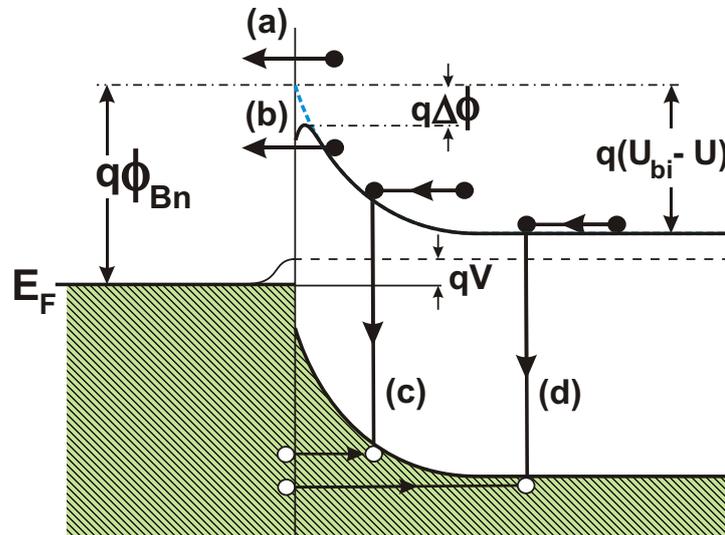


Abbildung 2.1.: Transportprozesse innerhalb einer Schottky-Barriere

Emissionsmechanismen gehören: die thermionische Emission über die Barriere (a), das quantenmechanische Tunneln / thermionische Feld-Emission (b) durch die Barriere, Rekombination (c) innerhalb der Verarmungszone (Raumladungszone) sowie die Rekombination in der neutralen Zone durch Löcherinjektion (d). Letztere ist mit der Minoritätsträger-Injektion verbunden.

Bei diesen Transportmechanismen wird eine Wechselwirkung der Ladungsträger untereinander sowie eine Einflussnahme der Ladungsträger auf das äußere elektrische Feld ausgeschlossen.

2.2.1. Thermionische Emission

In dem *Bethe'schen*, thermischen Emissionsmodell wird von einem strombegrenzten Transportmechanismus ausgegangen, der ausschließlich einem Metall-Halbleiterübergang zugrunde liegt. Die *thermionische Emission* beschreibt die Emission von Ladungsträgern über die Schottky-Barriere, die sich an einem Halbleiter-Übergang bilden kann, entsprechend Abb.2.1 (a). Bei diesem Emissionsmechanismus ist zur Überwindung der Barriere ein Tunnelvorgang nicht erforderlich, da die thermische Energie hierfür ausreicht. Die Stromdichte der thermionischen Emission ist proportional zu: $J \approx A^*T^2 \exp[-\frac{q\phi_B}{k_B T}]$. Hierbei stellt A^* die wohlbekannte Richardsonkonstante dar, die namentlich die Forschungsarbeiten von O.W. Richardson (Nobelpreis 1929) an thermionischen Phänomenen würdigt. Die Richardson-Konstante ist gegeben durch:

$A^* = \frac{4\pi q m^* k_B^2}{h^3} \approx 120 \cdot 10^4 \frac{m^*}{m_e} \text{ A}/(\text{m}^2\text{K}^2)$ und somit proportional zum Verhältnis der effektiven Masse m^* zur Ruhemasse des Elektrons. Die beiden übrigen Konstanten sind die Boltzmann-Konstante k_B und das Planck'sche Wirkungsquantum h . Die Stromdichte der thermionischen Emission wird nach der Einführung der weiteren Emissionsmechanismen in einer Tabelle gegenübergestellt.

2.2.2. Thermionische Feld-Emission

Ist eine Überwindung der Barrierenhöhe ϕ_B gemäß der *thermionischen Emission* mittels thermischer Ladungsträger aufgrund zu geringer Temperatur unwahrscheinlich, so lässt sich dennoch die Barriere durch einen feldinduzierten Tunnelvorgang durchqueren. Ist dieser feldinduzierte Tunnelvorgang dominant[25], so handelt es sich um die *thermionische Feld-Emission*. Da die Temperatur der Ladungsträger nicht ausreicht, um die Barriere zu überwinden, findet die sich als Tunnelvorgang darstellende Feld-Emission entsprechend Abb.2.1(b) am oberen, dünnen Teil der Barriere statt. Die Abhängigkeit der Stromdichte vom elektrischen Feld ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

2.2.3. Schottky-Emission

Der Schottky-Effekt beschreibt die Reduktion der Barrierenhöhe durch die Induktion von Bild-Ladungen am Metallkontakt. Auf diese Weise benötigt ein Elektron weniger Energie, um die Barriere bei gegebener Spannung zu überwinden. Die Barrierenreduktion um den Betrag $\Delta\phi$ ist folglich spannungsabhängig bzw. \mathcal{E} -Feld-abhängig und lässt sich bestimmen aus:

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{q\mathcal{E}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s}}. \quad (2.3)$$

Dabei beschreibt \mathcal{E} den Absolutwert des elektrischen Feldes und ϵ_s die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters. Der Reduktion wird durch die Differenz der Barrierenhöhe ϕ_B und $\Delta\phi$ in der Stromdichte der Schottky-Emission in Tabelle 2.1 Rechnung getragen. Bei einem dotierten Halbleiter ist aufgrund der Verschiebung der Fermi-Energie die Injektion von Majoritätsladungsträgern bevorzugt. Die Überwindung der Barriere reduziert die Injektionsrate. Je nach Materialeigenschaften des Halbleiters wird daher die Schottky-Barriere mittels Annealprozess minimiert und Ohmsche Kontakte werden erzeugt.

2.2.4. Frenkel-Poole Emission

Bei der Frenkel-Poole Emission befinden sich innerhalb der Barriere des Metall-Halbleiter-Übergangs eine Vielzahl von Fallenzuständen. Dadurch ist es möglich, vom Metall aus in diese Fallenzustände zu tunneln. Damit Ladungsträger aus diesen Fallen ins Leitungsband gelangen können, ist ein elektrisches Feld nötig. Die dafür nötige

Energie übersteigt bei dieser Emission die thermische Energie, weshalb die Frenkel-Pool Emission (abgekürzt: FP) nahezu unabhängig von der Temperatur ist. Aufgrund dessen unterscheidet sich die Stromdichte der Frenkel-Pool Emission im Wesentlichen durch die stärkere \mathcal{E} -Feld-Abhängigkeit mit $J \approx \mathcal{E} \cdot F_{MS}(\mathcal{E})$ von der Stromdichte der Schottky-Emission mit $J \approx A^*T^2 \cdot F(\mathcal{E})$, wobei $F_{MS}(\mathcal{E}) = \exp[-\frac{q(\phi_B - \sqrt{q\mathcal{E}/(4\pi\epsilon)})}{k_B T}]$ die gleiche \mathcal{E} -Feld-abhängige Funktion ist.

2.2.5. Zusammenfassung der thermionischen Emissionsmechanismen

In Tabelle 2.1 sind die in diesem Abschnitt eingeführten thermionischen Emissionsmechanismen nochmals aufgelistet.

Prozess	Zusammenhang	Zitat
Thermionische Emission	$J_0 = A^*T^2 \exp[-\frac{q\phi_B}{k_B T}]$	[23, 24]
Thermionische Feld-Emission	$J = A^*T^2 e^{-\frac{q\phi_B}{k_B T}} e^{\frac{U}{E_0}} (1 - e^{-\frac{qU}{k_B T}})$ $E_0 = E_{00} \coth(qE_{00}/(k_B T))$ $E_{00} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{N_D}{m^* \epsilon}}$ $A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \approx 120 \cdot 10^4 \frac{m^*}{m_e} [\frac{A}{m^2 K^2}]$	[24, 25]
Schottky Emission	$J_0 = A^*T^2 \exp[-\frac{q}{k_B T}(\phi_B - \Delta\phi)]$ $\Delta\phi = \sqrt{\frac{q\mathcal{E}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s}}$	[26]
Frenkel-Pool (FP) Emission	$J_0 = \sigma'_0 \mathcal{E} \exp[-\frac{q(\phi_B - \sqrt{q\mathcal{E}/(4\pi\epsilon)})}{k_B T}]$ $\sigma'_0 = qN\mu_1 (k_B T)^2$ im semi-kristallinen Material $\sigma'_0 = qN\mu_2 (k_B T)^2 / \sqrt{\mathcal{E}}$ im amorphen Material N ist die Ableitung der Zustandsdichte bezüglich der Energie der an der Emission beteiligten Zustände pro Einheitsvolumen und pro Einheitsenergie	[23, 24]

Tabelle 2.1.: *Thermionische Emissionsmechanismen*

Die Stromdichte als Funktion der Spannung lässt sich gemäß der thermionischen Emissionstheorie nach einschlägiger Literatur [23] mehrseitig herleiten, worauf in dieser Arbeit verzichtet wird. Im Wesentlichen werden jene Stromdichten der MOS-Diode addiert, die sich bei der Injektion vom Halbleiter ins Metall und umgekehrt vom Metall in den Halbleiter ergeben. Hieraus ergibt sich eine Stromdichte der thermionischen

Emission der Form:

$$J = J_0 \left[\exp \left(\frac{qU}{k_B T} \right) - 1 \right], \quad (2.4)$$

wobei J_0 entsprechend der thermionischen Emission die in der Tabelle 2.1 enthaltene Funktionalität besitzt. Die Stromdichte J_0 wird häufig auch als Sättigungsstromdichte bezeichnet, da die Stromdichte eines reinen Metall-Halbleiter-Übergangs für negative Spannungswerte gegen diese Stromdichte J_0 strebt.

Da alle weiteren Emissionsmechanismen ebenfalls an der Schottky-Barriere auftreten, ist es nicht besonders verwunderlich, dass diese Grundgleichung (2.4) mehrfach auftritt, wenn auch in abgewandelter Form. So lassen sich durch Modifizierung der Sättigungsstromdichte J_0 die unterschiedlichen Stromdichten der Emissionsmechanismen gewinnen.

Naturgemäß lassen sich die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien neben der Grundgleichung einer Diode in Gl.(2.4) grundlegender beschreiben durch:

$$J = J_0 \exp \left(\frac{qU}{n_{Diode} k_B T} \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{qU}{k_B T} \right) \right], \quad (2.5)$$

wobei n_{Diode} den Idealitätsfaktor einer Diode bezeichnet. Es lässt sich leicht erkennen, dass für $n_{Diode} = 1$ sich genau Gl.(2.4) ergibt. Der bei der thermionischen Feld-Emission enthaltene Faktor E_0 wurde eingeführt, um den Nenner des Exponenten übersichtlicher zu gestalten.

2.3. Tunnel- /Feld-Emissionen an Metall-Halbleiter-Übergängen

Der Tunnel-Effekt beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen in der Lage ist, eine Barriere zu durchdringen (*tunneln*). Der Tunnel-Effekt oder eine Kombination mit dem Tunnel-Effekt kann an Metall-Halbleiter-Übergängen auftreten, da sie Barrieren darstellen. Danach nimmt mit der Wahrscheinlichkeit des Durchdringens der Barriere auch die Stromdichte exponentiell zu, wenn die Breite der Barriere abnimmt. Ebenso nimmt die Wahrscheinlichkeit mit zunehmender Energie des Teilchens zu. Eine quantenmechanische Behandlung des Problems durch Beschreibung des Teilchens mittels einer Wellenfunktion führt zu dem Ergebnis, dass die Stromdichte eine Funktion der Differenz der Barrierenhöhe $q\phi_{Bar}$ und der über die Spannung U verbundene Teilchenenergie qU darstellt: $J \approx \exp(-\sqrt{q\phi_{Bar} - qU})$. Für die Näherung: $U \ll \phi_{Bar}$ wird der Exponent spannungsunabhängig. In Abhängigkeit der Barrierenhöhe ändert sich das Durchdringungsvermögen der Barriere. Daher lassen sich die Tunnel-Effekte nach den Barrieren klassifizieren. Zwei häufig angewendete Barrieren sind die quadratische und die dreiecksförmige Barriere, die im Folgenden exemplarisch dargestellt werden.

Tunneln durch eine quadratische Barriere

Für eine quadratische Barriere ist die Stromdichte J gegeben durch [24]:

$$J = \sigma_0 U, \text{ mit} \quad (2.6)$$

$$\sigma_0 = \frac{q^2 \sqrt{2mq\phi_{Bar}}}{4\pi\hbar^2 d_{Bar}} \exp \left[-\frac{2\sqrt{2mq\phi_{Bar}}}{\hbar} d_{Bar} \right], \quad (2.7)$$

wobei d_{Bar} die Breite der Barriere darstellt. Hier wurde die Spannungsabhängigkeit unter der Wurzel des Exponenten für $qU \ll q\phi_{Bar}$ vernachlässigt.

Tunneln durch eine Dreiecksbarriere

Für eine Dreiecksbarriere der maximalen Höhe ϕ_{Bar} gilt:

$$J = \sigma_0 \mathcal{E}^2 \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m^*q}(\phi_{Bar})^{\frac{3}{2}}}{3q\hbar\mathcal{E}} \right] \quad (2.8)$$

$$\sigma_0 = \frac{q^3}{16\pi^2\hbar q\phi_{Bar}}. \quad (2.9)$$

Im Vergleich zum Tunnelvorgang durch eine quadratische Barriere ist auch hier die Stromdichte von der Barrierenbreite d_{Bar} abhängig, denn unter Berücksichtigung von $\mathcal{E} = U/d_{Bar}$ wird der Exponent in Gl.(2.8) wieder proportional zu d_{Bar} .

Fowler-Nordheim Tunneln

Auch das Fowler-Nordheim Tunneln ist eine am Metall-Halbleiter-Übergang auftretende Transporteigenschaft und damit ein Elektroden-limitierter Transport-Mechanismus[27, 28].

2.3.1. Zusammenfassung der Tunnelmechanismen

Die an einem Metall-Halbleiter-Übergang häufig auftretenden Tunnel-Mechanismen sind in Tabelle 2.2 übersichtlich zusammengefasst.

Prozess	Zusammenhang	Zitat
Tunnel-/ Feldemission (quadratische Barriere)	$J = \sigma_0 U$ $\sigma_0 = \frac{q^2 \sqrt{2mq\phi_{Bar}}}{4\pi\hbar^2 d_{Bar}} \exp \left[-\frac{2\sqrt{2mq\phi_{Bar}}}{\hbar} d_{Bar} \right]$	[24]
Tunnel-/ Feldemission (Dreiecksbarriere)	$J = \sigma_0 \mathcal{E}^2 \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m^*q}(\phi_{Bar})^{\frac{3}{2}}}{3q\hbar\mathcal{E}} \right]$ $\sigma_0 = \frac{q^3}{16\pi^2\hbar q\phi_{Bar}}$	[23, 24]
Fowler-Nordheim (FN)	$J = \sigma_0 \mathcal{E}^2 \exp[C_1 - C_2/(\mathcal{E} + \mathcal{E}_{in})]$	[29]

Tabelle 2.2.: Tunnelmechanismen

2.4. Minoritätsladungsträger-Injektion

In Kapitel 2.2.3 wurde die Schottky-Diode beschrieben, die aufgrund ihres Metall-Halbleiter-Übergangs ein Majoritätsladungsträger-Bauteil darstellt, allerdings mit geringer Injektionsrate.

Ein n-Halbleiter erzeugt an einem Metallkontakt eine Schottky-Barriere. Die Höhe dieser Barriere ist durch die Austrittsarbeit des Metalls $q\phi_m$ und der Affinität χ_S des Halbleiters gegeben. Die Breite der Barriere ist bedingt durch die aus der Dotierung folgenden Diffusionsbewegung der Majoritätsladungsträger in den Metallkontakt und dem vom daraus resultierenden Kompensationsfeld erzeugten Driftstrom. Aufgrund des sich aufbauenden Gleichgewichtszustandes der Ladungsträgerbewegung verbiegt sich das Band am Metallkontakt, und eine Schottky-Barriere wird gebildet. Das elektrische Feld, welches durch die Diffusion der Elektronen vom Leitungsband eines n-Halbleiters in den Metallkontakt hervorgerufen wird, zieht gleichzeitig Löcher aus dem Metall an der Metall-Halbleiter-Kontaktfläche in den entstehenden Raumladungsbe- reich hinein. Beim Anlegen eines zusätzlichen elektrischen Feldes kann diese Injektion der Minoritätsladungsträger von der Elektrode in den Halbleiter verstärkt werden.

Exemplarisch für einen n-Halbleiter ergibt sich die Löcherstromdichte (Minoritäts- ladungsträger) aus der Diffusionskonstanten für Löcher $D_p = \frac{k_B T}{q} \mu_p$ und der Donator- konzentration im n-Halbleiter N_D :

$$J_c = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} \approx \frac{qD_p n_i^2}{N_D L_p}, \quad (2.10)$$

wobei μ_p die Mobilität der Löcher im Halbleiter darstellt und L_p die Diffusionslänge für Löcher ist. Hier wurde allgemein die am Kontakt einsetzende Stromdichte der Minoritätsladungsträger mit J_c bezeichnet.

2.5. Die Baritt-Diode

Die Probe eines halbleitenden Nanodrahtes, dessen Enden in Metallkontakten mit dem Abstand W eingebettet sind, entspricht unter Betrachtung beider Kontakteigen- schaften am ehesten einer sog. *Baritt*^A-Diode. Bei dieser sind zwei Metall-Halbleiter- Übergänge (Schottky-Kontakte) entgegengesetzt geschaltet[30]. Aufgrund der endli- chen Zeit, die Ladungsträger bei frequenzabhängigen Spannungen zur Verfügung ha- ben, um die Driftregion zu durchqueren, kann es dazu kommen, dass der Strom der

^Aengl.: barrier injection and transit time

Spannung verzögert folgt. Die Transitzeit-Verzögerung ist der Hauptmechanismus dieses Bauelements bei Wechselspannungen. Ein weiterer Mechanismus ist der Minoritätsladungsträgertransport. Dieser lässt sich aufgrund des Injektionsmechanismus durch Reduktion der Kontaktbarriere mittels Gleichspannung unterstützen. In Abb.

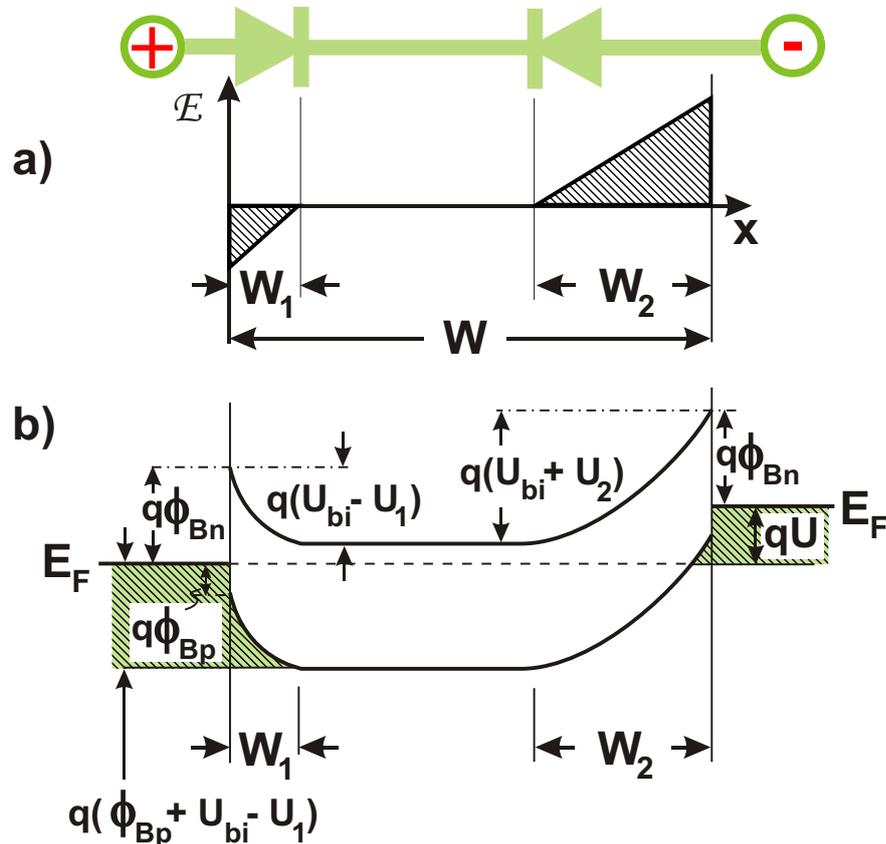


Abbildung 2.2.: Die Baritt-Diode ist aus zwei entgegengesetzt geschalteten Schottky-Dioden aufgebaut. Der Ladungsträgerdiffusion wirkt ein ausgleichendes elektrisches Kompensationsfeld entgegen, das innerhalb der Verarmungszonen der Breiten W_1 und W_2 wirkt (a). Je nach Vorzeichen der Spannung U wird die Verarmungszone des einen Kontakts reduziert und die des zweiten ausgeweitet (b). Der resultierende Injektionsprozess am Emitter führt zu einem dominierenden Minoritätsladungsträgertransport.

2.2 ist das Prinzip der Baritt-Diode exemplarisch an einem n-dotierten Halbleiter dargestellt. Bezüglich des rechten Kontaktes ist am linken eine positive Spannung U angelegt. Äquivalent zu Kapitel 2.1 ergeben sich die Barrierenhöhen $q\phi_{Bn}$ aus der Differenz der Austrittsarbeit von Metallelektronen $q\phi_m$ und der Halbleiteraffinität χ_S . Die Barrierenbreiten sind ein Resultat des sich ergebenden Gleichgewichtszustandes aus Ladungsträgerdiffusion sowie der Driftbewegung des kompensierenden elektrischen Gegenfeldes (siehe Abb. 2.2 a). Im Gegensatz zur einfachen Schottky-Diode wird bei

der Baritt-Diode bei jeder Spannungsrichtung eine Schottky-Barriere durch den über die Verarmungszone abfallenden Spannungsanteil reduziert, während die Verarmungszone vor dem zweiten Kontakt vergrößert wird (Abb. 2.2 b).

Die Breiten der Verarmungszone W_1 und W_2 sind somit von den über diese abfallenden Spannungsanteilen U_1 und U_2 der Gesamtspannung $U = U_1 + U_2$ abhängig:

$$W_1 = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{qN_D}(U_{bi} - U_1)} \quad (2.11)$$

$$W_2 = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{qN_D}(U_{bi} + U_2)}. \quad (2.12)$$

Für kleine Spannungen ist der Strom eine Summe aus dem Sättigungsstrom einer Schottky-Diode in Sperrrichtung mit der Barriere ϕ_{Bn} , einem möglichen Generation-Rekombinationsstroms sowie einem Oberflächen-Leckstroms.

Wird die Spannung weiter erhöht so berühren^B sich die Raumladungszonen bei einer Spannung U_{RT} , die sich mit $W = W_1 + W_2$ sowie den Gleichungen (2.11) und (2.12) bestimmen lässt:

$$U_{RT} = \frac{qN_D}{2\epsilon_s}W^2 - W\sqrt{\frac{2qN_D}{\epsilon_s}(U_{bi} - U_1)} \quad (2.13)$$

$$\simeq \frac{qN_D}{2\epsilon_s}W^2 - W\sqrt{\frac{2qN_D}{\epsilon_s}U_{bi}} \quad (2.14)$$

Ab dieser Spannung ist der Minoritätsladungsträgerstrom der dominierende Strom. Bei einem n-Halbleiter, wie in Abb. 2.3 a) dargestellt, ist dies der Löcherstrom J_p , der thermisch über die Löcherbarriere ϕ_{Bp} injiziert wird. Dieser ist gegeben durch:

$$J_p = A_p^*T^2 e^{-\frac{q}{k_B T}(\phi_{Bp} + U_{bi})} (e^{\frac{qU_1}{k_B T}} - 1), \quad (2.15)$$

wobei A_p^* die Richardsonkonstante bezogen auf die Löcher ist. Bei weiterer Spannungserhöhung tritt der Flachbandfall $U = U_{FB}$ ein, sobald die Teilspannung U_1 gleich dem Built-In-Potential U_{bi} wird. Die Flachbandspannung U_{FB} ergibt sich aus Gl. (2.13) zu:

$$U_{FB} = \frac{qN_D W^2}{2\epsilon_s} \quad (2.16)$$

Da sich der Berührungspunkt der zwei Verarmungszone mit dem über die angelegte Spannung verbundene Spannungsanteil U_1 verschiebt, ist Gleichung (2.13) für den Spannungsbereich $U_{RT} \leq U \leq U_{FB}$ gültig. Durch Einsetzen von U_{FB} in diese Gleichung wird folgende Abhängigkeit erhalten:

$$U_{bi} - U_1 = \frac{(U_{FB} - U)^2}{4U_{FB}}, \quad (2.17)$$

^BDer Index der Spannung U_{RT} kommt aus dem Englischen *reach-through*. Spannung bei der die Verarmungszone / Raumladungszonen beider Kontakte zusammentreffen

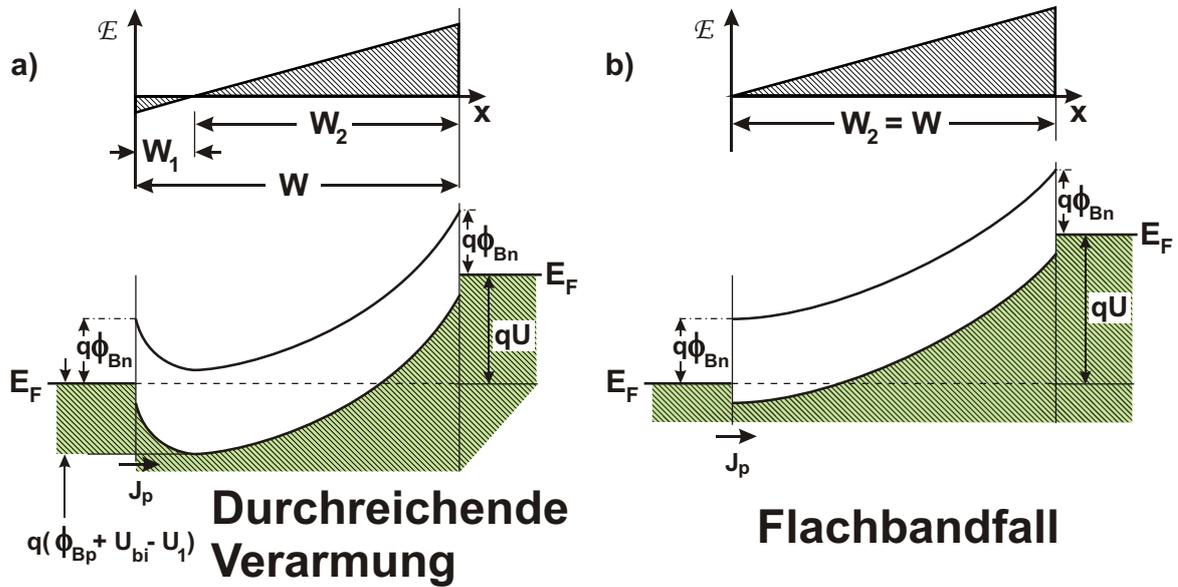


Abbildung 2.3.: Die Feldverteilungen (oben) sowie die dazugehörigen Bandstrukturen (unten) der Baritt-Diode für die Fälle der Berührung der Verarmungszonen (a) und des Flachbandfalls (b).

wodurch sich der Injektionsstrom der Löcher aus Gl.(2.15) für $U \geq U_{RT}$ umschreiben lässt zu:

$$J_p = A_p^* T^2 e^{-\frac{q}{k_B T} \phi_{Bp}} \left(e^{\frac{q(U_{FB} - U)^2}{4k_B T U_{FB}}} - e^{-\frac{q}{k_B T} U_{bi}} \right). \quad (2.18)$$

Der Injektionsstrom von Minoritätsladungsträgern steigt in diesem Spannungsbereich exponentiell mit der Spannung an. Bei den bisher betrachteten kleinen Injektionsströmen wurde eine Beeinflussung des elektrischen Feldes durch die Ladungsträger vernachlässigt.

Dies ändert sich, sobald die Anzahl der injizierten Ladungsträger vergleichbar wird mit der Anzahl der aus ionisierten Dotieratomen gewonnenen Ladungsträger. Dadurch wird die Kollektor-Elektrode durch die Ladungsträger abgeschirmt und es tritt eine andere Feldabhängigkeit des Stromes ein: der raumladungsbegrenzte Strom. Dieser Mechanismus wird im übernächsten Kapitel behandelt, denn zuvor ist eine Einführung der hierfür nötigen Begriffe *Fermi-Energie* und *Quasi-Fermi-Energie* notwendig.

2.6. Fermi-Energie und Quasi-Fermi-Energie

Zur Unterscheidung der Fermi-Energie von der Quasi-Fermi-Energie ist die Klärung dieser Begriffe erforderlich.

2.6.1. Die Fermi-Energie

Die Fermi-Energie E_F lässt sich allgemein als die Energie in einem Festkörper bezeichnen, bis zu der bei einer Temperatur von 0 K alle besetzbaren Zustände besetzt sind. Ausnahmen sind Halbleiter und Isolatoren, bei welchen innerhalb der Bandlücke eine Besetzung verboten ist.

Allgemein lässt sich die Fermi-Energie als Funktion der effektiven Zustandsdichte^c des Leitungsbandes N_C und des Valenzbandes N_V in Bezug zur intrinsischen Energie E_i darstellen [23].

$$E_F = E_i = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{N_V}{N_C} \right). \quad (2.19)$$

Ein *intrinsischer* d. h. undotierter Halbleiter zeichnet sich dadurch aus, dass im thermischen Gleichgewicht die Ladungsträgerdichte der Elektronen $n = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}}$ und die der Löcher $p = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{k_B T}}$ entspricht. Die Energie, bei der sich dieses Gleichgewicht einstellt, wird mit intrinsischer Energie E_i bezeichnet. Sind die effektiven Zustandsdichten des Leitungs- und Valenzbandes nicht gleich, so verschiebt sich mit dem Gleichgewicht auch die Fermi-Energie. Durch Dotierung des Halbleiters (bei n-Dotierung durch die Donator-Konzentration: N_D und beim p-Halbleiter durch Akzeptor-Konzentration: N_A), verschiebt sich die Fermi-Energie entsprechend:

Bezeichnung	n-Halbleiter	p-Halbleiter
Fermi-Energie	$E_F = E_i + k_B T \ln \left(\frac{n_{n0}}{n_i} \right)$ $\approx E_i + k_B T \ln \left(\frac{N_D}{n_i} \right)$	$E_F = E_i - k_B T \ln \left(\frac{p_{p0}}{n_i} \right)$ $\approx E_i - k_B T \ln \left(\frac{N_A}{n_i} \right)$

Tabelle 2.3.: Fermi-Energie in Abhängigkeit des Halbleitertyps

Hierbei stellen n_{n0} und p_{p0} jeweils die Majoritätsladungsträger dar, d. h. die Elektronenkonzentration im n-Halbleiter und die Löcherkonzentration im p-Halbleiter. Mit n_i wird die intrinsische Ladungsträgerkonzentration bezeichnet.

2.6.2. Die Quasi-Fermi-Energie

Die Quasi-Fermi-Energie eines Ladungsträgertyps ist die lokal auf die jeweilige Ladungsträgerkonzentration n bzw. p bezogene Fermi-Energie im Nicht-Gleichgewicht.

^cDie Einheit der effektiven Zustandsdichte entspricht einer Ladungsträgerkonzentration [m^{-3}], da die effektive Zustandsdichte des Leitungs- und Valenzbandes (N_C und N_V) die gleiche Einheit besitzen und für die intrinsische Ladungsträgerdichte gilt [23]: $n_0 = \sqrt{N_C N_V} \exp \left[-\frac{E_g}{2k_B T} \right]$, wobei E_g die Energie der Bandlücke ist.

Dies bedeutet, dass mit verschiedener Ladungsträgerkonzentration sich die Quasi-Fermi-Energie der Elektronen sich von der der Löcher unterscheidet. Die thermische Besetzung folgt äquivalent zur Fermi-Verteilung. Im thermischen Gleichgewicht sind die Quasi-Fermi-Energien beider Ladungsträgertypen gleich und entsprechen der Fermi-Energie. Allgemein gelten die in Tabelle 2.4 gegenübergestellten Abhängigkeiten der Quasi-Fermi-Energie an jedem Ort im Halbleiter.

Lassen sich im thermischen Gleichgewicht die Ladungsträgerkonzentrationen n und p eines Halbleiters durch die Boltzmann-Verteilungen beschreiben[23]:

$$n = n_i \exp\left(\frac{E_F - E_i}{k_B T}\right) \quad \text{und} \quad (2.20)$$

$$p = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_F}{k_B T}\right), \quad (2.21)$$

so können diese nach den jeweiligen Fermi-Energien aufgelöst werden, die zur besseren Unterscheidung den zusätzlichen Index der Ladungsträgerkonzentration erhalten (siehe Tabelle 2.4). Die Quasi-Fermi-Energie bezogen auf die lokale Elektronen-Konzentration n wird mit E_{Fn} bezeichnet, die Quasi-Fermi-Energie bezogen auf die lokale Löcher-Konzentration p mit E_{Fp} . Für allgemeine Formeln, die sowohl für E_{Fn} als auch E_{Fp} gelten, wird allgemein $E_{Fn,p}$ als Platzhalter verwendet.

Bezeichnung	n-Halbleiter	p-Halbleiter
Quasi-Fermi-Energie	$E_{Fn} = E_i + k_B T \ln\left(\frac{n}{n_i}\right)$	$E_{Fp} = E_i - k_B T \ln\left(\frac{p}{n_i}\right)$

Tabelle 2.4.: Quasi-Fermi-Energie in Abhängigkeit des Halbleitertyps

Die Abhängigkeiten der Quasi-Fermi-Energien in Tabelle 2.4 folgen aus den Beziehungen der Gl.(2.20) und Gl.(2.21), indem nach der jeweiligen Fermi-Energie des entsprechenden Ladungsträgertyps aufgelöst wird.

Während im Volumen des Halbleiters gilt: $n_i^2 = n \cdot p$ muss dies nicht in Übergangsbereichen gültig sein. Werden die beiden Gleichungen (2.20) und (2.21) miteinander multipliziert, so ergibt sich:

$$pn = n_i^2 \exp\left(\frac{E_{Fp} - E_{Fn}}{k_B T}\right). \quad (2.22)$$

Nimmt daher die Differenz der Fermi-Energien: $E_{Fp} - E_{Fn}$ positive Werte an, so gilt: $p \cdot n > n_i^2$, und für $E_{Fp} - E_{Fn} < 0$ ist $p \cdot n < n_i^2$.

2.7. Raumladungsbegrenzter Transport

Sobald die Anzahl der injizierten Ladungsträger vergleichbar wird mit der Anzahl der aus ionisierten Dotieratomen gewonnenen Ladungsträger, nehmen die injizierten Ladungsträger Einfluss auf das angelegte Feld (siehe Abb. 2.4). Bisher wurde davon ausgegangen, dass eine geringe Injektionsmenge an Ladungsträgern keine Feldänderung bewirkt. Dies ist bei hohen Injektionsraten nicht mehr erfüllt.

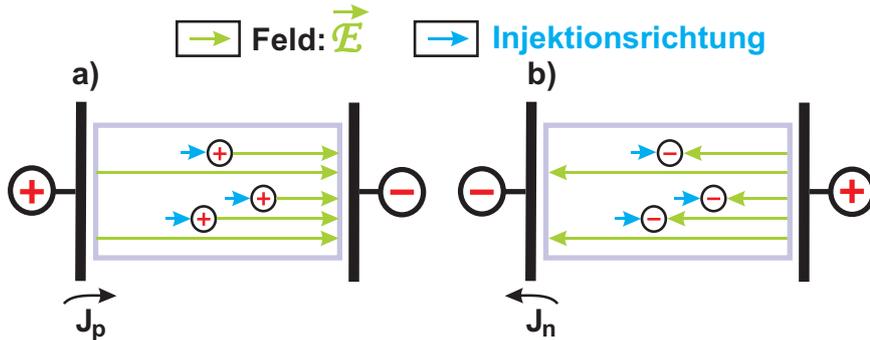


Abbildung 2.4.: Vorstellung der Ladungsträger-Injektion in einen Isolator oder in ein Vakuum zwischen zwei Elektroden. Die Beeinflussung des elektrischen Feldes durch die Injektion von Löchern a) oder durch Elektronen b) ist exemplarisch dargestellt.

Auf diese Weise wird die Kollektor-Elektrode mittels der injizierten Ladungsträger abgeschirmt. Dieser Effekt wird als *Raum-Ladungs-Begrenzter Effekt* bezeichnet und wird in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben. Der raumladungsbegrenzte Stromtransport wird im Folgenden durch *SCLC* [31] abgekürzt (engl.: *Space-Charge-Limited-Current*). Dass der raumladungsbegrenzte Stromtransport schon vor Erreichen der Flachbandspannung[30] einsetzt, wird später in Kapitel 6.5 behandelt.

2.7.1. Ohmscher Transport

Wie aus den Namen abzuleiten ist, lässt sich der *Ohmsche Transport* vom *raumladungsbegrenzten Transport* unterscheiden, woraus folgt, dass ein Übergang stattfinden muss. Dadurch stellt der Ohmsche Transport einen Grenzbereich des raumladungsbegrenzten Transports dar. Im Ohmschen Bereich ist der Driftstrom gegeben durch:

$$J_{Ohm} = n_0(x)q\mu\mathcal{E}(x) \quad (2.23)$$

$$= n_0(x)q\mu\frac{U}{L} \quad (2.24)$$

wobei \mathcal{E} der Betrag der elektrischen Feldstärke ist. Mit n_0 wird die Elektronenkonzentration und mit μ die Mobilität im thermischen Gleichgewicht am Beispiel eines n-Typ Halbleiters bezeichnet.

2.7.2. Das Modell von Rose

Das einfachste Modell zur Beschreibung der aus der Injektion von Ladungsträgern in einen störstellenfreien Isolator resultierenden Strom-Spannungs-Kennlinien wurde durch Rose[31, 32] entwickelt. Dieser beschrieb das Messsystem eines zwischen zwei metallenen Elektroden befindlichen perfekten Isolators. Die Elektroden werden dabei in Form eines parallelen Plattenkondensators mit Kapazität C angenommen, wie in Abb. 2.4 dargestellt. Der Isolator habe im thermischen Gleichgewicht eine zu vernachlässigende Ladungsträgerdichte $n_0 = p_0 = 0$. Die Injektion von Ladungsträgern in den Isolator an einen beliebigen Ort ermöglicht zwar eine Aufteilung der Gesamtkapazität in zwei Kapazitäten, verändert aber nicht die gesamte Kapazität zwischen den Elektroden^D.

Die bei einer Spannung U injizierte Ladung $Q = CU$ in den Isolator ergibt mit der Ladungsträgerdichte n eine Ladungsmenge pro Volumen von qn , die bei homogener Verteilung im Isolator gegeben ist durch:

$$qn = \frac{CU}{Vol}, \quad (2.25)$$

wobei C die Kapazität des Halbleiters innerhalb des Plattenkondensators ist, der das Volumen Vol einschließt. Mit der Fläche der Elektrodenkontakte A sowie dem Elektrodenabstand L lässt sich Gl. (2.25) mit $Vol = A \cdot L$ umschreiben zu:

$$n = \frac{CU}{qVol} = \frac{\epsilon A U}{qAL} \quad (2.26)$$

$$= \frac{\epsilon U}{qL^2}. \quad (2.27)$$

Der Driftstroms aus Gl. (2.24) lässt sich mit obig gewonnenem Zusammenhang für die injizierte Ladungsträgerdichte n beschreiben durch:

$$J = \frac{\epsilon \mu U^2}{L^3}. \quad (2.28)$$

Wie sich im nächsten Abschnitt erweisen wird, unterscheidet sich der aus diesem einfachen Modell von Rose abgeschätzte Strom lediglich durch einen Faktor $9/8$ vom tatsächlichen Wert.

2.7.3. Das Modell von Mott und Gurney

Im Modell von Mott und Gurney geht man von einem störstellenfreien Isolator aus. Mit anliegender Spannung werden von einer Elektrode Ladungsträger injiziert, die

^DBeweis: Eine Ladung werde an einen Ort im Abstand L_1 zur einen Elektrode mit $0 \leq L_1 \leq L$ und $L = L_1 + L_2$ injiziert. Die Gesamtkapazität C_{ges} ergibt sich durch $1/C_{ges} = 1/(\epsilon/L_1) + 1/(\epsilon/L_2) = (L_1 + L_2)/\epsilon = L/\epsilon = 1/C$ und ist unabhängig von kapazitiven Aufteilungen durch Injektion.

durch das elektrische Feld \mathcal{E} einen Driftstrom erzeugen:

$$J = n_0(x)q\mu\mathcal{E}(x). \quad (2.29)$$

Dabei ist die Ladungsträgerdichte n am Ort x allein durch die injizierten Ladungsträger gegeben. In diesem Modell seien direkt am Elektrodenkontakt

$$n(0) = \infty \quad \text{und} \quad \mathcal{E}(0) = 0 \quad (2.30)$$

als Randbedingungen festgelegt. Einsetzen der Gl. (2.29) für die gesamte Ladungsträgerdichte n in die Poisson-Gleichung in x-Richtung ergibt[31]:

$$\nabla_x \mathcal{E} = \frac{1}{\epsilon} q n(x) = \frac{1}{\epsilon \mu} \frac{J}{\mathcal{E}} \quad (2.31)$$

$$\mathcal{E}(x) \frac{\partial \mathcal{E}(x)}{\partial x} = \frac{J}{\epsilon \mu}. \quad (2.32)$$

Lösen dieser Gleichung (2.32) für das ortsabhängige elektrische Feld \mathcal{E} mit dem allgemeinen Ansatz $\mathcal{E}(x) = A_{const} \cdot \sqrt{x}$ und der Konstante A_{const} ergibt mit $\mathcal{E}(x) \nabla_x \mathcal{E}(x) = A_{const} \sqrt{x} \cdot \frac{A_{const}}{\sqrt{x}} = \frac{J}{\epsilon \mu}$:

$$\mathcal{E}(x) = \left(\frac{2J}{\epsilon \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot x^{\frac{1}{2}}, \quad (2.33)$$

wobei $A_{const} = \sqrt{J/(\epsilon \mu)}$ eingesetzt wurde. Die Spannung, die über einen Halbleiter (z. B. Nanodraht) der Länge L abfällt ist:

$$U = \int_0^L \mathcal{E}(x) dx = \int_0^L \left(\frac{2J}{\epsilon \mu} \right)^{\frac{1}{2}} x^{\frac{1}{2}} dx \quad (2.34)$$

$$= \left(\frac{2J}{\epsilon \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{2}{3} L^{\frac{3}{2}} \quad (2.35)$$

Hieraus erhält man eine Relation, die als *Mott-Gurney-Gesetz* oder auch *Childsches Gesetz* bekannt ist [31, 33, 34]:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{U^2}{L^3}. \quad (2.36)$$

Dieses Verhalten der Stromdichte aus Gl.(2.36) gilt für den perfekten Isolator, der weder Störstellen noch intrinsische Ladungsträger besitzt, siehe Abb.2.5.

Für große, homogene elektrische Felder ist Gl.(2.29) exakt zu lösen, und man erhält das Child'sche Gesetz gemäß Gl.(2.36). Dies gilt nur für den Fall, dass die injizierte

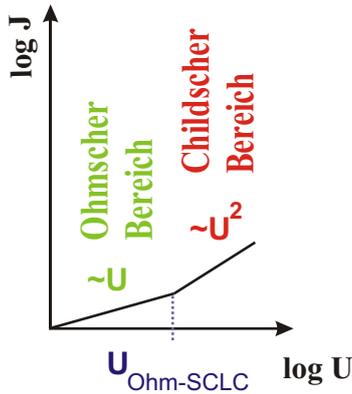


Abbildung 2.5.: Schematischer Verlauf der Stromdichte in Abhängigkeit der Spannung unter raumladungsbegrenzten Transport. Der Übergang vom ohmschen Bereich zum Childschen SCLC-Bereich vollzieht sich an der Schwellspannung $U_{Ohm-SCLC}$.

Ladungsträgerdichte größer ist als die der intrinsischen Ladungsträger. Bei kleineren Spannungen ist die injizierte Ladungsträgerdichte geringer und das Verhalten der Stromdichte wird durch den Driftstrom aus Gl.(2.29) bei konstanter intrinsischer Ladungsträgerdichte bestimmt. Dies entspricht Ohmschem Verhalten.

Der Übergang zwischen Ohmschem Bereich und raumladungsbegrenztem Transport an der Stelle $U_{Ohm-SCLC}$ ergibt sich durch Gleichsetzen von Gl. (2.24) und (2.36):

$$J_{Ohm}(U = U_{Ohm-SCLC}) = J_{SCLC}(U = U_{Ohm-SCLC}) \quad (2.37)$$

$$n_0(x)q\mu\frac{U}{L} = \frac{9}{8}\epsilon\mu\frac{U^2}{L^3} \quad (2.38)$$

$$U_{Ohm-SCLC} = \frac{8}{9}\frac{n_0qL^2}{\epsilon}. \quad (2.39)$$

Mit dem Zusammenhang aus Gl. (2.39) lässt sich unter Kenntnis des Elektrodenabstandes^E L , der Dielektrizitätskonstante ϵ sowie des Spannungsüberganges $U_{Ohm-SCLC}$ die Ladungsträgerdichte n_0 ermitteln.

2.7.4. Der Einfluss von Fallen

Die im vorherigen Abschnitt betrachteten Gleichungen gelten für einen perfekten Halbleiter. Ein Halbleiter kann neben seinen intrinsischen oder aus einer Dotierung herrührenden Ladungsträgern zusätzlich auch welche aus Störstellen besitzen. Die Zustände dieser Störstellen können für die Ladungsträger in Abhängigkeit der energetischen Lage zum Fermi-Niveau als *Fallen*^F fungieren[31]. Diese Fallen haben direkten Einfluss auf die injizierten Ladungen, da sie den Strom reduzieren, denn Ladungsträger, die in z.B. ungefüllte Zustände injiziert werden, werden festgehalten. Die Menge der Ladungen Q , die bei anliegender Spannung U in den Halbleiter eingebracht wird, ist $Q = CU$ und somit davon unabhängig, ob die Ladungen frei sind oder in

^Egleichbedeutend mit Länge des Drahtes

^Fengl.: traps

Fallen gebunden⁶. Ist n_t die durchschnittlich injizierte und durch Fallen gebundene Ladungsträgerkonzentration, so lässt sich die in den Halbleiter eingebrachte flächenbezogene Gesamtladung Q_A (definiert als Ladung dividiert durch die Einheitsfläche) bestimmen:

$$Q_A = q(n + n_t)L. \quad (2.40)$$

Aus dem Zusammenhang $q(n + n_t)L = Q_A \approx \frac{\epsilon}{L}U$ ergibt sich:

$$U \approx \frac{qnL^2}{\epsilon}, \quad (2.41)$$

welches der Gl. (2.39) entspricht. Im Folgenden wird zwischen den erzeugten Ladungsträgerkonzentrationen in Abhängigkeit ihres Ursprungs (Tabelle 2.7.4) unterschieden.

Bezeichnung	Konzentration ...
n_0, p_0	der freien Ladungsträger im thermischen Gleichgewicht ohne Injektion
n, p	der freien Ladungsträger unter Einbeziehung der Injektion
n_i, p_i	der durchschnittlich injizierten freien Ladungsträger
n_t, p_t	der Fallen mit gebundenen Ladungsträgern
$n_{t,i}, p_{t,i}$	der Fallen mit gebundenen Ladungsträgern, die injiziert wurden
$n_{t,0}, p_{t,0}$	der Fallen mit gebundenen Ladungsträgern, die im thermischen Gleichgewicht von den intrinsischen Ladungsträgern herrühren

Tabelle 2.5.: Übersicht der Ladungsträgerkonzentrationen unter Berücksichtigung ihrer Herkunft.

Die unter Injektion insgesamt erzeugte Ladungsträgerkonzentration n ergibt sich aus der Summe der Konzentration der thermisch erzeugten freien Ladungsträgern n_0 sowie der durchschnittlich injizierten Konzentration n_i , so dass gilt:

$$n = n_0 + n_i. \quad (2.42)$$

Äquivalentes gilt für die Konzentrationen n_t der in Fallen geratenen Ladungsträger:

$$n_t = n_{t,0} + n_{t,i}, \quad (2.43)$$

die entweder thermisch erzeugt oder injiziert wurden. Für p-Halbleiter gilt entsprechend:

$$p = p_0 + p_i, \text{ und} \quad (2.44)$$

$$p_t = p_{t,0} + p_{t,i}. \quad (2.45)$$

⁶Beweis: Injektion einer Ladung an den Ort L_1 zwischen $0 \leq L_1 \leq L$ mit $L = L_1 + L_2$. Die Gesamtkapazität C_{ges} ergibt sich durch $1/C_{ges} = 1/(\epsilon/L_1) + 1/(\epsilon/L_2) = (L_1 + L_2)/\epsilon = L/\epsilon = 1/C$

Die Dichte der thermisch generierten Ladungsträger n_0 im n-Halbleiter im thermischen Gleichgewicht ist gegeben durch die Boltzmann-Verteilung[26]:

$$n_0 = N_C e^{-\frac{\Delta E_{CF}}{k_B T}}, \quad (2.46)$$

wobei N_C die Ladungsträgerkonzentration an der Energieposition der Leitungsbandkante E_C darstellt und auch als *effektive Zustandsdichte* bezeichnet wird. Die Differenz zwischen Leitungsbandkante und der Quasi-Fermi-Energie der Elektronen ist durch $\Delta E_{CF} = E_C - E_{Fn}$ definiert. Zur Bestimmung der freien Ladungsträgerkonzentration n im Nicht-Gleichgewicht z. B. durch Wirkung eines elektrischen Feldes ist in Gl.(2.46) die spannungsverschobene Quasi-Fermi-Energie $E_{Fn} \rightarrow E_{Fn} - qU$ einzusetzen.

Die Konzentration der mit Elektronen gefüllten Fallen im thermischen Gleichgewicht[31] wird mit $n_{t,0}$ bezeichnet und ergibt sich aus der Fermi-Dirac-Statistik[26] und der Gesamtkonzentration der Fallen N_t . Durch Multiplikation der Gesamtfallenkonzentration N_t mit der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion $f(E)$:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - E_F}{k_B T}\right]} \quad (2.47)$$

lässt sich die Anzahl der gefüllten Fallen der energetischen Position E_t gemäß $n_{t,0} = f(E_t) \cdot N_t$ in Bezug zur Quasi-Fermi-Energie E_{Fn} statistisch bestimmen. Naturgemäß lässt sich dieses Ergebnis unter Berücksichtigung eines statistischen Gewichtungsfaktors^H: g verallgemeinern zu[31]:

$$n_{t,0} = \frac{N_t}{1 + \frac{1}{g} e^{\frac{\Delta E_{t,F}}{k_B T}}}. \quad (2.48)$$

Die Energiedifferenz zwischen den diskreten Energien der Fallenzustände und der Quasi-Fermi-Energie wurde mit $\Delta E_{t,F} = E_t - E_{Fn,p}$ bezeichnet. Zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration n_t der Fallen im Nicht-Gleichgewicht z. B. durch Wirkung eines elektrischen Feldes ist in Gl.(2.48) die spannungsverschobene Quasi-Fermi-Energie $E_{Fn} \rightarrow E_{Fn} - qU$ einzusetzen.

Die in diesem Abschnitt für n-dotierte Halbleiter gewonnenen Gleichungen sind äquivalent auf p-Halbleiter übertragbar. Hierbei muss lediglich für ΔE_{CF} die Differenz $\Delta E_{VF} = E_V - E_{F,p}$, für $\Delta E_{t,F}$ die Differenz $\Delta E_{F,t} = E_{Fn,p} - E_t$ und die Ladungsträgerkonzentration des Leitungsbandes N_C durch die des Valenzbandes N_V ersetzt werden.

^HDer statistische Gewichtungsfaktor wird auch teilweise als Entartungsgrad bezeichnet. Dies ist allerdings keine Entartung im physikalischen Sinne

2.7.5. Fallen mit diskreter Energie

Fallen mit diskreter Energie lassen sich weiter klassifizieren. So wird energetisch zwischen *flachen* und *tiefen* Fallen unterschieden. In einschlägiger Literatur [31] wird diese Unterscheidung der Fallen lediglich am Beispiel von Elektronen-Fallen eingeführt, während die Übertragung auf die energetisch etwas diffiziler zu interpretierenden Löcher-Fallen als zu den Elektronen-Fallen *äquivalent* beschrieben wird. Die Bezeichnung „flache“ und „tiefe“ Fallen gibt Aufschluss über die energetische Lage der Fallenniveaus in Bezug zur Quasi-Fermi-Energie (im bulk-Halbleiter) bzw. zur lokalen Quasi-Fermi-Energie (im Metall-Halbleiter-Übergang).

Denn physikalisch ist zu unterscheiden, ob Energie erforderlich ist, um das Energieniveau der Fallen vom Quasi-Fermi-Niveau aus zu erreichen oder ob Energie hierbei frei wird. Die hieraus folgende Spezifizierung der Fallen ist in Abb.2.6 dargestellt.

Fallen-Typ	flache Fallen $\frac{q^*}{e}(E_{F_{n,p}} - E_t) > k_B T$	tiefe Fallen $\frac{q^*}{e}(E_t - E_{F_{n,p}}) > k_B T$	Besetzung
Elektronen-Fallen $q^* = -1e$			
Löcher-Fallen $q^* = +1e$			

Abbildung 2.6.: Spezifizierung der Fallentypen. Grundsätzliche Besetzungsmöglichkeiten von Fallenzuständen der Energie E_t in Abhängigkeit der jeweiligen Quasi-Fermi-Energie innerhalb der Bandlücke.

Die Quasi-Fermi-Energien E_{F_n} und E_{F_p} stellen jeweils die energetischen Obergrenzen der entsprechenden Ladungsträger dar, bis zu der bei $T = 0$ K Zustände besetzbar sind. Innerhalb der Bandlücke können daher Löcher-Fallen mit Löchern und Elektronen-Fallen mit Elektronen gefüllt werden. Das bedeutet, dass bei $T = 0$ K innerhalb der Bandlücke lediglich tiefe Fallen besetzt werden können. Die energetisch besetzbaren Bereiche vorhandener Fallenzustände sind durch die farbig markierten Flächen unterhalb der Quasi-Fermi-Energie E_{F_n} (grün schraffierter Bereich) bei Elek-

tronen bzw. unterhalb^I der Quasi-Fermi-Energie E_{Fp} bei Löchern (blau schraffierter Bereich) gekennzeichnet.

Bei höheren Temperaturen folgt die Besetzung vorhandener Zustände mit Elektronen $f_{Elektron}(E)$ der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion $f(E)$ mit $f_{Elektron}(E) = f(E)$ bzw. bei Löchern der Verteilung: $f_{Löcher}(E) = 1 - f(E)$, wenn bei Löchern die gleiche übliche Energieachse verwendet wird^J wie bei Elektronen (siehe Abb.2.6 rechts)^K.

Damit Elektronen bzw. Löcher von der Leitungsbandkante der Energie E_C bzw. von der Valenzbandkante E_V in die Fallen springen können, ist diese Energiedifferenz $E_C - E_t$ bzw. $E_t - E_V$ zu überwinden. Hierbei lässt sich die Besetzungswahrscheinlichkeit für Energiedifferenzen größer $3k_B T$ mit der Boltzmann-Verteilungsfunktion nähern. Diese ist in Gl.(2.46) berücksichtigt.

In den folgenden Unterabschnitten wird diese Charakterisierung der Fallen in Hinblick auf den raumladungsbegrenzten Transport genutzt.

Flache Fallen

Flache Störstellen liegen oberhalb des Quasi-Fermi-Niveaus $E_{Fn,p}$ und haben zu diesem eine Energiedifferenz die größer der thermischen Energie ist. Für Elektronen-Fallen ist diese nach Lampert[31] definiert durch:

$$E_t - E_{Fn} > k_B T. \quad (2.49)$$

Dabei bezeichnet E_t die energetische Lage der Störstellen.

Eine allgemeingültige Form, die auch Löcher-Fallen berücksichtigt, lässt sich durch die in Abb.2.6 dargestellte Formel beschreiben durch:

$$\frac{q^*}{q}(E_{Fn,p} - E_t) > k_B T, \quad (2.50)$$

wobei q^* die Ladung des Ladungsträgers angibt (Elektronen: $q^* = -q$; Löcher $q^* = q$) und $E_{Fn,p}$ wieder den Platzhalter für die Quasi-Fermi-Energie E_{Fn} für Elektronen bzw. für die Quasi-Fermi-Energie E_{Fp} der Löcher steht. Da Löcher eine höhere Energie besitzen, wenn sie Zustände füllen, deren Wahrscheinlichkeit, mit Elektronen besetzt zu werden, besonders groß ist, zeigt die Energieachse der Löcher in entgegengesetzter Richtung zu der der Elektronen. Aufgrund dessen drehen sich auch die Fallen-Bezeichnungen (flache, tiefe Falle) um (Abb.2.6). Mit Hilfe des Vorfaktors q^*/q in Gl.(2.50) lässt sich der Vorzeichenwechsel der unterschiedlichen Ladungsträger herbeiführen.

^IDurch die übliche Nutzung der gleichen Energie-Achse wie die der Elektronen stellt sich die Fläche oberhalb der Quasi-Fermi-Energie dar

^JBietet sich an, da Berechnungen und Diagramme, die beide Ladungsträger beinhalten, sonst schwer zu interpretieren sind.

^KWird nicht die Energieachse der Elektronen verwendet, dann entspricht die thermische Verteilungsfunktion der Löcher $f_{Löcher}(E)$ der der Elektronen $f_{Elektron}(E)$

2. Theorie der Nanodrähte

Das Verhältnis zwischen freien Ladungsträgern n_0 [aus Gl.(2.46)] und den in Fallen befindlichen Ladungsträgern n_t [aus Gl.(2.48)] wird mit θ bezeichnet. In der Literatur[31] wird teilweise der Halbleitertyp, auf den sich dieses Verhältnis bezieht, als Index vermerkt (θ_p, θ_n). Bei einem n-Halbleiter ist θ_n gegeben durch:

$$\theta_n = \frac{n_0}{n_{t,0}} = \frac{N_C}{gN_t} e^{\frac{E_t - E_c}{k_B T}} \quad (2.51)$$

$$= \frac{n}{n_t} = \frac{n_0 + n_i}{n_{t,0} + n_{t,i}} = \frac{N_C}{gN_t} e^{\frac{E_t - E_c}{k_B T}}. \quad (2.52)$$

Die Gleichheit von Gl.(2.51) und Gl.(2.52) begründet sich darin, dass mit Bildung des Quotienten aus n und n_t nicht nur die Quasi-Fermi-Energie verschwindet, sondern auch eine im Nicht-Gleichgewichtszustand verbundene Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie. Denn im Nicht-Gleichgewichtszustand unter Wirkung eines elektrischen Feldes ist die Quasi-Fermi-Energie durch die Spannung $\mathcal{U}(x)$ am Ort x verschoben:

$$n = N_C e^{-\frac{E_C - (E_{Fn} - q\mathcal{U}(x))}{k_B T}} \quad (2.53)$$

$$n_t = \frac{N_t}{1 + \frac{1}{g} e^{\frac{E_t - (E_{Fn} - q\mathcal{U}(x))}{k_B T}}}. \quad (2.54)$$

Durch Quotientenbildung wird feldabhängige bzw. spannungsabhängige Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie eliminiert. Für einen p-Halbleiter gilt entsprechend:

$$\begin{aligned} \theta_p &= \frac{p_0}{p_{t,0}} = \frac{N_V}{gN_t} e^{\frac{E_V - E_t}{k_B T}} \\ &= \frac{p}{p_t} \end{aligned} \quad (2.55)$$

Die Konstante θ_n bzw. θ_p fungiert dabei als Fallengewichtungsfaktor in Bezug auf die Konzentration n bzw. p der insgesamt im Halbleiter zur Verfügung stehenden Ladungen. Bei flachen Fallen ist diese Konstante unabhängig von der Lage des Injektionslevels.

Ist die Konzentration von flachen Fallen n_t vergleichbar mit der gesamten Konzentration freier Ladungsträger n , so wird der raumladungsbegrenzte Strom stark beeinflusst. Die für fallenfreie Bedingungen hergeleitete Stromdichte J aus Gl. (2.36) eines perfekten Halbleiters muss aufgrund der sich veränderten Ladungssituation angepasst werden:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \overbrace{\mu \theta}^{\mu_{eff}} \frac{U^2}{L^3} \quad (2.56)$$

$$= \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{U^2}{L^3} \left(\frac{N_C}{gN_t} \right) e^{\frac{E_t - E_c}{k_B T}} \quad (2.57)$$

Äquivalent verschiebt sich die Übergangsspannung $U_{Ohm-SCLC}$ aus Gl. (2.39) unter Berücksichtigung der veränderten Ladungsträgerkonzentration, die sich aus Gleichsetzung der Stromdichte aus Gl.(2.56) mit der Stromdichte des Ohmschen Bereichs aus Gl.(2.24) ergibt:

$$U_{Ohm-SCLC} = \frac{8 n_0 q L^2}{9 \theta \epsilon}. \quad (2.58)$$

Dabei wurde die Driftmobilität durch die effektive Mobilität $\theta\mu = \mu_{eff}$ ersetzt, die der Reduktion der Mobilität durch Fallen Rechnung trägt. Dies bedeutet, dass mit zunehmender Fallenkonzentration n_t sich der Faktor θ reduziert, wodurch sich gemäß Gl.(2.56) die Stromdichte vermindert, aber Übergangsspannung nach Gl.(2.58) zunimmt.

Der Grund liegt darin, dass bei kleinen Spannungen zuerst die unbesetzten Fallen durch Majoritätsladungsträger besetzt werden und nur die übrigen Ladungen an der Bildung der Raumladungszone beteiligt sind. Es ist daher nachvollziehbar, dass die Übergangsspannung zwischen Ohmschem und raumladungsbegrenztem Transport zu höheren Spannungen verschoben wird. Dieses ist in Gl. (2.58) berücksichtigt, indem der Fallengewichtungsfaktor aus der effektiven Mobilität $\theta\mu$ eingeht.

Tiefe Fallen

Tiefe Elektronen-Fallen (Störstellen) liegen unterhalb des Quasi-Fermi-Niveaus E_{Fn} und haben zu diesem eine Energiedifferenz, die größer der thermischen Energie ist[31]:

$$E_{Fn} - E_t > k_B T. \quad (2.59)$$

Dabei bezeichnet E_t wieder die energetische Lage der Störstellen.

Eine allgemeingültige Form, die auch Löcher-Fallen berücksichtigt, lässt sich wieder durch die in Abb.2.6 dargestellte Formel beschreiben durch:

$$\frac{q^*}{q} (E_t - E_{Fn,p}) > k_B T. \quad (2.60)$$

Bei diesem Typ von Fallen liegen die Fallenenergien unterhalb des Fermi-Niveaus, wodurch nahezu alle Fallen besetzt sind. Das bedeutet, dass lediglich die wenigen unbesetzten als Störstelle wirken. Die Konzentration der unbesetzten Fallen ergibt sich unter Berücksichtigung von Gl.(2.48) aus der Differenz der Konzentration der gesamten Fallen N_t und der besetzten[31] Fallen, dargestellt durch $n_{t,0}$:

$$p_{t,0} = N_t - n_{t,0} \quad (2.61)$$

$$= \frac{N_t}{1 + g e^{\frac{\Delta E_{F,t}}{k_B T}}}, \quad (2.62)$$

wobei g wieder der statistische Gewichtungsfaktor von Fallenzuständen ist.

Fallenfreies Limit

Wird die Spannung so weit erhöht, dass das Quasi-Fermi-Niveau die Energie E_t der Fallenzustände durchfährt, werden alle Fallen schlagartig besetzt und der Strom vollzieht einen Sprung. Da dies auch unter Mitwirkung thermischer Energie geschehen kann, gilt folglich:

$$|E_{F_{n,p}} - E_t| \leq k_B T. \quad (2.63)$$

In diesem Fall wird der Halbleiter zum fallenfreien Halbleiter, der sich gemäß Gl. (2.36) nach Child (oder Mott und Gurney) beschreiben lässt. Dies geschieht bei der Spannung U_{TFL} , die das *fallenfreie Limit* (TFL)¹ beschreibt. Diese Spannung ist gegeben durch:

$$U_{TFL} = \frac{2}{3} \frac{qL^2}{\epsilon} N_t, \quad (2.64)$$

wobei N_t die gesamte Fallenkonzentration wiedergibt. Die Bedingung aus Gl.(2.49) für flache Fallen ist nicht mehr gültig, sobald das Fermi-Niveau die Fallenenergien erreicht. Ab dieser Spannung U_{TFL} trägt jede injizierte Ladung zum Stromtransport bei, so dass ein starker Stromanstieg bei Erreichen dieser Spannung zu verzeichnen ist. Besitzt der Halbleiter mehrere diskrete Fallenenergien, so sind mehrere Sprünge zu beobachten. In Abb.2.7 ist die Stromdichte-Kennlinie dargestellt, unter Einfluss von Fallen auf den Transportmechanismus.

Typischer Kennlinienverlauf

Der typische Kennlinienverlauf der Stromdichte in Abhängigkeit der Spannung unter fallenlimitiertem, raumladungsbegrenzten Transport ist in Abb.2.7 dargestellt. Äquivalent zu Abb.2.5 dominiert im Bereich (1) der Ohmsche Transport durch Injektion kleiner Ladungsträgermengen verglichen mit der intrinsischen Ladungsträgerdichte. Im Bereich (2) der Abb.2.7 ist die Stromdichte ebenso wie beim perfekten, fallenfreien Isolator quadratisch von der Spannung abhängig (Childscher Bereich). Allerdings ist die Stromdichte entsprechend Gl.(2.56) durch die Größe θ zusätzlich fallenlimitiert. In (3) ist der Sprung der Stromdichte zu beobachten, der bei Erreichen des fallenfreien Limits bei U_{TFL} gemäß Gl.(2.64) einsetzt. Sobald alle Fallen aufgefüllt sind, geht die Stromdichte in den fallenfreien Bereich eines perfekten Isolators entsprechend Gl.(2.36) über. In diesem Fall ist wieder die Stromdichte quadratisch von der Spannung abhängig. Eine Verlängerung der Stromdichte-Kennlinie in diesem Bereich schneidet in einer doppelt-logarithmischen Darstellung die Kennlinie bei der Spannung $\theta U_{Ohm-SCLC}$, die unter Berücksichtigung von Gl.(2.58) entsprechend des perfekten Isolators von θ unabhängig ist.

¹engl. **T**rap **f**illed **l**imit (TFL)

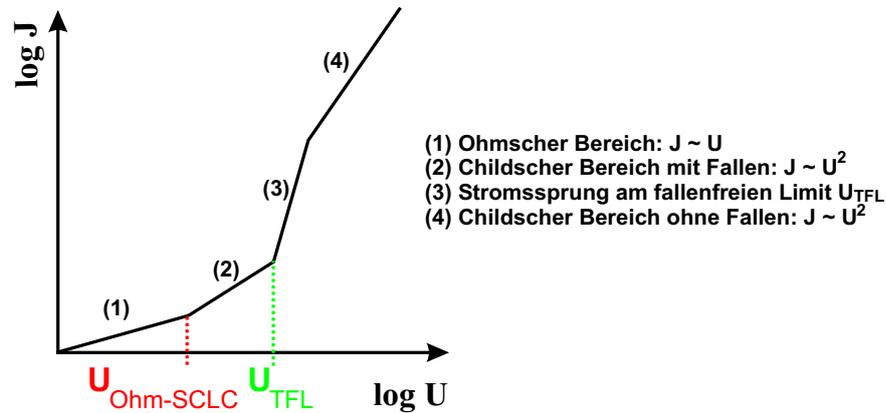


Abbildung 2.7.: Schematischer Verlauf der Stromdichte in Abhängigkeit der Spannung unter Einwirkung von Fallen auf den Transportmechanismus.

2.7.6. Fallen mit energetischer Verteilung

Im Gegensatz zu diskreten Energien der Fallen ist auch eine energetische Verteilung von Fallenenergien möglich. Je nachdem wie die Verteilung innerhalb des Halbleiters bezüglich des Fermi-Niveaus aussieht, ergibt sich eine abgewandelte Form der Transportgleichungen (2.56). Zwei wesentliche Verteilungsfunktionen, die exponentielle und die gleichförmige Fallenenergieverteilung, werden im Folgenden untersucht.

Exponentielle Verteilung von Fallenenergien

Bei **exponentieller Verteilung** der Fallenenergien berücksichtigt man zusätzlich zur energetischen Lage der Fallenzustände bezüglich des Fermi-Niveaus auch eine exponentielle Verteilungsfunktion mehrerer Fallenenergien. Geht man von einer energetisch exponentiell abnehmenden Verteilung der Fallen unterhalb der Leitungsbandkante an der Position E_c aus, so lässt sich die Zustandsdichte $\mathcal{N}_t(E)$ (entspricht Fallenkonzentration N_t pro Energieintervall) darstellen[31]:

$$\mathcal{N}_t(E) = \underbrace{\left(\frac{N_t}{k_B T_t} \right)}_{\mathcal{N}_0} e^{\frac{E-E_c}{k_B T_t}}, \quad (2.65)$$

wobei $\mathcal{N}_0 = \mathcal{N}_t(E_c) = \frac{N_t}{k_B T_t}$ die effektive Zustandsdichte der Fallen an der Leitungsbandkante darstellt. Hierbei beschreibt T_t eine charakteristische Größe der Fallen-Verteilungsfunktion^M, die ein Maß für den energetischen Anstieg der Funktion $\mathcal{N}_t(E)$ vorgibt. Der raumladungsbegrenzte Strom ergibt sich nach diversen Rechenschritten und Umformungen zu[31, 35]:

$$J = \mu N_C q^{(l-1)} \left[\frac{\epsilon l}{N_t (l+1)} \right]^l \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{U^{(l+1)}}{L^{(2l+1)}}. \quad (2.66)$$

^MEine darüber hinaus gehende tiefere physikalische Bedeutung ist bisher nicht klar (Lampert [31])

wobei die Abkürzung $l = T_t/T > 1$ eingeführt wurde. Die Ladungsträgerdichte N_C der Leitungsbandkante entspricht jener aus Gl.(2.46).

Bei der Berechnung der Stromdichte ist somit der Exponent der Spannung von der Verteilung von möglichen Fallen abhängig. Im Gegensatz zum perfekten Halbleiter gemäß Gl. (2.36) als auch bei Vorhandensein diskreter Fallen vgl. Gl. (2.56) kann dieser Exponent der Spannung auch Werte annehmen, die von zwei verschieden sind. Die Formel aus Gl. (2.66) für exponentiell verteilte Fallen lässt sich mit $l = 1$ in das Verhalten aus Gl. (2.56) überführen, da die Temperatur ebenso eine exponentielle Besetzung bewirkt. In Analogie zu Gl. (2.39) lässt sich auch eine Übergangsspannung zwischen unterschiedlichen Transportmechanismen beschreiben. Liegt ein Übergang der Stromdichte von einem Ohmschen Transportprozess zu einem raumladungsbegrenzten Transport mit exponentieller Fallenenergieverteilung vor, so lässt sich die Übergangsspannung $U_{Ohm-SCLCexp}$ schreiben zu:

$$U_{Ohm-SCLCexp} = \frac{n_0 q L^2}{\epsilon} \left(\frac{l+1}{2l+1} \right)^{(l+1)/l} \frac{\Gamma(l+1)}{l}. \quad (2.67)$$

Dabei ist der Parameter Γ gegeben durch:

$$\Gamma = \left(\frac{N_t}{n_0} \right) \left(\frac{n_0}{N_C} \right)^{1/l}. \quad (2.68)$$

Findet ein Übergang zwischen einem fallenfreien, raumladungsbegrenzten Stromdichtebereich gemäß Gl.(2.36) und dem eines mit exponentieller Fallenenergieverteilung entsprechend Gl. (2.66) statt, so ergibt sich eine Übergangsspannung $U_{SCLC-SCLCexp}$ zu:

$$U_{SCLC-SCLCexp} = \frac{n_0 q L^2}{\epsilon} \Gamma^l \left[\frac{9}{8} \left(\frac{l+1}{l} \right)^l \left(\frac{l+1}{2l+1} \right)^{l+1} \right]^{1/(l-1)}. \quad (2.69)$$

Exponentielle Fallenverteilungen werden auch in aktuellen Materialien beobachtet, wie den Graphit-Schichten[36] (Nobelpreis 2010).

Gleichförmige Verteilung von Fallenenergien

Bei **gleichförmiger Verteilung der Fallenenergien** ist die Stromstärke des raumladungsbegrenzten Transports gegeben durch[31]:

$$J = 2qn_0\mu \frac{U}{L} \exp \left[\frac{2\epsilon U}{\mathcal{N}_n k T q L^2} \right]. \quad (2.70)$$

Dabei ist $\mathcal{N}_n = konstant$ die Zustandsdichte, die die Besetzung der Fallen einer Energie wiedergibt. Diese ist für alle Energien gleich, um eine gleichförmige energetische Besetzung zu gewährleisten.

2.8. Injektion aus verschiedenen Elektrodengeometrien

Zur elektrischen Charakterisierung von Materialien werden Elektroden bevorzugt, bei denen erzeugte, elektrische Felder sich homogen über das Material verteilen. Die Ursache liegt in den physikalisch häufig auftretenden \mathcal{E} -Feld-abhängigen Materialeigenschaften, wie z. B. der \mathcal{E} -Feld-abhängigen Mobilität $\mu(\mathcal{E})$. Da zur Charakterisierung eines Materials gleiche physikalische Eigenschaften entlang dieses Materials vorliegen sollten, sind daher plan-parallele Elektrodengeometrien zur Erzeugung homogener Felder im Material vorteilhaft. In der Nanotechnologie ist dies allerdings nicht immer möglich, so dass die Kenntnis der Injektionseigenschaften auch anderer Elektrodengeometrien hilft, einen Eindruck darüber zu gewinnen, welche Unterschiede zu den Injektionseigenschaften der plan-parallelen Elektroden zu erwarten sind.

In diesem Abschnitt werden daher häufig auftretende Elektrodengeometrien behandelt, zu denen neben dem Punkt-Kontakt auch sphärische und zylindrische Geometrien gehören, entsprechend M.A. Lampert und P. Mark [31]. In Abb.2.8 sind die halb-sphärische (a), die zylindrische (b), die semi-zylindrische (c) sowie die Punkt-geometrie (d) dargestellt. Die sphärischen oder zylindrischen Geometrien können

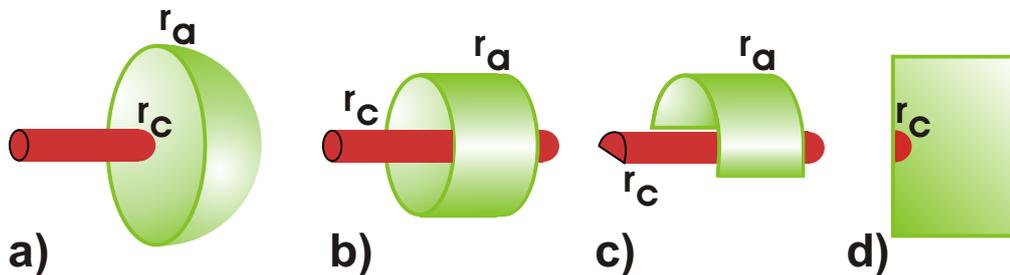


Abbildung 2.8.: *Verschiedene Geometrien, die unterschiedliche Injektionsarten zwischen Nanodrahtenden und Elektroden bewirken. Abbildung (a) zeigt eine halb-sphärische, (b) eine zylindrische, (c) eine halb-zylindrische und (d) eine Punkt-Geometrie.*

entstehen, wenn z. B. beim Herstellungsprozess der Nanodrahtstrukturen aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten zwischen Nanodraht und den unter heißem Metaldampf sich bildenden Elektroden unter Abkühlung ein Spalt zwischen Elektroden und Nanodraht entsteht. Da dies physikalisch aufgrund der unbekanntenen Materialeigenschaften im Nanometer-Bereich sich nicht ausschließen lässt, ist die Analyse der damit sich möglicherweise ändernden Injektionen für den raumladungsbegrenzten Transport äußerst sinnvoll. Dies gilt insbesondere für die semi-sphärische Geometrie, die am Ende des Nanodrahts auftreten kann, oder für die halb-zylindrische Geometrie, die bei den Nanodraht-bedeckenden Elektroden entstehen kann.

2.8.1. Injektion aus einem Punkt-Kontakt

Der Punkt-Kontakt, entsprechend Abb.2.8(d), ist im Allgemeinen der am häufigsten vorkommende Kontakt. Im fallenfreien Fall ist der Strom I gegeben durch[31]:

$$I = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \pi q n_0 \mu \left(\frac{3\epsilon}{q n_0}\right)^{1/2} U^{3/2}. \quad (2.71)$$

$$(2.72)$$

Bei den exponentiell verteilten Fällen ändert sich diese Abhängigkeit zu:

$$I = 4\pi q \mu n_0 \left[\frac{3\epsilon l}{e N_t (l+1)}\right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{2l-1}{3l}\right]^{\frac{3}{2}} U^{3/2}. \quad (2.73)$$

2.8.2. Injektion aus verschiedenen Elektrodengeometrien

Tritt ein Spalt zwischen Elektrode und dem Nanodraht auf, so sind die in Abb.2.8 dargestellten Geometrien möglich. Sei der Nanodraht eine Kathode, so lässt sich der Radius mit r_c bezeichnen. Der Radius der Metallelektrode sei r_a , so dass eine mögliche Lücke zwischen Metall-Elektrode und Nanodraht den Abstand $r_a - r_c$ besitzt.

Während ein Punkt-Kontakt, wie in Abb.2.8 (d) dargestellt, die im vorherigen Abschnitt behandelte Transporteigenschaft besitzt, sind die in Abb.2.8 abgebildeten Fälle der Kontakt-Geometrien (a), (b) und (c) in folgender Weise zu differenzieren.

Da die Stromdichte des semi-zylindrischen Falls (c) sich aus der Hälfte des zylindrischen Falls (b) ergibt, kann man die sphärische und die zylindrische Geometrie mitsamt der schon behandelten planaren/parallelen Elektrodengeometrie gruppieren. Für eine exponentielle Fallenverteilung gelten die folgenden Abhängigkeiten der Ströme in den jeweiligen Geometrien[31].

Für eine planare, parallele Anordnung erhält man mittels $L = r_a - r_c$ aus Gl.(2.66) die Stromdichte-Abhängigkeit:

$$I = (e\mu N_C A) \left[\frac{\epsilon l}{e N_0 k_B T_c (l+1)}\right]^l \left(\frac{2l+1}{l+1}\right)^{l+1} \frac{U^{(l+1)}}{(r_a - r_c)^{(2l+1)}}, \quad (2.74)$$

wobei die Stromdichte durch $J = I/A$ gegeben ist und A die Elektrodenfläche darstellt. Zusätzlich wurde die effektive Zustandsdichte \mathcal{N}_0 mit einer Temperatur T_c multipliziert, um den Bruchteil der besetzten Fallen von der Fallengesamtkonzentration N_t zu berücksichtigen (vergleiche hierzu: Gl.(2.65)).

Im zylindrischen Fall, wie in Abb.2.8 (b) dargestellt, ist der raumladungsbegrenzte Strom unter Berücksichtigung einer exponentiellen Fallenverteilung gegeben durch:

$$I = (e\mu N_C 2\pi \mathcal{L}_{Zyl}) \left[\frac{2\epsilon l}{e N_0 k_B T_c (l+1)}\right]^l \left(\frac{2l}{l+1}\right)^{l+1} \frac{U^{(l+1)}}{r_a^{2l}}, \quad (2.75)$$

wobei \mathcal{L}_{Zyl} die Länge des Zylindermantels der Elektrode ist und $r_a \gg r_c$ gilt^N. Aufgrund geometrischer Aspekte[31] unterscheidet sich der Strom in umgekehrter Spannungsrichtung I_r von der Vorwärtsrichtung, so dass gilt:

$$I_r = I \left[\frac{2l}{l+1} \ln \left(\frac{r_a}{r_c} \right) \right]^{-(l+1)}. \quad (2.76)$$

Im sphärischen Fall, wie in Abb.2.8 (a) dargestellt, ist der raumladungsbegrenzte Strom unter Berücksichtigung einer exponentiellen Fallenverteilung gegeben durch:

$$I = (e\mu N_C 4\pi) \left[\frac{3\epsilon l}{e\mathcal{N}_0 k_B T_c (l+1)} \right]^l \left(\frac{2l-1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{U^{(l+1)}}{r_a^{(2l-1)}}, \quad (2.77)$$

wobei wieder für die Radien $r_a \gg r_c$ gelte. In umgekehrter Stromrichtung gilt folgender Zusammenhang:

$$I_r = I \left[\frac{2l-1}{l+1} \frac{r_a}{r_c} \right]^{-(l+1)}. \quad (2.78)$$

Bei Elektrodengeometrien, die sich von der parallelen Anordnung unterscheiden, wie bei der sphärischen und zylindrischen, stellen sich verschiedene raumladungsbegrenzte Ströme ein. Die Ströme sind zudem von der Stromrichtung abhängig, die sich auf die unterschiedliche Größe des injizierenden Kontakts zurückführen lässt.

Fazit: Die Stromdichte ist folglich mit Ausnahme des Punkt-Kontakts von der Geometrie der Kontakte abhängig, da sie geometrische Größen wie Radius r_a zur Kontaktfläche oder Länge \mathcal{L}_{zyl} des Kontaktbereichs berücksichtigen muss.

2.8.3. Transitzeit

Allgemein beschreibt die Transitzeit $t_{Transit}$ jene Zeit, die die Ladungsträger benötigen, um die Probe zu durchqueren.

Durch die ortsabhängig variierende elektrische Feldstärke $\mathcal{E}(x)$ ändert sich im Halbleiter die lokale Geschwindigkeit $v(x) = \mu\mathcal{E}(x)$ injizierter Ladungen. Hierdurch ändert sich ebenfalls der Anteil der Transitzeit $dt_{Transit}$, einen Streckenabschnitt dx zu durchqueren. Die Transitzeit ergibt sich folglich aus der Summation aller dieser Zeitenintervalle $dt_{Transit} = dx/v(x)$ entlang der Nanodrahtlänge L . Statt der Summation der

^NDiese Bedingung $r_a \gg r_c$ ist notwendig, damit der im Nenner der Gl.(2.74) befindliche Elektrodenabstand $r_a - r_c$ durch r_a approximiert werden kann.

Zeitintervalle lässt sich die Transitzeit mittels komfortablerer Integration dieser Zeitintervalle ermitteln:

$$t_{Transit} = \int_0^L \frac{dx}{v(x)} = \int_0^L \frac{dx}{\mu \mathcal{E}(x)} \quad (2.79)$$

$$= \left(\frac{2\epsilon L}{\mu J} \right)^{1/2} \quad (2.80)$$

Dabei wurde für das elektrische Feld $\mathcal{E}(x)$ die Beziehung aus Gl. (2.33) verwendet.

Durch Einsetzen der Stromdichte des raumladungsbegrenzten Transports eines fallenfreen Halbleiters aus Gl. (2.36) ergibt sich die Transitzeit unter raumladungsbegrenztem Transport $t_{Transit,SCLC}$:

$$t_{Transit,SCLC} = \frac{4}{3} \frac{L^2}{\mu U} \quad (2.81)$$

Demgegenüber lässt sich die Transitzeit unter Ohmschem Transport $t_{Transit,\Omega}$ bestimmen, indem für die Spannung U in Gl. (2.81) die Übergangsspannung $U_{Ohm-SCLC}$ zwischen raumladungsbegrenztem und Ohmschem Transport aus Gl. (2.39) eingesetzt wird:

$$t_{Transit,\Omega} \Big|_{U=U_{Ohm-SCLC}} = \frac{3}{2} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{qn_0 \mu}. \quad (2.82)$$

Zum Vergleich: die Ohmsche Relaxationszeit $t_{Relax,\Omega}$ ist die Zeit, nach der eine zeitliche Störung der Ladungsträgerdichte auf den Anteil $1/e$ der Störungsamplitude abgefallen ist[31, 37]. Diese entspricht: $t_{Relax,\Omega} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{qn_0 \mu}$.

Hieraus ist die Erkenntnis zu gewinnen, dass die Ohmsche Transitzeit $t_{Transit,\Omega}$ mit $t_{Transit,\Omega} = \frac{3}{2} t_{Relax,\Omega}$ ungefähr der Ohmschen Relaxationszeit $t_{Relax,\Omega}$ entspricht.

Für die Injektion von Ladungsträgern bedeutet dies, dass bei einer zu kurzen Transitzeit ($t_{Transit} < t_{Relax,\Omega}$) die injizierten Ladungsträger nicht die Zeit bekommen, um relaxieren zu können. In diesem Fall dominiert die injizierte Ladung die thermisch generierten Ladungsträger (intrinsische und aus Dotierung aktivierte).

	Ohmscher Bereich	SCLC-Bereich
Zeitverhältnisse	$t_{Transit,SCLC} > t_{Transit,\Omega}$	$t_{Transit,SCLC} < t_{Transit,\Omega}$

Tabelle 2.6.: Fallunterscheidung bei unterschiedlichen Transitzeiten und damit verbundenem Auftreten des raumladungsbegrenzten Effekts.

2.8.4. Doppelinjektion

Bisher wurde die Injektion von einer Ladungsträgersorte beschrieben. So gelten alle bisher behandelten Formeln des raumladungsbegrenzten Transports sowohl

für Elektronen als auch für Löcher, für die stets die jeweiligen Mobilitäten und Ladungsträgerdichten der Löcher in den Formeln eingesetzt werden müssen.

Eine *Doppelinjektion* liegt vor, wenn an einem Kontakt eine Elektronen-Injektion und am zweiten eine Löcher-Injektion stattfindet.

Bei der Beschreibung des Ohmschen Verhaltens, das bei niedriger Spannung und Injektionsrate beobachtet wird, muss folglich bei Doppelinjektion sowohl der Löcherstrom J_p als auch der Elektronenstrom J_n berücksichtigt werden:

$$J_{Ohm} = J_n + J_p = q(n_0\mu_n + p_0\mu_p)\frac{U}{L}. \quad (2.83)$$

Sowohl die Ein-Ladungsträger-Injektionen als auch die Doppelinjektion kann durch verschiedene Materialien der Elektroden verursacht werden[38].

Zusätzlich zu einer Überlagerung der beiden Ströme können die Ladungsträger dieser Ströme rekombinieren. In dieser Arbeit wurden keine Rekombinationsprozesse beobachtet, daher werden diese nicht weiter vertieft. Die Doppelinjektion ist daher für die Situation ohne Rekombinationszentren und ohne Fallen von Interesse.

Ohne Rekombinationszentren und ohne Fallen

Sind weder Rekombinationszentren noch Fallen im Halbleiter vorhanden, so kann der raumladungsbegrenzte Transport beschrieben werden, indem die effektive Mobilität aus Gl.(2.56) durch die Summe der Elektronen- und Loch-Mobilitäten ausgedrückt^o wird:

$$\mu_{eff} = \mu_n + \mu_p. \quad (2.84)$$

Dies bedeutet, dass die Ströme der unterschiedlichen Ladungsträger unabhängig sind und folglich die gesamte Stromdichte aus dem jeweiligen raumladungsbegrenzten Transport zweier separater Ströme hervorgeht.

Dabei werden sowohl die Mobilitäten der Elektronen μ_n als auch die der Löcher μ_p berücksichtigt, sowie deren intrinsische Ladungsträgerdichten n_0 und p_0 .

Die Beschreibung der raumladungsbegrenzten Stromdichte nach Gl.(2.36) ändert sich zu[31]:

$$J = \left(\frac{9\pi}{8}\right)^{1/2} \epsilon (\mu_p\mu_n(\mu_p + \mu_n)/\mu_R)^{1/2} \frac{U^2}{L^3}. \quad (2.85)$$

Dabei wurde mit $\mu_R = \epsilon \frac{\langle v\sigma_R \rangle}{2e}$ eine der Rekombination zugeordnete Mobilität berücksichtigt, die sich aus der relativen Geschwindigkeit v zwischen Elektronen und Löchern

^oFür exakte Beschreibung der effektiven Mobilität wird auf [38] verwiesen. Die effektive Mobilität approximiert sich aus den Näherungen des Rekombinationswirkungsquerschnitts σ_R .

sowie ihrem Rekombinationswirkungsquerschnitt σ_R ergibt. Da sowohl die Geschwindigkeit der gesamten Ladungsträger als auch die Rekombinationswirkungsquerschnitte in der Realität durch eine Verteilungsfunktion gegeben sind, wird eine Mittelung durchgeführt.

2.9. Der Nanodraht-Feld-Effekt Transistor

Zur Bestimmung der Ladungsträgermobilität μ im Draht wird für gewöhnlich eine der folgenden zwei Methoden herangezogen. Hierbei wird sich herausstellen, dass die zweite Methode gegenüber der ersten Vorteile aufweist, da die zweite Methode die Bestimmung von Kontaktwiderständen ermöglicht. Dieses ist für gewöhnlich nur mit Hilfe der Vier-Punkt-Messung möglich.

Die beiden folgenden Abschnitte beschäftigen sich allgemein mit der Bestimmung der Mobilität aus den Messungen. Hierbei wird von einem Ladungstransport im Halbleiter zwischen zwei Elektroden (*Source* und *Drain*) ausgegangen. Wird eine dritte Elektrode (siehe Abb.2.9) lateral auf der Rückseite des Halbleiters (*Backgate*) aufgebracht, so kann diese bezüglich des Drain-Kontakts mittels Backgate-Spannung elektrostatisch auf die elektrischen Eigenschaften des Halbleiters wirken. Hierbei muss gewährleistet sein, dass der Strom zwischen Source-Drain-Kontakt dominant bleibt und der Strom zum Backgate-Kontakt vernachlässigbar wird, welches mittels Isolationschicht bewirkt wird.

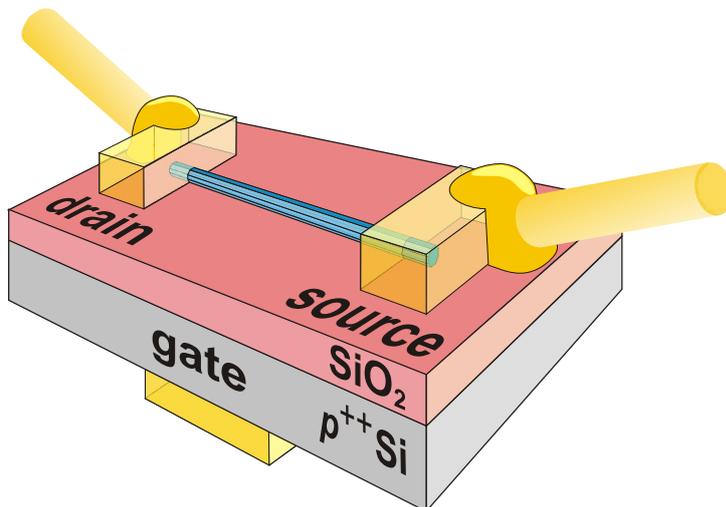


Abbildung 2.9.:
Darstellung eines mit zwei Elektroden kontaktierten Nanodrahts, auf den ein Backgate elektrostatisch wirkt.

Der darauf folgende Abschnitt widmet sich dem kapazitiven Einfluss eines Backgates auf den Ladungstransport an der Oberfläche eines zylindrischen Nanodrahts.

2.9.1. Bestimmung der Mobilität: Methode I

Diese herkömmliche Methode bestimmt die Mobilität aus dem Sättigungsbereich des Stroms $I_{sd,sat}$, welche in dem Spannungsbereich $U_{sd} > U_g - U_0$ erfüllt ist[39]. In diesem Fall ist U_0 die Spannung für den Flachbandfall, U_{sd} bezeichnet die Source-Drain-Spannung und U_g die Backgate-Spannung über den Isolator. Der Sättigungsstrom ist dann gegeben durch:

$$I_{sd,sat} = \frac{Z}{2L} \mu C_i (U_g - U_0)^2, \quad (2.86)$$

wobei Z und L die Kanallänge und -breite, sowie C_i die Backgate-Kapazität über den Isolator darstellen. Die Mobilität μ wird unter Berücksichtigung von Gl. (2.86) mit Hilfe einer linearen Ausgleichgeraden aus der Darstellung des Sättigungsstroms als Funktion des Quadrats der um die Flachbandspannung verminderten Backgate-Spannung $(U_{Bg} - U_0)^2$ bestimmt.

Da im Sättigungsbereich wegen $U_{sd} > U_g - U_0$ entlang des Leitfähigkeitskanals das elektrische Potential stark variiert, verändert sich auch die Mobilität. Dies bedeutet, dass die mit dieser Methode bestimmte Mobilität einen Durchschnittswert darstellt.

2.9.2. Bestimmung der Mobilität: Methode II

Im Gegensatz zur Methode I, die im Sättigungsbereich des Stroms ($U_{sd} > U_g - U_0$) die Mobilität bei hohen Source-Drain-Spannungen gewinnt, wird die Mobilität bei der zweiten Methode bei geringen Source-Drain-Spannungen ($U_{sd} \ll U_g - U_0$) bestimmt[40]. Dadurch wird eine starke Verbiegung des Leitungsbandes vermieden, so dass die Ladungsverteilung entlang des Kanals als konstant angesehen werden kann. Dadurch ergibt sich für den Sättigungsstrom:

$$I_{sd} = \frac{Z}{L} \mu C_i (U_g - U_0) U_{sd}, \quad (2.87)$$

wobei Z und L wieder die Kanallänge und -breite darstellen. Durch Differentiation von Gl.(2.87) nach der Backgate-Spannung bei fester Mobilität erhält man den sog. *Trans-Leitwert*^P oder auch *differentiellen Trans-Leitwert* g_m :

$$g_m = \frac{\partial I_{sd}}{\partial U_g} = \frac{Z}{L} \mu C_i U_{sd}. \quad (2.88)$$

$$= \frac{I_{sd}}{U_g} + \frac{Z}{L} \mu C_i \frac{U_0 U_{sd}}{U_g} \quad (2.89)$$

Durch eine energetische Verschiebung des Leitungsbandes zwischen den Kontakten mittels Variation der Backgate-Spannung U_g wird bei konstanter Source-Drain-Spannung U_{sd} der Sättigungsstrom I_{sd} verändert, nicht aber der Trans-Leitwert g_m .

^Pengl. *Transconductance*; diff. Trans-Leitwert $\frac{\partial I_{sd}}{\partial U_g}$ und Trans-Leitwert $\frac{I_{sd}}{U_g}$ unterscheiden sich in diesem Fall entsprechend Gl.(2.88) nur durch eine Konstante und besitzen daher die gleiche Steigung

Es ist aus Gl.(2.87) leicht ersichtlich, dass der Source-Drain-Leitwert $g_{sd} = \frac{\partial I_{sd}}{\partial U_{sd}} = \frac{Z}{L} \mu C_i (U_g - U_0)$ mit der Backgate-Spannung variiert. Bezogen auf die Länge des Leiters wird auf diese Weise die Leitfähigkeit variiert. Unter Berücksichtigung der Kontaktwiderstände, die man zu einem seriellen Widerstand R_s zusammenfügen kann, ergibt sich aus Gl.(2.87) für den Source-Drain-Strom I_{sd} und die Source-Drain-Leitwert g_{sd} folgender Zusammenhang:

$$I_{sd} = \frac{Z}{L} \mu C_i (U_g - U_0) (U_{sd} - I_{sd} R_s) \quad (2.90)$$

$$= \frac{(Z/L) \mu C_i (U_g - U_0) U_{sd}}{1 + (Z/L) \mu C_i R_s (U_g - U_0)}. \quad (2.91)$$

Dies führt zum Source-Drain-Leitwert g_{sd} durch:

$$g_{sd} = \frac{\partial I_{sd}}{\partial U_{sd}} = \frac{I_{sd}}{U_{sd}} = \frac{(Z/L) \mu C_i (U_g - U_0)}{1 + (Z/L) \mu C_i R_s (U_g - U_0)}. \quad (2.92)$$

Für den Trans-Leitwert g_m ergibt sich dementsprechend:

$$g_m = \frac{\partial I_{sd}}{\partial U_g} = \frac{(Z/L) \mu C_i U_{sd}}{[1 + (Z/L) \mu C_i R_s (U_g - U_0)]^2}. \quad (2.93)$$

$$\frac{g_{sd}}{\sqrt{g_m}} \sqrt{\frac{L U_{sd}}{Z C_i}} = \sqrt{\mu} (U_g - U_0) \quad (2.94)$$

Durch Darstellung von $\frac{g_{sd}}{\sqrt{g_m}} \sqrt{\frac{L U_{sd}}{Z C_i}}$ gegen die Backgate-Spannung U_g lässt sich die Wurzel der Mobilität innerhalb des linearen Bereichs bestimmen. Neben der Mobilität lässt sich zusätzlich der serielle Widerstand ermitteln:

$$R_s = \frac{1}{g_{sd}} - \frac{L}{Z \mu C_i (U_g - U_0)} \quad (2.95)$$

2.9.3. Die Backgate-Kapazität eines Nanodrahts

Bei dem elektrischen Transport einer dominierenden Ladungsträgersorte durch einen Nanodraht ist aufgrund möglicher Wechselwirkungen zu vermuten, dass die Ladungsträger sich homogen über die Oberfläche des Nanodrahts verteilen. Unter dieser Voraussetzung (Weiterentwicklung des in der Arbeit von Martel et al. [41] dargestellten Ansatzes mittels *Nolting*: [42]) lässt sich die Kapazität zwischen Backgate und Nanodraht äquivalent zu der Berechnung der Kapazität eines Zylinderkondensators C_{Zyl}

bestimmen:

$$C_{Zyl} = \frac{Q}{U} = \frac{Q}{\int \vec{E}(\vec{r}) d\vec{r}} \quad (2.96)$$

$$= \frac{Q}{\int_{R_1}^{R_2} \frac{Q}{2\pi L \epsilon_0 \epsilon_r r} dr} \quad (2.97)$$

$$= \frac{2\pi L \epsilon_0 \epsilon_r}{\int_{R_1}^{R_2} \frac{1}{r} dr} \quad (2.98)$$

$$= 2\pi \epsilon_0 \epsilon_r \frac{L}{\ln R_2 - \ln R_1} \quad (2.99)$$

$$= 2\pi \epsilon_0 \epsilon_r \frac{L}{\ln \frac{R_2}{R_1}} \quad (2.100)$$

Dabei stellen R_1 und L den Radius und die Länge des Nanodrahtes dar. Die Schichtdicke der Isolationsschicht wird mit d_{SiO_2} bezeichnet. Die spezielle Dielektrizitätskonstante des entsprechenden Mediums ϵ_r (Isolierschicht), sowie Dielektrizitätskonstante des Vakuums ϵ_0 wurden hierbei ebenfalls berücksichtigt (für SiO_2 beträgt gemäß diverser Literatur[26, 43] $\epsilon_r = 3.9$). Die Backgate-Kapazität C_{Bg} entspricht näherungsweise der Hälfte des Zylinderkondensators, da oberhalb der Substratoberfläche kein Backgate existiert. Mit Gl.(2.100) ergibt sich somit für die Backgate-Kapazität:

$$C_{Bg} \approx \frac{1}{2} C_{Zyl} \quad (2.101)$$

$$= \pi \epsilon_0 \epsilon_r \frac{L}{\ln \frac{R_2}{R_1}}. \quad (2.102)$$

Der Nanodraht stellt somit einen Kondensatorleiter (eine Kondensatorplatte beim Plattenkondensator) dar, während die gut leitende Substratrückseite (Backgate) den äußeren Kondensatorleiter des kreisförmigen Zylinderkondensators bildet. Dies ist in Abb. 2.10 (a) abgebildet. Nimmt man für den Radius der äußeren Kondensatorplatte R_2 der Zylinderkapazität genau die Schichtdicke des Isolators an, so stimmt diese nur in einem Punkt mit dem Backgatekontakt überein. Der Abstand wäre daher zwischen den beiden Kondensatorleitern zu gering. Daher wurde die tatsächliche Backgate-Kapazität durch einen Zylinderkondensator mit dem Radius der doppelten Isolationsschicht $R_2 = 2 \cdot d_{SiO_2}$ angenähert.

$$C_{Bg} \approx \pi \epsilon_0 \epsilon_r \frac{L}{\ln \frac{2d_{SiO_2}}{R_1}} \quad (2.103)$$

Somit entspricht der äußere Kreis in Abb. 2.10 (a) dem virtuellen Außenleiter der Zylinderkapazität C_{Bg} mit dem Radius R_2 der doppelten Schichtdicke von d_{SiO_2} . Durch

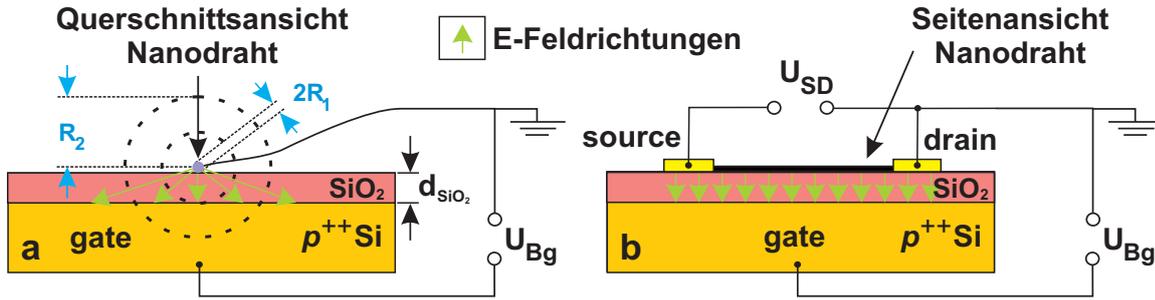


Abbildung 2.10.: Darstellung der Backgate-Kapazität (a), die sich mittels eines halben Zylinderkondensators nähern lässt, indem der Nanodraht den inneren Leiter und die gut leitfähige Substrat-Unterseite den äußeren Leiter des Zylinderkondensators darstellt. Die elektrische Kontaktierung ist schematisch ohne Filter in (b) illustriert.

den größeren Radius werden auch die mit dem Abstand abfallenden E-Felder berücksichtigt, die entlang der lateralen Backgateseite entlang verlaufen und sich außerhalb des inneren Kreises befänden.

Bei Nanodrähten dieser Arbeit lässt sich nun die Backgatekapazität mit Gl. (2.103) nähern. Bei einer isolierenden SiO_2 -Schichtdicke von $d_{\text{SiO}_2} = 1 \mu\text{m}$, sowie einer durchschnittlichen Länge eines zwischen zwei Elektroden eingeschlossenen Nanodrahtes von ca. $L = 1 \mu\text{m}$ und einem durchschnittlichen Nanodrahtradius von ca. $R_1 = 50 \text{ nm}$ ergibt sich eine Backgatekapazität von $C_{Bg} \approx 2.9 \cdot 10^{-17} \text{ F}$. Mit einer maximal verwendeten Backgatespannung von $U_{Bg} = 250 \text{ V}$ lässt sich mit $Q = CU_{Bg} = qn_{3D}V_{Vol} = en\pi(R_1)^2L$ eine dreidimensionale, homogene Ladungsträgerdichte n_{3D} über den Nanodraht abschätzen. Es ergibt sich eine Ladungsträgerdichte von $n_{3D} = 5.8 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ für die Annahme einer über das Volumen V_{Vol} des Nanodrahtes gleichverteilte Ladungsmenge Q .

Geht man von einer ausschließlich über die Drahtoberfläche ausgedehnten, zweidimensionalen Ladungsträgerdichte n_{2D} aus, so verteilt sich die gleiche Ladungsträgermenge Q statt über das Volumen $V_{Vol} = \pi(R_1)^2L$ über die Fläche $A = 2\pi R_1L$, so dass sich aus $Q = CU_{Bg} = qn_{2D}A = en2\pi R_1L$ für die zweidimensionale Ladungsträgerdichte $n_{2D} = 1.4 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-2}$ ergibt.

Aufgrund der Vergleichbarkeit mit der Literatur werden Ladungsträgerdichten der in dieser Arbeit untersuchten Nanodrähte (keine Nanoröhren) ausschließlich als dreidimensionale Ladungsträgerdichten betrachtet. Sobald die dreidimensionale Ladungsträgerdichte die intrinsische überschreitet, ist von einer damit verbundenen Bandverbiegung auszugehen, die es ermöglicht, mittels Variation der Backgatespannung einen messbaren Effekt in der Strom-Spannungskennlinie zu bewirken.

2.9.4. Temperaturabhängige Leitfähigkeit von Metallen

Im Abschnitt 2.2 wurde die Temperaturabhängigkeit der Stromdichte bei einem Halbleiter behandelt, bei der die Stromdichte mit der Temperatur bei einem elektrischen

Transport durch einen Halbleiter ansteigt.

Die Leitfähigkeit von Metallen ist nach Drude (Gl. 2.104) von den Stoßzeiten der Elektronen abhängig, da Stöße am Gitter die uneingeschränkte Leitung der Elektronen behindern. Bei Zunahme der Temperatur nimmt aufgrund der ansteigenden Gitterschwingung auch die mittlere Stoßzeit $\langle\tau\rangle$ der Elektronen ab. Hierdurch reduziert sich auch die Leitfähigkeit σ [44]:

$$\sigma = \frac{q^2 n \langle\tau\rangle}{m_e}. \quad (2.104)$$

Da die thermische Leitfähigkeit gemäß dem *Wiedemann-Franz'schen Gesetz* von der elektrischen Leitfähigkeit abhängig ist, lässt sich diese nutzen, um die gewünschte Temperaturabhängigkeit zu gewinnen.

Dieses Gesetz besagt, dass der Quotient aus der Wärmeleitfähigkeit κ und der elektrischen Leitfähigkeit σ bei einer bestimmten Temperatur in einem konstanten Verhältnis zur Wärmekapazität c_v steht[45]:

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{c_v k_B}{n q^2}. \quad (2.105)$$

Hieraus folgt, dass die elektrische Leitfähigkeit sich reziprok zur Temperatur verhält:

$$\sigma = \frac{n q^2 \kappa}{c_v k_B T}. \quad (2.106)$$

Abweichungen von der in Gl.(2.106) dargestellten Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit können sich durch zwei weitere Wechselwirkungen ergeben[45].

Elektron-Elektron-Wechselwirkung: Die Streuzzeit τ_{ee} (Relaxationszeit) dieser Wechselwirkung besitzt eine Temperaturabhängigkeit gemäß: $\tau_{ee} \propto \frac{1}{T^2}$.

Elektron-Phonon-Wechselwirkung: Die Streuzzeit τ_{eP} dieser Wechselwirkung hat eine Tempabhängigkeit: $\tau_{eP} \propto \frac{1}{T^5}$.

Je nachdem welche Wechselwirkung mit den Elektronen vorliegt oder dominiert, verändert sich die Temperaturabhängigkeit der mit der Relaxationzeit (siehe Gl.2.104) verbundenen elektrischen Leitfähigkeit aus Gl.(2.106). Die Streuzzeit τ lässt sich bei Kombination mehrerer Wechselwirkungen durch Summation ihrer reziproken Streuzeiten berechnen.

2.10. Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen

Zur Analyse der elektrischen Transporteigenschaften der Nanodrähte aus dieser Arbeit sind in diesem Kapitel die theoretischen Grundlagen erarbeitet worden.

Da die Metall-Halbleiter-Metall-Struktur einer Barittdiode entspricht, sind die für den elektrischen Transport wesentlichen Injektions-/Emissionsmodelle erklärt worden. Hierbei wurden insbesondere die raumladungsbegrenzten Transporteigenschaften im Hinblick diverser Fallenverteilungen beleuchtet. Dieser von Rose erstmals beschriebene und von Mott und Gurney verfeinerte Injektionseffekt tritt meist aus einem Ohmschen Transport hervor und wird dominant. Dadurch lassen sich der Ohmsche und der raumladungsbegrenzte Transportbereich an der Position einer Übergangsspannung voneinander trennen. Mittels dieser Spannung lässt sich die Ladungsträgerkonzentration bestimmen und unter Kenntnis der Ohmschen Kennliniensteigung auch damit die Mobilität der Ladungsträger. Zusätzlich wurden die Injektionsmechanismen unter dem Aspekt der verschiedenen Kontaktgeometrien beschrieben, um mögliche Änderungen in der resultierenden Strom-Spannungs-Kennlinie detektieren zu können. Hierbei ließ sich zeigen, dass die Geometrie mit Ausnahme eines Punkt-Kontaktes keine Änderung auf die Potenz der Spannung bei der zu messenden Stromdichte bewirkt. Dies ist deshalb von Vorteil, da bei Detektion einer Änderung der Potenz der Spannung gemäß $J \approx U^\alpha$ mit $\alpha > 2$ eine Halbleitereigenschaft (bulk-limitiert) das Transportgeschehen definiert und nicht die Geometrie metallischer Zuleitungen. In diesem Fall lässt sich der Transport mit dem raumladungsbegrenzten Transport unter exponentieller Fallenverteilung beschreiben, wenn andere physikalische Transportmechanismen ausgeschlossen werden können.

3. Theorie über ionische Komplex-Kristalle

In diesem Kapitel werden die Grundlagen für die nachfolgenden Messungen an Platinsalz-Nanodrähten geschaffen. Das in dieser Arbeit untersuchte Platinsalz $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ ist ein komplexer Ionenkristall. Da es nicht offensichtlich ist, wie die beteiligten Orbitale des Metallions Platin Pt^{2+} mit den restlichen teilweise geladenen Atomgruppen dieser komplexen Bindung wechselwirken, wird dies im Folgenden erörtert. Ausgegangen wird hierbei vom zentralen Platinatom, das in dieser Komplex-Bindung als Zentralatom bezeichnet wird.

3.1. Liganden: Anlagerungen an ein Metallatom in einem Komplex

Liganden sind Atomgruppen, die Dipoleigenschaften aufweisen oder zumindest polarisierbar sind. Die Ladung des Zentralatoms induziert ein elektrisches Dipolmoment in diesen polarisierbaren Ligandenatomen[46]. In allen Fällen wird den Liganden eine Donatoreigenschaft zugeordnet[47], während die Zentralatome der Komplexe Akzeptoratome sind. Dies bedeutet allerdings nicht, dass Liganden eine Ladung mit sich bringen müssen. Es reicht folglich aus, dass aufgrund eines erzeugten Dipolmoments eine Seite des Dipols mit der einseitigen, negativen Ladungsverteilung dem Zentralatom zugewandt ist, und mit den Orbitalen des Zentralatoms wechselwirkt. Auch hierdurch ist dem Liganden eine Donatoreigenschaft zuzuordnen. Hierbei füllen freie Elektronenpaare der Liganden leere Orbitale des Zentralatoms.

Je nach Art der Liganden bzw. Anlagerung unterscheidet man zwischen den resultierenden Komplexen. Bei der Anlagerung von Atomgruppen an ein Metallatom, die zu einer Komplexbildung führt, ist die Art der Wechselwirkung maßgeblich. Daher unterscheidet man zwischen:

- **Anlagerungskomplexe** sind Komplexe mit Ion-Dipol-Bindung oder Ion-Ion-Bindung. Anlagerungskomplexe sind meist *high-spin* Komplexe. Beispiel für eine Ion-Ion-Bindung ist z. B. $[FeF_6]^{3-}$. Die meisten Anlagerungskomplexe werden allerdings von Dipolen (Wasser, Ammoniak, etc) gebildet. Ein weiteres Beispiel für einen Anlagerungskomplex ist daher: $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

3. Theorie über ionische Komplex-Kristalle

- Bei **Durchdringungskomplexen** wechselwirken die Ligandenorbitale mit Orbitalen des Zentralatoms.
- Mischung: Anlagerungs- und Durchdringungskomplexe sind Grenzfälle. Der Übergang zwischen beiden ist fließend.

Beispiele für Durchdringungs- und Anlagerungskomplexe sind in Abb.3.1 dargestellt.

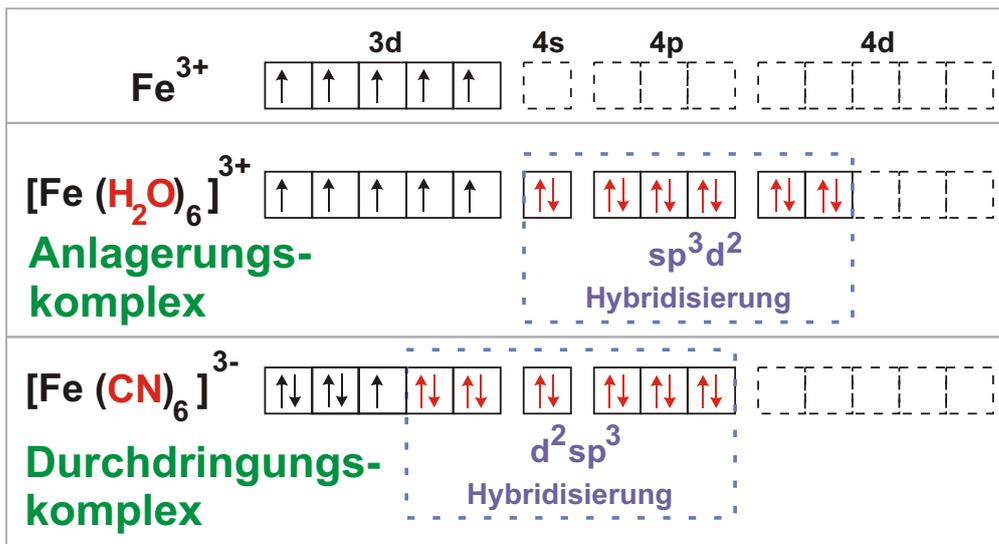


Abbildung 3.1.: Darstellung zur Unterscheidung von Durchdringungs- und Anlagerungskomplexen.

Durch das elektrostatische Feld der Liganden, das auf das Zentralatom wirkt, ist eine mögliche Aufhebung der dritten Hund'schen Regel möglich. Hierdurch ändert sich die Elektronenkonfiguration des Metallions deutlich.

Die Analyse, zu welchem Komplexotyp das Platinsalz $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ zuzuordnen ist, wird später im Analyseabschnitt 7.1.7 behandelt.

3.2. Nomenklatur der Komplexverbindung

Bei einer Komplexbindung wird eine Kurzschreibweise der Verbindung verwendet, die die beteiligten Atomgruppen in ihrer Funktion kennzeichnet und hier kurz erläutert sei[47]. Das Zentralatom wird als erstes als Komplexbestandteil genannt, gefolgt von den Liganden. Besitzen die Liganden Ladungen, werden diese nach dem Zentralatom der Ladung nach sortiert mit absteigender Ladung genannt, so dass neutrale Liganden zuletzt in der Kurzschreibweise erscheinen. Gleiche Liganden werden in runden Klammern zusammengefasst und mit einem Index versehen, der die Anzahl kennzeichnet.

Das Zentralatom sowie seine Liganden werden in eckigen Klammern geschrieben und bilden ein Komplexion, das häufig positiv geladen ist (Kation). In Abhängigkeit von der Ladung des Komplexions werden die anionischen Gegenionen hinter den eckigen Klammern geschrieben, kationische Gegenionen vor die eckigen Klammern.

Für das in dieser Arbeit untersuchte $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ bedeutet das, dass die Hydrogencarbonat-Ionen $[(HCO_3)]$ die negativ geladenen Gegenionen (Anionen) zum zweifach positiv geladenen Komplexion $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ (Kation) darstellen, da diese in der Kurzschreibweise hinter dem Komplexion folgen. Das Platinion ist von vier neutralen Ammoniak-Liganden (NH_3) umgeben, so dass das Platin zweifach positiv geladen ist. Da das Platinion wegen der neutralen Ammoniak-Liganden effektiv die beiden negativen Hydrogencarbonat-Ionen $[(HCO_3)]$ bindet, ist es zweiwertig. Dieser Erkenntnisgewinn wird im Folgenden für die Analyse der Elektronenkonfigurationen in den beteiligten Orbitalen benötigt.

3.3. Platin

3.3.1. Das freie Platinatom

Die Aufteilung der Schalen beim Platinatom ist in Tabelle 3.1 dargestellt und nach der Hauptquantenzahl n_{Schale} sortiert:

Hauptquantenzahl n_{Schale}	Anzahl der Elektronen	Konfiguration
1	2	$1s^2$
2	8	$2s^2 2p^6$
3	18	$3s^2 3p^6 3d^{10}$
4	32	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$
5	17	$5s^2 5p^6 5d^9$
6	1	$6s^1$
	$\Sigma = 78$	

Tabelle 3.1.: Übersicht der Besetzung der Schalen in einem ungebundenen Platinatom

Das 5d-Orbital ist nicht vollständig gefüllt, da nur neun von zehn Elektronen enthalten sind. Das 5d-Orbital besitzt mit der Hauptquantenzahl von $n_{Schale} = 5$ und der Nebenquantenzahl $l_{Schale} = 2$ genau fünf Unterschalen^A. Die Unterschalen resultieren aus der magnetischen Quantenzahl $m_{Schale} = -l_{Schale}, \dots, l_{Schale}$. Die Bezeichnungen der Schalen lauten d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} , wobei jede dieser Schalen mit maximal zwei Elektronen gefüllt werden kann.

Bei einem freien Platin-Atom besitzen alle fünf d-Orbitale die gleiche Energie, d.h

^Adie Bezeichnung „d“ entspricht $l_{Schale} = 2$, da s,p,d,f,g,h für $l_{Schale} = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ steht

sie sind energetisch entartet. Dies gilt allerdings nur unter Vernachlässigung einer möglichen Spin-Bahn-Kopplung, die die Entartung aufheben kann. Da die Spin-Bahn-Kopplung in der Regel schwach im Vergleich zu den später folgenden elektrostatischen Kristallfeldern ist, kann man die d-Orbitale als entartet bezeichnen. Dennoch lässt sich die Spin-Bahnkopplung auch in Kristallfeldern berücksichtigen[48].

3.3.2. Das zweiwertige Pt_{II} -Atom

Die Konfiguration der Schalen beim zweiwertigen Platinion Pt_{II} unterscheidet sich von der Verteilung der Elektronen eines freien Atoms in der 5d- und der 6s-Schale:

Hauptquantenzahl n_{Schale}	Anzahl der Elektronen	Konfiguration
5	16	$5s^2 5p^6 5d^8$
6	2	$6s^2$

Tabelle 3.2.: Die Besetzung der 5d- und- 6s-Schale des zweiwertigen Pt_{II} -Atoms

Nach der zweiten Hund'schen Regel^B werden folglich drei d-Orbitale vollständig gefüllt, und zwei d-Orbitale sind mit einem Elektron gefüllt.

3.3.3. Das Pt_{II}^{2+} -Ion

Bei dem Ion des zweiwertigen Platinatoms ist nun die Frage, wie die Konfiguration aussieht. Die zur Bildung des Pt_{II}^{2+} -Ions zu entnehmenden zwei Elektronen können aus energetischen Gründen nur entweder aus den mit acht Elektronen besetzten 5d-Orbitalen oder aus dem mit zwei Elektronen gefüllten $6s^2$ -Orbital stammen. Wie in Tabelle 3.3 dargestellt besitzt ein Pt^{2+} -Ion eine d^8 -Konfiguration[49], sodass die 6s-Schale leer ist.

Hauptquantenzahl n_{Schale}	Anzahl der Elektronen	Konfiguration
5	16	$5s^2 5p^6 5d^8$
6	0	$6s^0$

Tabelle 3.3.: Die Besetzung der 5d- und- 6s-Schale des zweiwertigen, zweifach positiv geladenen Pt_{II}^{2+} -Atoms

^BHund'sche Regel: Der Gesamtspin S nimmt den maximal möglichen Wert an, die Spins der einzelnen Elektronen s_i stehen also möglichst parallel.

3.4. Die Charakterisierung von Komplexen

Zur Charakterisierung von Kristallen, die aus Komplexen gebildet werden, gehört eine Analyse der Bindungen zwischen den beteiligten Atomen. Die Bindung der Atome und Atomgruppen in Komplexen lässt sich durch drei theoretische Modelle beschreiben[47]:

- Valenzband Theorie (VB)
- Kristallfeld- und Ligandenfeldtheorie
- Molekülorbital Theorie (MO).

3.4.1. Die Valenzband-Theorie

Die Valenzband-Theorie^C geht auf Heitler und London (1927) zurück und nähert die Bindung zwischen Metall und den Liganden als eine kovalente Bindung, wobei allerdings im Gegensatz zu einer tatsächlichen kovalenten Bindung^D beide Elektronen vom Liganden kommen. Hierbei entspricht die Beschreibung des Metalls als Akzeptor einer Lewis-Säure, und die der Liganden als Donator einer Lewis-Base. Diese Theorie ist aufgrund der nicht exakten Beschreibung der Ladungsverhältnisse nicht mehr aktuell, dennoch lassen sich mit ihr sowohl geometrische, als auch magnetische Aspekte von Komplexen erklären.

Nach der Valenzband-Theorie lassen sich daher die beiden Elektronen eines jeden Liganden unter Berücksichtigung des Spins in das Energieschema des Zentralatoms eintragen. Hierdurch sind bestimmte Hybridisierungen (sp , sp^2 , sp^3 , dsp^2 , d^2sp , d^3sp , etc.) möglich, die die Geometrie der Bindung des Komplexes erklären.

3.4.2. Die Kristallfeld- und Ligandentheorie

Mit der Beschreibung einer Komplexverbindung beschäftigt sich die Kristallfeld- und Ligandentheorie, die dem Einfluss der geladenen Liganden auf das Zentralatom Rechnung trägt.

Kristallfeld-Theorie

Die Entwicklung der Kristallfeld-Theorie geht auf die frühen Arbeiten von London und Heitler (1927) [51] sowie Bethe (1929) [52] zurück. Durch ihre Analysen von Wechselwirkungen zwischen Atomen und Term aufspaltungen in Kristallen wurden wesentliche Grundlagen geschaffen, die von John H. van Vleck ab 1932 zu der Kristallfeld-Theorie weiterentwickelt wurden. Für die Leistungen der fundamentalen Untersuchung von

^CValenzband wird im Folgenden mit VB abgekürzt

^DEine tatsächliche kovalente Bindung zwischen zwei Atomen benötigt zur Bildung eines Elektronen-paars je ein Elektron von jedem Bindungspartner.[50]

3. Theorie über ionische Komplex-Kristalle

elektronischen Strukturen von magnetischen, ungeordneten Systemen wurde John H. van Vleck gemeinsam mit Philip W. Anderson und Sir Nevill F. Mott mit dem Nobelpreis in Physik 1977 bedacht[53].

Bei der Kristallfeld-Theorie existieren keine kovalenten Bindungen[47]. Die Bindungen zwischen Liganden und Zentralatom beruhen auf rein elektrostatischen Wechselwirkungen.

In einer Komplex-Bindung, wie der des in dieser Arbeit untersuchten Platinsalzes $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ wirken die geladenen Liganden des Platins störend auf die d-Orbitale, und generieren ein elektrostatisches Feld (Kristallfeld), das eine Aufspaltung bewirkt.

Beschreibt man zunächst den Hamilton-Operator eines atomaren Zentralfeldes, so ergibt sich:

$$\hat{H}_{Zentralatom} = \sum_{i=1}^{Anz.Elekt.} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \overbrace{\frac{eZ^*}{r_i}}^{\text{atomares Zentralfeld}} \right), \text{ wobei} \quad (3.1)$$

$$-\frac{eZ^*}{r_i} = -\frac{eZ}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{Anz.Elekt.} \frac{q^2}{r_{ij}}. \quad (3.2)$$

Hierbei wird das atomare Zentralfeld beschrieben, welches durch die abschirmende Wechselwirkung der Elektronen untereinander beeinträchtigt wird. Bei der Kristallfeldtheorie werden die Liganden als punktförmige Ladungen genähert, die als Störpotential mit dem Zentralatom wechselwirken. Hieraus folgt der Hamilton-Operator \hat{H} in der Kristallfeldtheorie:

$$\hat{H} = \hat{H}_{Zentralatom} + \overbrace{eV(\vec{r})}^{Kristallfeld} \quad (3.3)$$

$$= \hat{H}_{Zentralatom} + q \sum_{j=1}^{Anz.Liganden} \frac{q(\vec{R}_k)}{|\vec{R}_k - \vec{r}|}. \quad (3.4)$$

Hierbei steht \vec{R}_k und $q(\vec{R}_k)$ für den Ort und die Ladung des k-ten Liganden.

Ligandenfeld-Theorie

Die Ligandenfeld-Theorie ist eine Erweiterung der Kristallfeld-Theorie, da sie die räumliche Ausdehnung der Ladungsdichte sowohl der Liganden als auch der Zentralatomorbitale berücksichtigt. Statt Punktladungen werden Ladungsdichten $\rho(\vec{R})$ berücksichtigt, die über das Volumen integriert werden. Hierdurch schreibt sich der

Hamilton-Operator der Ligandentheorie:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{Zentralatom}} + \overbrace{eV(\vec{r})}^{\text{Ligandenfeld}} \quad (3.5)$$

$$= \hat{H}_{\text{Zentralatom}} + q \sum_{j=1}^{\text{Anz. Liganden}} \frac{\rho(\vec{R}_k)}{|\vec{R}_k - \vec{r}|} \quad (3.6)$$

Durch die Berücksichtigung der räumlichen Ladungsdichten der Liganden wird sowohl die Geometrie der Ladungsverteilung (entscheidend bei reinen Dipoleigenschaften die Ladungsverschiebung trotz der Gesamtladung Null) als auch die effektive Ladung der um das Zentralatom angeordneten Liganden berücksichtigt. Je nach räumlicher Anordnung der Liganden wird folglich eine andere Wechselwirkung mit den Orbitalen des geladenen Zentralatoms hervorgerufen. Dadurch werden spezifische energetische Verschiebungen der Orbitalniveaus (Energieauspaltungen) je nach dem im Kristall erzeugten Ligandenfeld hervorgerufen.

Die energetischen Aufspaltungen in Abhängigkeit der verschiedenen Ligandenfelder sind in Abb.3.2 dargestellt. Wie bei der Kristallfeld-Theorie existieren auch bei der

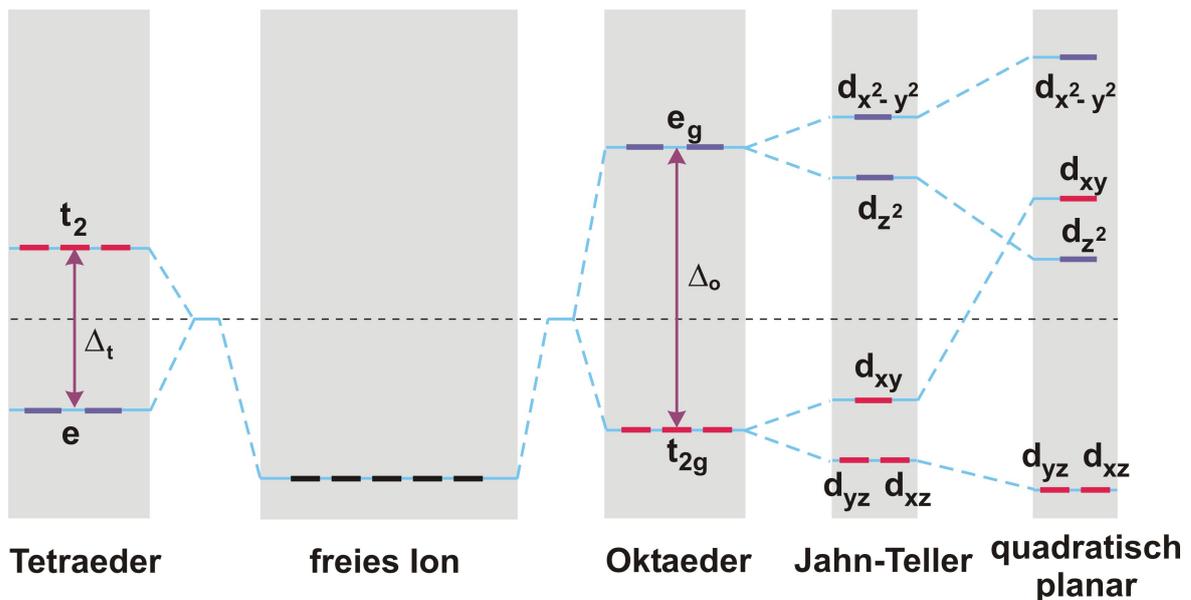


Abbildung 3.2.: Ligandenfeldaufspaltung bei d^8 -konfigurierten Komplexen

Ligandenfeld-Theorie keine kovalenten Bindungen[47]. Die Bindungen zwischen Liganden und Zentralatom beruhen auch hier auf rein elektrostatischen Wechselwirkungen.

Aufspaltung der d-Orbitale nach der Ligandentheorie

Je nach Geometrie der umliegenden Liganden folgt neben der Aufhebung der Entartung der d-Orbitale durch das Kristallfeld auch eine unterschiedliche energetische

Anhebung oder Absenkung der jeweiligen d-Orbitale.

Wegen der Energieerhaltung ist bei der Aufspaltung die Summe der energetischen Verschiebungen der fünf verschiedenen d-Orbitale gleich Null. Dies wird auch häufig als Schwerpunktsatz bezeichnet. Die gestrichelte Linie in Abb.3.2 zeigt diesen Mittelwert aller Aufspaltungen an, der stets unverändert bleibt. Die gesamte energetische Aufspaltung z. B. in einem Oktaederfeld wird häufig mit Δ_O bezeichnet (Index „O“ für Oktaederfeld). Die oberen, entarteten d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale werden im Falle eines Oktaederfeldes mit e_g -Energien zusammen gefasst, die unteren d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} - Orbitale zu einem entarteten t_{2g} -Niveau.

3.4.3. Die Molekülorbital-Theorie

Die Molekülorbital-Theorie (wird häufig durch MO abgekürzt) ist eine Vereinigung der Valenzband-Theorie und der Liganden-Theorie. Sie umfasst alle rein elektrostatischen bis kovalenten Wechselwirkungen und basiert auf der LCAO-Methode (LCAO = *Linearkombination von Atomorbitalen*). Bei der LCAO-Methode werden die Molekülorbitale (MOe) mittels einer aus Atomorbitalen (AOen) gebildeten Basis dargestellt. Die MO-Theorie geht allerdings über die reine Linearkombination der Atomorbitale hinaus und berücksichtigt auch die Wechselwirkung der Orbitale untereinander, so dass weitere Aufspaltungen und Verschiebungen der Energieniveaus auftreten können.

3.4.4. Die Charakterisierung über die Koordinationszahl

Komplexe lassen sich über die Anzahl der mit dem Zentralatom elektrostatisch wirkenden, nahen Liganden charakterisieren. Dies ist vorwiegend eine Folge aus dem erzeugten Kristallfeld, das diese Konfiguration der geladenen oder polarisierten Liganden hervorbringt.

Im Falle des Platinsalzes $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ befinden sich vier Liganden in unmittelbarer Nähe des Platinatoms (Zentralatom). Aufgrund dessen ist die Koordinationszahl des Platinkomplexes $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ vier. Aus Symmetriegründen gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten, die vier Liganden um das Zentralatom zu koordinieren: quadratisch planar oder tetraedrisch.

3.5. Die Stärke des Kristallfeldes und die Konsequenzen

In der Kristallfeld-Theorie, in der als punktförmig angenommene Ladungen durch ihr erzeugtes elektrostatische Feld störend auf das unvollständig besetzte Orbital eines geladenen Metallatoms wirken, wird die Entartung dieser Niveaus der Orbitale aufgehoben. Da die Stärke des Kristallfeldes verschiedene Konsequenzen zur Folge

hat, lässt sich zwischen drei verschiedenen Kristallfeld-Stärken unterscheiden[54, 55]:

schwaches Kristallfeld: Kristallfeld < LS-Kopplung Die Spin-Bahn-Kopplung (LS-Kopplung) ist stärker als das Kristallfeld, d.h. die *dritte Hund'sche Regel*^E kann angewendet werden. Das Kristallfeld kann nur die $(2J+1)$ -Kopplung aufheben.

mittleres Kristallfeld: Austausch-WW. > Kristallfeld > LS-Kopplung Für den Fall, dass das Kristallfeld stärker ist als die LS-Kopplung, aber kleiner als die Austauschwechselwirkung (Elektronen) gilt die dritte Hund'sche Regel nicht mehr. Das Kristallfeld kann die Zustände innerhalb der LS-Terme mischen.

starkes Kristallfeld: Kristallfeld \approx Austausch-WW. Ein sehr starkes Kristallfeld kommt in den Bereich der quantenmechanischen Austauschwechselwirkung. Da letztere eine Voraussetzung für die ersten beiden Hund'schen Regeln ist, können diese aufgehoben werden. Dies ist eine Folge daraus, dass die Kristallfeldenergie in die Größenordnung der Paarungsenergie kommt die benötigt wird, um zwei Elektronen verschiedenen Spins in dasselbe Orbital zu füllen. Dies kommt bei 4d- und 5d-Übergangsmetallen häufiger vor, während es bei 3d-Übergangsmetallen (z. B. Co^{3+} und Fe^{2+} , beide $3d^6$ -Konfigurationen) eher selten ist.

Die Kristallfeldenergie ist die Energie des elektrischen Feldes, das sich als Resultat einer Anordnung von Ladungen im Kristall einstellt und von einer kugelsymmetrischen Geometrie abweicht. Letztere Bedingung ist wichtig, da eine kugelförmige Ladungsverteilung um das Zentralatom zwar die Energie des Gesamtsystems verschiebt und damit verändert, nicht aber die entarteten Eigenzustände aufhebt.

Die Ionen der Übergangsmetalle (Fe, Ni, Vo, Cr, etc.)[54], zu denen auch Platin zählt, erzeugen somit ein starkes Kristallfeld, das die Wirkung der Spin-Bahn-Kopplung übersteigt.

^EDritte Hund'sche Regel: Erlaubt das Pauli-Prinzip mehrere Konstellationen mit maximalem Gesamtspin \vec{S} , dann werden die Unterzustände mit der Quantenzahl m_l so besetzt, dass der Gesamtdrehimpuls \vec{L} maximal wird.

4. Probenherstellung

In diesem Kapitel werden die Herstellungsmethoden vorgestellt, die für die Anfertigung der in dieser Arbeit untersuchten Proben verwendet wurden. Hierzu zählen die Deposition und Detektion von Nanodrähten, die Strukturherstellung sowie verschiedene Maskentechniken für die Lithographie.

4.1. Deposition von Nanodrähten

Ein signifikanter Schritt in der Strukturherstellung zur elektrischen Kontaktierung von Nanodrähten ist die Deposition dieser Drähte auf die Substratoberfläche. Allgemein lässt sich bei Nanodrähten zwischen Nadeln und Röhren differenzieren, wobei letztere sowohl als einwandige als auch als mehrwandige Röhren vorkommen können. Typischerweise ist das Ausgangsmaterial der Nanoröhren in Pulverform vertreten, in dem eine Vielzahl von gebündelten und ineinander verflochtenen Nanodrähten koexistieren (siehe Abb. 4.1). Das Ziel der Deposition ist es idealerweise einzelne Nanodrähte in gewünschter Dichte auf die Substratoberfläche zu bringen. Zusätzlich sollten die Nanodrähte dabei so lang und dünn wie möglich sein.

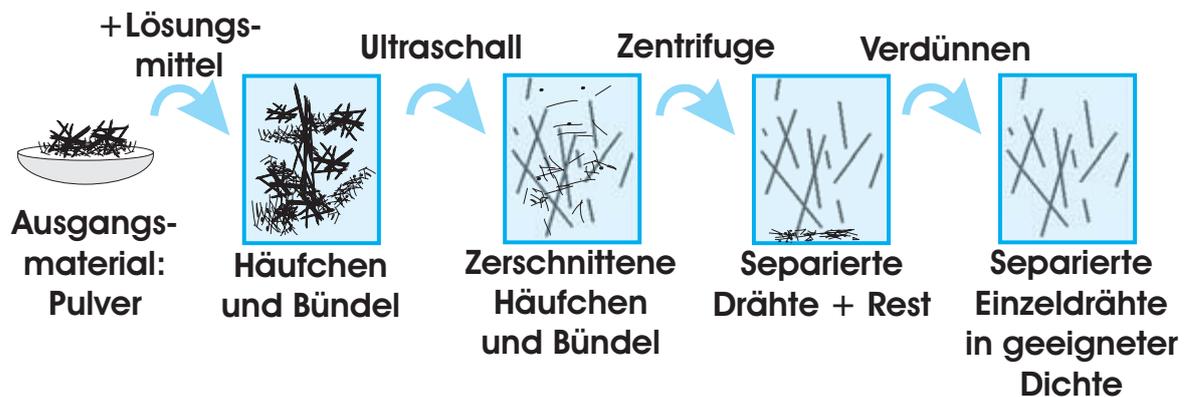


Abbildung 4.1.: Verfahren zur Herstellung von Nanodrahtlösungen

Die technischen Herausforderungen liegen erstens im Separieren und Herausbrechen der in Bündeln und Haufen vorkommenden Nanodrähte und zweitens in der Deposition einzelner voneinander separierter Nanodrähte auf das Substrat, so dass sie in linearer Form daliegen und das mit adäquater Länge. Der erste Punkt wird äquivalent zu ande-

ren Gruppen [56] gelöst, indem die Nanodrähte in einer Flüssigkeit einem Ultraschallbad unterzogen werden. Die Ultraschallwellen brechen aus einem Nanodraht-Bündel einzelne heraus, kürzen und verteilen diese in der Suspension. Als Lösungsmittel (chemisch korrekte Bezeichnung: Dispersionsmittel) wird DCE (1,2-Dichlor-Ethan) oder destilliertes H_2O verwendet, je nachdem wie effizient sich das Dispergieren der Nanodrähte in der Flüssigkeit darstellt, das im Folgenden auch der Einfachheit halber mit „Lösen“ bezeichnet wird. Es handelt sich dabei um kein chemisches Lösen, sondern um die Herstellung einer homogenen Dispersion.

Der Erfolg ist stark von der Verweildauer der Nanodrähte im Ultraschallbad abhängig. Einerseits muss diese Verweilzeit lang genug sein, damit sich einzelne Nadeln von den Bündeln lösen können. Andererseits sollte die Zeit der Drähte im Bad so kurz wie möglich sein, um zu verhindern, dass die Nanodrähte in so kurze Stücke zerhackt werden, dass sie nicht mehr mittels Elektroden kontaktiert werden können. Die Länge stabiler Nanodrähte in der Dispersion ist materialabhängig. Es wurden Nanodrahtstrukturen aus Zinkoxid (ZnO), Zinnsulfid (Sn_xS_y) und Platinsalz ($[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$) mit den hier vorgestellten Methoden hergestellt. Die Ausdehnung dieser Nanodrähte in Form von Nadeln (ZnO , SnS_2 , $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$) ist in der folgenden Tabelle zu sehen:

Material	Typ	Lösungsmittel	Länge [μm] (meistens)	Breite [nm] (meistens)
ZnO	Nadel	DCE	2 - 5 (2.5)	40 - 150 (100)
Sn_xS_y	Nadel	H_2O	1 - 2.5 (1.0)	80 - 200 (90)
$[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$	Nadel	Ethanol	0.5 - 3 (1.5)	30 - 150 (100)

Tabelle 4.1.: Übersicht der Ausdehnungen der Nanodrähte verschiedener Materialien

In Abhängigkeit des Herstellungsprozesses kann das Ausgangsmaterial (siehe Abb. 4.1), aus dem man Nanodrahtlösungen herstellen möchte, in unterschiedlichsten Formen vorliegen. So ist das Ausgangsmaterial von SnS_2 in dieser Arbeit pulverförmig, während die ZnO -Nanodrähte aufgrund des Wachstumsprozesses in Gras-artiger Weise auf einem Saphir-Substrat senkrecht standen. Die untersuchten Platinsalz-Nanodrähte wurden hingegen in einem Ethanol/Wasser - Gemisch zur Weiterverarbeitung bereitgestellt.

Nach dem Ultraschallbad (Abb. 4.1) werden mittels einer Zentrifuge 5 Minuten lang bei 8000 Umdrehungen pro Minute die restlichen Haufen und Bündel von den einzelnen Nanodrähten in der Flüssigkeit separiert. Sobald ein einzelner Tropfen der getrennten Flüssigkeit auf das SiO_2 -Substrat gebracht wird, benötigen die Nanodrähte einige Zeit in der Flüssigkeit um sich auf der Substratoberfläche abzulegen. Diese Wartezeit wurde auf eine Minute festgelegt, da nach dieser Zeitspanne ein DCE-Tropfen mehr oder weniger verdampft ist (abhängig von Temperatur und Gasfluss in der Flowbox). Ein vollständiges Verdampfen des Tropfens gilt es stets zu verhindern, da der verdampfende

Tropfen sonst mit Reduktion des Radius alle Nanodrähte, restliche Haufen und Bündel in zu hoher Konzentration in der Mitte des Substrates sammelt. Es ist deshalb wichtig die ganze Substratoberfläche mit Flüssigkeit zu benetzen und diese anschließend mit Stickstoff nach ca. einer Minute wegzublasen.

Um eine brauchbare Anzahl einzelner Nanodrähte zu erhalten, muss der Schritt des Beträufelns bis zu 20 mal wiederholt werden, abhängig von der Dichte der Drähte in der Flüssigkeit. Meist lassen sich mit Hilfe eines guten optischen Mikroskops, mit dem man Nanodrähte mit einem Durchmesser über 150 nm detektieren kann, auch Haufen und Ansammlungen dünnerer Nanodrähte sehen. Wenn man die Verteilung der Durchmesser der Nanodrähte und Haufen kennt, lässt sich von einer bestimmten Menge dickerer Nanodrähte und Haufen auf die Menge dünner Drähte schließen. Dadurch kann man mit Hilfe des optischen Mikroskops erkennen, wann genügend Nanodrähte auf das Substrat geträufelt wurden. Danach fängt die eigentliche Detektion einzelner Nanodrähte an.

4.2. Nanodraht-Detektion

Mit dem Elektronenmikroskop oder dem Rasterkraftmikroskop wird das Substrat nach geeignet langen und möglichst geraden Nanodrähten abgesucht. Damit einzelne Nan-

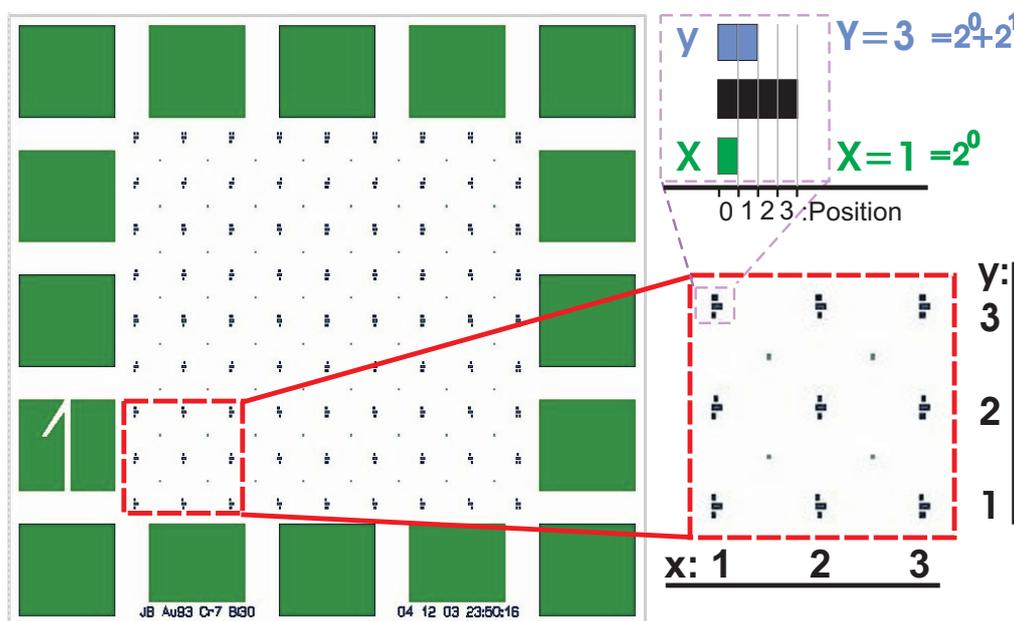


Abbildung 4.2.: Darstellung einer binär kodierten Markerstruktur mit Bondpads (links), die zum schnellen Positionieren und zur Vermeidung von Überbelichtungen beim Align-Vorgang auf die Nanodrahtposition konzipiert wurde. Die Kodierung der x- und y-Position ist in den rechten Insets zu sehen.

odrahte wiedergefunden werden können, um sie zu kontaktieren, ist es sinnvoll das Substrat vor dem Auftropfen der Nanodraht-Flüssigkeit mit Markern zu versehen. Zu diesem Zweck wurden Marker mit binär kodierter XY-Position entwickelt (siehe Abb. 4.2). Bezüglich dieser Marker lassen sich sowohl Position als auch Richtung des Nanodrahtes bestimmen. Auf diese Art und Weise ist man in der Lage die elektronischen Kontakte entsprechend eines Nanodrahtes auszurichten.

4.3. Strukturherstellung

Bei der Strukturherstellung wird zwischen zwei Varianten unterschieden[56]. Eine Möglichkeit besteht darin, die Metallkontakte lithographisch auf einzelne Nanodrähte aufzudampfen, wodurch eine sogenannte „Metall-auf-Draht“-Struktur entsteht. Die zweite Variante besteht darin, die Nanodrähte auf schon fertige vordefinierte Goldstrukturen aufzutropfen. Dadurch wird die sogenannte „Draht-auf-Metall“-Struktur hergestellt.

Die Herstellung guter Kontakte zwischen Metallelektroden und Nanodrähten lässt sich nicht mit allen Materialien erreichen und ist daher eine nicht zu unterschätzende Angelegenheit.

Selbst bei gut leitenden mehrwandigen Kohlenstoff-Nanodrähten (MWCNT) können Kontaktwiderstände bis in den Giga-Ohm-Bereich steigen[57]. Der Kontaktwiderstand ist dabei insbesondere von der Art der Strukturherstellung abhängig. Zwei Herstellungsvarianten werden deshalb vorgestellt.

4.3.1. Metall-auf-Draht-Struktur

Diese Herstellungsmethode von Nanodrahtstrukturen vollzieht sich entsprechend Abb.4.3^A. Danach wird die gemäß Abschnitt 4.1 hergestellte Nanodraht-Lösung auf die Substratoberfläche geträufelt (a). Nach Selektion eines besonders geeigneten Nanodrahts, wird dessen Position mittels der in Abschnitt 4.2 dargestellten Detektionsmethode bestimmt. Anschließend wird die Probe mit einem ausgewählten Lack iberzogen (b), der ein Vielfaches dicker als die Nanodrähte im Durchmesser sein muss. Aufgrund der Kenntnis der Position des ausgewählten Nanodrahtes, wird die Probe nach den Markern orientiert und der Nanodraht an seinen Enden belichtet (c), so dass die Fläche der gewünschten elektrischen Zuleitungen in den Lack mittels Elektronenstrahl geschrieben werden. Die Polymerketten des Lacks werden im Bereich der belichteten Flächen durch die Elektronenenergie aufgebrochen, so dass sie sich mit Hilfe eines Entwicklers herauslösen lassen (d). Anschließend wird die Probe in einer Aufdampf-anlage mit Chrom und Gold metallisiert (e), wobei Chrom (7 nm) die Funktion eines Haftvermittlers zwischen Substratoberfläche und der dickeren Goldschicht ausibt. Mit Hilfe eines Bades der Probe in Aceton lässt sich der restliche Lack auflösen, so dass die

^AAbbildung ist jener aus [56] nachempfunden.

sich darauf befindliche Metallisierungsschicht ablöst. Dieser Ablösungsprozess wird als *Lift-Off* bezeichnet. Anschließend bleibt die gewünschte Nanodrahtstruktur mit den gewünschten, metallisierten Zuleitungen über.

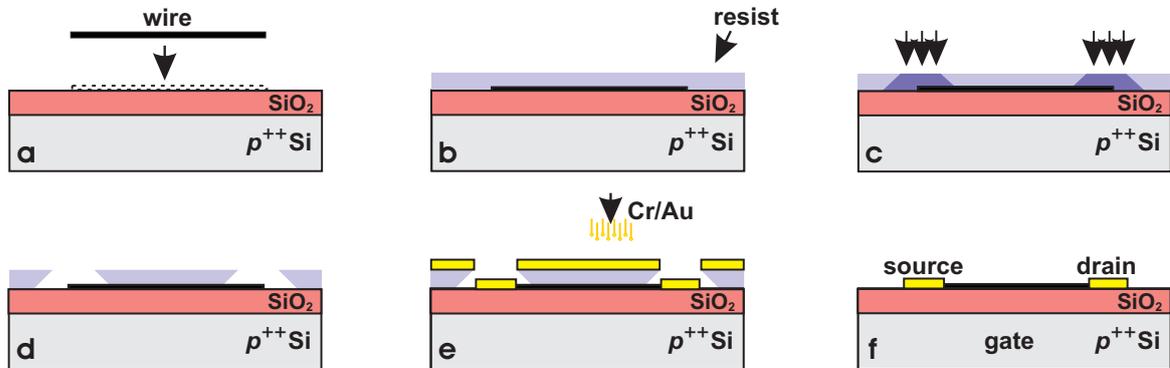


Abbildung 4.3.: Herstellungsprinzip einer Metall-auf-Draht-Struktur. Nach erfolgreicher Nanodrahtdeposition auf der isolierenden Substratoberfläche in (a) wird die Probe belackt (b). Belichtung (c) der gewünschten Elektrodengeometrie an der Position eines einzelnen Nanodrahts. Nach der Entwicklung in (d) und der Metallisierung in (e) erhält man die Nanodraht-FET-Struktur durch einen letzten Lift-Off- Prozess (f).

Diese erste Herstellungsmethode von Nanodrahtstrukturen bietet den Vorteil, dass speziell ausgewählte Nanodrähte lithographisch gezielt bedampft werden können. Auf diese Weise wird eine hohe Ausbeute an Proben erreicht, da genaue Kontrolle darüber herrscht wie die Elektroden bezüglich des Nanodrahtes ausgerichtet werden.

4.3.2. Draht-auf-Metall-Struktur

Diese zweite Herstellungsmethode ist im Wesentlichen analog zur vorherigen, nur wird nicht die Nanodrahtlösung zuerst auf die Probe geträufelt sondern erst nach Herstellung einer fertigen Elektrodenstruktur. Auf diese Weise können sich Nanodrähte auf den Elektroden in der Suspension ablegen. Dies ist ein zufälliger Prozess, der sich mit der Nanodrahtdichte in der Lösung ebenfalls erhöhen lässt. Eine Kontrolle der Orientierung der Drähte ist dabei nicht ohne Weiteres möglich.

Es ist allerdings möglich mit Hilfe elektrischer Wechselfelder metallische Nanodrähte zu polarisieren und durch ihre Dipol-Eigenschaften ausgerichtet auf die Elektroden zu ziehen. Bisher ist dies an einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWCNT)[58, 59] und an Gold-Nanodrähten[60] gelungen. An *Si*-Nanodrähten wurde eine Ausrichtung mit Gleichspannung erreicht[61].

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Halbleitern mit hohen Bandlücken hat dies nicht funktioniert^B.

^BFrequenzen bis 13 Mhz bei Spannungen bis zu einem Volt an Sn_xSy - sowie ZnO -Nanodrähten in wässriger Lösung zeigten keine Wirkung.

Diese Methode bietet den Vorteil, dass auf den Kontakten liegende Nanodrähte zwischen zwei Finger-Strukturen teilweise frei hängen und somit mit geringerer Wahrscheinlichkeit sich Kleinstpartikel aus der Lösung an die Nanodrähte anlagern. Ist bei gegebenem Nanodrahtmaterial das Annealen bei Temperaturen von ca. 475 Grad mittels einer Eutektikum-bildenden Metallisierungsschichtfolge zerstörungsfrei möglich, so können bei dieser *Draht-auf-Metall*-Strukturierungstechnik die Nanodrähte in die Metallisierung einsinken. Dies sollte zu besseren Kontakt-Widerständen führen.

Bezüglich der Probenherstellung werden im anschließenden Abschnitt 4.4 die zwei unterschiedlichen Herstellungstypen näher untersucht.

4.4. Die Maskentechnik

Bei dieser Methode handelt es sich um eine Belichtung mittels senkrecht zur Lackebene einfallenden Elektronenstrahls des Elektronenmikroskops. In Abhängigkeit von der Breite der zu bedampfenden Nanodrähte wird zwischen zwei verschiedenen Lacken differenziert.

4.4.1. Dünnere Lack

Mit Hilfe dieses dünnen Zweischichtenlacks aus PMMA 200K und PMMA 950K (siehe Anhang) lassen sich elektrische Kontakte auf Nanodrahtenden mit einem Durchmesser von bis zu 40 nm erzeugen. Unter Verwendung einer Schleudergeschwindigkeit von jeweils 4000 Umdrehungen pro Minute beträgt entsprechend Anhang D.1.4 die Schichtdicke beider Lacke zusammen 196.4 nm.

Mit diesem Lack ließen sich erfolgreich wohldefinierte Elektroden herstellen, die einen Elektrodenabstand von $38 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ besitzen, siehe Abb. 4.4.

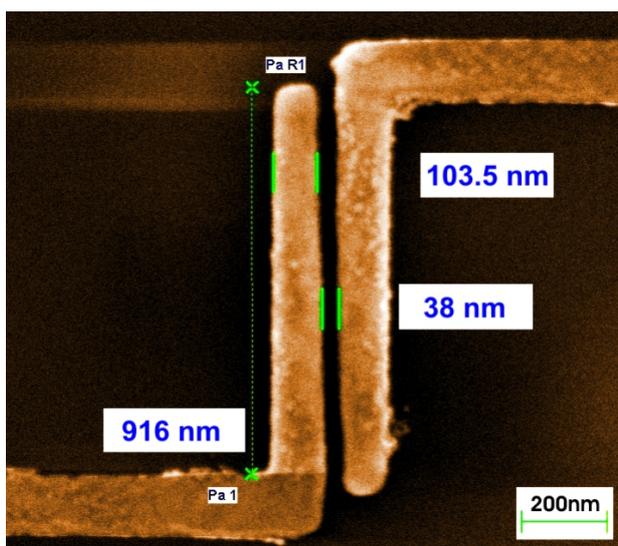


Abbildung 4.4.: *Beispiel einer Zwei-Elektroden-Geometrie mit einem Abstand von 38 nm und einer Länge von ca. 1 µm die mittels dünnem Zwei-Schichten-Lack bei optimaler (berechneter) Belichtungszeit lithographisch erzeugt wurde. Die Abb. ist nachkoloriert.*

Die vollständigen äußeren Zuleitungen für diese kleine innere Elektrodenstruktur mit den größeren Bondflächen (Bondpads), wurden mit einem dickeren Lack nachträglich hergestellt, der im Folgenden vorgestellt wird.

4.4.2. Dicker Lack

Der in dieser Arbeit verwendete Zweischichtenlack aus Copolymer und PMMA 950K-Lack wird im Folgenden als dicker Lack bezeichnet. Diese Lackkombination ist für die Herstellung metallischer Kontakte auf bis zu 120 nm breite „Nanodrähte“ gut geeignet.

Seine Schichtdicke beträgt 416.4 nm bei einer Schleudergeschwindigkeit von jeweils 4000 Umdrehungen pro Minute für beide Lacke gemäß Anhang D.1.4 zusammen. Aufgrund der mehr als doppelt so hohen Schichtdicke des dicken Lacks im Vergleich zum dünnen führt der damit stärker ausgeprägte Proximity-Effekt zu einer breiteren Streuung und einem breiteren Undercut, siehe Anhang, Abschnitt D.1.5. Je nach Elektrodengeometrie kann dies zu breiteren Elektrodenabständen führen.

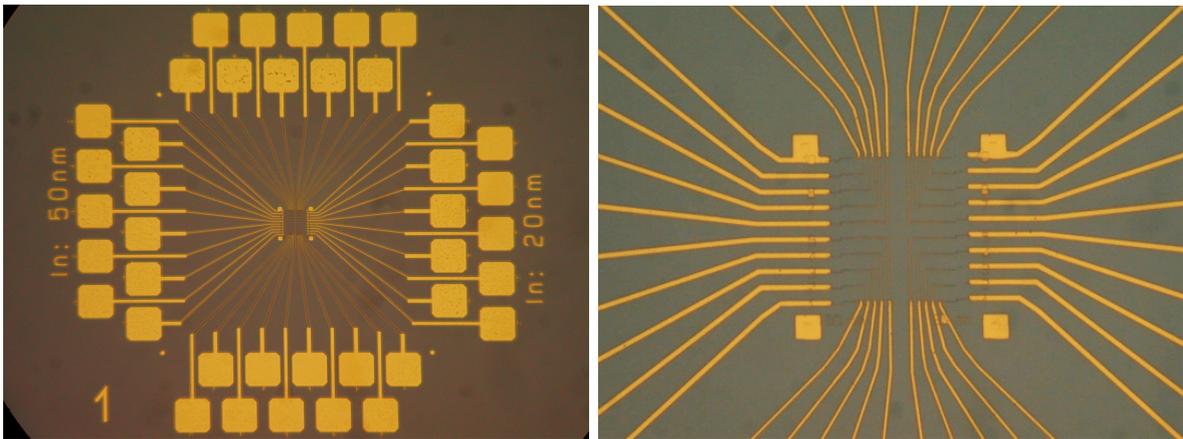


Abbildung 4.5.: *Kleinste Fingerstrukturen mit den Bondpads (links) und den Zuleitungen (rechts).*

Der Vorteil des dicken Lacks liegt allerdings darin, mit diesem höhere Metallisierungsschichten realisieren zu können. Dies eignet sich insbesondere für robustere Bondpads und grobe Zuleitungen. Oftmals werden daher die inneren Elektroden mit dem dünnen Lack und dünner Metallisierungsschicht entsprechend Abb.4.4 mit äußeren Zuleitungen entsprechend Abb. 4.5 verbunden, die zuvor mittels dickem Lack hergestellt wurden.

4.5. Die Schattenmaskentechnik

Die Schattenbedampfung ist eine weitere Technik zur Herstellung kleinster Strukturgrößen. Mit Hilfe dieser Technik ist man in der Lage kleinere Elektrodenabstände

4. Probenherstellung

herzustellen als mit der direkten Bedampfung, da die Abstände nicht nur von der Lackhöhe^C abhängig sind. Die erreichbaren Elektrodenabstände sind auch abhängig vom Neigungswinkel der Probe bezüglich der Bedampfungsrichtung sowie der Elektrodenbreite^D. Bei geeigneter Wahl dieser Variablen ist ein kleinerer Elektrodenabstand

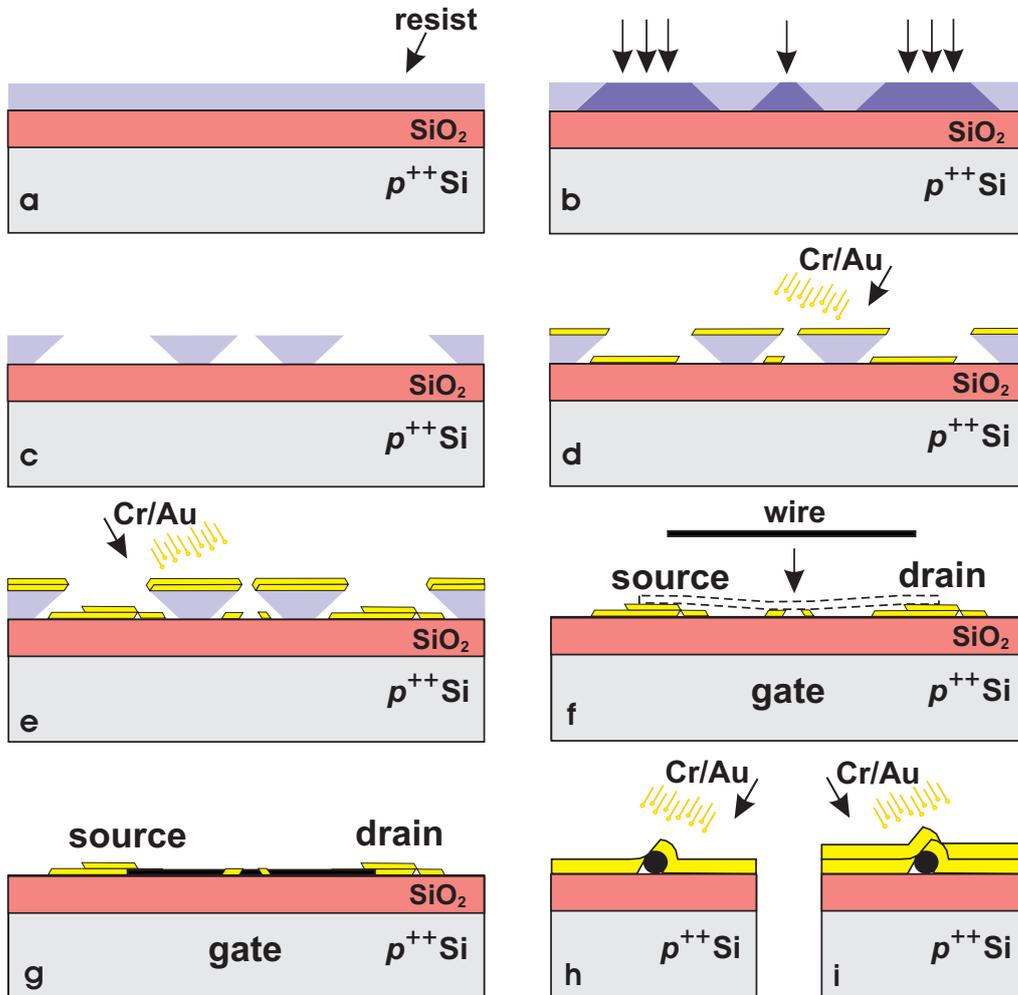


Abbildung 4.6.: Herstellung einer mittels Schattenbedampfung kontaktierten Nanodraht-Struktur. Nach der Belackung (a), der Belichtung (b) sowie der Entwicklung (c) finden Bedampfungsschritte aus zwei unterschiedlichen Richtungen (d-e) statt. Je nachdem ob die Schattenbedampfungstechnik (a-e) vor einer Nanodraht-Deposition durchgeführt wird oder danach, resultiert die Draht-auf-Metall-Struktur (f) oder die Metall-auf-Draht-Struktur (g). Der Aufbau der Metallisierungsschichten, die sich an einem exemplarischen Hindernis bilden, ist in (h-i) dargestellt.

^CDie Lackhöhe muss immer im Verhältnis zur Metallisierungshöhe größer sein, um einen einwandfreien *Lift-Off* zu gewährleisten.

^DDamit bei schrägem Bedampfen das Substrat auch noch erreicht wird.

erreichbar als bei direkter senkrechter Bedampfung. In Abb.4.6 ist die Reihenfolge dieser Bedampfungstechnik zur Herstellung einer Nanodraht-Struktur illustriert. Nach der Belackung, der Belichtung mit dem SEM sowie der Entwicklung (a-c) finden Bedampfungsschritte aus zwei unterschiedlichen Richtungen (d-e) statt. Je nachdem ob die Schattenbedampfungstechnik (a-e) vor einer Nanodraht-Deposition durchgeführt wird oder danach, resultiert die *Draht-auf-Metall*- Struktur (f) oder die *Metall-auf-Draht*- Struktur (g). Der Aufbau der Metallisierungsschichten, die sich an einem exemplarischen Hindernis bilden, ist in Abb.4.6 (h-i) dargestellt.

Für das Herstellen selbstkontaktierender innerer Elektroden mit den äußeren Zuleitungen ist eine sehr gute Kenntnis über das Verhalten des Elektronenstrahl-lacks erforderlich.

Der Lack einer Probe, die in einer Aufdampfanlage mit der zu bedampfenden Seite nach unten zum Aufdampfriegel zeigt, ist *der Schwerkraft ausgesetzt*. Dies wird unter Betrachtung von Abb.4.7 deutlich, wenn zwei Lackstege zwischen den beiden äußeren, belichteten Zuleitungen und dem einzelnen, inneren, belichteten Streifen entstehen. Dies entspricht dem in Abb.4.6 (e) dargestellten Bedampfungsschritt. In letz-

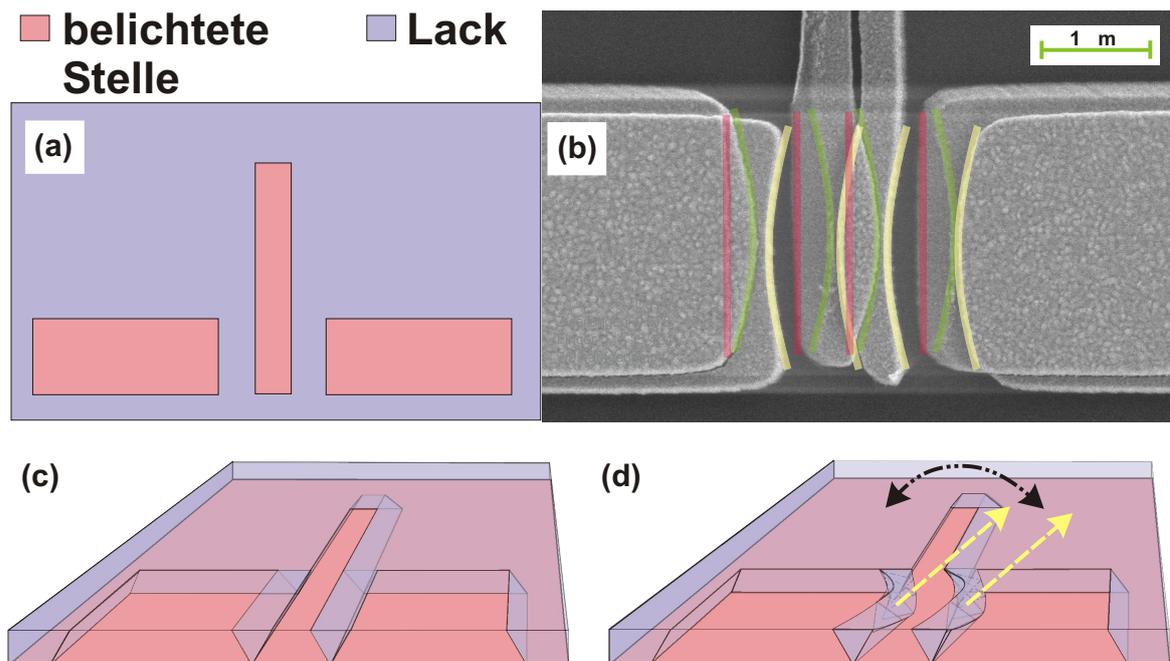


Abbildung 4.7.: Untersuchung der mechanischen Stabilität eines schmalen Lackstegs unter Einfluss der Schwerkraft während der Schrägbedampfung. Die zu belichtende Struktur (a), erzeugt bei mechanischer Stabilität (b) der dünnen Lackstege gerade Metallisierungskanten unter Schrägbedampfung (rot nachgezeichnet) in (c). Kippen die Lackstege (d) so resultieren die gebogene Metallisierungskanten.

terem Streifen werden die zwei inneren Elektroden durch Schrägbedampfen erzeugt,

während die Metallisierungen der großen Zuleitungsflächen unter Schrägbedampfung miteinander verschmelzen. Je näher folglich die Zuleitungen an die inneren Elektroden (Finger) platziert werden, um einen Kontakt durch Schrägbedampfung zu erzeugen, desto dünner sind die frei schwebenden Lackstege und desto stärker reagieren sie auf Schwerkraft unter Drehung der Probe. Dies liegt daran, dass sich aufgrund der streuenden Belichtung eine Unterhohlung, ein sog. *Undercut*, nach dem Entwicklungsprozess im Lack bildet. Die Herstellung eines sehr schmalen Lackstegs führt folglich dazu, dass die von zwei Seiten zulaufenden Undercut-Bereiche (wie in Abb.4.6 (c) zu erkennen) einander berühren können, so dass der Lacksteg lediglich auf einer Spitze steht oder gar eine Überlappung der Undercut-Bereiche stattfindet. Im letzteren Fall ist der Lacksteg nur durch seine Enden mit dem restlichen Lack fixiert und schwebt folglich über dem Substrat, so dass der Lacksteg abhängig von seinen mechanischen Eigenschaften mehr oder weniger sensibel auf die Schwerkraft während der Schrägbedampfung reagiert. In Abhängigkeit des Neigungswinkels des Substrats in der Aufdampfanlage in Bezug zur Richtung der Erdanziehung lässt sich ein Umfallen des Lackstegs zur einen oder anderen Seite erzeugen. In Abb.4.7 ist das Resultat nach Aufdampfen unter zwei verschiedenen Neigungswinkeln: -45° und $+45^\circ$ dargestellt.

Eine elegante Methode, die Bewegung der Lackstege zu minimieren, ist eine Reduktion der Fingerlänge und damit verbunden eine Stabilisierung der Lackstege. Ein weiterer Trick liegt in der Vermeidung der gegenseitigen Mitbelichtung, indem die Elektroden (Source, Drain) an verschiedenen Enden der mittels Schattenmaskentechnik entstehenden zwei Fingerelektroden positioniert werden. Die Herausforderung liegt hierbei an der Kontaktierung nur einer Fingerelektrode mit der jeweiligen *Source*- oder *Drain*-Elektrode.

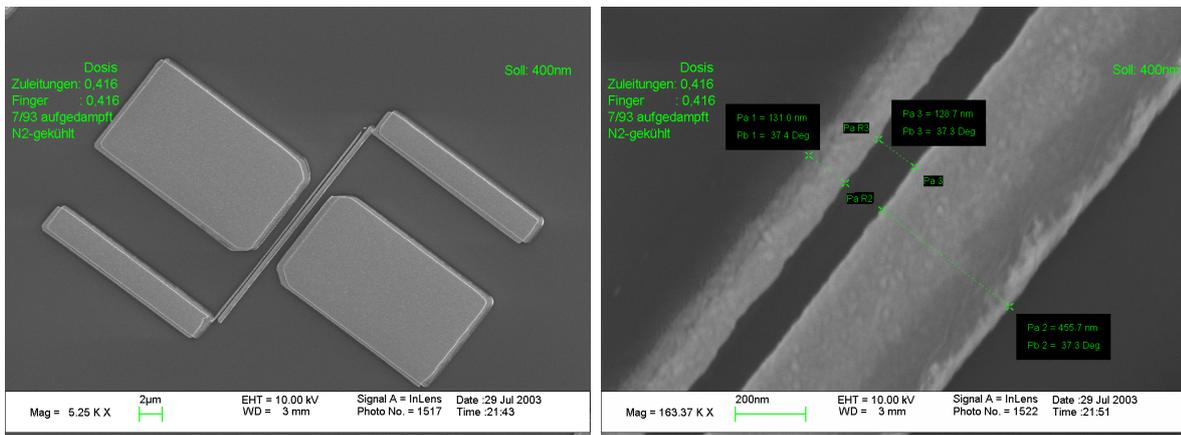


Abbildung 4.8.: Struktur einer selbstkontaktierenden Vier-Elektroden-Geometrie. Bei dieser Geometrie verbinden sich automatisch die mittels Schattenbedampfung erzeugten inneren zwei fingerförmigen Elektroden mit den zugehörigen Zuleitungen.

Unter guter Kenntnis der Geometrie des Undercuts im Lack lässt sich durch geschickte Wahl der Rotationsachse für diese Schattenmaskentechnik das in Abb.4.8 dargestellte Ergebnis erzielen. Mit dieser Technik wurden mit dem dicken PM-MA/Copolymerlack Elektrodenabstände von 40 nm erzeugt.

4.6. Herstellung kleinster Strukturen mit dem SEM durch optimales Belichten

Zur Herstellung kleinster Strukturen mit dem Elektronenmikroskop ist eine optimale Belichtung am untersten Limit des kleinsten Flächensegments notwendig, dass das Mikroskop noch digital verarbeiten kann. Aufgrund dessen wurden die Abhängigkeiten der mit der Belichtung verbundenen Größen analysiert und die resultierenden Gesetzmäßigkeiten genutzt.

Für einen optimalen Belichtungsvorgang ist es unbedingt erforderlich die richtige Belichtungszeit (engl.: *dwelltime*) einer Lackfläche zu bestimmen. Für die Herleitung der Gesetzmäßigkeit und für die Optimierung der Variablen werden die in Tabelle 4.2 dargestellten Größen eingeführt.

Symbol	Bezeichnung	Einheit
S_{SEM} :	Schrittweite; engl.: <i>Stepsize</i>	[m]
T_D :	Belichtungszeit; engl.: <i>Dwelltime</i>	[s]
I :	Strom	[A]
R_{SEM} :	Belichtungskapazität pro Fläche; engl. <i>Resistivity</i>	[As/m ²]
W_{SEM} :	Arbeitsbereich engl.: <i>Workingarea</i> (size in one direction)	[m]
pix :	Pixel-Multiplikator mit $[1, 2, 4, \dots, 2^n]$ mit $n \in \mathbb{N}$	keine
D_{SEM} :	Dosis	keine

Tabelle 4.2.: Übersicht der für das Belichten von Strukturen mit dem Elektronenmikroskop notwendigen Größen

Wenn der Arbeitsbereich, in dem Strukturen geschrieben werden sollen, die Breite W_{SEM} besitzt, wird diese aufgrund der digitalen Ansteuerung des Computers in 16 Bit d. h. 2^{16} Schritte unterteilt, siehe Abb.4.9.

Diese Bit-Unterteilung gilt für das bei dieser Arbeit zu Verfügung stehende Ansteuerungsgerät *Elphy Plus*-System (Firma: *Raith*) des Elektronenmikroskops (*LEO 1530* von der Firma: *Carl Zeiss*). Diese Schritte S_{SEM} (siehe Gl. 4.1) lassen sich noch mit einem Faktor pix vergrößern, wobei $pix = 2^n$ mit $n \in \mathbb{N}$ aus Gründen der Digitalisierung gelten muss. Dadurch ergibt sich der Zusammenhang:

$$S = \frac{pix \cdot W_{SEM}}{2^{16}}. \quad (4.1)$$

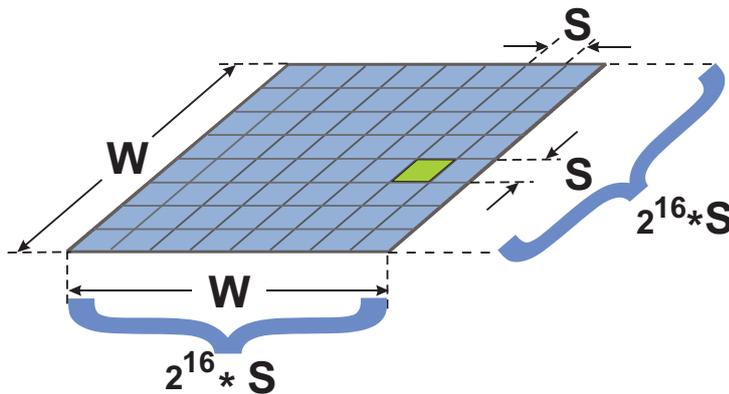


Abbildung 4.9.: Darstellung der Einteilung des Arbeitsbereiches zur Berechnung optimaler Belichtungszeiten oder Anpassung der Strukturgrößen.

Die Belichtungskapazität pro Fläche R_{SEM} ist ein Maß für die Belichtungsmenge, und damit ein Maß für die Anzahl der Elektronen, die benötigt werden, um einen bestimmten Lack bis zur Substratoberfläche derart durchzubelichten, dass er sich durch einen Entwickler herauslösen lässt. Mit Hilfe der Dosis D_{SEM} lassen sich Belichtungszeiten an die jeweilige Strukturgröße anpassen, da die benötigte Belichtungsmenge nahe beieinander stehender Strukturen aufgrund des *Proximity-Effekts*[62] kleiner ist. Die Schrittweiten (S_{SEM}) stellen die kleinsten Längen dar, in die ein Arbeitsbereich (Workingarea) sich digital unterteilen lässt. Die Belichtungszeit T_D beschreibt folglich jene Zeit, die benötigt wird, um die kleinste Einheitsfläche der Größe S_{SEM}^2 mit so vielen Elektronen zu belichten, dass der Lack bis zur Substratoberfläche durchbelichtet ist. Die Belichtungszeit T_D lässt sich somit aus dem Quotienten aus der benötigten flächennormierten Belichtungskapazität (oder auch Belichtungsmenge) und dem Strom I der pro Einheitsfläche S_{SEM}^2 einfallenden Elektronen (siehe Gl. 4.2) berechnen:

$$T_D = \frac{D_{SEM} \cdot R_{SEM} \cdot S_{SEM}^2}{I} \geq T_{D,min}, \quad (4.2)$$

wobei $T_{D,min}$ die minimale Belichtungszeit darstellt, die ein Hardware-Limit des entsprechenden Elektronenmikroskops darstellt. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Elektronenmikroskop war: $T_{D,min} = 0.000375$ ms. Die Kenntnis dieses Limits wird sich in den folgenden Überlegungen als äußerst hilfreich erweisen. Die kleinsten Strukturgrößen, limitiert durch die *Schrittweite* S_{SEM} , sind somit von der Gesamtgröße des *Arbeitsbereichs* abhängig. Um eine optimale Auflösung der lithographisch zu erzeugenden Struktur zu erhalten, sollte der Arbeitsbereich nach der Formel:

$$W_{SEM} = \frac{2^{16}}{pix} \cdot \sqrt{\frac{T_{D,min} \cdot I}{D_{SEM} \cdot R_{SEM}}} \quad (4.3)$$

berechnet werden und der Vergröbpfungsfaktor pix auf den minimalsten Wert 1 gesetzt werden. Bei Betrachtung der Formel (4.3) stellt man fest, dass eine Minimierung des *Arbeitsbereichs* mit einer Reduzierung des Strahlstroms I einher geht. Dies erreicht man indem eine möglichst kleine Blende verwendet wird (in unserem Fall $7.5\mu\text{m}$ Öffnung). Ist die Schrittweite S , die die digitale Rasterungsgröße einer zu schreibenden

Struktur und damit Genauigkeit angibt, mit Hilfe der *Arbeitsbereichs*-Minimierung auf den minimalst möglichen Wert reduziert worden, ist man mit der Belichtungszeit technisch am untersten Limit. Dennoch gibt es noch einen weiteren Trick, den Strom und damit den *Arbeitsbereich* zu reduzieren, und damit wiederum die Schrittweite zu verkleinern: das Belichten mit kleinen Beschleunigungsspannungen. Aufgrund dessen wird im Folgenden die Auswirkung einer hohen Beschleunigungsspannung auf den Belichtungsprozess untersucht.

hohe Beschleunigungsspannungen: Für gewöhnlich belichtet man mit der höchsten Beschleunigungsspannung (in unserem Fall 30 kV) die Lacke. Dies liegt nicht an der Tatsache, dass mit höherer Spannung eine physikalisch bessere Auflösung erreicht wird, sondern am kleineren Streuwinkel, der von der Lackoberfläche zur Substratoberfläche einen kleineren belichteten Bereich erzeugt, als bei geringeren Beschleunigungsspannungen. Die Elektronen haben einerseits gemäß dem *Proximity-Effekt* (siehe Anhang D.1.5) aufgrund der höheren Spannung bei der Rückstreuung die Möglichkeit weiter durch Stöße den Lack zu belichten. Andererseits ist dies nur im unteren Bereich des Lacks von Bedeutung, da die Intensität mit dem Abstand quadratisch abfällt und die Dosis schon nach kurzer Entfernung nicht mehr ausreicht, um bei der Entwicklung des Lacks gelöst zu werden. Dies bedeutet, dass bei Verwendung hoher Beschleunigungsspannungen eine schmale flaschenhalsähnliche Öffnung erzeugt wird mit einer Verbreiterung (*Undercut*) im unteren Bereich. Dies geschieht gemäß Gl.(D.1).

kleine Beschleunigungsspannungen: Bei Reduktion der Beschleunigungsspannung vermindert sich die aus der Kathode herausgezogene Elektronenmenge und damit der Strom I . Wird anstatt mit der gerätebedingten, maximalen Spannung von 30 kV mit ca. 10 kV belichtet, so verkleinert sich die Schrittweite S unter Berücksichtigung der Gleichungen (4.3) und (4.1) weiter. Die Spannung lässt sich allerdings nicht beliebig reduzieren, da unterhalb von 8 kV der dicke Copolymer-Lack auch bei unterschiedlichsten Dosen nicht mehr bis zur Substratoberfläche ausreichend durchbelichtet wird. Aufgrund der kleinen Beschleunigungsspannung wird bei dieser Belichtung gemäß Gl.(D.1) ein breiter Streuwinkel und damit eine starke Aufweitung des belichteten Bereichs (*Undercut*) erzeugt. Dies führt in Abhängigkeit der Lackdicke zu einer Limitierung der Elektrodenabstände, da bei langen Elektrodenfingern die dazwischen stehenden Lackstege mehr als die doppelte *Undercut*-Breite besitzen müssen, um nicht frei zu schweben. Es empfiehlt sich daher diese Spannungen nur bei dünnen Lacken zu verwenden. Durch die kleine Spannung ist lediglich ein kleiner Bereich bis zur Substratoberfläche vollständig belichtet, so dass bei senkrechtem Bedampfen kleinste Strukturen hergestellt werden können.

Mit Hilfe dieser Methoden lassen sich Schrittweiten von einem Nanometer erreichen und somit auf den jeweiligen Lack optimierte kleinste Strukturen herstellen.

4.7. Das Bonden kleinster Strukturen

Beim Bonden^E unterscheidet man zwischen der *Wedge-Bond*-Technik^F und der *Ball-Bond*-Technik^G.

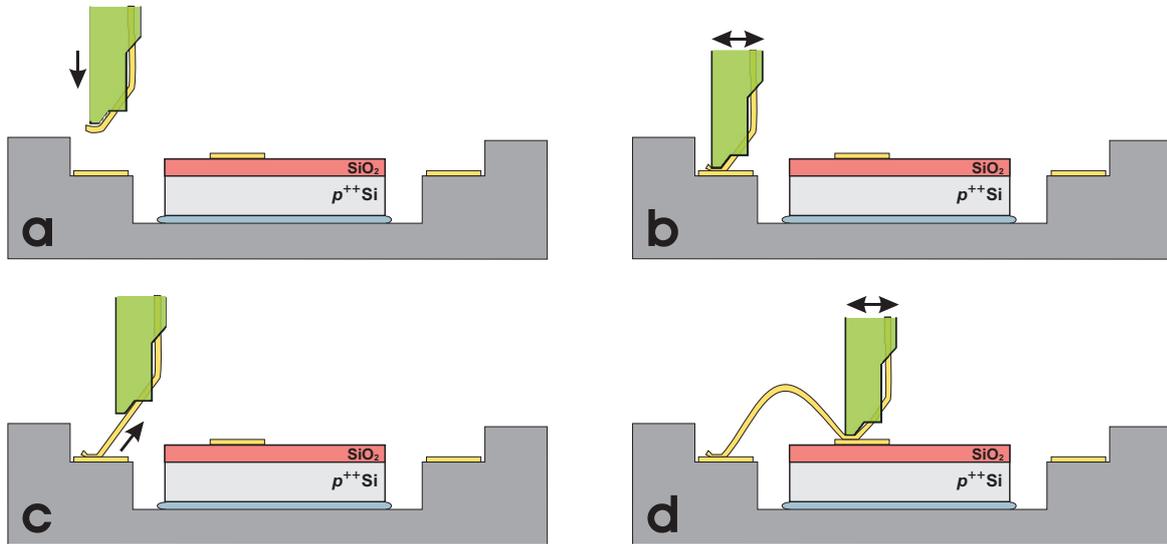


Abbildung 4.10.: *Prinzip des Bondens: (a) Absenken des Bondkeils auf den Goldkontakt des Chipcarriers. (b) Mit Ultraschall wird der Bondkeil bei festgedrücktem Draht in Vibration versetzt, um eine gute Haftung zwischen Draht und Kontakt zu bewirken. (c) Schräges hochziehen des Bondkeils in Richtung des Probenkontaktes zur Verhinderung eines Drahtabrisses. (d) Absetzen des Bondkeils und mittels Ultraschall sowie Andrücken wird der Draht an dem Probenkontakt befestigt.*

Bei der Ball-Bond-Technik wird mittels Spannungspulsen der Golddraht an seinem Ende zum Schmelzen gebracht. Auf diese Art bildet sich ein Goldball, der an das Kontaktpad der Probe gedrückt wird und mit dieser eine Verbindung eingeht. Da nicht ausgeschlossen werden kann, dass nicht doch ein Teil eines solchen Spannungspulses das Potential der Masse ändert und sehr empfindliche Proben zerstört, wird häufig (und auch in dieser Arbeit) auf eine andere Technik zurückgegriffen, die Wedge-Bond-Technik (deutsch: Quetsch-Verbindung oder auch Quetsch-Bonden) auf die hier näher eingegangen wird.

Im Gegensatz zur Beschreibung im Handbuch des *Wedge-Bond*-Gerätes, wurde in dieser Arbeit eine eigene Prozedur des Bondens entwickelt, die die Wahrscheinlichkeit eines Drahttrisses oder eine Zerstörung des Kontaktpads der Probe minimiert. Mit

^Ezu deutsch: verbinden. Da das Gerät als *Bonder* bezeichnet wird, spricht man neben dem Verbinden auch vom Bonden

^Fdeutsch: Quetsch-Verbindung, engl. Wedge-Bond

^Gdeutsch: Ball-Verbindung, engl. Ball-Bond

dieser Technik wurden schon Kontaktpads erfolgreich gebondet, die nur eine gesamte Metallisierungshöhe von 20 nm Chrom/Gold besaßen^H.

Beim *Quetsch-Bonden* wird zunächst der Bondkeil, aus welchem z.B. ein 17µm dicker Golddraht an der Spitze hervorragt, auf den entsprechenden Goldkontakt des Chip-Halters (engl. *Chipcarriers*) abgesenkt (Bild 4.10 a). Mit Ultraschall wird der Bondkeil bei festgedrücktem Draht in Vibration versetzt (b), um eine gute Haftung zwischen Draht und Kontakt zu bewirken. Bei der Bewegung des Keils in Richtung des Probenkontaktes lassen sich unterschiedliche Drahtbögen einstellen. Dann wird der Bondkeil auf dem Probenkontakt mit regulierbarer Kraft abgesetzt in c). Dabei wird mittels Ultraschalls sowie Andrückens der Draht befestigt. Es ist im Gegensatz zum Handbuch vorteilhaft, wenn der Draht von der Vorderseite zur Hinterseite des Kontaktpads bewegt wird, während er gequetscht wird. Dies reduziert die Dicke des Drahtes an der Sollbruchkante derart, dass beim Wiederanheben des Keils der Draht definiert abreißt. Im besten Fall reißt der Draht durch die Quetschung bedingt schon am hinteren Ende des Pads. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit einer Zerstörung des Kontaktpads durch Anheben des Keils bei senkrechtem Zug am Draht minimiert. Ein gebräuchlicher Chipcarrier ist in Abb. 4.11 dargestellt.

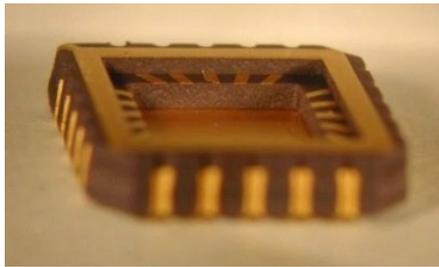


Abbildung 4.11.: *Eine zum Bonden gebräuchliche Chipcarrier-Form in die eine Probe mit Leitsilber eingeklebt und anschließend gebondet wird.*

4.8. Andere Techniken zur Realisierung kleiner Elektrodenabstände

Um kleine Elektrodenabstände zu erzielen, wurden durch andere Gruppen diverse Techniken entwickelt. Einige Methoden sind in Tabelle 4.3 mit kommentierten Vor- und Nachteilen aufgeführt.

Damit Nanostrukturen in Form von Molekülen, Partikeln oder Nanodrähten kontaktiert werden können, sind unterschiedliche Herstellungsmethoden erforderlich.

Bei der Kontaktierung von Nanopartikeln oder Nanodrähten sollte die Elektrodendicke in der Größenordnung der zu untersuchenden Partikel oder Drähte liegen, damit eine ausreichende Metallisierungsbedeckung vorliegt. Dies ist bei einer Kontaktierung

^Heine derart dünne Schicht ist nur durch starke Belichtung von der Seite sichtbar, so dass immerhin die lichtstreuenden Metallisierungskanten sichtbar sind.

Technik	Abstände	Kommentar	Zitat
Elektronenstrahl-Lithographie mit reaktivem Ionenätzen	20 nm	sauber	[63]
weiteres Untertätzen und Aufdampfen (Pd)	4 nm	sauber	[63]
Bruchkontakt	Bereich: Å bis nm	sauber, aber kleine Abstandsänderungen führen zur exponentiellen Änderung des Tunnelstroms (Hintergrund)	[64] [65] [66]
elektrisches Schmelzen		unsauber, Elektroden sind danach undefiniert	
Elektrolyse		unsaubere Oberflächenbeschaffenheit	
STM	Bereich Å bis nm	nur für einzelne Moleküle geeignet, oder meistens nur zur Widerstandsbestimmung von Nanodrähten senkrecht zur Wachstumsrichtung möglich. Bei Nanodrähten nur als Punkt-Kontakt brauchbar	[67]

Tabelle 4.3.: *Diverse Techniken zur Herstellung von Elektroden mit kleinen Abständen und eine Qualitätseinschätzung*

von einzelnen Molekülen nicht erforderlich. Dagegen sind sowohl die Sauberkeit des Elektrodenzwischenraums, die Elektrodendistanz als auch die Geometrie mit Abnahme der zu untersuchenden Nanostrukturgröße von wachsender Bedeutung.

Neben der Qualität der Elektroden ist die Sauberkeit des Elektrodenzwischenraums für elektrische Messungen kleiner Strukturen von großer Bedeutung. In Abhängigkeit der Herstellungsmethode (siehe Tabelle 4.3) können im Elektrodenzwischenraum Metall-Partikel des Elektrodenmaterials auftreten. Diese können elektrische Transportmessungen grundlegend beeinträchtigen.

4.9. Wahl der Elektrodengeometrie

Bei der Wahl der Elektrodengeometrie gilt zu beachten, dass die zwischen den Elektroden befindlichen Strukturen durch parallele elektrische Feldlinien (Abb.4.12 b) durchzogen werden. Dies ist erforderlich, damit auftretende physikalische, feldabhängige Effekte nicht aufgrund einer Inhomogenität der elektrischen Felder entlang der Nanostruktur energetisch verschmiert werden.

Im Falle eines einzelnen Moleküls, das sich zwischen zwei spitz zulaufenden Elektroden befindet, können die inhomogenen elektrischen Feldlinien (Abb.4.12 a), die das Molekül erfassen, als homogen genähert werden. Denn in der Regel sind Moleküle schmal und befinden sich somit in der Mitte des inhomogenen Feldes. Dies ist z. B. bei einer spitz zulaufenden Bruchkontakt-Geometrie *engl. Breakjunction* gegeben. Ebenso

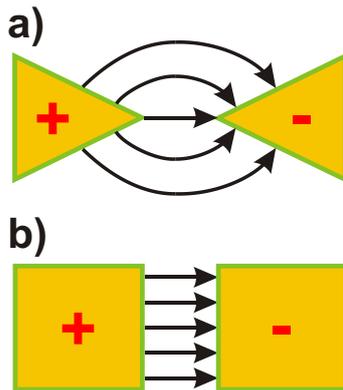


Abbildung 4.12.: Die Wahl der Elektrodengeometrie ist entscheidend für die Untersuchung physikalischer Effekte. Während inhomogene Felder (a) lediglich bei der Untersuchung von Molekülen als parallel genähert werden können, sind feldabhängige Phänomene hiermit lediglich bei Molekülen untersuchbar. Für ausgedehntere Nanostrukturen hingegen sind parallele Felder notwendig (b).

besitzen Schmelzkontakte aufgrund ihrer undefiniertheit bei der Erstarrung des flüssigen Metalls den Nachteil eines inhomogenen Feldes. Sie lassen sich lediglich für elektronische Messungen an Nanopartikeln, Nanodrähten oder Molekülen verwenden, deren Durchmesser kleiner als 10 nm sind, so dass das elektrische Feld für diese nahezu linear wirkt. Dies liegt daran, dass in dieser Größenordnung spitze Goldelektroden aufgrund der hohen Oberflächenspannung Abrundungserscheinungen produzieren, so dass die Abweichung der Inhomogenität zu einem parallelen Feld abnimmt. Allerdings sind Schmelzkontakte undefiniert und die Erzeugung ungewollter Metallpartikel, die beim Schmelzvorgang entstehen können, lassen sich zwischen den Elektroden nicht ausschließen.

Bei elektrolytisch hergestellten Kontakten ist die Oberfläche rau. Werden sie auf einem isolierenden Substrat erzeugt, indem zwei Elektroden sich entgegenwachsen, ist die Elektrodengeometrie unbestimmt. Die Substratoberfläche kann bei der Elektrolyse durch sich ablagerende Partikel verschmutzt werden.

Für Nanodrähte, deren Querschnitt sich im Bereich 10 – 150 nm beläuft, ist es allerdings sehr wichtig, parallele Kontakte herzustellen, die eine Homogenität des Feldes gewährleisten. Die Herstellung definierter Elektrodengeometrien auf Nanometerskala ist lithographisch deutlich anspruchsvoller als die durch Bruch oder mittels elektrolytischer Anlagerung zu erhaltenden Kontaktflächen. Da die Kontaktgeometrie allerdings einen sehr entscheidenden Einfluss auf die Injektion von Ladungsträgern besitzt (siehe Abschnitt 2.8.1) und das Ziel in der Beobachtung physikalischer, \mathcal{E} -Feld-abhängiger Effekte liegt, ist die Herstellung paralleler Elektroden erforderlich.

4.10. Sol-Gel-Verfahren

Die Beschichtung und Herstellung nanometerdünner Schichten sowohl auf Partikeln als auch auf Oberflächen ist eines der wichtigsten Verfahren der Nanotechnologie [68, 69]. Im Gegensatz zum einkristallinen Kristall-Wachstum mittels MBE¹ stellt das Sol-Gel-Verfahren eine Synthese-Methode dar, mit der amorphe Schichten hergestellt werden, die sich durch Ausheitzschritte zu kompakten Schichten umwandeln lassen. Das Sol-Gel-Verfahren beschreibt dabei die Überführung einer kolloidalen Lösung (Sol) schwach wechselwirkender Teilchen in ein sog. Gel, das über eine mehrphasige Netzwerkstruktur verfügt.

In einer kolloidalen Lösung, auch als *Sol* bezeichnet, sind Makromoleküle oder Partikel derart dispergiert, dass ihre Wechselwirkungen klein sind und eine Stabilisierung des Gemisches eintritt [70, 71]. Die Schwerkraftwirkung ist aufgrund der geringen Größe der Partikel (≤ 1000 nm) gegenüber den kurzreichweitigen Kräften wie Van-der-Waals-Anziehung ($V(r) = -const/r^6$), Dipol-Wechselwirkung oder Coulombkräfte durch Oberflächenladungen zu vernachlässigen. Durch ihre geringe Masse unterliegen die kleinen dispergierten Partikel der Brownschen Molekularbewegung.

Im Sol bilden die Partikel eine Doppelladungsschicht, die sich durch Adsorption von geladenen Atomen oder Gruppen an der Oberfläche entwickelt. Unter Variation des pH-Wertes können entweder Wasserstoff- oder Hydroxid-Gruppen an die Oberfläche gebunden werden, wodurch eine positive oder negative Ladung entsteht. Die zweite Schicht der Doppelladungsschicht besteht dann stets aus der entsprechend entgegengesetzt geladenen Ionenanlagerung. Der pH-Wert, bei dem sich die durch Gruppenanlagerung erzeugten positiven und negativen Oberflächenladungen einander aufheben wird Isoelektrischer Punkt (IEP) bezeichnet.

Der stabilisierte Zustand der Partikel im Sol stellt sich dadurch ein, dass die wohlseparierten Partikel gemäß dem Stern-Potential (Abb. 4.13 a) durch die gleichmäßige Doppelladungsschicht (Abb. 4.13 b) eine elektrostatisch abstoßende Wirkung haben (Abb. 4.13 c). Durch die hohe Reaktivität der kleinen Partikel aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie bilden die Partikel mittels ihrer Oberflächengruppen sofort ein Netzwerk (Abb. 4.13 d) zu anderen Partikeln, sobald die abstoßende Wirkung überwunden wird. Dies findet statt, wenn ein Mindestabstand r_{min} unterschritten wird, so dass die anziehende Wirkung eines sich bildenden Netzwerkes überwiegt oder der pH-Wert auf den IEP eingestellt wird, wodurch die Abstoßung verschwindet. Die Folge ist eine Gel-Bildung (Abb. 4.13 e).

Ein Gel hat eine mindestens aus zwei Phasen bestehende Struktur, d.h eine feste Phase in Form von zusammenhängenden Teilchen, die in den Zwischenräumen entweder durch eine flüssige oder gasförmige Phase verbunden sind. In Abhängigkeit der Füllung der Partikelzwischenräume lassen sich Gele einteilen in:

Hydrogel: Füllung mit wässriger Phase

¹MBE: Molekularstrahlepitaxie, engl.: *molecular beam epitaxy*

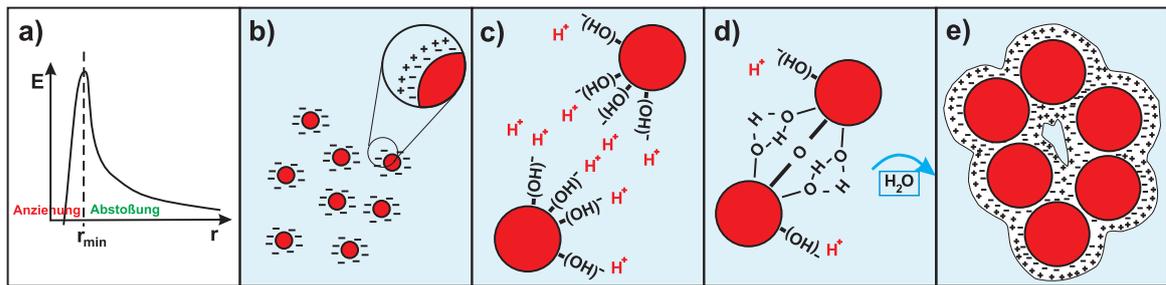


Abbildung 4.13.: Prinzip des Sol-Gel-Verfahrens. Anziehende und abstoßende Wirkung auf Nanopartikel in Abhängigkeit des Partikelabstandes in (a). Dies ist begründet in der sich bildenden Ladungsdoppelschicht an der Partikeloberfläche (b) im Sol. Diese Schichten bilden sich durch geladene Gruppen (c), die sich anlagern (erste Schicht) und die durch eine zweite entgegengesetzt geladene Schicht weitgehend kompensiert wird. Unterschreitung des Abstandes r_{min} der Partikel bewirkt gegenseitiges Anziehen unter Bildung eines Gruppennetzwerkes (d). Dies führt zu einer Gel-Bildung (e).

Alkogel: Füllung mit alkoholischer Phase

Xerogele: Füllung mit gasförmiger Phase

Das Netzwerk zwischen den Partikeln in einem Gel ist unregelmäßig, wobei die oben beschriebene zweite Phase den Zwischenraum füllt. Gele können mit unterschiedlichen Methoden erzeugt werden. Entweder wird durch Reduktion des Lösungsmittels des Sols die Netzwerkbildung und damit verbundene Ausfällung erzwungen, oder durch Ausnutzung des IEP's.

Im Gegensatz zu Vakuumtechniken oder Gasphasenprozessen stellt das Sol-Gel-Verfahren eine kostengünstige Methode dar, mit der Beschichtungen in Nanometerskala aufgebracht werden können. Siehe auch [72].

Die Existenz von Sol-Gelen als Misch-Phasen-System zeigt somit, dass sehr wohl ein Übergang zwischen rein fester und rein flüssiger Phase im Nanometerbereich koexistieren kann. Dies verdeutlicht, dass die Festkörperphysik auf Nanometerskala mit der Nanotechnologie eine verbindende Schlüsselfunktion zu chemischen (Flüssigkeiten, Gasen) als auch zu biologischen Systemen (Proteinkristalle, DNA) bietet. Die Kontrolle und Nutzung komplexer biologischer Systeme als elektrische Bauelemente stellt eine interessante Herausforderung dar und ist daher von großem Interesse.

4.11. Zusammenfassung

Dieses Kapitel umfasst die Fertigung elektrischer Nanodraht-Bauelemente, sowie die damit verbundenen technischen Methoden zur Herstellung dieser Strukturen.

Dieser Herausforderung wurde neben technologischem Geschick insbesondere durch die **Analyse limitierender Effekte** begegnet, die vor allem bei der Bauelemen-

herstellung mittels Lithographie und Belichtung mit dem Elektronenmikroskop auftreten. In diesem Kapitel wurden folglich nicht nur die Schritte der verschiedenen Herstellungsmethoden dargestellt, sondern auch Optimierungen in der Lithographie vorgestellt.

Die für diese Arbeit zur Verfügung gestellten Nanodrähte lagen im Wesentlichen in Pulverform vor. Damit zur elektrischen Kontaktierung aus dieser Vielzahl von Nanodrähten einzelne auf eine isolierende Substratoberfläche gebracht werden konnten, wurde hierfür eine Nanodrahtsuspension hergestellt.

Das Kapitel erklärt daher die Herstellung dieser Nanodrahtsuspensionen, gefolgt vom Depositionsvorgang der Nanodrähte auf elektrisch isolierende SiO_2 -Substrate, sowie die Detektion individueller Nanodrähte mittels Elektronenmikroskops.

Sobald einzelne Nanodrähte mit dem Elektronenmikroskop detektiert wurden, die eine adäquate Länge zur elektrischen Kontaktierung besitzen, wurde die Position dieses Nanodrahtes auf dem Substrat festgestellt. Zur Positionsbestimmung des zu kontaktierenden Nanodrahts auf dem Substrat wurden vor der Deposition der Nanodrahtsuspension binäre Markerfelder lithographisch auf die Substratoberfläche aufgebracht. Anhand dieser lassen sich die Nanodrähte zuverlässig auch auf Nanometerskala wiederfinden. Binäre Marker wurden deshalb entwickelt, da ihre x- und y-Koordinaten in jeder Markerstruktur dadurch dargestellt werden konnten. Zudem sind diese Marker kleiner und lithographisch besser zu realisieren als mit Zahlen kodierte Marker.

Strukturierungstechniken Im Kapitel wurden zwei Herstellungstechniken vorgestellt, mit welchen sich *Metall-auf-Draht*-Strukturen und *Draht-auf-Metall*-Strukturen realisieren lassen. Hierbei differenziert die Technologie in der Reihenfolge der Herstellungsschritte, so dass wahlweise der einzelne Nanodraht anschließend von den elektrischen Kontakten bedeckt wird oder auf den zuvor hergestellten Elektroden liegt. Die erstere Technik bietet elektrisch definiertere Kontakte, weshalb diese in dieser Arbeit bevorzugt wurde.

Metallisierungstechniken Bei der Strukturherstellung wird weiter zwischen zwei Metallisierungstechniken differenziert, mit welchen sich sowohl *Draht-auf-Metall*-Strukturen als auch *Metall-auf-Draht*-Struktur realisieren lassen: die *Maskentechnik* (senkrecht bedampfen der Probe) und die *Schattenmaskentechnik* (Winkelabhängiges Bedampfen).

Detektion der Nanodrähte Um den Erfolg einer Belichtung einer Struktur zu gewährleisten ist die Positionsbestimmung eines Nanodrahts auf dem Substrat sowie die spätere Detektion derselben Position auch dann sicherzustellen, wenn der Nanodraht durch Lack bedeckt ist und für das Elektronenmikroskop unsichtbar geworden ist. Da eine lange Suche mit dem Elektronenmikroskop einer Belichtung des Lacks einher geht, wurden Binär-Marker entwickelt. Jeder Marker enthält somit die x- und y-Position, wodurch eine Orientierung durch eine einzelne Abbildung der Substratoberfläche mittels Elektronenmikroskops möglich

wurde. Dadurch blieb die Probe praktisch unbelichtet, wodurch danach bei den zu belichtenden Strukturen ein optimaler, scharfer Kontrast zwischen belichteten und unbelichteten Flächen erzielen ließ.

Optimierung des Lacksystems Die Elektronenstrahlolithographie wurde mittels eines Zwei-Schichtenlacks durchgeführt, der zuvor für die Bedürfnisse (gute Lithographie-Ergebnisse bei notwendiger Lack-Schichtdicke zur Bedeckung der Nanodrähte) optimiert wurde (siehe Anhang Abschnitt D.1.2). Hierfür wurde ein Lacksystem (dicker Lack) für die Anfertigung von Zuleitungen sowie ein Lacksystem geringerer Schichtdicke (dünner Lack) für feine Strukturen vorgestellt.

Belichtungsoptimierung Die Herstellung kleinster Strukturen mit dem SEM ist nur durch optimales Belichten möglich. Deshalb wurden die Abhängigkeiten der darin beteiligten Größen analysiert und der Zusammenhang in Formeln dargestellt. Mittels Nutzung dieser Zusammenhänge ließ sich die Auflösung stets auf das Limit der Hardware einstellen und so eine optimal mögliche Belichtung eingestellt.

Bonden Um kleinste, filigrane Nanodraht-Strukturen mit äußeren Chip-Carrier-Kontakten zu verbinden (*bonden*) wurde die Bond-Technik eines Wedge-Bonders dahingehend optimiert, dass auf der Substratoberfläche befindliche Nanodraht-Strukturen sich elektronisch kontaktieren ließen.

Andere Techniken zur Lithographie äquivalente Techniken wurden gegenüber gestellt. Je nach Anwendung bei der Herstellung der Elektroden lässt sich die eine

Sol-Gel-Verfahren Das für die Herstellung der Platinsalz-Nanodrähte verwendete Sol-Gel-Verfahren wurde in diesem Kapitel eingeführt. Dieses ist ein grundlegendes Verfahren, um ein Festkörper-Flüssigkeits-Netzwerk zu erzeugen.

5. Messaufbau

5.1. DC-Messungen

Für das Messen von Strom-Spannungs-Kennlinien an sehr empfindlichen Nanodrahtstrukturen unter Gleichspannungsbedingungen wurde ein Aufbau konzipiert, der die Sensibilität der Proben berücksichtigt. Dies gilt für den Moment des Einbaus, den Augenblick elektrischen Anschlusses als auch während der Messung. Die Sensibilität der Nanodrahtstrukturen kann durch sehr kleine Elektrodenabstände hervorgerufen werden, bei denen schon bei kleinen Spannungen von ungefähr einem Volt hohe Feldstärken ($> 10 \text{ MV/m}$) auftreten, die durch Elektromigration zur Zerstörung des Nanodrahtes oder der Elektroden führen können.

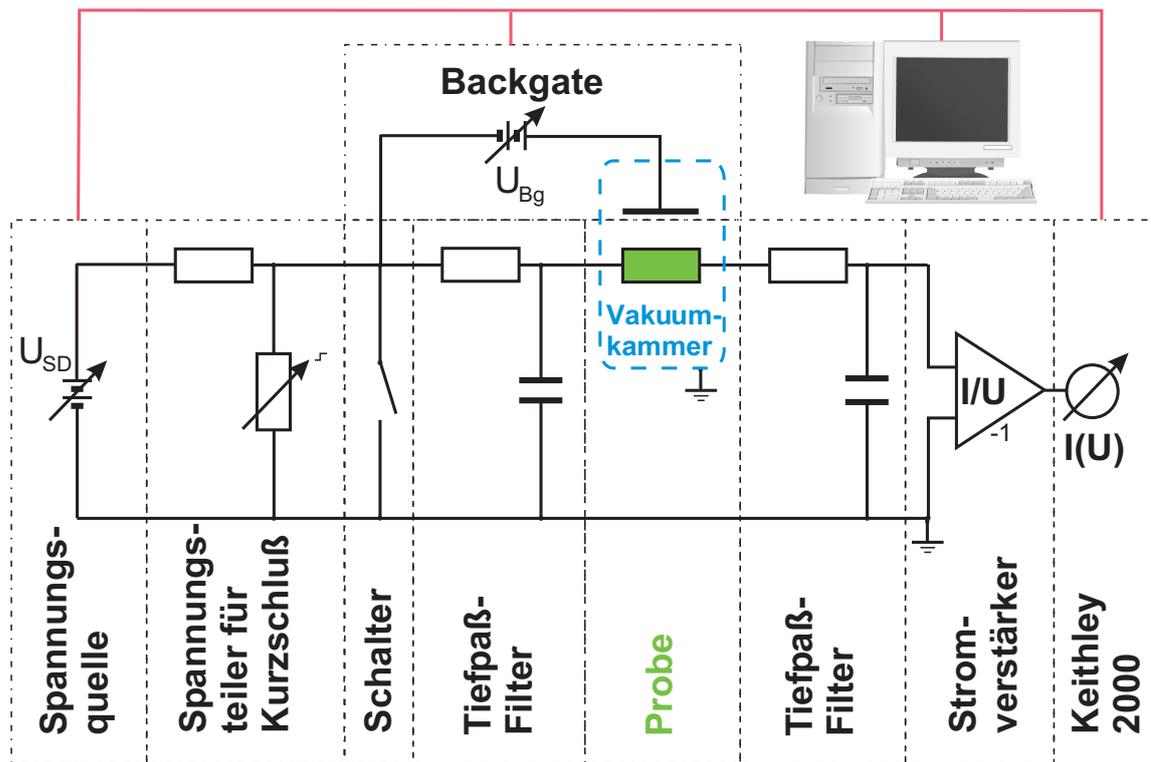


Abbildung 5.1.: Prinzip des Messaufbaus für die Erzeugung von Strom-Spannungs-Kennlinien an empfindlichen Nanodrahtstrukturen.

Um zu verhindern, dass beim Einbau der Nanodraht-Probe in den Messaufbau ungewollt diese Feldstärken durch Spannungspitzen hervorgerufen werden, die durch das Kurzschließen des Schaltkreises mit der Probe verursacht werden, wurde hinter der Spannungsquelle ein variabler Spannungsteiler eingebaut (siehe Abb.5.1). Die mittels Computer ansteuerbare Spannungsquelle wird auf Null Spannung geregelt. Mit Hilfe des variablen Spannungsteilers wird verhindert, dass kleine durch gerätespezifische Leckströme verursachte Spannungsunterschiede zwischen den Zuleitungen zur Probe in den Messaufbau gelangen können. Mit einem weiteren Schalter kann man zusätzlich einen Kurzschluss der Zuleitungen bewirken. Mit einem Tiefpass (500 k Ω , 22 nF) der vor der Probe platziert wurde, ließ sich die Probe sowohl vor Rauschen als auch vor Schaltvorgängen schützen. Ein zweiter baugleicher Tiefpass schützt die Probe von der anderen Seite und sorgt gleichzeitig mit dem Tiefpass-Widerstand dafür, dass hinter der Kapazität des ersten Tiefpasses nach der Probe immer ein festes stromreduzierendes Element folgt. Dies ist notwendig, da die Kapazität des ersten Tiefpasses, die unter anderem auch dazu da ist, mögliche Spannungspitzen vom Innenleiter zum Außenleiter zu führen, auch umgekehrt Spannungspitzen vom Außenleiter zur Probe hin befördern kann. Anschließend folgt ein Stromverstärker (Ithaco) dessen Spannungssignal am Ausgang proportional zum Strom mittels computergesteuertem Multimeter (Keithley 2000) ausgelesen wird. Die Delay-Zeiten für einzelne Messpunkte sind so angepasst, dass die Kapazitäten des Messaufbaus keine Auswirkung auf das Messergebnis haben.

Für das Messen mit längeren Zuleitungen zwischen den Tiefpässen und der Probe (He⁴-Kannenstab und He⁴-System) war es erforderlich, einen zusätzlichen regelbaren Schalter in Form eines REED-Relais^A einzubauen.

Mit diesem Messaufbau lassen sich sehr empfindliche Nanodrähte zerstörungsfrei charakterisieren.

5.2. AC-Messungen

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten frequenzabhängigen Messungen an Proteinkristallen (siehe Anhang) wurde ein eigens darauf ausgerichteter Messaufbau entworfen. Im Gegensatz zu den meist hochohmigen Nanodrahtproben werden die Proteinkristalle in einer gut leitfähigen MgSO₄-Lösung gemessen. Dies bedeutet, dass potentiell zerstörerische Aufladungseffekte in diesem Fall nicht auftreten.

Zur Herstellung von Proteinkristallen des Photosystems I ist ein Dialyseverfahren erforderlich, mit welchem die gelösten Proteine aus einer Salz-Lösung höherer Konzentration über eine Membran in eine Lösung niedriger Salzkonzentration überführt

^AREED-Relais besteht aus einer Spule, die durch das erzeugte Magnetfeld einen Schaltvorgang auslöst. Äquivalent zu einem Optokoppler ist auch hier die Ansteuerleitung von der zu steuernden Schaltung (Probe) galvanisch getrennt.

werden. Die Elektroden sind daher Bestandteil der Dialysezelle, um entstandene Proteinkristalle vermessen zu können.

Zur Messung wird Wechselspannung verwendet, da sich unter Verwendung von Gleichspannungen Ionen schichtweise an den Elektroden bilden können (Elektrodenpolarisation), die das zur Charakterisierung der Proteinkristalle erforderliche elektrische Feld entweder kompensieren oder zumindest reduzieren würden.

Die Elektrodenpolarisation kann unter Wechselspannung bei niedrigen Frequenzen ebenfalls auftreten. Die frequenzabhängige Messung des Leitwerts und der Kapazität der Probe (vereinfacht als Impedanz bezeichnet) bietet allerdings den Vorteil, dass die Elektrodenpolarisation dadurch detektierbar wird. Somit lassen sich die elektrischen Eigenschaften eines zu untersuchenden Proteinkristalls von jenen der Elektrodenpolarisation unterscheiden.

Zudem lassen sich auch dann die elektrischen Eigenschaften des Proteinkristalls von denen der umgebenden Flüssigkeit mit Wechselspannung unterscheiden, wenn ihre Impedanzen sich unterscheiden. Mit verschiedenen Impedanzen ist deshalb zu rechnen, da der Proteinkristall die umgebende Salzlösung verdrängt oder die Bewegungsfreiheit der Ionen reduziert.

Dadurch ist die Voraussetzung einer Messung erfüllt, die frequenzabhängigen Impedanzen oder Leitwerte der Proteine von denen der Lösung unterscheiden zu können. Der Aufbau der Dialysezelle wird gemeinsam mit der Beschreibung der Dialyse im Kapitel B dargestellt.

Zur Messung der frequenzabhängigen Impedanzen wurden zwei Messgeräte verwendet (Lock In sowie Impedanzanalyzer). Die Messapparatur mit dem Lock In wird im Anhang D.6.1 beschrieben. Da sich die Messungen mit dem Impedanz-Analyzer als vorteilhafter erwiesen, wird hier diese Messapparatur vorgestellt.

5.2.1. Impedanz-Analyser

Für die Charakterisierung der in dieser Arbeit untersuchten Proteinkristalle sowie ihrer umgebenden Ionenlösungen wurde der Impedanz-Analysator HP 4192A der Firma *Hewlett Packard* eingesetzt. Dieser ist in der Lage, Impedanz-Messungen im Frequenzbereich von 5 Hz bis 13 MHz durchzuführen und kleine Admittanzen bis zu 1 nS zu messen[73]. Die Funktionsweise des Gerätes folgt der Methode der *selbstkompensierenden Messbrücke*.

Das Prinzip der selbstkompensierenden Messbrücke ist ein interner komplexer Widerstand, der vom Messgerät derart angepasst wird, dass dieser dem Widerstand der Probe entspricht. Dieses Messprinzip ist dem der *Wheatstoneschen Messbrücke* in Abb.5.2 ähnlich, bei der zur Bestimmung eines unbekanntes Widerstandes die Spannung zwischen zwei parallel geschalteten Spannungsteilern gemessen wird.

Die Spannungsteiler werden hierbei aus in Reihe geschalteten Widerständen gebildet, wobei der zu bestimmende Widerstand integriert ist. Ist das Verhältnis der beiden Spannungsteiler gleich, so verschwindet die Spannung (oder alternativ der Strom) zwi-

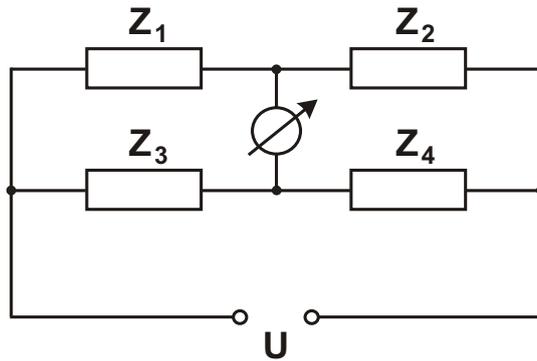


Abbildung 5.2.: Prinzip der Wheatstoneschen Brücke zur Bestimmung eines Widerstandes Z_1 .

schen diesen Spannungsteilern. Durch Einbau eines regelbaren Widerstandes in diesem Netzwerk lässt sich diese Situation stets herbeiführen. Da das Verhältnis der Spannungen der Spannungsteiler gleich ist, folgt auch eine Gleichheit der Widerstandsverhältnisse. Hieraus lässt sich ein zu bestimmender Widerstand Z_4 berechnen: $Z_4 = Z_1 \frac{Z_2}{Z_3}$.

Dieses Grundprinzip lässt sich auch im Impedanz-Analyser wiedererkennen, in welchem ein komplexer Widerstand bei einer bestimmten Frequenz derart auf die gemessene Impedanz eingeregelt wird, dass sie einander entsprechen. Die wesentlichen Bestandteile des Gerätes sind im Blockschaltbild Abb.5.3 dargestellt.

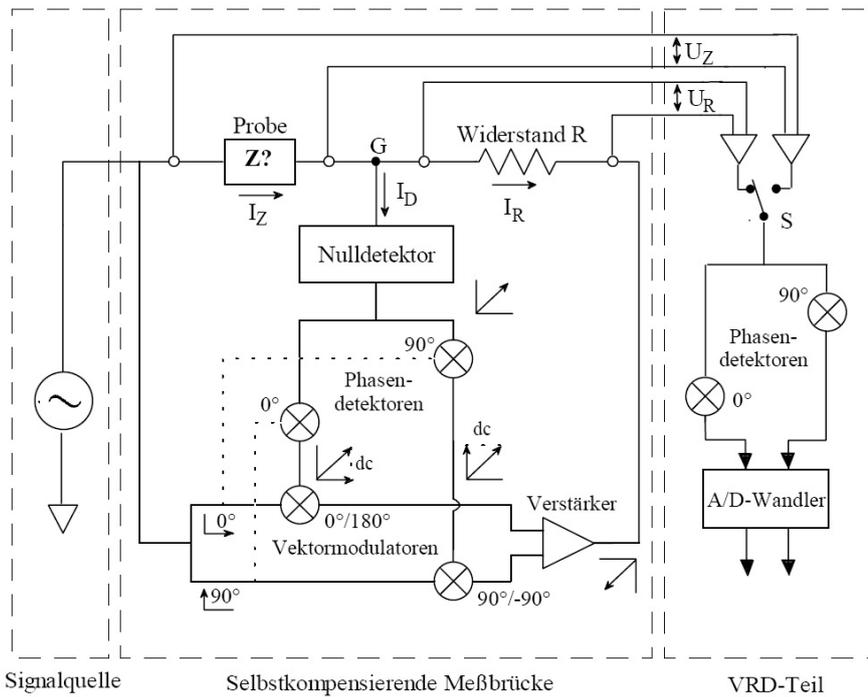


Abbildung 5.3.: Blockschaltbild des HP 4192A Impedanzanalysators

Der Impedanz-Analyser HP 4192A bietet die Messung der in den Anzeigen A und B dargestellten Impedanzen:

Anzeige A: Z/Y, R/G, L, C, B-A (dB), A (sBm/dBV), B (sBm/dBV)

Anzeige B: Phi (deg), Phi (rad), X/B, Q, D, R/G, Group delay

Für eine Charakterisierung des komplexen Widerstands einer Ionenflüssigkeit ist der Impedanz-Analyser HP 4192A im Frequenzbereich von 5 Hz bis 13 MHz bestens geeignet.

5.3. Zusammenfassung

Dieses Kapitel umfasst einen Einblick in die elektrischen Messaufbauten, mit welchen die in dieser Arbeit untersuchten Nanodrähte und Proteinkristalle charakterisiert wurden. Zur elektrischen Charakterisierung von Nanodrähten geben Strom-Spannungsmessungen unter Gleichspannung Aufschluss auf die elektrischen Eigenschaften. Messungen an Proteinkristallen, die von Flüssigkeit umgeben und durchtränkt sind, werden mittels Wechselspannung durchgeführt. Die wesentlichen Aspekte der beiden Messsysteme lassen sich daher wie folgt zusammenfassen:

DC-Messaufbau für Nanodrahtmessungen Bei der Entwicklung des Messaufbaus für Nanodraht-Charakterisierungen lag ein Augenmerk auf einer zerstörungsfreien elektrischen Anbindung (Einbau) der Probe an das elektrische Messsystem. Zusätzlich ist ein mehrfaches Filtersystem notwendig um Rauschen aber auch Spannungsspitzen zu unterdrücken, die beim Umschalten der mittels Schalter kurzgeschlossenen und geerdeten Elektroden der Nanodrahtstruktur auftreten können. Hierfür wurde der Messaufbau derart angepasst, dass jeweils ein Tiefpass-Filter am Source- und am Drain-Kontakt den Nanodraht schützen. Mittels dieses Messaufbaus ließen sich eine Vielzahl von Nanodraht-Strukturen erfolgreich charakterisieren.

AC-Messaufbau für Proteinkristall-Messungen Um das Ausbilden von abschirmenden Ionenwolken an den Elektroden in der Flüssigkeit zu verhindern, sind Messungen unter Wechselspannung notwendig. Daher wurde hierfür ein Impedanz-Analyser verwendet, um aufgrund des komplexen Widerstands der Probe die für Lösungscharakterisierungen üblichen Leitwert-Kapazitätsmessungen (GC) durchzuführen.

6. Elektrische Charakterisierung von SnS-Nadeln

Auf der Suche nach interessanten Nanodraht-Materialien fällt die Aufmerksamkeit auf den Schwefelverbindungshalbleiter Sn_xS_y , da der Schwefel die Neigung besitzt mit Gold eine Verbindung einzugehen. Dies könnte bei Verwendung von Gold-Zuleitungen zu verbesserten Kontaktwiderständen führen, die den Leitungsmechanismus grundlegend beeinflussen. Zudem wurden bei SnS_2 hohe Mobilitäten beobachtet[74–76]. Zinnsulfide sind zudem potentielle Kandidaten für Solarzellen und opto-elektronische Anwendungen[12, 14]. Zinn besitzt aufgrund seiner Elektronenkonfiguration $4d^{10} 5s^2 5p^2$ zwei Oxidationsstufen und kann entweder II-wertig oder IV-wertig sein[77].

Diese Eigenschaft des Zinns ermöglicht die Bildung einer Vielzahl von Verbindungen mit Schwefel[78, 79] wie Zinnmonosulfid SnS , Zinndisulfid SnS_2 , Dizintrisulfid Sn_2S_3 und Trizinntetrasulfid Sn_3S_4 . Diese lassen sich durch ihre Farben unterscheiden[80]. Während Zinnmonosulfid SnS eine silberne Farbe besitzt, tritt Zinndisulfid SnS_2 in gelber und Dizintrisulfid Sn_2S_3 in brauner Form auf.

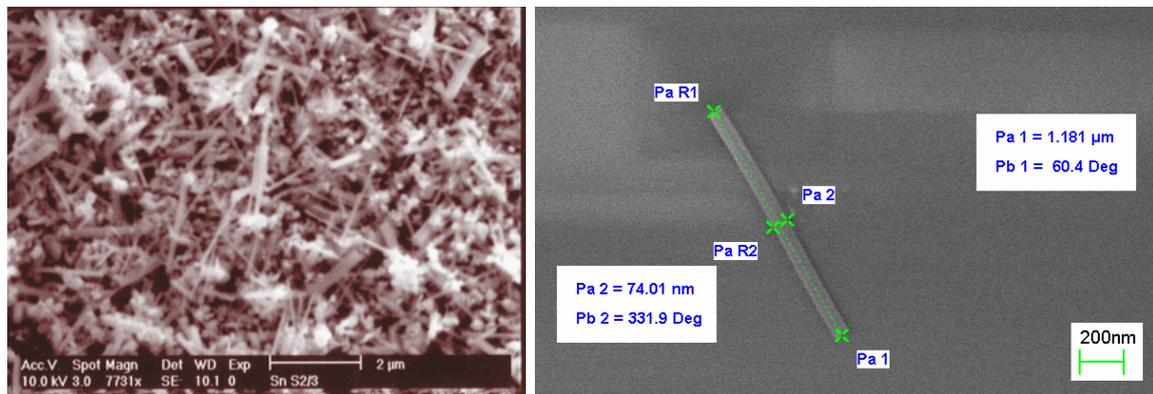


Abbildung 6.1.: Das pulverförmige Sn_xS_y -Ausgangsmaterial (links) und ein erfolgreich separierter und deponierter einzelner Nanodraht auf dem SiO_2 -Substrat (rechts).

Unabhängig von der formalen Wertigkeit werden dennoch alle Zinnsulfide Sn_xS_y den IV_x-VI_y Halbleitern zugeordnet (SnS : [81, 82], SnS_2 : [83]). Während dies bei SnS_2

6. Elektrische Charakterisierung von SnS-Nadeln

durch Sn^{4+} und S^{2-} nachvollziehbar ist, da sich ein IV-VI₂-Halbleiter ergibt, ist dies bei Zinnmonosulfid $Sn^{II}S^{VI}$ nicht ganz naheliegend.

Das in dieser Arbeit untersuchte Material wurde im *Institut für Werkstoffkunde* (IFW) in Dresden hergestellt und ist als Zinndisulfid SnS_2 angegeben. Das Ausgangsmaterial ist ein gelb-braunes Pulver (Bild 6.1 links) und wurde mittels CVD-Technik (chemische Gasphasenabscheidung, engl. *chemical vapour deposition*) unter Berücksichtigung der Reaktionsgleichung: $SnO_2 + 2H_2S \rightarrow SnS_2 + 2H_2O$ bei 300°C hergestellt.

Zinnsulfide sind als Halbleitermaterial bisher nicht sehr bekannt, wenngleich einige optische und elektrische Untersuchungen am Bulk-Material durchgeführt wurden (XRD [78, 79]). Um so interessanter ist die Möglichkeit, dieses Material in Form von Nanodrähten zu untersuchen.

Nach P. Baláz [79] lässt sich Trizinntetrasulfid Sn_3S_4 als Mischung aus $SnS + Sn_2S_3$ begreifen.

Aufgrund dessen war auch in dieser Arbeit eine kristallographische Untersuchung des verwendeten pulverförmigen SnS -Ausgangsmaterials interessant. Daher wurde das Pulver mittels Röntgenbeugung (Debye-Scherer-Methode) im *Institut der Physikalischen Chemie* (PCI) Hannover in der Arbeitsgruppe von Priv.-Doz. Dr. Michael Wark durch Inga Bannat untersucht. Aus den Beugungsprofilen, in Abb. 6.2 (links), ergab sich, dass so gut wie kein SnS_2 vorliegt, hingegen SnS , SnO_2 und Sn_2S_3 . Zum Vergleich wurde ein Beugungsschema von SnS_2 -Nanoröhren[12] in Abb.6.2 (rechts) gegenübergestellt, das dem des reinen SnS_2 -Bulk Materials entspricht. Es zeigen sich keine Übereinstimmungen der Beugungsreflexe.

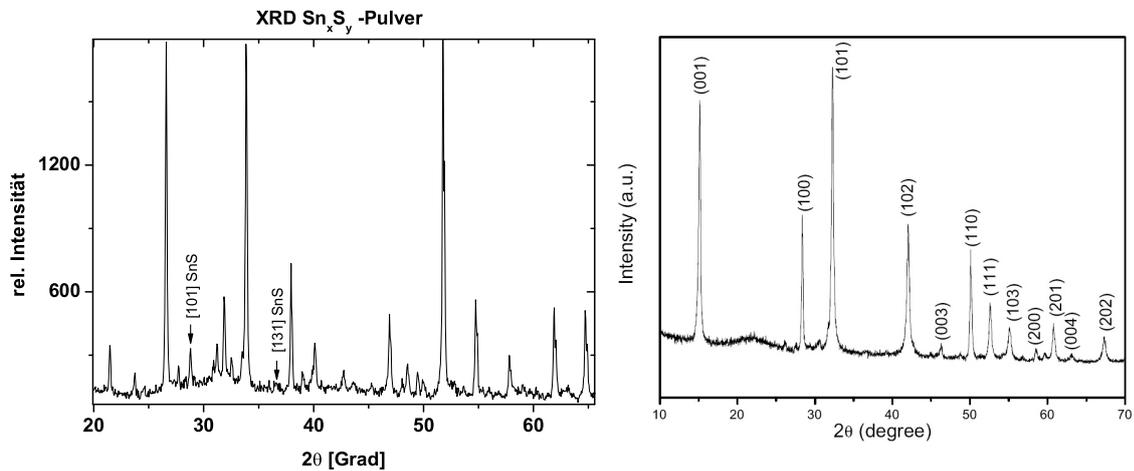


Abbildung 6.2.: Das pulverförmige Zinnsulfid-Ausgangsmaterial der Form Sn_xS_y wurde mittels Debye-Scherer-Methode (XRD) untersucht, um auf die tatsächlich vorliegende Bindungsform des Pulvers rückschließen zu können (links). Dabei ergab sich, dass im Pulver mehrere unterschiedliche Kristallformen koexistieren. Zum Vergleich ist das XRD-Spektrum von SnS_2 Nanoröhren aus [12] abgebildet (rechts).

Da sich in dem Ausgangspulver sowohl Kristalle als auch Nanodrähte befinden, wird der größte Intensitätsanteil der gebeugten Röntgenstrahlung durch die im Vergleich zu den Nanodrähten größeren Kristalle erzeugt. Es ist daher kein Beweis dafür, dass die Nanodrähte nicht aus SnS_2 bestehen können. Da Kristalle allerdings auch durch Aneinanderlagerung der Nanodrähte gebildet werden können und für Kristalle und Drähte die gleichen Bedingungen vorherrschen, ist es sehr wahrscheinlich, dass Nanodrähte aus SnS , SnO_2 oder Sn_2S_3 im Pulver koexistieren.

Von den obig genannten Halbleitern konnten eindimensionale Strukturen in Form von SnS -Nanodrähten[84], SnS_2 -Nanoröhren[12] und Sn_2S_3 -Nadeln[80, 85] beobachtet oder hergestellt werden. Über elektrische Transportmessungen an solchen Nanodraht-Strukturen ist bisher wenig bekannt.

Eine Tabelle der unterschiedlichen Zinnsulfid-Varianten und ihrer Bandlücken ist im Anhang C.2 dargestellt. Die Bandlücken von Zinnsulfid-Filmen wurden in anderen Gruppen mittels UV-VIS^A-Spektroskopie untersucht[80]. Dabei ergab sich für SnS eine Bandlücke von 1.07 – 1.28 eV und für SnS_2 eine Bandlücke von 42.14 – 2.2 eV. Beide sind direkte Halbleiter.

Während Zinnsulfid (SnS) eine orthorhombische Einheitszelle (GeS-Struktur) aufweist[77], ist bei SnS_2 eine hexagonale Anordnung (CdI_2 -Struktur) vertreten. Die Schmelzpunkte von SnS_2 und SnS sind mit 865 °C und 880 °C[86] ähnlich.

Es gilt an dieser Stelle anzumerken, dass die in dieser Arbeit verwendeten Zinnsulfid Nanodrähte an sich undotiert sind. Dennoch können sie aufgrund des Herstellungsprozesses die Tendenz besitzen, einen bestimmten Defekt aufgrund eines Atomüberangebots vermehrt zu erzeugen. In dem Schwefel-Verbindungshalbleiter SnS ist z. B. die Löcherleitung der am häufigsten dominierende Transportmechanismus [87–89], der durch Überschuss von Schwefel hervorgerufen wird. In einigen Fällen ist durch einen Überschuss an Zinn n-Leitung[14, 90] beobachtet worden. Die elektrischen Eigenschaften können nach [91] mittels Druck oder Kristallstrukturänderung[82] oberhalb 878 K eingestellt werden.

Bei den in den nachfolgenden Abschnitten dargestellten Proben handelt es sich um unterschiedliche Proben mit verschiedenen Transporteigenschaften. Da aufgrund des Herstellungsprozesses unterschiedliche Nanodrähte des Typs Sn_xS_y vorliegen können, wird mittels elektrischer Eigenschaften versucht, diese bestimmten Typen nach der Bandlücke zuzuordnen.

Da die elektrischen Transporteigenschaften sehr wesentlich von der Art der Kontakte abhängig sind, wurden die Nanodrähte auf unterschiedliche Weise (verschiedene Schwenkachse) mittels Schattenbedampfung mit Kontakten versehen. Je nach Kontakteigenschaft lassen sich mit den physikalisch auftretenden Effekten die einen oder anderen Materialeigenschaften solcher Nanodrähte bestimmen.

^AUV-VIS: Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Bereich

6.1. Herstellung einzelner SnS-Nanodraht-Strukturen

Die Herstellung der Zinnsulfid Nanodraht-Proben erfolgt gemäß Kapitel 4.3.1 und wurde mit Hilfe der Elektronenstrahlolithographie durchgeführt[26]. Dabei wurden Techniken der Schattenbedampfung als auch des direkten Bedampfens eingesetzt. Nach der Herstellung von einzelnen Nanodrahtstrukturen wurden Strom-Spannungsmessungen bei Raumtemperatur in einer Vakuumkammer durchgeführt, um mögliche Oxidationsprozesse am Nanodraht zu vermeiden. Gleichzeitig wirkt die metallene Vakuumkammer als Abschirmung, die die Messgenauigkeit erhöht.

6.2. Symmetrische und asymmetrische Kennlinien

In dieser Arbeit wurden SnS-Nanodrahtstrukturen sowohl mit symmetrischen als auch mit asymmetrischen Strom-Spannungs-Kennlinien hergestellt. Diese Eigenschaften sind von der Beschaffenheit der Kontakte abhängig sowie von deren Symmetrie. Dies bezieht sich auf die Ladungsträgerinjektion in den Halbleiter des einen Kontakts sowie deren Austritt am zweiten Kontakt.

6.3. Symmetrische Kennlinie ohne Hysterese: Probe A

Im Einsatz der Abb. 6.3 ist eine Probe eines kontaktierten Nanodrahtes dargestellt. Diese Probe wird im Folgenden mit *Probe A* abgekürzt. Bei der Herstellung dieser

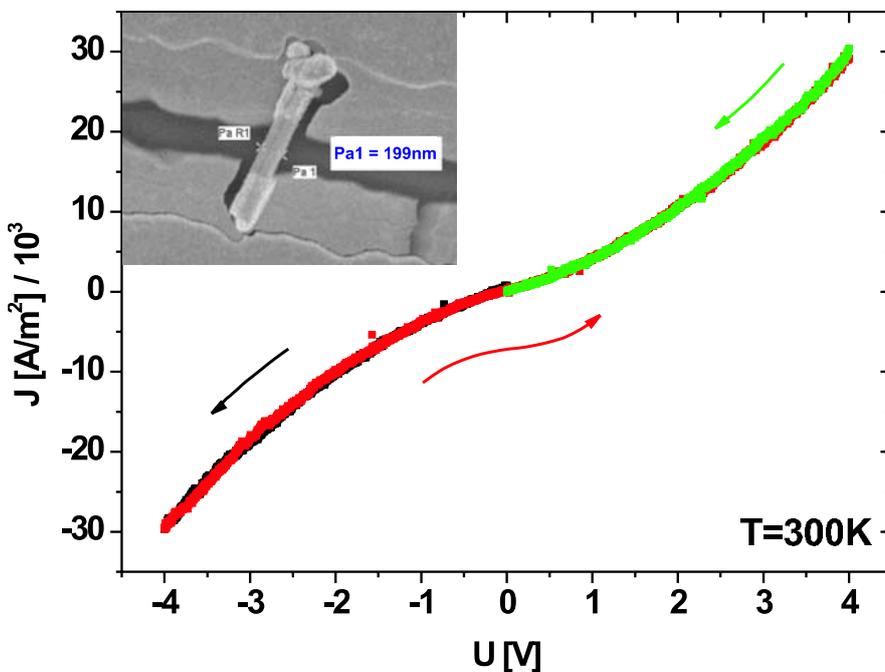


Abbildung 6.3.:
Beispiel einer Probe mit symmetrischer Kennlinie, die unabhängig von der Spannungsrichtung (durch Pfeile symbolisiert) kein Hystereseverhalten zeigt.

Probe wurde die Schattenbedampfungstechnik verwendet, um trotz dicken Lacks die Enden des Nanodrahtes mit einer Metallisierung von 100 nm *Cr/Au* bedampfen zu können. Dazu wurde die Schwenkachse beim Aufdampfen senkrecht zur Verbindungsachse der beiden Elektroden gelegt. Die Abmessungen des zwischen den Kontakten befindlichen Drahtes sind 199 nm für den Durchmesser bei einer Länge von 326 nm. Die Stromdichte erhält man durch Division des Stromes durch die Querschnittsfläche $A_0 = \pi(199/2)^2 \text{ nm}^2$ des Drahtes. Diese ist in Abb. 6.3 als Funktion der Spannung dargestellt.

6.3.1. Beobachtung und Analyse der Kennlinie

Diese Probe zeigt ein symmetrisches Kennlinienverhalten. Beim Verfahren der Spannung in unterschiedliche Richtungen ist keine Hysterese beobachtbar. Um den für die Messkurve und die Art des Anstiegs zugrundeliegenden Effekts einordnen zu können, wurde eine doppelt-logarithmische Darstellung herangezogen.

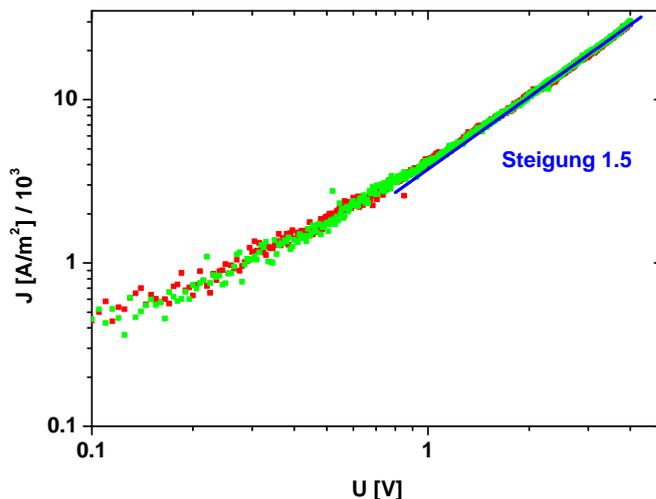


Abbildung 6.4.: *Doppelt-logarithmische Darstellung der Offset-verminderten Stromdichte in Abhängigkeit der Spannung. Die lineare Approximation für $U > 2 \text{ V}$ spiegelt eine exponentielle Spannungsabhängigkeit des Stroms wieder: $J \approx U^{3/2}$.*

In Abb. 6.4 ist zu erkennen, dass die Stromdichte der Spannung gemäß $J \approx U^{3/2}$ folgt. Derartige exponentielle Abhängigkeiten der Stromdichte wurden sowohl im raumladungsbegrenzten Transport in einer Vakuumdiode beobachtet^B, als auch bei Kontaktgeometrien, die von den parallelen Elektrodenkontakten am Halbleiter abweichen, wie bei Punkt-Kontakten. Ebenso aber auch in Luttinger-Flüssigkeiten, die im eindimensionalen Transport auftreten können [92–94].

Für die Formel der Stromdichte für exponentiell verteilte Fallenenergien aus Gl.(2.66) lässt sich auch kein $l = 1/2$ wählen, um mit $J \approx U^{l+1}$ einen Exponenten von $3/2$ zu erhalten, da $l > 1$ für die Gültigkeit der Formel vorausgesetzt wurde.

^BSchottky-Langmuir Raumladungsgesetz: $J = \frac{4}{9} \epsilon_0 \sqrt{\frac{2e}{m}} \frac{U^{3/2}}{L^2}$

Fast alle der obigen Punkte lassen sich aus folgenden Gründen ausschließen:

SCLC in Vakuumdiode: Ein raumladungsbegrenzter Transport, der dem einer Vakuumdiode entspricht, könnte nur zwischen dem Nanodrahtende und einem davon abgelösten Metallkontakt stattfinden. Der dabei auftretende Abstand wäre aber so gering, dass Tunnelmechanismen eine Rolle spielen, die die Stromdichte stark reduzieren. Da die Stromdichten der Kennlinien ähnlicher (nachfolgender) Strukturen aber in gleicher Größenordnung liegen, kann kein Tunnelmechanismus oder raumladungsbegrenzter Transport im Vakuum vorliegen.

Luttinger-Flüssigkeiten: Die in eindimensionalen Quantendrähten auftretenden Luttinger-Flüssigkeiten besitzen zwar auch eine Abhängigkeit der Stromdichte gemäß $J \approx U^\alpha$. Diese sind aber lediglich bei tiefen Temperaturen beobachtbar, da sonst die Wechselwirkung der Ladungsträger, die im Parameter α berücksichtigt wird, verwaschen wird. Dadurch ist dieser Effekt auszuschließen.

Dies bedeutet, dass ein raumladungsbegrenzter Stromtransport mit mindestens einem Punkt-Kontakt vorliegt, so dass sich die Stromdichte äquivalent zum Strom gemäß Gl.(2.71) beschreiben lässt.

Die Probe A wurde auch unter Variation der Backgate-Spannung untersucht. Die Stromdichte, von der der Leckstrom subtrahiert wurde, der aufgrund der Backgate-Spannung erzeugt wird, zeigt keine signifikante Veränderung. Dies ist in Abb.6.5 zu sehen.

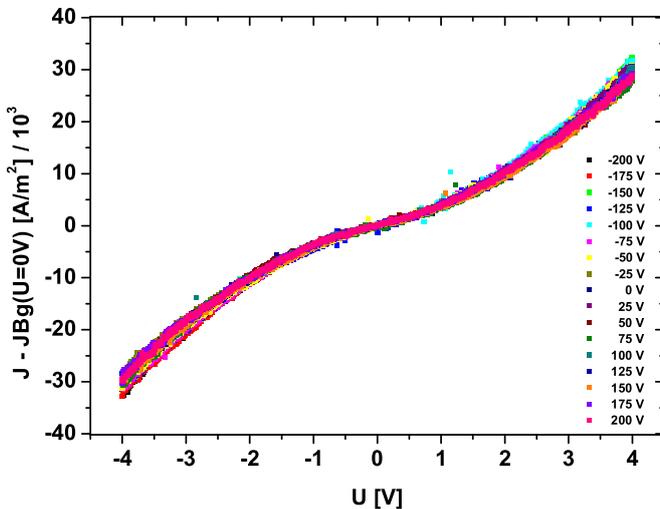


Abbildung 6.5.: Das Verhalten der Stromdichte als Funktion der Spannung ist invariant bezüglich der Backgatespannung. Diese Messungen wurden an Probe A durchgeführt. Die Stromdichte ist Offset-vermindert, d.h. Leckströme durch die Backgate-Spannungen wurden von der Kennlinie abgezogen.

Diese Messkurven sind somit invariant bezüglich der Backgate-Spannung U_{Bg} vom Betrag $|U_{Bg}| \leq 200$ V.

Die Strom-Spannungs-Charakteristik wurde auch bei 160 K untersucht siehe Abb. 6.6 links. Dabei zeigt sich, die für Halbleiter charakteristische Reduktion des Stroms mit tieferer Temperatur.

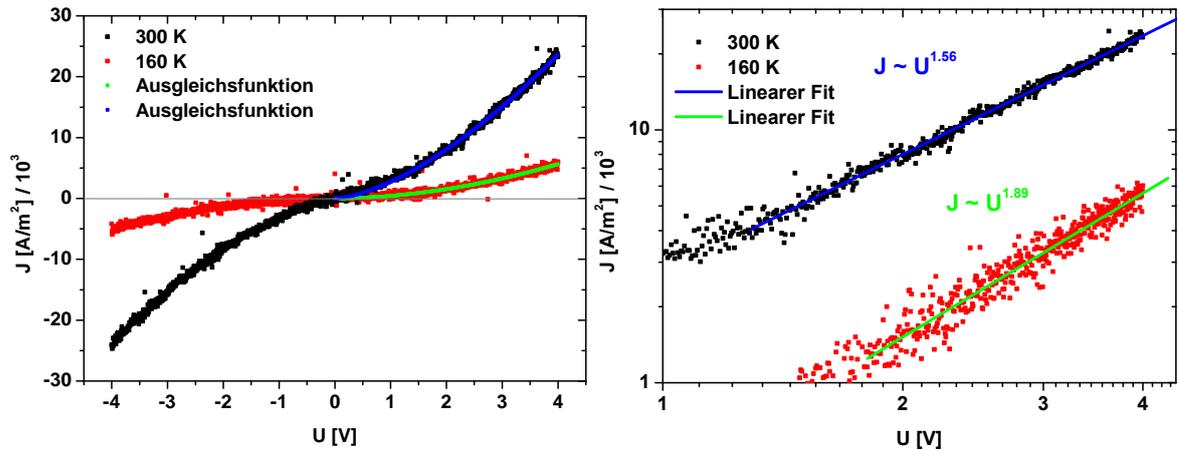


Abbildung 6.6.: Verhalten der Stromdichte als Funktion der Spannung bei Temperaturen von 300 K und 160 K (links). Die Ausgleichsfunktionen (grün und blau) sind die Näherungsgeraden der Kennlinien aus der doppelt-logarithmischen Darstellung (rechts).

Unter Nutzung einer doppelt-logarithmischen Darstellung in Abb. 6.6 rechts, lässt sich auch bei 160 K ein lineares Verhalten erkennen, das sich dem einer Kennlinie entsprechend $J \propto U^\alpha$ verhält. Diese Näherungsgeraden der doppelt-logarithmischen Darstellung sind auch im linken Bild in linearer Darstellung zu erkennen, bei der sie als Potenzfunktion in Erscheinung treten. Während sich die Stromdichte bei 300 K mit einem Exponenten der Spannung von $\alpha = 1.56$ beschreiben lässt, ist der Exponent bei 160 K durch $\alpha = 1.89$ gegeben.

6.3.2. Deutung und Ergebnis der Kennlinie

Die Kennlinie der Stromdichte zeigt bei Raumtemperatur ein Verhalten gemäß: $J \approx U^{3/2}$. Dies lässt sich raumladungsbegrenztem Stromtransport durch mindestens einen Punkt-Kontakt zuordnen, der theoretisch durch Gl.(2.71) beschrieben wurde.

Da die Kennlinie in beide Spannungsrichtungen diesen Exponenten aufweist, müssen entweder gleiche Kontakte vorliegen oder der Punkt-Kontakt des ersten Kontakts dominiert den raumladungsbegrenzten Transport.

Wenn die Injektion des ersten Punkt-Kontakts dominiert, dann muss entweder der zweite Kontakt niederohmig sein oder ebenso ein Punkt-Kontakt sein, damit ein gleiches exponentielles Verhalten der Stromdichte in beiden Spannungsrichtungen vorliegt. Andernfalls würde eine an diesem Kontakt auftretende Emission, wie z. B. Tunnel-, Schottky- oder Feld-Emission, zu einer mit dem ersten Kontakt gemeinsamen Abhängigkeit der Stromdichte führen, die von obigem Verhalten abweicht. Dies wurde nicht beobachtet.

Folgende Überlegungen ergeben sich für den zweiten Kontakt:

Ohmscher Kontakt Ein Ohmsches Verhalten des zweiten Kontaktes würde zu einer je nach Spannungsrichtung unterschiedlichen Menge an injizierten Ladungsträgern führen. Dies würde in einer verschiedenen Amplitude der Stromdichte bezüglich der Spannungsrichtung resultieren, die sich gemäß $J \approx U^{3/2}$ verhält. Damit läge keine Symmetrie vor, die allerdings zu beobachten ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ohmscher Kontakt so beschaffen ist, dass er genauso viele Ladungsträger injiziert wie der Punkt-Kontakt, ist zu gering.

Punkt-Kontakt Wenn folglich die Injektion auch am zweiten Kontakt über einen Punkt-Kontakt vollzogen wird, dann bleibt sowohl das Verhalten der Stromdichte als Funktion der Spannung mit gleichem Spannungs-Exponenten als auch die Amplitude erhalten. Die Ausbildung gleicher Amplituden ist sehr wahrscheinlich, da die Punkt-Kontakte durch dieselbe Oberflächenspannung der Goldelektroden gebildet werden können und damit über die gleiche sphärische Form verfügen. Des weiteren besitzen die Enden des Nanodrahtes die gleiche Querschnittsfläche, wodurch bei Bedampfung^c dieser Kontaktenden die gleiche Metallisierungsfläche dem Draht gegenübersteht. Bei auftretender Wölbung würden die gleichen Punkt-Kontakte entstehen.

Es handelt sich folglich um zwei Punkt-Kontakte, die unter raumladungsbegrenztem Transport eine symmetrische Stromdichte-Kennlinie hervorbringen, so dass sich die Abhängigkeit der Stromdichte von der Spannung gemäß $J \approx U^{3/2}$ ergibt. Es ist nicht auszuschließen, dass diese Injektion aus Punkt-Kontakten in Fallenzustände exponentieller Energieverteilung gemäß Gl. (2.73) stattfindet. Die unterschiedlichen Exponenten zur Beschreibung der Stromdichte-Kennlinien bei verschiedenen Temperaturen lassen sich durch die exponentielle Temperaturabhängigkeit des injizierenden Kontakts verstehen gemäß $J \propto \exp(-\frac{e\phi_{Bn}}{k_B T})$, so dass sich stets mit niedrigerer Temperatur eine kleinere Amplitude einstellt.

6.3.3. Zusammenfassung

Der bei dieser Probe zugrundeliegende Transportmechanismus konnte dem raumladungsbegrenzten Transport zugeordnet werden, der aufgrund eines Punkt-Kontakts eine Abhängigkeit gemäß $J \propto U^{3/2}$ besitzt. Die exakte Symmetrie kann einem zweiten Punkt-Kontakt zugeschrieben werden. Da kein Übergang zwischen unterschiedlichen Transportprozessen zu beobachten ist, kann keine weitere Analyse und Aussage über mögliche Fallenzustände getroffen werden. Es ist daher möglich, dass neben der mit Gl.(2.71) beschriebenen allgemeinen Injektion von Ladungsträgern über einen Punkt-Kontakt auch eine exponentielle Fallverteilung gemäß Gl. (2.73) vorliegt.

^cDies kann durch Schattenbedampfung mit Schwenkachse senkrecht zur Drahtachse erzeugt werden.

6.4. Symmetrische Kennlinie mit Hysterese: Probe B

Wie im vorhergehenden Abschnitt wurde in diesem Fall auch die Schattenbedampfungstechnik verwendet, allerdings mit einer Schwenkachse, die parallel zur Verbindungsachse der beiden Elektroden verläuft. Der Nanodraht wird somit von der Seite

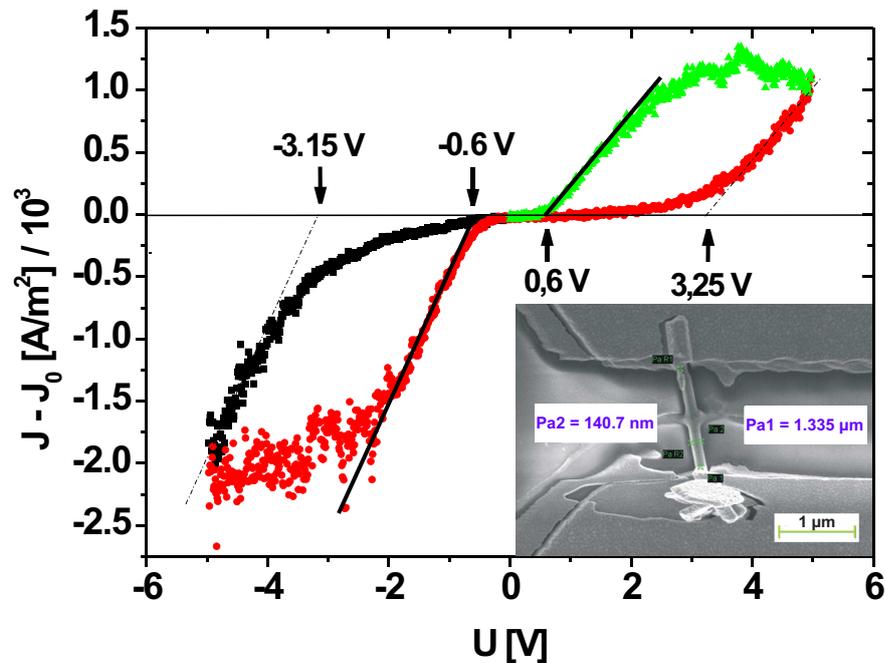


Abbildung 6.7.: Die Kennlinie der Offset-verminderten Stromdichte als Funktion der Spannung dieser Probe zeigt ein symmetrisches Verhalten mit einer starken Hysterese. Die Fallenbefüllung mit Ladungsträgern reduziert den Strom und erfordert für einen Stromwert eine höhere Spannung. Beim Zurückfahren der Spannung ist der Nanodraht fallenfrei, die überschüssigen Ladungsträger aus den sich leerenden Fallen fließen ab. Die Summe der inneren Spannungspunkte bei ca. $-0,6\text{ V}$ und $0,6\text{ V}$ geben unter Annahme Ohmscher Kontakte die Bandlücke eines SnS-Halbleiters mit $1,2\text{ eV}$ wieder[80].

an den Kontaktenden bedampft, um einen besseren Kontakt zu gewährleisten. Im Einsatz der Abbildung 6.7 ist die Probe dargestellt, die im Folgenden mit *Probe B* abgekürzt wird. Der zwischen den Elektroden befindliche Nanodraht besitzt einen Durchmesser von 140 nm sowie eine Länge von $1,335\text{ }\mu\text{m}$. Die Stromdichte wurde aus dem gemessenen Strom bestimmt, welcher durch die Querschnittsfläche des zylindrischen Nanodrahtes $A_0 \approx \pi(70\text{ nm})^2 = 1,54 \cdot 10^{-14}\text{ m}^2$ geteilt wurde. Um den unter Null Spannung auftretenden Stromversatz zu eliminieren, der durch eine nicht perfekte Nullstellung des Stromverstärkers auftritt, wurde der Strom um diesen Nullstrom bereinigt. Dies wird im Folgenden auch mit Offset-Bereinigung bezeichnet.

Die symmetrische Kennlinienform unterscheidet sich eindeutig von der im vorhergehenden Abschnitt 6.3 gemessenen durch die stark ausgeprägte Hysterese. Der dem Hysterese-Phänomen zugrundeliegende Mechanismus kann durch verschiedene und komplexe physikalische Ursachen hervorgerufen werden. Einige Mechanismen, die zu einer Hysterese führen können, sind Doppel-Injektion, Generations- und Rekombinationsprozesse, heiße Elektroneneffekte als auch auftretende Kapazitäten[95, 96].

Bei der Untersuchung der Herkunft der Hysterese sind folgende Punkte auszuschließen:

- Die Kapazität zwischen den Nanodrahtenden ist aufgrund des kleinen Drahtquerschnitts gegeben durch: $C \approx \epsilon_0 A_0 / (1.335 \mu\text{m}) \approx 10^{-19} \text{ F}$ und damit vernachlässigbar klein, um eine Hysterese dieses Ausmaßes zu bewirken.
- Gleiches gilt für die Kapazität der Mantelflächen an den zylindrischen Nanodrahtenden im Metallkontakt, die über eine Schottky-Barriere selbst bei sehr kleinen Barrierenbreiten (entspräche als Näherung dem Plattenabstand eines Plattenkondensators) von ca. 1 \AA , eine Kapazität von $\approx 10^{-16} \text{ F}$ hätten. Die Ladungsmenge eines solchen Kondensators wäre (bei üblichen $4 - 5 \text{ V}$ Source-Drain-Spannung) vernachlässigbar verglichen mit der Konzentration der intrinsischen und injizierten Ladungsträger.
- Eine vergleichbare Elektrodengeometrie auf dem isolierenden Substrat (wie *Probe A* aus Abschnitt 6.3) zeigt mit ähnlichem Probenwiderstand und mit gleichem Messaufbau keine Hysterese. Dies bedeutet, dass Kapazitäten weder zwischen den aufgedampften Elektroden noch zwischen Elektroden und Nanodraht oder durch den Messaufbau die Hysterese erzeugen.

Deshalb muss die Hysterese durch Effekte aus dem Inneren des Nanodrahtes hervorgerufen werden. Um den der Hysterese zugrundeliegenden Effekt besser einordnen zu können, wird eine doppelt-logarithmische Darstellung sowohl für den negativen als auch positiven Spannungsbereich herangezogen.

Zur doppelt-logarithmischen Darstellung der Kennlinie des negativen Spannungsbereichs werden sowohl für die Spannung als auch für die Offset-verminderte Stromdichte die Absolutbeträge bestimmt. In Abb.6.8 sind drei Bereiche zu erkennen, in denen die Stromdichte unterschiedliches Potenzverhalten aufweist. Mit zunehmender Spannung ist zunächst eine lineare, dann eine quadratische Charakteristik zu beobachten, die von dem Verhalten $J \propto U^{3.16}$ abgelöst wird. Diese unterschiedlichen Transport-Bereiche vollziehen ihre Übergänge an den Spannungen $U_1 = -1.959 \text{ V}$ und $U_2 = -3.163 \text{ V}$. Bei Reduktion der Spannung vom Maximalwert von -5 V bildet die Stromdichtekennlinie (rot) eine Hysterese. Unterhalb von $|-2.1 \text{ V}|$ zeigt die Stromdichte eine nahezu quadratische Abhängigkeit bezüglich der Spannung. In Abb. 6.9 ist zu erkennen, dass die Stromdichte unter positiver Spannung nicht den bisherigen Potenzfunktionen unter negativer Spannungsrichtung folgt, sondern sich oberhalb von 2.4 V gemäß $J \propto U^{3.77}$

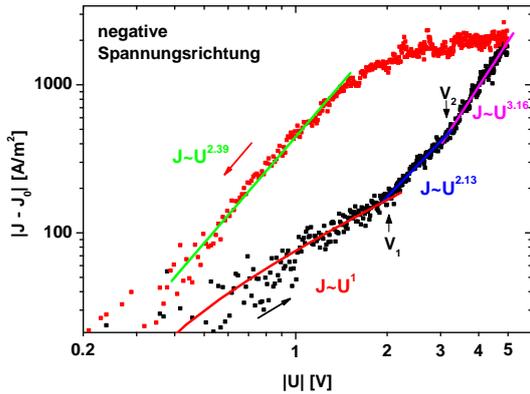


Abbildung 6.8.: Doppelt-logarithmische Darstellung der Offset-verminderten absoluten Stromdichte in negativer Spannungsrichtung. Die Stromdichte zeigt mit zunehmendem Spannungsbetrag (schwarze Kennlinie) einen Übergang von linearem zu quadratischem und $J \propto U^{3.16}$ Verhalten. Bei Reduktion der Spannung bildet sich eine Hysterese aus.

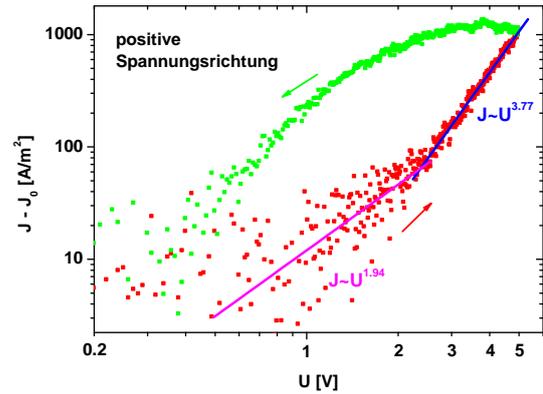


Abbildung 6.9.: Doppelt-logarithmische Darstellung der Offset-verminderten Stromdichte in positiver Spannungsrichtung. Die Stromdichte nimmt mit zunehmender Spannung (rote Kennlinie) gemäß $J \propto U^{3.77}$ zu und zeigt eine Hysterese bei Reduktion der Spannung (grüne Kurve). Andere Potenzen sind nicht zu beobachten.

darstellt. Auch hier bildet sich die Hysterese nach Reduktion der Spannung aus. Für die Deutung und Zuordnung der Ergebnisse lassen sich folgende Effekte ausschließen, die einen entsprechenden Anstieg des Stroms erklären könnten:

Kontakt-Phänomene: Der physikalische Ursprung der Potenzfunktion der Stromdichte lässt sich nicht in üblichen Kontakt-Phänomenen [23, 24] wie Tunnel-, Schottky-, Feld-, Frenkel-Poole- oder anderen Emissions-Effekten finden.

Luttinger-Flüssigkeiten: Die in eindimensionalen Quantendrähten auftretenden Luttinger-Flüssigkeiten [92–94] besitzen zwar auch eine Abhängigkeit der Stromdichte gemäß $J \approx U^\alpha$. Diese sind aber lediglich bei tiefen Temperaturen beobachtbar, da sonst die Wechselwirkung der Ladungsträger, die im Parameter α berücksichtigt wird, verwaschen wird. Dadurch ist dieser Effekt auszuschließen.

Erreichen des fallenfreien Limits (TFL): Wenn der Halbleiter Fallen bei diskreten Energien besitzt, dann könnten die äußeren Spannungen in Abb. 6.7 bei -3.15 V und 3.25 V den Energien des fallengefüllten Limits (TFL) entsprechen. Oberhalb dieser Spannungen wären wirklich alle Fallen gefüllt, womit ein starker Anstieg im Strom verbunden wäre. Das würde bedeuten, dass für Spannungen oberhalb dieser TFL-Spannungen die Kennlinien die Form des perfekten fallenfreien Halbleiters wiedergäben. Da der Anstieg am TFL-Limit aber für gewöhnlich steiler

ist als mit $J \approx U^{3.77}$ (vergl. hierzu Abschnitt: 2.7.5) wie in Abb.6.9, ist dieser Effekt eher unwahrscheinlich.

Es muss daher ein anderer Transportmechanismus vorliegen.

6.4.1. Deutung und Ergebnis der Kennlinie

Der für die Hysterese und potentiellen Stromdichteanstieg verantwortliche Effekt wird durch leere Fallenzustände bewirkt, die nicht durch eine oder wenige diskrete Energien verteilt sind, sondern eine exponentielle Verteilung aufweisen. Diese Deutung lässt sich zunächst für die Stromdichte-Charakteristik in positiver Spannungsrichtung verifizieren. Die Hysterese wird später analysiert. Der in Abschnitt (2.66) beschriebene Effekt der exponentiellen Fallverteilung führt zu einer Abhängigkeit der raumladungsbegrenzten Stromdichte gemäß:

$$J \approx \frac{U^{(l+1)}}{L^{(2l+1)}}. \quad (6.1)$$

Aus der Steigung der Stromdichte in doppelt-logarithmischer Darstellung, entsprechend Abb. 6.9, lässt sich die charakteristische Größe T_t der Verteilungsfunktion aus Gl.(2.65) bestimmen. Mit $l = T_t/T = 2.77$ ergibt sich die charakteristische Größe von $T_t = 831$ K. Das Vorhandensein von Fallen impliziert, dass zunächst die leeren Fallen bis zur Quasi-Fermi-Energie aufgefüllt werden müssen, bevor alle injizierten Ladungsträger vollständig zum Strom beitragen können. Bei der Deutung wird von einer Injektion lediglich eines Ladungsträgertyps ausgegangen, so dass die Füllung der Fallenzustände je nach Spannungsrichtung entweder von der einen oder von der anderen Seite des Nanodrahtes bewerkstelligt wird. Je nach Beschaffenheit der Kontakte (wie z. B. Geometrie und Verspannung) können die Diffusionspotentiale und resultierenden elektrischen Felder trotz gleicher Bandkanten-Diskontinuitäten unterschiedlich ausgeprägt sein. Je nach Spannungsabfall am Emitter-Kontakt werden folglich mehr oder weniger Ladungsträger bei einer Source-Drain-Spannung injiziert. Im Vergleich zur intrinsischen Ladungsträgerdichte kann diese injizierte Ladungsträgermenge zu einer anderen raumladungsbegrenzten Kennlinien-Charakteristik führen.

So ist in **negativer Spannungsrichtung** in Abb.6.8 zunächst ein Ohmsches Verhalten zu beobachten, gefolgt von einem quadratischen Anstieg der Stromdichte, der anschließend von einem Verhalten gemäß $J \propto U^3$ abgelöst wird. Das Ohmsche und quadratische Verhalten lässt sich erfolgreich dem raumladungsbegrenzten Transport von Mott und Gurney entsprechend Abschnitt 2.7.3 zuordnen. Sobald die injizierte Ladungsträgermenge die intrinsische überschreitet, geht das Ohmsche Verhalten der Stromdichte in die quadratisch ansteigende Funktion der Spannung (Child'sches Verhalten) des raumladungsbegrenzten Transports über. Aus dem Übergang zwischen Ohmschem und Child'schem Bereich lässt sich später die Ladungsträgerdichte ermitteln. Die Tatsache, dass beim Überschreiten der Spannung U_2 die Stromdichte der Potenz drei bezüglich der Spannung folgt, lässt sich durch einen raumladungsbegrenzten

Transport unter exponentieller Fallenverteilung deuten. Während bei tieferem Spannungsbetrag ($|U| \leq U_2$) die Quasi-Fermi-Energie die Füllung kontinuierlich verteilter Fallen ermöglicht, werden bei höheren Spannungen ($|U| \geq U_2$) Fallen mit energetisch exponentieller Verteilung gefüllt. Das mit der Spannung verschiebende Fermi-Niveau innerhalb des Halbleiters füllt die je nach energetischer Position vorhandenen Fallenzustände innerhalb der Bandlücke.

In **positiver Spannungsrichtung** injiziert der entgegengesetzte Kontakt in den Halbleiter. Da sich der Metall-Halbleiterübergang trotz gleicher Bandkantendiskontinuitäten, wie erwähnt, unterscheiden kann, fällt über diese Barriere eine andere Spannung ab als in negativer Spannungsrichtung. In diesem Fall befindet sich das Fermi-Niveau unter positiver Spannung schon bei kleinen Spannungswerten im energetischen Bereich der exponentiell zunehmenden Fallenzustände, so dass die Kennlinien dem Verlauf gemäß $J \propto U^{l+1}$ folgen. Ein Ohmscher Bereich ist bei Spannungen unterhalb von 2 V nicht von einem potentiellen Anstieg der Stromdichte (rote Kennlinie) zu unterscheiden, da die Streuung der Datenpunkte vergleichbar wird mit der Abweichung zu einer Ohmschen Geraden. Im Gegensatz zur negativen Spannungsrichtung verhält sich die in Abb.6.9 doppelt-logarithmisch dargestellte Stromdichte unter positiver Spannung mit $|U| \geq 2$ V durchgehend linear, so dass die Stromdichte nur einer Potenzfunktion folgt ($J \propto U^{3.77}$).

Für die in Abb.6.7 dargestellte Stromdichte-Kennlinie ergibt sich damit Folgendes. Zunächst werden die von Null Volt ausgehenden Kennlinienabschnitte betrachtet, die in Form der schwarzen Kennlinie im negativen und der roten im positiven Spannungsbereich dargestellt wurden. In diesen Abschnitten werden die ungefüllten Fallen mit injizierten Ladungsträgern gefüllt. Das hat zur Folge, dass lediglich die übriggebliebenen injizierten Ladungsträger am messbaren Ladungsträgertransport teilnehmen.

Wird bei jedem Messpunkt dem Ladungsträgersystem Zeit zum Relaxieren gegeben, so dass sich ein Gleichgewicht zwischen injizierten und emittierten Ladungsträgern eingestellt hat, sind unter Vernachlässigung der thermischen Verbreiterung im Mittel bis zum spannungsverschobenen Fermi-Niveau alle Fallenzustände gefüllt.

Die Tatsache, dass sich die Stromdichte-Kennlinien, die in unterschiedliche Spannungsrichtungen durchfahren werden, unter Null Spannung berühren, ist ein Indiz dafür, dass **kein kapazitiver Effekt** der Hysterese zugrunde liegt. Damit liegt das obig genannte Gleichgewicht der Ladungsträger vor.

Der exponentiellen Fallenverteilung entsprechend werden mit Erhöhung der Source-Drain-Spannung mehr und mehr Fallen-Niveaus gefüllt, die bei Raumtemperatur vom Fermi-Niveau aus erreichbar sind. Die Stromdichte steigt unter positiver Spannung oberhalb von 2 V mit $l = 2.77$ gemäß Gl.(6.1) proportional mit $U^{3.77}$ an. Dies entspricht wie obig beschrieben einer charakteristischen Temperatur von $T_t = 831$ K.

In negativer Spannungsrichtung ist nach dem Child'schen Transport-Bereich oberhalb des Spannungsbetrages U_2 ein potentieller Stromdichteanstieg bezüglich der Spannung mit $l = 2.16$ entsprechend $U^{3.16}$ zu beobachten. Dies entspricht einer charakteristischen Temperatur von $T_t = 648$ K der exponentiellen Fallenverteilung.

Um die Herkunft der unterschiedlichen Verteilungsfunktionen zu ergründen, wird als Nächstes der Hysterese-Effekt untersucht. Eine naheliegende Ursache des Auftretens des Hysterese-Effekts könnte in dem Füllen der Fallenzustände liegen.

Bei einer Startspannung von Null Volt werden mit zunehmender Spannung (rote Kennlinie) die Fallen im Mittel bis zur Quasi-Fermi-Energie gefüllt. Die Anzahl der Fallen, die mit spannungsverschobener Quasi-Fermi-Energie erreicht werden können, nimmt dabei mit zunehmender Spannung bzw. Energie exponentiell zu. Die Stromdichte-Kennlinie folgt dadurch der Gl.(2.66) mit $J \propto U^{l+1}$. Sobald die maximale Spannung von 5 V erreicht ist, wird die Spannungsrichtung umgedreht. Der Halbleiter, der unter Reduktion der Spannung auftritt, ist nun nicht mehr im gleichen Zustand wie zuvor. Die vorherige Füllung der Fallen unter zunehmender Spannung hat zur Folge, dass unter Reduktion der Spannung besetzte Fallen oberhalb der Quasi-Fermi-Energie auftreten.

Durch das bei anliegender Spannung verkippte Leitungs- bzw. Valenzband ist es möglich, dass Fallen ihre Ladungen wieder freigeben, sobald die Bedingungen $\frac{q^*}{q}(E_{F_{n,p}} - E_t) > k_B T$ aus Gl. (2.50) für flache Fallen oder bei tiefen Fallen $\frac{q^*}{q}(E_t - E_{F_{n,p}}) > k_B T$ aus Gl.(2.60) entsprechend nicht mehr erfüllt sind. Dies führt dazu, dass sich Fallenzustände wieder leeren und die Ladungsträger durch die anliegende Spannung zu der Stromdichte beitragen. Die Stromdichte bleibt deshalb direkt nach Richtungswechsel der Spannungsänderung (bei ± 5 V) solange konstant oder kann sich sogar erhöhen, solange die Konzentration der überschüssigen Ladungsträger aus den oberen Fallenzuständen, die pro Zeit durch die Spannungsänderung ausgelöst werden, nicht vernachlässigbar ist gegenüber der übrigen Konzentration $n = n_0 + n_i$ im n-Halbleiter oder entsprechend $p = p_0 + p_i$ im p-Halbleiter. Unterhalb des spannungsverschobenen Quasi-Fermi-Niveaus sowie den von diesem mittels thermischer Energie ($k_B T$) noch erreichbaren Fallen ($\approx E_{F_{n,p}} + k_B T$) bleiben alle Fallen besetzt. Bei jeder Reduktion der Spannung sind somit keine unbesetzten Fallen erreichbar, die mit der zur Verfügung stehenden Energie besetzt werden könnten. Der Halbleiter ist für diese Ladungsträger quasi perfekt. Da die energetische Verteilung der Fallen exponentiell ist, können folglich durch Reduktion der Spannung die gefüllten Fallen, die oberhalb der reduzierten Quasi-Fermi-Energie liegen, wieder freigegeben werden. Mit zunehmender Differenz zwischen der Energie der Fallenzustände und der Quasi-Fermi-Energie nimmt die Anzahl der Ladungsträger dabei exponentiell zu.

Die exponentiell mit der Spannung veränderliche Ladungsträgermenge, die eine Funktion der Fallenfüllung darstellt, ist damit auch abhängig von den in die Stromdichte eingehenden Ladungsträgern. Die Änderung zwischen oberer und unterer Kennlinie ist somit eine direkte Abbildung der Exponentialfunktion der Besetzung der Fallen, entsprechend Gl.(2.65). Dies wird im Folgenden genauer untersucht.

Entwicklung eines Modells zur Beschreibung der Hysterese unter exponentieller Fallenverteilung sowie Verifizierung der Meßergebnisse

Es sei E_{max} die Energie des Quasi-Fermi-Niveaus am Metall-Halbleiter-Übergang (Emitter) bei maximaler Spannung U_{max} der Kennlinie am Umkehrpunkt und entsprechend E_{now} die Energie des Quasi-Fermi-Niveaus bei der reduzierten, wieder zurückgefahrenen Spannung an der Position U . Die resultierende Ladungsträgerdichte, die sich aus den freiwerdenden Ladungsträgern der Fallen ergibt, lässt sich demnach aus der Differenz der jeweiligen Fallenkonzentration bei zwei verschiedenen Spannungen berechnen.

Nach M. A. Lampert[31] ergibt sich die injizierte Gesamtfallenkonzentration zwischen der ortsabhängigen Quasi-Fermi-Energie $E_{Fn}(x)$ und der Fermi-Energie des thermischen Gleichgewichts E_F mittels $N_t = \int_{E_F}^{E_{Fn}(x)} \mathcal{N}_t(E) dE$. Dabei wird die exponentielle Zustandsdichte $\mathcal{N}_t(E) = \left(\frac{N_t}{k_B T_t}\right) e^{\frac{E-E_c}{k_B T_t}}$ entsprechend Gl.(2.65) berücksichtigt.

In ähnlicher Weise wird nun die Konzentration der Fallen bestimmt, die unter der Spannung U zusätzlich zum thermischen Gleichgewichtszustand $n_{t,0}$ durch Injektion gefüllt werden. Bei der Berechnung der injizierten und in Fallen gebundenen Ladungsträger muss allerdings die Zustandsdichte der Fallen $\mathcal{N}_t(E)$ mit der Besetzung gemäß der Fermi-Verteilung gewichtet werden. Streng genommen handelt es sich hierbei um eine zur Fermi-Verteilung äquivalente Verteilungsfunktion, die sich auf die Quasi-Fermi-Energie bezieht: $f_n(E) = \left(1 + e^{\frac{E-E_{Fn}}{k_B T}}\right)^{-1}$. Hierdurch ergibt sich:

$$n_{t,i}(U) = n_t(U) - n_{t,0} = \int_{E_F}^{E_{Fn}+qU} \mathcal{N}_t(E) f_n(E) dE - \int_{E_F}^{E_{Fn}} \mathcal{N}_t(E) f_n(E) dE \quad (6.2)$$

$$= \int_{E_{Fn}}^{E_{Fn}+qU} \mathcal{N}_t(E) f_n(E) dE \quad (6.3)$$

$$\stackrel{T=0 \text{ K}}{\equiv} \int_{E_{Fn}}^{E_{Fn}+qU} \mathcal{N}_t(E) \theta_f(E - E_{Fn}) dE = \int_{E_{Fn}}^{E_{Fn}+qU} \mathcal{N}_t(E) dE \quad (6.4)$$

$$= \frac{N_t}{k_B T_t} \left[\frac{k_B T_t}{N_t} e^{\frac{E-E_c}{k_B T_t}} \right]_{E_{Fn}}^{E_{Fn}+qU} = N_t \left(e^{\frac{E_{Fn}+qU-E_c}{k_B T_t}} - e^{\frac{E_{Fn}-E_c}{k_B T_t}} \right) \quad (6.5)$$

$$= N_t e^{\frac{E_{Fn}-E_c}{k_B T_t}} \left(e^{\frac{qU}{k_B T_t}} - 1 \right). \quad (6.6)$$

Dabei wurde die sog. *Heaviside-Funktion*, oder auch *Theta-Funktion* $\theta_f(x) = \{0: \text{für } x < 0; 1: \text{für } x \geq 0\}$ zur Näherung der Fermi-Verteilungsfunktion verwendet, die bei $T = 0 \text{ K}$ dieser Funktion entspricht. Diese Näherung sei erlaubt, da bis zu jeder Energie E des Integrals bei 0 K in Gl.(6.3) eine Befüllung der Fallen angenommen wird. Zusätzlich sei erwähnt, dass renommierte Autoren wie Lampert und Mark [31] die Fermi-Verteilung in der Integration bei der Bestimmung der Gesamtfallenkonzentration

on N_t oder der in Fallen injizierten Ladungsträgerkonzentration $n_{t,i}$ ganz vernachlässigen. In späteren Kapiteln wird dieser Punkt nochmals verfeinert.

Die Fragestellung, weshalb die Integrationsgrenze der Gl.(6.3) nicht wie üblich $E_{Fn} - qU$ lautet, lässt sich durch den Injektionsmechanismus verstehen. Sobald das Quasi-Fermi-Niveau des Kollektors durch eine positive Spannung energetisch nach unten verschoben wird, werden die Ladungsträger vom Emitter injiziert. Betrachtet man die rein energetische Lage innerhalb des lokal vorliegenden und nach unten verschobenen Bandes, so werden die Ladungsträger innerhalb der Bandlücke unter Energieerhaltung nach rechts injiziert (siehe Abb.6.10a).

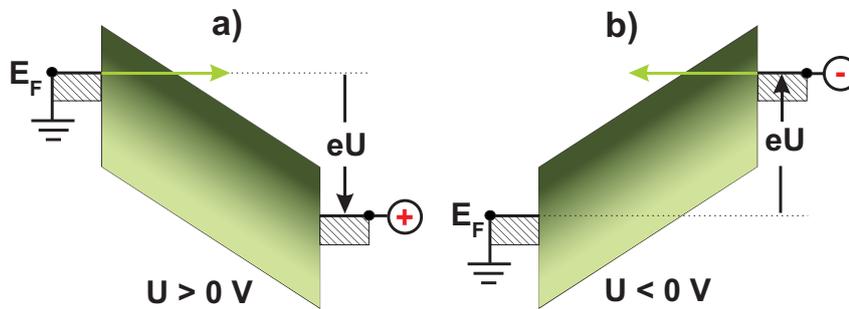


Abbildung 6.10.: Schematische Darstellung der Injektion in einen n-Typ Isolator, der eine mit der Energie exponentiell zunehmende Fallenverteilung aufweist. Unter positiver Spannung (links) werden die Ladungsträger unter Energieerhaltung waagrecht injiziert. Relativ zum Valenzband nimmt der Abstand der noch gefüllten Fallenzustände nach rechts zu, was einer zum Valenzband relativen Füllung zu höheren Energien entspricht. In der rechten Abbildung gilt Äquivalentes für die negative Spannung, so dass auch hier sich eine Füllung relativ zum Valenzband zu höheren Energien vollzieht.

Der energetische Abstand des Fermi-Niveaus relativ zum Valenzband nimmt nach rechts zu. Aus dem energetischen Abstand lässt sich auf die Anzahl befüllbarer Fallenzustände innerhalb der Bandlücke schließen, die mit Hilfe eines summierenden Integrals in Gl.(6.2) berücksichtigt werden. Durch eine energetische Verschiebung des Valenzbandes hin zu geringeren Energien (nach unten) werden exponentiell zunehmend mehr Fallenzustände gefüllt. Dies ist der Grund weshalb die spannungsabhängigen Integrationsgrenzen der Gl.(6.2) bis Gl.(6.4) die Zunahme der mit der Spannung befüllbaren Zustände durch $E_{Fn} + qU$ für positive Spannungen U Rechnung tragen. Entsprechend Gl.(6.6) ergibt sich die Differenz $\Delta n_{t,i}$ zwischen der Konzentration der durch Injektion gefüllten Fallenzustände unter der maximal verwendeten Spannung U_{max} und der entsprechenden Konzentration bei der momentanen Spannung U_{now}

durch:

$$\Delta n_{t,i} = n_{t,i}(U_{max}) - n_{t,i}(U_{now}) \quad (6.7)$$

$$= N_t e^{\frac{E_{Fn}-E_c}{k_B T_t}} \left[\left(e^{\frac{qU_{max}}{k_B T_t}} - 1 \right) - \left(e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1 \right) \right] \quad (6.8)$$

$$= N_t e^{\frac{E_{Fn}-E_c}{k_B T_t}} \left(e^{\frac{qU_{max}}{k_B T_t}} - e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} \right). \quad (6.9)$$

Mit abnehmender Spannungsposition U_{now} nimmt daher die aus den Fallen freiwerdende Ladung zu, die unter dem vorherrschenden elektrischen Feld am Transportgeschehen teilnimmt.

Entsprechend Abb.6.10(a) und (b) lassen sich aus Gründen der Symmetrie des physikalischen Transportgeschehens die Formeln Gl.(6.6) sowie Gl.(6.9), die für positive Spannungswerte entwickelt wurden, durch Multiplikation der Spannungen U im Exponenten mit -1 auch für negative Spannungswerte verwenden.

Dies wird deutlich, da auch unter negativer Spannung mit zunehmendem Spannungsbetrag die Ladungsträgerdichte zunimmt und nicht abnimmt. Dem wird durch den Vorzeichenwechsel Rechnung getragen. Dadurch vollzieht sich der Injektionsprozess auf symmetrische Weise für die verschiedenen Spannungsrichtungen. Die Füllung und Leerung der exponentiell verteilten Fallenzustände innerhalb der Bandlücke ist in Abb.6.11 (Mitte) als Funktion der Energie dargestellt. Die damit verbundene Änderung der Stromdichte ist links unter zunehmendem und rechts unter abnehmendem Spannungsbetrag abgebildet.

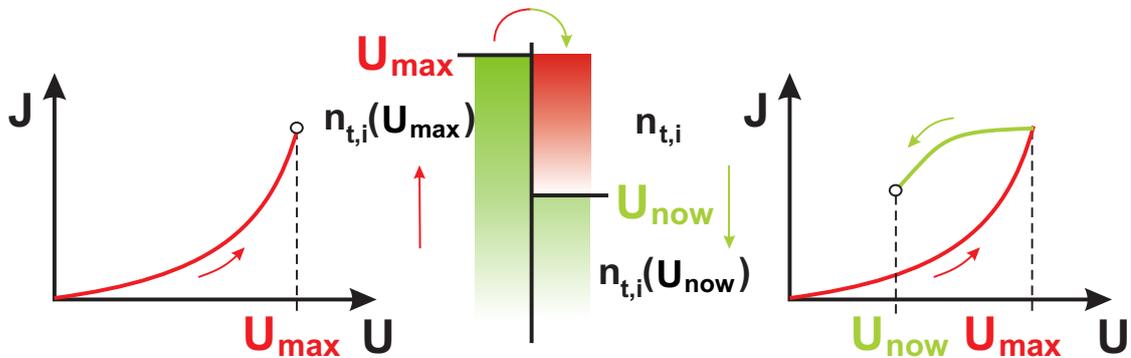


Abbildung 6.11.: Darstellung der Füllung der exponentiell verteilten Fallen mit zunehmender Spannung (links) und der damit von der Spannungsrichtung abhängigen Änderung der Konzentration gefüllter Fallen (Mitte). Die Reduktion der Spannung bewirkt eine Entleerung der Fallenzustände, so dass die Ladungsträgerkonzentration $\Delta n_{t,i}$ zu der spannungsabhängigen, injizierten Ladungsträgerkonzentration hinzukommt, die einen SCLC-Charakter in der Stromdichte-Kennlinie hervorruft.

Durch Erhöhung der Spannung (Abb.6.11 links) werden die Fallen sukzessive mittels Injektion gefüllt, so dass sie bei Erreichen der maximalen Spannung U_{max} bis zur

Energie $E_{Fn} + E_{max}$ mit $E_{max} = qU_{max}$ gefüllt sind. In der Mitte der Abbildung ist die Konzentration der gefüllten Fallen (grün) dargestellt als Funktion der mit der Spannung steigenden Energie. Durch Reduktion der Spannung auf den momentan betrachteten Spannungswert U_{now} , entsprechend Abb.6.11 rechts, geben die oberhalb der Quasi-Fermi-Energie gefüllten Fallen ihre Ladung wieder frei. Auf diese Weise trägt die Ladungsträgerkonzentration $\Delta n_{t,i}$ der aus den Fallen stammenden Ladungsträger zum elektrischen Transport bei. Die unterhalb der spannungsabhängigen Quasi-Fermi-Energie $E_{Fn} + qU_{now}$ befindlichen Fallen bleiben weiterhin besetzt.

Eine beobachtete Hysterese wurde auch von der Gruppe D. S. Shang et al. als Resultat eines Füll- und Leerungsmechanismus von Fallenzuständen gedeutet[35]. Ihre Messungen beziehen sich auf $Ag/La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/Pt$ -Heterostrukturen, die unter anderem auch TFL-Übergänge zeigten. Die von dieser Gruppe beobachtete Hysterese wurde desweiteren von (PF)-Emissions- und (FN)-Tunnelmechanismen begleitet und zeigte eine andere Form der Hysterese-Schleife als die in dieser Arbeit beobachtete.

Aus dem obigen Modell-Ansatz zur Kalkulation der Ladungsträgerkonzentration, die aus den Fallen oberhalb der Quasi-Fermi-Energie frei werden können, wurde folgende Modell-Analyse-Methode zur genaueren Untersuchung der Hysterese weiterentwickelt.

Dazu wird der Quotient aus der oberen und unteren Stromdichte-Kennlinie gebildet und halb-logarithmisch als Funktion der Spannung dargestellt, entsprechend Abb.6.12.

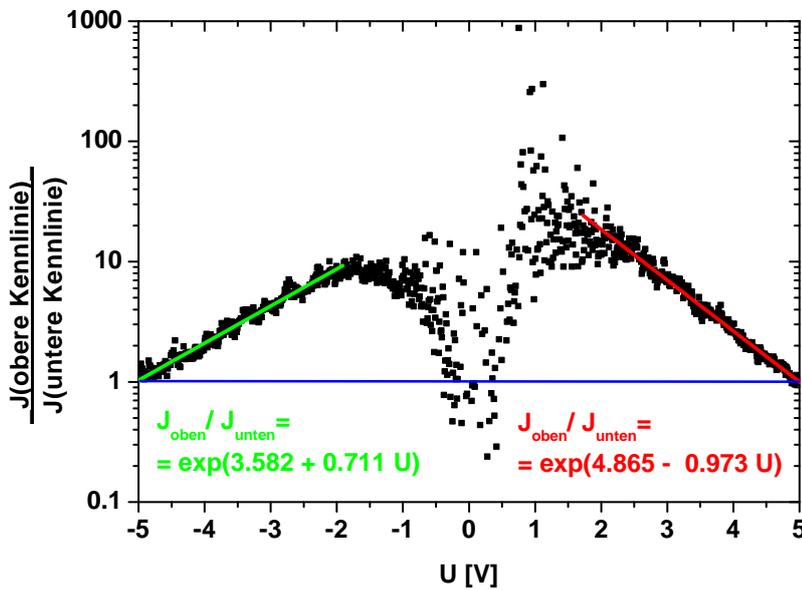


Abbildung 6.12.:

Die semi-logarithmische Darstellung des Quotienten aus der oberen und der unteren Stromdichte-Kennlinie als Funktion der Spannung ist eine direkte Abbildung der exponentiellen Verteilung der Fallen, falls eine Hysterese auftritt.

Es ist eine eindeutig lineare Abhängigkeit zwischen der oberen und der unteren Stromdichte-Kennlinie bezüglich der Spannung zu beobachten. Die Steigung ist für positive Spannungen negativ, so dass die Stromdichte der oberen Kennlinie J_{oben} mit abnehmender Spannung im Verhältnis zur Stromdichte der unteren Kennlinie J_{unten} zunimmt. Unter negativer Spannung ist mit abnehmendem Spannungsbetrag eine po-

sitive Steigung des Quotienten der Stromdichten zu beobachten. Unter Berücksichtigung von Gl.(6.6) und Gl.(6.9) ergibt sich unter positiven Spannungswerten für den Quotienten aus oberer und unterer Stromdichte:

$$\frac{J_{oben}}{J_{unten}} = \frac{n_{t,i}(U_{now}) + \Delta n_{t,i}}{n_{t,i}(U_{now})} \quad (6.10)$$

$$= \frac{N_t e^{\frac{E_{Fn}-E_c}{k_B T_t}} \left(e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1 \right) + \left(e^{\frac{qU_{max}}{k_B T_t}} - e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} \right)}{N_t e^{\frac{E_{Fn}-E_c}{k_B T_t}} \left(e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1 \right)} \quad (6.11)$$

$$= \frac{e^{\frac{qU_{max}}{k_B T_t}} - 1}{e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1} \quad (6.12)$$

$$\approx e^{\frac{q}{k_B T_t}(U_{max}-U_{now})}. \quad (6.13)$$

Mit Hilfe der Boltzmann-Näherung $f(E) \approx e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}}$, die für $|E - E_F| > 3k_B T$ gilt [23], ergibt sich *das gleiche Ergebnis* des Stromdichtequotienten. Dies wird in einem späteren Abschnitt gezeigt. Aus den vorherigen Überlegungen des symmetrischen Verhaltens bezüglich der Spannung ergibt sich der Quotient der Stromdichten für negative Spannungswerte durch Multiplikation des in Gl.(6.13) vorliegenden Exponenten mit -1 , so dass sich ergibt:

$$\frac{J_{oben}}{J_{unten}} = \frac{e^{-\frac{qU_{max}}{k_B T_t}} - 1}{e^{-\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1} \quad (6.14)$$

$$\approx e^{-\frac{q}{k_B T_t}(U_{max}-U_{now})}. \quad (6.15)$$

Unter Betrachtung aller positiven Spannungswerte U lässt sich die in Gl.(6.13) auftretende momentane Position der reduzierten Spannung U_{now} durch U ersetzen. Dadurch ergibt sich der natürliche Logarithmus des Stromdichte-Quotienten zu:

$$\ln \left(\frac{J_{oben}}{J_{unten}} \right) = \frac{E_{max}}{k_B T_t} - \frac{q}{k_B T_t} U, \quad (6.16)$$

wobei $E_{max} = qU_{max}$ die größte, zur Verfügung stehende Energie der Ladungsträger bei maximaler Spannung U_{max} (Umkehrpunkt der Spannungsrichtung) darstellt.

Für die negativen Spannungswerte gilt nach Gl.(6.15) entsprechend:

$$\ln \left(\frac{J_{oben}}{J_{unten}} \right) = -\frac{E_{max}}{k_B T_t} + \frac{q}{k_B T_t} U. \quad (6.17)$$

In dieser Messung ist die maximale Spannung in positiver Spannungsrichtung gegeben durch $U_{max} = 5 \text{ V}$, so dass der lineare Zusammenhang des Stromdichte-Quotienten aus Abb.6.12 der hergeleiteten Gl.(6.16) entspricht. Als Verifizierung lässt sich $\frac{q}{k_B T_t}$ bestimmen, indem der Achsenabschnitt der Geraden mit 4.865 V unter positiver Spannung,

der nach dem Modell dem Ausdruck $\frac{E_{max}}{k_B T_t}$ entspricht, durch die maximale Spannung von $U_{max} = E_{max}/e = 5 \text{ V}$ geteilt wird. Dies ergibt für $\frac{q}{k_B T_t}$ einen Wert von 0.973 V^{-1} , der der Steigung der Ausgleichsgeraden von 0.973 V^{-1} exakt entspricht. Entsprechendes erhält man in negativer Spannungsrichtung, in der $3.582/|U_{max}| = 0.716 \text{ V}^{-1}$ ebenfalls sehr gut der approximierten Steigung von 0.711 V^{-1} entspricht.

Auf diese Weise lässt sich im Falle eines linearen Verlaufs des halb-logarithmisch dargestellten Quotienten der oberen und unteren Stromdichte-Kennlinie bei einer Hysterese die charakteristische Größe T_t der exponentiellen Fallenverteilung bestimmen. Diese gibt die Dehnung der exponentiellen Verteilung der Zustandsdichte der Fallen an. Für die negative Spannungsrichtung ergäbe sich aus der Steigung eine charakteristische Größe von $T_t = 16906.24 \text{ K}$ und für den positiven Bereich $T_t = 11927.27 \text{ K}$. Diese charakteristischen Größen beschreiben die exponentielle Fallenverteilung und keine Temperaturen und könnten daher durchaus existieren.

Da sich allerdings diese Werte von denen unterscheiden, die sich aus den Steigungen $l + 1$ der doppelt-logarithmischen Darstellungen (negativer Bereich: Abb.6.8 und positiver Bereich: Abb.6.9) mit $l = T_t/T$ ergaben, muss etwas Zusätzliches beachtet werden. Bildet man das Verhältnis aus den in den jeweiligen Spannungsbereichen vorliegenden Ergebnissen für die charakteristische Temperatur, so erhält man für negative Spannungen: $16200.18/831 = 19.49$ und für positive: $11927.27/648 = 18.41$.

Dieses Verhältnis von ca. 19 ist weitgehend unabhängig von der Spannungsrichtung. Betrachtet man die Herkunft der einzelnen Werte T_t , so stellt man folgendes fest. Bei der herkömmlichen Methode der Bestimmung aus der SCLC-Kennlinien-Charakteristik unter exponentieller Fallenverteilung, die sich gemäß $J \propto \frac{U^{l+1}}{L^{2l+1}}$ verhält, würde ein Faktor γ , der die Spannung U zu γU verändert, zu keiner anderen Steigung $l + 1$ führen. Da sich die charakteristische Temperatur, die das exponentielle Verhalten der Fallenverteilung beschreibt aus $l = T_t/T$ bestimmt, ist dieser Wert korrekt.

Bei der in Gl.(6.16) verwendeten Spannung U würde ein spannungsverändernder Faktor γ allerdings direkten Einfluss auf den Wert der charakteristischen Temperatur ausüben. Dies bedeutet, dass hier die Spannung korrigiert werden muss, so dass das Stromdichte-Verhältnis vollständigerweise unter positiver Spannung lautet:

$$\ln \left(\frac{J_{oben}}{J_{unten}} \right) = \frac{\gamma q U_{max}}{k_B T_t} - \frac{q}{k_B T_t} \gamma U. \quad (6.18)$$

In negativer Spannungsrichtung gilt entsprechend:

$$\ln \left(\frac{J_{oben}}{J_{unten}} \right) = -\frac{\gamma q U_{max}}{k_B T_t} + \frac{q}{k_B T_t} \gamma U, \quad (6.19)$$

wobei der Faktor γ für diese Probe dem Wert $\gamma \approx 1/19$ entspricht und für E_{max} die angepasste Form $E_{max} = \gamma q U_{max}$ eingesetzt wird. Aufgrund seines direkten Einflusses auf die Spannung wird der Faktor γ im Folgenden mit *Hebelfaktor* bezeichnet.

Da der raumladungsbegrenzte Transport ein Volumeneffekt ist, und dieser die Kennlinien-Charakteristik maßgeblich prägt, fällt der größte Anteil der Spannung über das Volumen und damit entlang des Nanodrahtes ab. Aufgrund dessen, dass lediglich ein Anteil von $\gamma = 1/19 \approx 0.05$ und damit nur 5 Prozent der Spannung an der Hysterese beteiligt ist, gemäß Gl.(6.18), folgt daraus, dass die Hysterese sich innerhalb der Metall-Halbleiter-Übergänge an den Kontakten vollzieht. Auf diese Weise ist der **Ursprung des Hysterese-Effekts den Metall-Halbleiter-Übergängen (Kontakte) zuzuordnen**, während der auftretende **raumladungsbegrenzte Kennlinien-Charakter einen Volumen-Effekt** darstellt. Damit sind die Kennlinien eine Kombination beider Effekte und die auftretende **Hysterese ist geklärt**.

Als Abschätzung der Ausdehnung der Kontaktbereiche dient der Spannungsabfall entlang des Nanodrahtes der Gesamtlänge L durch $1/19 \cdot L \approx 70.26$ nm. Dies entspricht womöglich eher zufällig genau dem Radius des Nanodrahtes mit $140.7 \text{ nm}/2 = 70.35$ nm.

Bestimmung weiterer physikalischer Größen

Des Weiteren stellt sich die Frage, welche anderen physikalischen Größen aus den Kennlinien gewonnen werden können. Aufgrund der vorherig entwickelten Beschreibung der Hysterese, lässt sich die tatsächlich am Volumen des Halbleiters wirkende Spannung $U_{real,SCLC}$, die zum raumladungsbegrenzten Transport führt, über den gewonnenen Hebefaktor $\gamma = 1/19$ bestimmen:

$$U_{real,SCLC} = (1 - \gamma)U. \quad (6.20)$$

In Abb.6.13 ist die Offset-verminderte Stromdichte dargestellt sowohl in negativer Spannungsrichtung (links) als auch in positiver (rechts).

Die drei Bereiche in negativer Spannungsrichtung, die der doppelt-logarithmischen Darstellung entstammen, sind ebenfalls eingezeichnet. Ihre Bereichsgrenzen liegen bei den Spannungen $U_1 = -1.959$ V und $U_2 = -3.163$ V. Der nach dem Ohmschen Bereich folgende, quadratische Bereich der Stromdichte lässt sich erfolgreich dem raumladungsbegrenzten Transport nach Child zuordnen. Zum Einen muss folglich eine feste Fallenzahl vorliegen, ausgedrückt durch den Faktor θ entsprechend Gl.(2.52). Zum Anderen liegt ein raumladungsbegrenzter Transport unter exponentieller Fallerverteilung vor, der sowohl die Kennliniencharakteristik erklärt als auch zu dem Hysterese-Effekt in den Kontakten führt.

Es stellt sich daher die Frage, wie dies beides nebeneinander koexistieren kann. Da die Stromdichtekennlinie Übergänge von linearem zu quadratischem Verhalten bis hin zur dritten Potenz $J \approx U^{3.16}$ vollzieht, deutet dies darauf hin, dass sich ein sehr langsamer Anstieg der exponentiellen Fallerverteilung vollzieht. Solange die injizierte Ladungsträgermenge die intrinsische unterschreitet, ist das Ohmsche Verhalten zu beobachten. Aufgrund des langsamen Anstiegs der Fallenzustände mit der Spannung

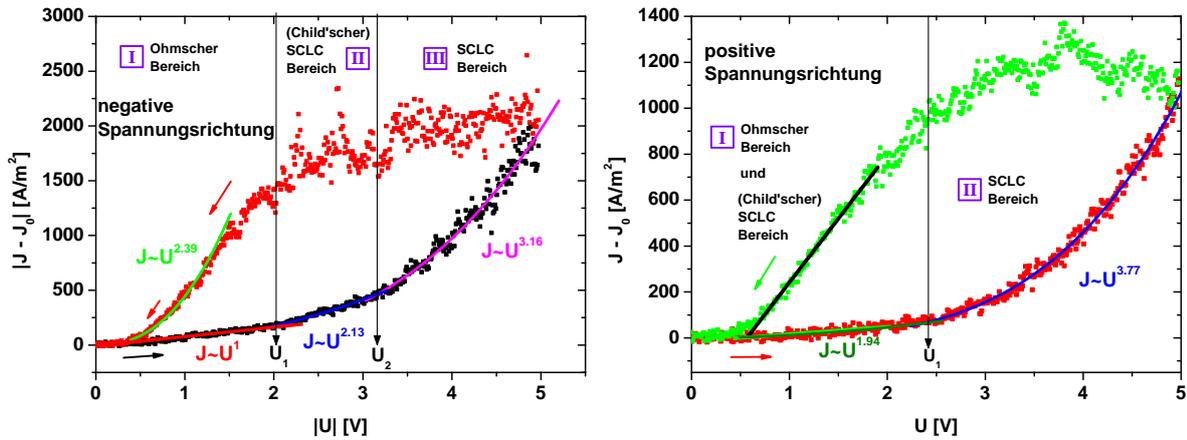


Abbildung 6.13.: Lineare Darstellung der Offset-verminderten Stromdichte in beiden Spannungsrichtungen als Funktion der Spannung. In der linken Abbildung sind alle drei Kennlinienbereiche aufgetragen. Die rechte Abbildung stellt eine Vergrößerung der beiden Bereiche I und II dar, so dass der Knick in der Kennlinie am Übergang beider Bereiche unter steigendem Spannungsbetrag sichtbar wird.

macht sich dies noch nicht in der Stromdichtekennlinie bemerkbar, sobald die injizierte Ladungsträgerdichte die intrinsische überschreitet und zur Child'schen Charakteristik führt. In diesem Bereich II ist der Faktor θ als konstant anzusehen. Erst ab einem höheren Spannungsbetrag von $|U_2|$ wird die Spannungsabhängigkeit der Fallenverteilung bemerkbar, woraus ein höherer Exponent resultiert (Bereich III). Dies gilt auch für die positive Spannungsrichtung, in der allerdings kein Child'scher Bereich beobachtet wird.

Aus der Übergangsspannung des Ohmschen Bereichs I und dem Child'schen Bereich II in negativer Spannungsrichtung lassen sich entsprechend Gl.(2.39) und Gl.(2.24) unter Kenntnis der Dielektrizitätskonstante sowohl die intrinsische Ladungsträgerdichte als auch die Mobilität bestimmen. Da die Zusammensetzung des Zinnsulfid-Materials Sn_xS_y nicht genau geklärt werden kann, wird die mediumsspezifische Dielektrizitätskonstante ϵ_r zunächst als Variable eingebunden. Die Übergangsspannung $U_{\text{Ohm-SCLC}}$ liegt bei $U_1 = -1.959 \text{ V}$, wobei dem Spannungsabfall über den Kontakten unter Berücksichtigung von Gl.(6.20) Rechnung getragen werden muss. Die allein dem raumladungsbegrenzten Bereich zuzuordnende Übergangsspannung ist somit: $U_{1,\text{real}} = (1 - \gamma)U_1 = -1.85 \text{ V}$. Die intrinsische Ladungsträgerdichte ist damit durch $n_0 = 6.45 \cdot 10^{19} \cdot \epsilon_r \text{ m}^{-3}$ gegeben. Die Mobilität lässt sich weiter unter Verwendung der berechneten intrinsischen Ladungsträgerdichte aus der Steigung der Ohmschen Geraden mit Gl.(2.24) gewinnen. Mit dem obig bestimmten Verhältnis $n_0/\epsilon_r = 6.45 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ergibt sich die Mobilität in Abhängigkeit der mediumsspezifischen Dielektrizitätskonstante zu $\mu = \frac{1}{\epsilon_r} 4.14 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$.

Da der Übergang zwischen dem Ohmschen und raumladungsbegrenzten Bereich sich nicht nur in negativer Spannungsrichtung bei $U_1 \approx -2 \text{ V}$ vollzieht, sondern

auch in positiver Richtung bei ca. 2 V zu beobachten ist, handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um denselben Übergang. Dies ist eine weitere Bestätigung dafür, dass der Spannungsabfall, der sich an den Metall-Halbleiter-Übergängen durch $\gamma = 1/19$ darstellt, in beide Spannungsrichtungen gleich ist. Lediglich die Injektion unterscheidet sich in der Spannungsrichtung, da die Fallenverteilungen des Halbleiter-Übergangs am Emitterkontakt sich unterscheiden. Dadurch ist der unterschiedliche Anstieg der Stromdichte-Kennlinien zu erklären. Dies ist der Grund, weshalb sich auch die maximalen Stromdichten in verschiedenen Spannungsrichtungen unterscheiden, wie in Abb.6.13 ersichtlich.

Im Ohmschen Bereich liegt der Unterschied zwischen der oberen und der unteren Geraden darin, dass mit der aus den Fallen stammenden Ladungsträgermenge eine zusätzliche Ladungsträgerdichte Δn am Ohmschen Transport berücksichtigt werden muss. Das bedeutet, dass äquivalent zu Gl.(6.10) der Stromdichtequotient sich ergibt zu:

$$\left. \frac{J_{oben}}{J_{unten}} \right|_{\text{Ohmscher Bereich}} = \frac{e(n_0 + \Delta n)\mu U/L}{en_0\mu U/L} \quad (6.21)$$

$$= 1 + \frac{\Delta n}{n_0}. \quad (6.22)$$

Durch das Bilden dieses Quotienten $\frac{J_{oben}}{J_{unten}}$ wird äquivalent zu Gl.(6.10) eine mögliche feldabhängige Mobilität als auch das elektrische Feld beider Stromdichten auf elegante Weise eliminiert. Da somit die Spannung herausfällt, ist eine Berücksichtigung des Spannungsabfalls an den Kontaktbereichen nicht erforderlich. Für die positive Spannungsrichtung lässt sich auf diese Weise das Verhältnis $\frac{\Delta n}{n_0} = 16.383$ aus den Steigungen der beiden Ohmschen Geraden bestimmen. Im negativen Bereich ergibt das Verhältnis einen Wert von $\frac{\Delta n}{n_0} = 10.015$, entsprechend Abb.A.1 im Anhang. Dadurch ist die injizierte Ladungsträgermenge im Verhältnis zur intrinsischen Ladungsträgerkonzentration n_0 bestimmt, die im Ohmschen Bereich der oberen Kennlinie nach dem Injektionsprozess frei wird und zum Ohmschen Transport beiträgt. Die intrinsische Ladungsträgerdichte n_0 der unteren Stromdichte-Kennlinie wurde vorherig bestimmt, so dass dieses Verhältnis $\frac{\Delta n}{n_0}$ im Ohmschen Bereich ein sehr gutes Maß dafür ist, um welchen Faktor der Halbleiter im Zustand der oberen Kennlinie stets mehr Ladungsträger beinhaltet als im Zustand der unteren. Da die Menge der injizierten Ladungsträger sowohl bei der unteren als auch oberen Kennlinie im Ohmschen Bereich unterhalb der intrinsischen Ladungsträgerdichte liegt, ist auch kein raumladungsbegrenzter Transport beobachtbar. Die in der oberen Kennlinie im Verhältnis $\frac{\Delta n}{n_0}$ zusätzlichen Ladungsträger, die aus den Fallen stammen, sind als quasi-intrinsische Ladungsträger anzusehen im Gegensatz zu den injizierten Ladungsträgern.

Bandlücke

Die Schnittpunkte der im Ohmschen Bereich erzeugten Ausgleichsgeraden der oberen und unteren Stromdichte-Kennlinie liegen bei den Spannungen -0.56 V und 0.57 V für die beiden Spannungsrichtungen. Da der Halbleiter an sich nicht dotiert wurde, kann man als Näherung davon ausgehen, dass sich die Fermi-Energie unter Null Spannung in der Mitte des Halbleiters befindet.

Nach dem entwickelten, und mit den Messungen verifizierten, theoretischen Modell wird die Hysterese durch die Kontakte hervorgerufen, während der raumladungsbegrenzte Transport einen Volumeneffekt darstellt. Da die im Ohmschen Bereich erstellten Ausgleichsgeraden sich bei den obig genannten Spannungswerten schneiden, sind diese Einsatzspannungen von der Hysterese und damit vom Transport durch die Metall-Halbleiter-Übergangsbereiche der Kontakte unabhängig. Durch die Injektion in eine Schottky-Barriere ist für Elektronen mindestens die Differenz zwischen der Fermi-Energie und der energetischen Lage der Leitungsbandkante des Volumens gemäß $q(\phi_m - \chi_s) - qU_{bi} = 1/2E_g$ zu überwinden, das damit der halben Bandlücke bei einem intrinsischen Halbleiter entspricht.

Da eine Injektion einer Ladungsträgersorte in beiden Spannungsrichtungen vorliegt, beschreiben $q \mid -0.56$ V \mid und $q \mid 0.57$ V \mid die gleiche Aktivierungsenergie. Bei der Annahme eines undotierten Halbleiters, bei dem die Fermi-Energie in der Mitte der Bandlücke liegt, lässt sich die Bandlücke abschätzen. Indem symmetrische Verhältnisse vorausgesetzt werden, d. h. dass die Aktivierungsenergie für Elektronen ungefähr der der Löcher entspricht, lässt sich die Bandlücke wie folgt abschätzen. Durch Bildung des Mittelwerts aus den obigen Spannungsbeträgen und Multiplikation mit der Elementarladung q ergibt sich ein genauerer Wert für die Aktivierungsenergie. Durch die vorherige Annahme der symmetrischen Verhältnisse ergibt sich die Bandlücke durch Verdopplung dieser Aktivierungsenergie. Hierdurch erhält man eine Bandlücke von $E_g = 1.13$ eV.

Es gilt hier zu erwähnen, dass diese Technik der Bestimmung der Bandlücke durch Verdopplung der intrinsischen Aktivierungsenergie auch in den Arbeiten von M. Devika et al. [81] zu finden ist.

Dieser Wert für die Bandlücke entspräche schon allein exakt einem der Beträge der indirekten Bandlücken mit 1.13 eV, die neben anderen Werten bestimmt wurden[81]. Da allerdings der Spannungsabfall von $\gamma = 1/19$ auch bei den Einsatzspannungen berücksichtigt werden muss, ergibt sich eine tatsächliche Bandlücke des Nanodrahtes zu $E_g = 1.13 \cdot (1 - \gamma)$ eV = 1.070 eV. Dieser Wert entspricht sehr gut der indirekten Bandlücke des bulk-Materials von Zinnmonosulfid SnS mit 1.076 eV[91] für $\vec{\mathcal{E}} \parallel \vec{a}$. Weitere nahe an der obig bestimmten Bandlücke liegende Werte sind die einer indirekten Bandlücke mit 1.087 eV (unpolarisierte Absorptionsmessung) bzw. 1.095 eV für $\vec{\mathcal{E}} \parallel \vec{b}$ (polarisierte Absorptionsmessung) bei 300 K[97, 98]. Hierbei sind \vec{a} und \vec{b} Gittervektoren des Kristalls. Eine detaillierte Übersicht der Kristallachsenbezeichnungen verschiedener Referenzen ist im Anhang Tabelle C.3 in Kapitel C.2.1 dargestellt. Es

lässt sich feststellen, dass die Kristallachsenbezeichnungen (a,b,c) zur Beschreibung des Kristallgitters sich in verschiedenen Referenzen unterscheiden bzw. vertauscht sind. Damit die physikalischen Größen, die bezüglich dieser Achsen in den Referenzen bestimmt worden sind, auf die Messungen in dieser Arbeit übertragen werden können, werden in dieser Arbeit die JCPDS-/ICDD-Daten (siehe Anhang) als Grundlage verwendet (ICDD Card No. 39-354)^D.

Die obige Angabe der indirekten Bandlücke 1.076 eV für die Richtung $\vec{\mathcal{E}} \parallel \vec{a}$ wurde nach M. Parenteau et al. [91] mittels polarisierter Absorptionsmessungen bestimmt. Die Kristallachsen wurden dabei mittels Dispersionsmessungen [99, 100] zugeordnet. Überträgt man die dadurch gewonnenen Richtungen auf die Kristallrichtungen des ICDD-Standards (siehe Anhang Tabelle C.3 in Kapitel C.2.1), so entspricht die von Parenteau gefundene indirekte Bandlücke 1.076 eV mit $\vec{\mathcal{E}} \parallel \vec{c}$ der Richtung c.

Äquivalent entspricht die durch A.P. Lambros et al. [98] bestimmte indirekte Bandlücke von 1.095 eV für die Richtung $\vec{\mathcal{E}} \parallel \vec{b}$ nach ICDD der a-Achse.

Die zuvor bestimmten Energien aus den Messungen am *SnS*-Nanodraht dieser Arbeit mit $q \mid -0.56 \text{ V} \mid$ und $q \mid 0.57 \text{ V} \mid$, die in beiden Spannungsrichtungen zur Injektion überwunden (Barriere) werden müssen, entsprechen der durch Lopez und Ortiz beobachteten Aktivierungsenergie von 0.54 eV in diesem Material für aufgesprühte *SnS*-Schichten[81, 101]^E. Dies ist eine weitere Bestätigung dieser Materialzusammensetzung des Nanodrahtes.

Damit lässt sich die Zusammensetzung des hier vorliegenden Nanodrahtes erfolgreich dem Zinnmonosulfid *SnS* zuordnen. Zudem ist bei dieser Bandlücke von einer Wachstumsrichtung in \vec{c} -Richtung auszugehen.

Wachstumsrichtung des Nanodrahtes

Die Einheitszelle von Zinnmonosulfid beinhaltet eine gestapelte Doppelschicht[91] aus Atomen, wobei jedes Zinnatom von drei benachbarten Schwefelatomen umgeben ist[87]. Die Schichten stapeln sich dabei entlang der c-Achse (entspricht der b-Achse nach ICDD) und werden mittels Van-der Waal's-Bindungen zusammengehalten[98]. Eine Spaltung senkrecht zur b-Achse erfordert daher in dieser Richtung den energetisch geringsten Aufwand.

Damit das elektrische Feld gemäß dem vorherigen Abschnitt parallel zur Kristallachsenrichtung \vec{c} ausgerichtet ist, gemäß $\vec{\mathcal{E}} \parallel \vec{c}$, muss sich die Wachstumsrichtung des Nanodrahtes in diese Richtung erstrecken. Unter Betrachtung der orthorhombischen Kristallstruktur (*GeS*-Struktur) mit den nach ICDD-Standard entsprechenden Gitter-

^DJCPDS: „Joint Committee for Powder Diffraction Studies“. Diese Institution wurde 1978 zu „International Centre for Diffraction Data (ICDD)“ umbenannt.

^EEine Aktivierungsenergie von 0.64 eV wurde von N. Koteeswara Reddy et al. an gesprühten Sn_xS_y -Filmen beobachtet[13]. Allerdings enthielten diese auch Verunreinigungen aus den zwei Phasen $Sn - O - S$ und SnO_2 .

Konstanten [81, 102, 103]: $a = 0.432$ nm, $b = 1.121$ nm und $c = 0.399$ nm, lässt sich feststellen, dass die Einheitszelle in dieser Richtung \vec{c} die geringste Ausdehnung besitzt^F.

Dies lässt sich wie folgt verstehen^G. Die größtmögliche Überlappung von Atomorbitalen und elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen zwei Einheitszellen ist in der Regel genau dann gegeben, wenn ihre größten Seitenflächen zweier Einheitszellen aufeinander liegen. Da das folglich den energetisch günstigsten Fall darstellt, wächst ein Kristall begünstigt in die Achsenrichtung der kürzesten Gittervektors. Bei SnS ist dies folglich die \vec{c} -Richtung.

Weitere Beispiele anderer Nanodrähte, deren Wachstum entlang der Kristallrichtung mit geringster Gitterkonstante erfolgt, sind:

- Die Nanodrähte des in dieser Arbeit untersuchten $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ -Salzes (in Kapitel 7.1 folgend, daher hier nur erwähnt) besitzen ebenfalls eine Wachstumsrichtung entlang der am geringsten ausgedehnten Einheitszelle.
- ZnO-Nanodrähte, wie sie auch in dieser Arbeit untersucht wurden, scheinen hingegen in die Richtung der größten Ausdehnung der hexagonalen Einheitszelle zu wachsen. Bei genauer Untersuchung ist allerdings zu beobachten, dass bei jedem Wachstum auch eine Spitzenformation auftritt. Es lässt sich vermuten, dass diese äquivalent zu den ZnO-Nanotürmen[104] durch eine Stapelung hexagonaler Teil-Segmente aufgebaut ist, die in der Größenordnung des Nanodrahtdurchmessers liegt. Diese kommen durch Wachstum senkrecht zur jener Kristallachse der größten Ausdehnung der Einheitszelle zustande.

Es ist daher davon auszugehen, dass Nanodrähte meistens in die Richtung der geringsten Kristallgitterausdehnung wachsen, es sei denn, es findet eine senkrechte Stapelung von Segmenten (ZnO) statt oder eine schräge Anordnung von Graphitebenen, wie bei sogenannten Herringbones[105]. Schicht-Materialien, deren Schichten durch die schwachen Van-der Waal's-Kräfte verbunden sind, lassen sich leicht entlang dieser Schichten spalten. Aufgrund dessen sind SnS-Nanodrähte, bei denen sich ein Länge-zu-Breite-Verhältnis von ca. $3000 \text{ nm}/100 \text{ nm} = 30$ beobachten ließ, nur senkrecht zur b-Achse stabil.

Dieses wichtige Ergebnis des Nanodrahtwachstums unterstützt das Resultat des in \vec{c} -Richtung ausgedehnten SnS-Nanodrahtes der Probe B dieser Arbeit.

Dies ist damit eine Bestätigung für die Kristallwachstumsrichtung des SnS-Nanodrahtes, die mittels der elektrischen Transportmessungen bestimmt wurde.

^FEine detaillierte Übersicht der Kristallachsenbezeichnungen verschiedener Referenzen ist im Anhang Tabelle C.3 in Kapitel C.2.1 dargestellt.

^Geigene Vorstellung

Die effektive Masse

Die effektive Masse lässt sich aus den Literaturwerten unter Kenntnis der Richtung des elektrischen Feldes $\vec{\mathcal{E}}$ bezüglich ausgeprägter Kristallachsen und des Ladungsträgertyps gewinnen. Da der Ladungsträgertyp sich nicht aus den Messungen bestimmen lässt^H und beide Ladungsträgertypen in *SnS* auftreten können[14, 106] (siehe Anhang), muss eine Fallunterscheidung betrachtet werden.

Wird von einer oft im bulk-Material beobachteten p-Leitung ausgegangen, die bei Überschuss von Schwefel in *SnS* auftritt[107], so entsprechen die effektiven Massen den Löchermassen. Nach C. Haas und M.M.G. Corbey[108] ist die effektive Lochmasse für die Richtung des elektrischen Feldes $\vec{\mathcal{E}} \perp \vec{c}$ durch $m^* = 0.2m_e$ gegeben. Für die Richtung $\vec{\mathcal{E}} \parallel \vec{c}$ wird die effektive Masse mit $m^* = m_e$ angegeben. Die in der Referenz angegebene c-Achse entspricht nach ICCD-Standard der b-Achse.

Für die in dieser Arbeit bestimmte Kristall-Richtung $\vec{\mathcal{E}} \parallel \vec{c}$ entlang des Nanodrahtes, ergibt sich folglich die effektive Masse zu $m^* = 0.2m_e$. Dieser Wert ist auch in aktuelleren Veröffentlichungen[81] zu finden.

Da sich die effektive Masse aus dem Verlauf der Bandstruktur ergibt durch: $1/m^* = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$ und die Bandlücke des Nanodrahtes in einer Kristallrichtung der Bandlücke des bulk-Materials zugeordnet werden konnte, ist davon auszugehen, dass auch die Bandstruktur in der Wachstumsrichtung des Nanodrahtes der des bulk-Kristalls entspricht. Damit ist die effektive Masse der Löcher bestimmt.

Bandkantendiskontinuität

Nach A.R.H.F. Ettema et al. [82] wurden zwei verschiedene Formen des Zinnmonosulfid beobachtet, das α -*SnS* und β -*SnS* (siehe dazu Anhang C.2.1). Die Austrittsarbeit ließ sich in dieser Referenz für α -SnS bestimmen und beträgt $q\phi_S = 4.2$ eV.

Dies Austrittsarbeit wurde hierbei mit Hilfe der winkelauflösenden ultra-violetten Elektronenspektroskopie (ARUPS) bestimmt. Es wird allerdings beschrieben, dass die Fermi-Energie im Minimum des Leitungsbandes und damit der Leitungsbandkante lokalisiert sei. Dies lässt sich dadurch begründen, dass eine Anregung aus der Bandlücke nicht möglich ist und von der Leitungsbandkante angeregt wird. Für die anzuregenden Elektronen liegt damit die Fermi-Energie im Leitungsband. Die von A.R.H.F. Ettema et al. bestimmte Energie von 4.2 eV der von der Leitungsbandkante emittierten Elektronen entspricht damit der Halbleiter-Affinität χ_S .

Gemäß ihren Angaben bezüglich der Geometrie der Einheitszellen bezieht sich der gemessene Energiewert der emittierten Elektronen auf die Phase α -SnS[81]. Da die Austrittsarbeit und die Affinität bei einem undotierten Halbleiter in dem Zusammenhang $q\phi_S = q\chi_S + 1/2E_g$ steht, bzw. allgemein bei dotierten Halbleitern durch $q\phi_S = q\chi_S + E_c - E_F$, lässt sich die Bandkantendiskontinuität abschätzen.

^HDas entwickelte Modell zur Beschreibung der Hysterese lässt sich auf beide Ladungsträgertypen übertragen.

Die Austrittsarbeit von Gold liegt bei 5.1 eV, während die von Chrom 4.5 eV beträgt (siehe dazu Anhang C.10, Tabelle C.10). Da sich zwischen Gold und dem SnS-Halbleiter eine Chromschicht befindet, sollte folglich die Bandkantendiskontinuität von der Austrittsarbeit von Chrom abhängen. Durch Auftragung der Austrittsarbeit an dem gemeinsamen Vakuumlevel, lassen sich die Bandkantendiskontinuitäten von Cr/SnS- oder Au/SnS-Übergängen abschätzen. Bei einer Bandlücke von $E_g = 1.076$ eV für SnS ergibt sich die Leitungsbanddiskontinuität bei einem Cr/SnS-Kontakt zu $q\phi_{Bn} = 4.5$ eV $-$ 4.2 eV = 0.3 eV und bei einem Au/SnS-Kontakt zu $q\phi_{Bn} = 5.1$ eV $-$ 4.2 eV = 0.9 eV. Entsprechend ergibt sich eine Valenzbanddiskontinuität bei einem Cr/SnS-Kontakt zu $q\phi_{Bp} = -(4.5$ eV $-$ 4.2 eV $-$ $E_g) = 0.776$ eV und bei einem Au/SnS-Kontakt zu $q\phi_{Bp} = -(5.1$ eV $-$ 4.2 eV $-$ $E_g) = 0.176$ eV.

Unter Berücksichtigung des Ausgleichs der Fermi-Energien ergeben sich die Bandverbiegungen am Kontakt (siehe Abb.6.14). Nimmt man eine mittige Fermi-Energie des SnS-Halbleiters an, so ergeben sich verschiedene Injektionsbedingungen.

Aufgrund der entstehenden Schottky-Barrieren ist für Au/SnS eher eine p-Leitung und für Cr/SnS eher eine n-Leitung begünstigt. Ist die Fermi-Energie nicht in der Mitte der Bandlücke lokalisiert, wäre der Ladungsträgertyp im Wesentlichen vom Vorzeichen der Verschiebung abhängig. Da allerdings beide Ladungsträgertypen bei SnS beobachtet wurden (siehe Anhang), scheint das Fermi-Niveau nahe oder in der Bandlückenmitte lokalisiert zu sein. Damit sind, wie oben beschrieben, im Wesentlichen die Austrittsarbeit des Metallkontakts in Kombination mit der Affinität des SnS-Halbleiters für die Art der Injektion und damit verbunden für den möglichen Leitungstyp verantwortlich.

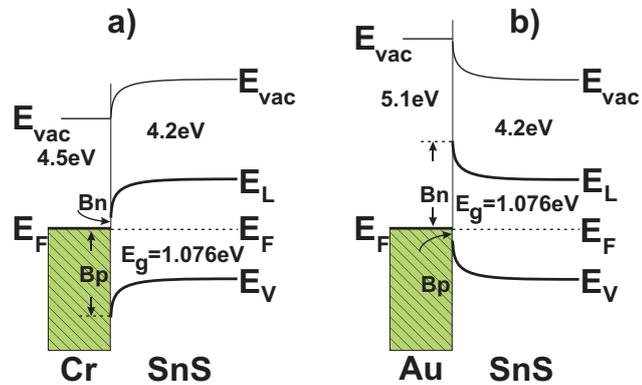


Abbildung 6.14.: Die Bandkantendiskontinuitäten eines intrinsischen SnS-Halbleiters begünstigen bei der Injektion von Ladungsträgern in einen Cr/SnS-Kontakt (a) eine n-Leitung, und in einen Au/SnS-Kontakt (b) eine p-Leitung.

Ladungsträgerdichte und Mobilität

Durch die Zuordnung $\vec{\mathcal{E}} \parallel \vec{c}$ lässt sich die Dielektrizitätskonstante aus der Literatur zur Bestimmung der korrekten Werte der intrinsischen Ladungsträgerdichte und der Mobilität gewinnen. Die mediumsspezifische Dielektrizitätskonstante [109, 110] von SnS ist unter Berücksichtigung des ICDD-Standards für die obig bestimmte Richtung $\vec{\mathcal{E}} \parallel \vec{c}$ gegeben durch $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0 = 48$. Unter Verwendung der vorherig gewonnenen Zusam-

menhänge für die intrinsische Ladungsträgerdichte $n_0 = 6.45 \cdot 10^{19} \cdot \epsilon_r \text{ m}^{-3}$ ergibt sich $n_0 = 3.1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$. Unter Berücksichtigung der herkömmlichen Einheiten erhält man für die Ladungsträgerdichte: $n_0 = 3.1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Entsprechend lässt sich die Mobilität aus $\mu = \frac{1}{\epsilon_r} 4.14 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ mit $\epsilon_r = 48$ gewinnen zu $\mu = 8.63 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$. Dieser Wert der Mobilität der Ladungsträger innerhalb des Nanodrahtes unterscheidet sich deutlich von der Mobilität, die in bulk-Material gemessen wurde. Im bulk-Material liegt senkrecht zur b-Richtung ($\vec{\mathcal{E}} \perp \vec{b}$) eine Mobilität von $\mu = 90 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ vor [81]^l. Eine Ursache dafür, dass die Mobilität des in zwei Richtungen eingeschränkten Systems deutlich unterhalb der Mobilität eines ausgedehnten dreidimensionalen Systems liegt, könnte in dem höheren Einfluss von Störstellen auf die bewegten Ladungsträger liegen. Dies könnte ein Hinweis für eine amorphe Oberfläche der Nanodrähte sein^j.

Im Vergleich dazu wurden von G. T. Kim et al. [40] an Nanodrähten aus V_2O_5 , dessen Bandlücke bei 2.2 eV liegt, ebenfalls sehr niedrige Mobilitäten von $1.63 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ gemessen^k. ZnO -Nanodrähte besitzen hingegen Mobilitäten von 20 – 80 $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ [112], in Abhängigkeit einer Sauerstoffumgebung: 3 – 8 $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ [113] und mit Oberflächenbedeckung mit $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ sogar bis zu 4120 $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ [112]. Dies bedeutet, dass Mobilitäten bei Nanodrähten sehr von der Beschaffenheit der Oberfläche (Anbindung chemischer Gruppen oder physikalisch: Störstellen, Versetzungen, Rekonstruktionen) abhängig sind.

Im Fall des untersuchten SnS -Nanodrahtes könnten Versetzungen oder Störstellen an der Oberfläche zu einer Reduktion der Mobilität im Vergleich zur bulk-Mobilität führen.

6.4.2. Zusammenfassung

Die hier vorliegende Probe B ließ sich aufgrund des Transportmechanismus unter Entwicklung eines theoretischen Modells erfolgreich dem Halbleiter SnS zuordnen.

Die Stromdichte zeigt sowohl in negativer als auch in positiver Spannungsrichtung ein Potenz-Verhalten. In negativer Spannungsrichtung sind mehrere Bereiche verschiedener Potenzen mit $J \approx U^1$, $J \approx U^2$ und $J \approx U^{3.16}$ zu beobachten. Die Stromdichte-Kennlinie in positiver Spannungsrichtung lässt sich in zwei Bereiche unterteilen, in welchen die Stromdichte dem Verhalten gemäß $J \approx U^2$ und $J \approx U^{3.77}$ folgt. Möglicherweise ist auch ein Ohmscher Bereich bei kleineren Spannungen vorhanden, der sich allerdings nicht eindeutig von den anderen Potenzen unterscheiden lässt. Es ist

^lAuf den ICDD-Standard übertragen.

^jSCLC-Transport an amorphen Materialien wurde unter gleichförmiger Verteilung von Fallenenergien von Meaudre et al. untersucht [111].

^kWobei die in der Veröffentlichung angegebene Kapazität nicht mit deren Quellenangabe übereinstimmt und daher der berechnete Wert der Mobilität um den Faktor 10^4 kleiner sein kann, falls mit diesem gerechnet wurde. Dadurch ergäbe sich für die Mobilität $1.63 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ für den V_2O_5 -Nanodraht.

allerdings zu vermuten, dass in beiden Spannungsrichtungen gleich viele Bereiche auftreten.

Das Potenzverhalten der Stromdichten in oberen Spannungsbereichen lässt sich in beiden Spannungsrichtungen erfolgreich dem raumladungsbegrenzten Transport zuordnen. Das Verhalten in positiver Spannung mit $J \approx U^{3.77}$ sowie das Verhalten entsprechend $J \approx U^{3.16}$ in negativer Spannungsrichtung lässt sich durch den raumladungsbegrenzten Transport mit exponentieller Fallenverteilung beschreiben. Aus ihren Potenzen $l+1 = 3.77$ und $l+1 = 3.16$ lassen sich die charakteristischen Temperaturen $T_t = l \cdot T = 831$ K in positiver Spannungsrichtung und $T_t = l \cdot T = 648$ K in negativer Spannungsrichtung als Größen der Fallenverteilung bestimmen.

Zur Beschreibung des auftretenden **Hysterese**-Phänomens wurde ein **Modell** entwickelt, das das Verhältnis der an dieser Hysterese beteiligten Stromdichte-Kennlinien erklärt. Dieses Verhältnis wurde gebildet, um auf elegante Weise die Mobilität, die feldabhängig sein kann, von der Ladungsträgerdichte abzuseparieren, sowie das elektrische Feld selbst aus dem Verhältnis zu eliminieren. Das Modell beschreibt die Hysterese als Resultat der Füllung und Leerung der Fallenzustände durch Variation der Spannung.

Aus dem entwickelten theoretischen Zusammenhang ließen sich ebenfalls charakteristische Temperaturen der Fallenverteilungen für die unterschiedlichen Spannungsrichtungen bestimmen. Es stellte sich heraus, dass die Werte sich von der mit der herkömmlichen Methode bestimmten, der Gewinnung dieser Größen aus der Potenz der mit der Spannung steigenden Stromdichte, deutlich unterscheiden. Aufgrund dessen wurde das Verhältnis der charakteristischen Temperaturen aus den in den jeweiligen Spannungsrichtungen vorliegenden Ergebnissen gebildet. Dies zeigte dass in beiden Spannungsrichtungen das gleiche Verhältnis von ca. $\approx 1/19$ vorliegt.

Deshalb wurden sowohl die herkömmliche Bestimmungsmethode der charakteristischen Temperatur $T_t = lT$ aus der doppelt-logarithmischen JU-Charakteristik $J \approx U^{l+1}$ als auch das entwickelte Modell zur Beschreibung der Hysterese hinsichtlich konstanter Spannungsvorfaktoren analysiert.

Während ein Spannungsvorfaktor keinen Einfluss auf die über die herkömmliche Methode bestimmte charakteristische Temperatur besitzt, reagiert das hier entwickelte Modell sehr sensitiv auf Spannungsvorfaktoren.

Auf diese Weise ließ sich der Vorfaktor ($\approx 1/19$) als Anteil der Gesamtspannung (Hebelfaktor) deuten, der über die Metall-Isolator-Übergänge abfällt. Dadurch konnte der **Hysterese-Effekt erfolgreich dieser Metall-Isolator-Übergängen zugeordnet** werden, während der **raumladungsbegrenzte Transport unter exponentieller Fallenverteilung einen Volumen-Effekt** darstellt.

Aus den zwei Ausgleichsgeraden im Ohmschen Bereich wurde das Verhältnis der Hysterese bildenden Ströme in beiden Spannungsrichtungen bestimmt. Die entwickelte theoretische Beschreibung zeigt, dass die injizierte Ladungsträgerdichte, die für den raumladungsbegrenzten Transport notwendigerweise über der intrinsischen liegen muss, im Ohmschen Bereich der Hysterese bestimmt werden kann. So stellt diese inji-

zierte Ladungsträgermenge, die noch oberhalb des Spannungsbetrages von $\approx |\pm 2 \text{ V}|$ zum raumladungsbegrenzten Transport führte, eine zusätzliche Ladungsträgerdichte Δn im Ohmschen Bereich dar. Diese lässt sich durch Bildung des Stromdichtequotienten im Ohmschen Bereich in einfacher Weise im Verhältnis zur intrinsischen Ladungsträgerdichte bestimmen: $\frac{J_{\text{oben}}}{J_{\text{unten}}} = 1 + \frac{\Delta n}{n_0}$.

Die Unterschiede in der zusätzlichen Ladungsträgerdichte Δn in den jeweiligen Spannungsrichtungen liegen in der verschiedenen Fallenverteilungen der beiden Metall-Halbleiter-Übergänge. Da Fallen nicht wie Dotierungen fungieren, sondern lediglich Zustände darstellen, die gefüllt werden können, ist keine Verschiebung des Bandes mit ihnen verbunden, so wie es von Dotierungen bekannt ist. Aufgrund dessen ist auch der Spannungsabfall in beiden Spannungsrichtungen am injizierenden Kontakt gleich. Die verschiedene Ausprägung der Hysterese kommt daher allein durch die Anzahl der Fallenzustände in den Kontaktbereichen, die sich in den Spannungsrichtungen unterscheiden.

Durch Bestimmung der Schnittpunkte der Ausgleichsgeraden im Ohmschen Bereich der Hysterese bildenden Stromdichten, die der halben Bandlücke des bisher unbekanntem Halbleiters zugeordnet wurden, ließ sich die **Bandlücke** bestimmen. Unter Berücksichtigung des Spannungsabfalls an den Kontakten ergibt sich dadurch eine Bandlücke von $E_g = 1.13 \cdot (1 - \gamma) \text{ eV} = 1.07 \text{ eV}$.

Da dieser Wert sehr gut dem Literaturwert der indirekten Bandlücke von 1.076 eV von Zinnmonosulfid SnS [91]^L in gleicher Kristallachsenrichtung $\vec{\mathcal{E}} \parallel \vec{c}$ entspricht, konnte die **Materialzusammensetzung** als Zinnmonosulfid SnS identifiziert werden. Dadurch gelang es ebenfalls, die **Wachstumsrichtung des Nanodrahtes** erfolgreich mittels der elektrischen Transportmessungen zu bestimmen und der c -Kristallachse nach dem ICDD-Standard zuzuordnen.

Aufgrund der nun gewonnenen Materialeigenschaft ließ sich eine mediumspezifische Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0 = 48$ [110] für diese Kristallachsenrichtung $\vec{\mathcal{E}} \parallel \vec{c}$ zuordnen^M, um die korrekte intrinsische Ladungsträgerdichte und Mobilität zu bestimmen. Für die **Ladungsträgerdichte und Mobilität** ließen sich dadurch die Werte $n_0 = 3.1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ und für $\mu = 8.63 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ gewinnen. Die Mobilität des Nanodrahtes unterscheidet damit deutlich von der Größenordnung der im bulk-Material[107]^N vorliegenden mit $\mu = 90 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ für $\vec{\mathcal{E}} \perp \vec{b}$. Es lässt sich vermuten, dass dies auf die Dimensionalität des auf eine Dimension eingeschränkten Systems zurückzuführen ist, in dem häufig eine Reduktion der Mobilität beobachtet wird. Dies lässt sich mit einer häufigen Reflexion der Ladungsträger an der Nanodrahtoberfläche erklären, an der streuende Störstellen besonders wahrscheinlich anzutreffen sind.

^LUnter Berücksichtigung des ICDD-Standards.

^MUnter Berücksichtigung des ICDD-Standards.

^NAuf den ICDD-Standard übertragen.

6.5. Asymmetrische Kennlinie mit einseitiger Hysterese: Probe C

Bei der in diesem Abschnitt behandelten Probe handelt es sich um die *Probe C*. Um die Kontakte der metallischen Elektroden auf dem zylindrischen Nanodraht zu verbessern, wurden die Elektroden mittels Schattenbedampfung von zwei verschiedenen Richtungen auf die Nanodrahtenden gedampft. Die Probe wurde ähnlich der *Probe A* derart bedampft, dass die Schwenkachse beim Schattenbedampfen senkrecht zur Drahrichtung liegt. Der Unterschied liegt allerdings darin, dass die zweite stufenförmige Elektrodenschicht den Nanodraht mitkontaktiert.

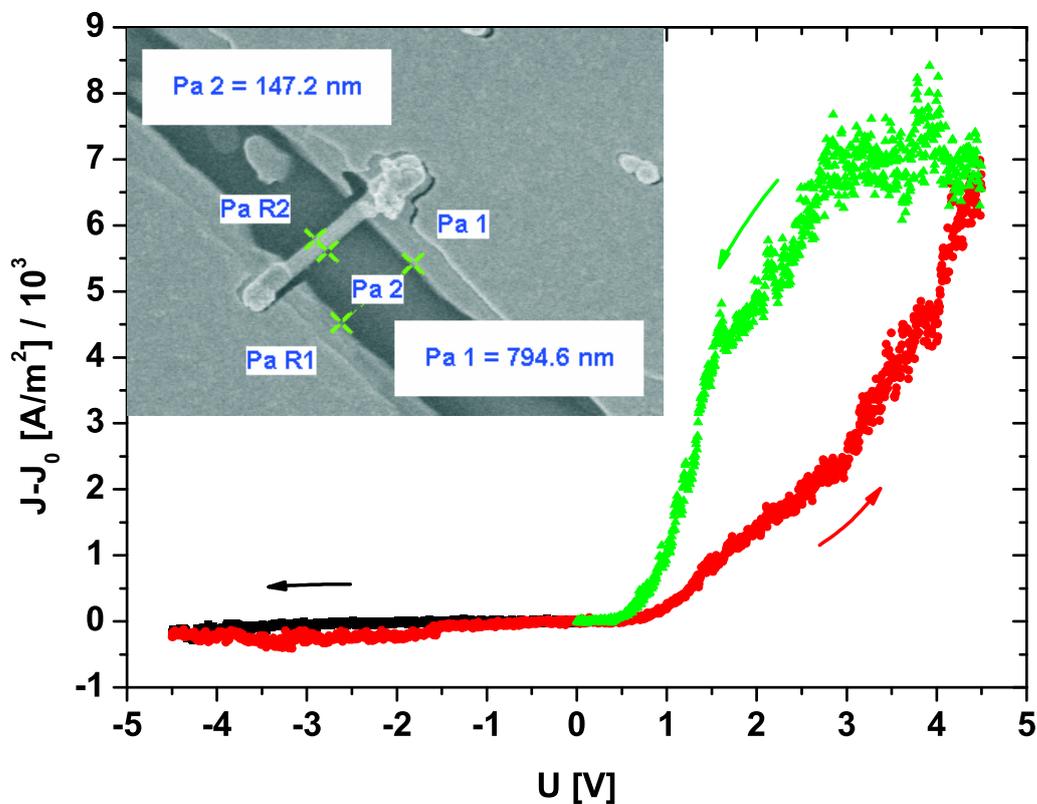


Abbildung 6.15.: Die Kennlinie der Offset-verminderten Stromdichte als Funktion der Spannung einer gemessenen SnS-Nanodrahtstruktur zeigt ein asymmetrisches Verhalten mit einer starken Hysterese in positiver Spannungsrichtung. Der Nanodraht wurde mittels Elektronenmikroskop vermessen und besitzt eine Breite von 147 nm und einen Elektrodenabstand von 795 nm (siehe Einsatzgrafik).

Der Nanodraht, der in der Einsatzgrafik der Abb. 6.15 dargestellt ist, besitzt eine Breite von 147 nm und eine Länge von 795 nm zwischen den Elektroden. Die Stromdichte wurde aus dem gemessenen Strom bestimmt, welcher durch die Querschnitts-

fläche des zylindrischen Nanodrahtes $\pi \cdot (147.2 \text{ nm}/2)^2$ geteilt wurde. Betrachtet man zunächst die Offset-bereinigte^o Stromdichte-Charakteristik in Abhängigkeit der Spannung, die im Spannungsbereich von -4.5 V bis 4.5 V gemessen wurde (rote Kennlinie in Abb. 6.15), so ist ein nichtlineares Verhalten zu erkennen. Dies ist konsistent mit der Vorstellung des Kennlinienverhaltens eines Halbleiters, der mit metallischen Zuleitungen verbunden ist.

Unter Berücksichtigung der Spannungsrichtungen aller Messungen, die gemäß den Pfeilrichtungen durchgeführt wurden, lässt sich ein starkes Hystereseverhalten in positiver Spannungsrichtung beobachten. Die Messkurve ergibt sich, indem die Spannung von Null bis -4.5 V schrittweise verfahren wird (schwarze Messkurve). Anschließend wird die Spannung von -4.5 V bis 4.5 V erhöht (rote Kurve), gefolgt von einer Reduktion auf Null Volt (grüne Kurve). In Abb. 6.15 lässt sich beobachten, dass in negativer Spannungsrichtung die Hysterese zu vernachlässigen ist.

Die rote Kennlinie zeigt eine lineare Abhängigkeit der Stromdichte im Spannungsbereich zwischen ca. 1.4 V und 2.9 V . Für kleinere Spannungen ist dieser lineare Verlauf unterdrückt und die Stromdichte zeigt eher exponentielles Verhalten. Oberhalb der Spannung von 2.9 V , bei der die Kurve einen Knick vollzieht, ist ein Anstieg mit höherer Potenz als eins zu erkennen. Um dies besser auswerten zu können, wird eine doppelt-logarithmische Darstellung herangezogen (siehe Abb.6.16).

Innerhalb dieser lassen sich eindeutig **drei Bereiche** mit verschiedenen Ladungsträgertransport-Mechanismen unterscheiden, die innerhalb der Kurve durch Knicke scharf voneinander abgegrenzt sind. Die Übergangsspannungen lassen sich in dieser Darstellung viel genauer bestimmen, so dass sich folgende Bereiche abgrenzen. Im **Spannungsbereich I** zwischen 0 V und 1.42 V lässt sich innerhalb der doppelt-logarithmischen Darstellung ein linearer Anstieg sowohl für die untere als auch obere Stromdichte-Kurve beobachten. Die Stromdichte verläuft bei beiden Kurven nahezu gleich entsprechend $J \propto U^{3.6}$, so dass die in Abb.6.16 dargestellten Stromdichten sich im Wesentlichen durch ihre Amplitude unterscheiden. Das Verhältnis der Amplituden zwischen oberer und unterer Kennlinie ist im Bereich I in etwa $10^{3.02-2.34} \approx 4.8$.

Ein linearer Zusammenhang lässt sich im **Spannungsbereich II** zwischen der Stromdichte und der Spannung von 1.42 V bis 2.93 V erkennen (siehe Abb.6.16). Da es sich um Geraden handelt, die nicht durch den Ursprung gehen, ist eine Bestimmung der Koeffizienten innerhalb einer linearen Darstellung sinnvoll. Ihre Koeffizienten innerhalb dieses Bereiches wurden aus der linearen Auftragung siehe Anhang A.2, Abb.A.2 in die doppelt-logarithmische Darstellung übernommen. Dies bedeutet, dass im Wesentlichen ein Ohmscher Transportmechanismus vorliegt, der aufgrund eines noch zu untersuchenden Effekts spannungsverschoben ist.

Im **Spannungsbereich III** zwischen 2.93 V bis 4.5 V ist eine nahezu quadra-

^o *Offset-bereinigt* bedeutet, dass der gemessene Strom bei einer Spannung von Null Volt von der Strom-Spannungs-Kennlinie subtrahiert wird.

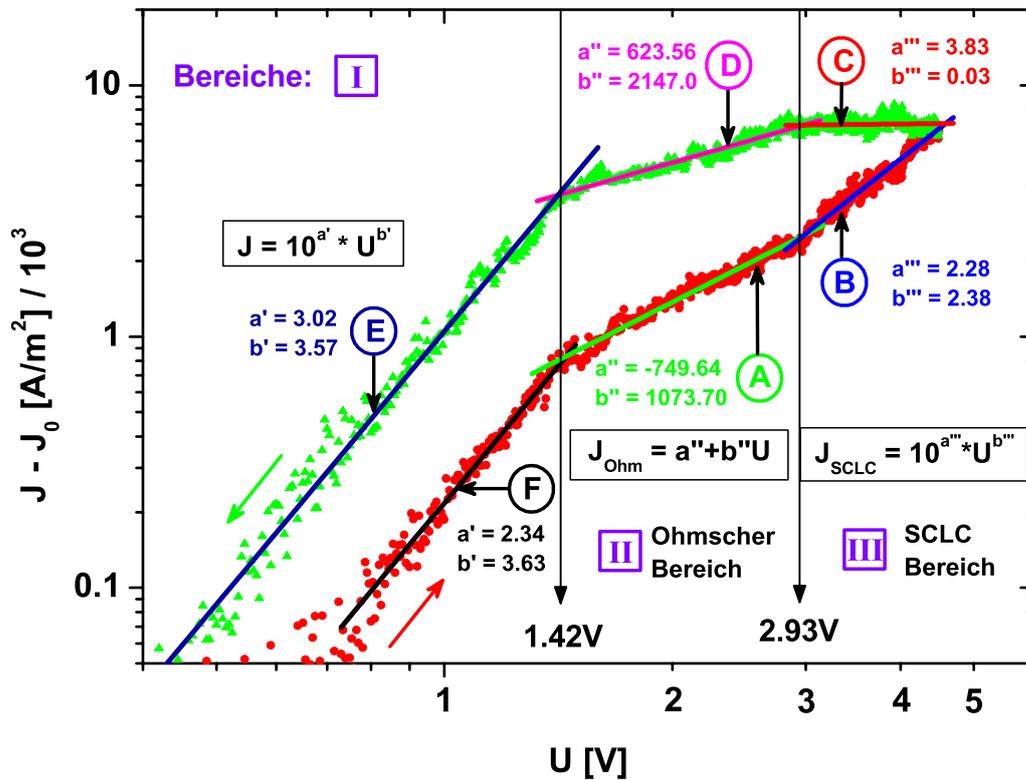


Abbildung 6.16.: Die doppelt-logarithmische Darstellung der Stromdichte als Funktion der Spannung der SnS-Probe C. Die Ausgleichsgeraden des SCLC-Bereichs (B) und (C) wurden aus dieser doppelt-logarithmischen Darstellung gewonnen, die des Ohmschen Bereichs (A) und (D) aus der linearen Darstellung. Die Stromdichten der jeweiligen Bereiche sind durch die Koeffizienten der einzelnen Ausgleichsfunktionen gegeben.

tisch mit der Spannung ansteigende Stromdichte zu beobachten (rote Kennlinie). Interessanterweise bleibt die obere Stromdichte-Kennlinie (grün) mit sich reduzierender Spannung in diesem Bereich nahezu konstant.

6.5.1. Deutung und Ergebnis der Kennlinien

Die hier vorliegende Nanodraht-Probe C zeigt in der Stromdichte-Kennlinie drei Bereiche verschiedener Transportmechanismen, die abrupt durch Knicke in der Kennlinie ineinander übergehen. Diese Knicke in der Kennlinie vollziehen sich sowohl für die untere als auch für die obere Kennlinie bei den gleichen Spannungswerten. Dies deutet darauf hin, dass die Übergänge zwischen den Bereichen der zugrundeliegenden Transportmechanismen lediglich von der Spannung und damit der Energie abhängig sind, nicht aber vom Vorzeichen der Spannungsänderung (Richtung). Die Einteilung in drei Spannungsbereiche ist daher zulässig.

Die Steigungen der Ausgleichsgeraden sind im Bereich I und III innerhalb der doppelt-logarithmischen Darstellung und im Bereich II in der linearen Auftragung bestimmt worden. In allen drei Bereichen ergab sich sowohl für zunehmende als auch für abnehmende Spannung eine unterschiedliche Steigung dieser Geraden, so dass eine Hysterese für positive Spannungen zu beobachten ist.

Nach Erhöhung der Spannung bis zu einem Maximalwert von $U_{max} = 4.5 \text{ V}$ (rote untere Stromdichtekennlinie), nimmt die Stromdichte (grüne Kennlinie) unter anschließender Reduktion der Spannung höhere Werte an.

Zunächst betrachte man die Bereiche II und III der Stromdichte bei zunehmender Spannung (rote Kennlinie). Das lineare Verhalten des Ohmschen Bereichs II zusammen mit Bereich III, in dem die Stromdichte nahezu quadratisch mit der Spannung ansteigt, kann dem raumladungsbegrenzten Transport entsprechend dem Modell von Mott und Gurney zugeordnet werden.

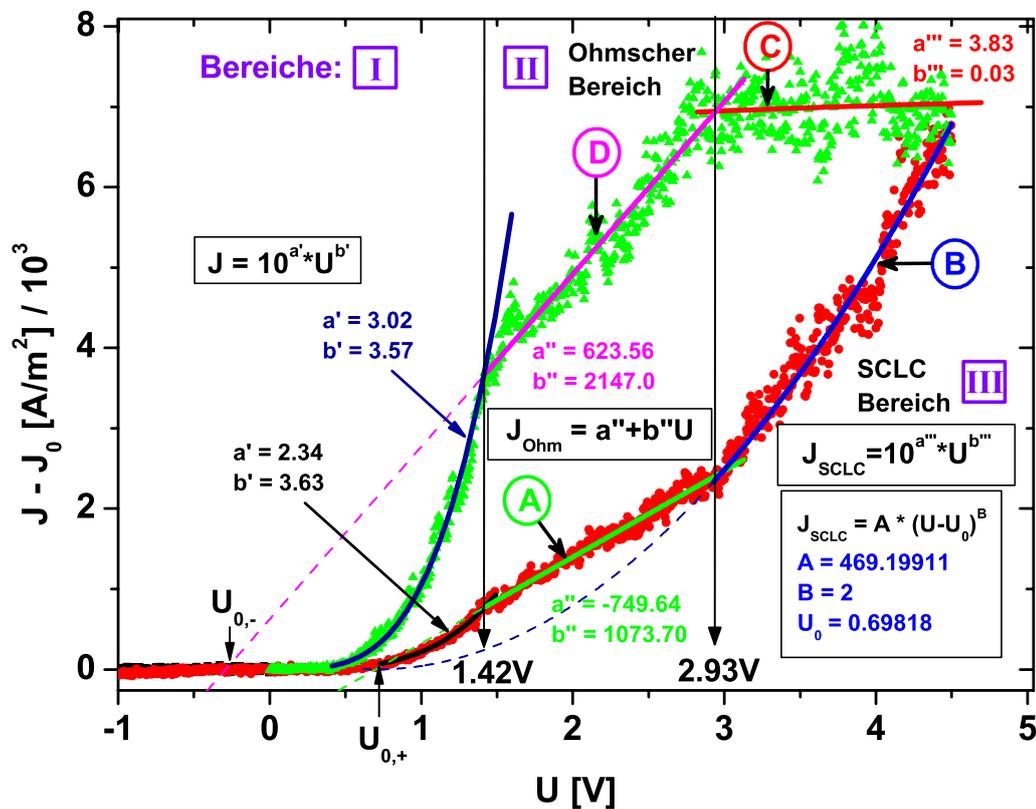


Abbildung 6.17.: Die Auswertung zeigt, dass die Stromdichte im Bereich II linear mit der Spannung ansteigt, nicht aber durch den Ursprung führt. Dies gilt sowohl für das obere Kennliniensegment (D) als auch für das untere in (A). Des Weiteren lässt sich das Kennliniensegment des SCLC-Bereichs (B) durch eine spannungsverschobene Stromdichte gemäß $J \approx (U - U_0)^2$ beschreiben.

Entweder handelt es sich hierbei um einen fallfreien, perfekten Halbleiter, des-

sen Kennlinienverhalten durch die Child-Beziehung gemäß Gl.(2.36) beschrieben wird, oder es findet fallenlimitierter Transport entsprechend Gl.(2.56) unter gleichmäßiger Fallenverteilung statt. In beiden Fällen ist die Stromdichte vom Quadrat der Spannung abhängig und unterscheidet sich lediglich im Faktor θ . Da sich mit $\theta = 1$ aus Gl.(2.56) auch der fallenfreie raumladungsbegrenzte Transport berücksichtigen lässt, ist die fallenlimitierte Beschreibung zunächst die allgemeinere, die diese Messergebnisse beschreibt. Für die Injektion kleiner Ladungsträgermengen, im Vergleich zu den intrinsisch vorhandenen, ergibt sich entsprechend Abb.2.7 der Ohmsche Bereich, der in den quadratischen Child'schen Bereich übergeht, sobald die injizierte Ladungsträgerdichte die intrinsische übersteigt. Im Gegensatz zu dem sonst im Ursprung beginnenden Ohmschen Anstieg ist ein Versatz der Ausgleichsgeraden im positiven Spannungsbereich zu beobachten. Dies wird zunächst untersucht.

Untersuchung des Ohmschen Bereichs II

Betrachtet man den Ohmschen Bereich II, so stellt man fest, dass die verlängerten Geraden sowohl der unteren als auch der oberen Kennlinie nicht durch den Ursprung gehen. Der Schnittpunkt der unteren Geraden mit dem Achsenabschnitt $J = 0 \text{ A/m}^2$ liegt bei der Einsatzspannung $U_{0,+} = 0.698 \text{ V}$. Entsprechend liegt die Einsatzspannung der oberen Geraden bei $U_{0,-} = -0.29 \text{ V}$. Interessanterweise bleibt dieser lineare Verlauf, der den Ohmschen Ausgleichsgeraden entspricht, bis zu der Spannung von 1.42 V unterdrückt. Dies kann an der Überwindung einer Barriere oder an einer für den Ohmschen Transport notwendigen Aktivierungsenergie liegen.

Die Existenz dieser Einsatzspannungen $U_{0,-}$ und $U_{0,+}$ bedeutet, dass neben dem reinen Ohmschen Verhalten noch ein anderer Mechanismus vorliegen muss, der zu einer Verschiebung der Ohmschen Geraden führt. Aufgrund der Ununterscheidbarkeit zwischen rein Ohmschem Verhalten (volumenlimitiert) und einer Mischung zwischen volumen- und elektrodenlimitiertem Transport (wie bei der im vorherigen Kapitel untersuchten Probe B), wird des Weiteren der Ausdruck des „Ohmschen“ Transportes beibehalten. Da bisher über die Materialzusammensetzung dieses Nanodrahtes nichts bekannt ist, und nicht davon ausgegangen werden kann, dass hier wieder ein Zinnmonosulfid-Nanodraht *SnS* vorliegt, muss in äquivalenter Weise zur vorherigen Probe systematisch herangegangen und analysiert werden.

Untersuchung der Hysterese in Bezug zu den Einsatzspannungen

Überlegungen zu einer rein kapazitiven Hysterese Bei der Annahme einer kapazitiven Hysterese, die aufgrund von Aufladungseffekten zu einer Verschiebung der Ohmschen Geraden führen würde, müsste diese Kapazität beim Durchlauf der negativen Spannungsskala eine Aufladung erfahren haben. Da bei dieser Probe in negativer Spannungsrichtung quasi keine Injektion von Ladungsträgern stattfindet, kann auch keine kapazitive Aufladung vorliegen, die hätte detektiert

werden können. Doch selbst bei Probe B, bei der in negativer Spannungsrichtung ein deutlicher Strom zu messen ist, lässt sich keine Aufladung beobachten, die bei langsamer Entladung zu einer Hysterese bei einer Spannung von 0 V führen würde. Äquivalent müsste Probe C unter positiver, aber reduzierender Spannung (obere Stromdichte-Kennlinie) eine Hysterese beim Durchlauf des Spannungsursprungs auftreten, wenn injizierte Ladungen Aufladungen im Nanodraht hervorrufen würden, die nur langsam abgegeben würden. Die Tatsache, dass keine Hysterese weder bei Probe B noch C bei einer Spannung von Null Volt zu beobachten ist, bedeutet, dass entweder keine Aufladungsprozesse auftreten oder Aufladungen noch vor Erreichen des Spannungsursprungs wieder abgebaut wurden. Deshalb kann eine rein kapazitive Aufladung bei der auftretenden Hysterese nicht vorliegen.

Die Verschiebung der Ohmschen Ausgleichsgeraden muss daher ebenfalls von einem anderen Effekt hervorgerufen werden. Im Gegensatz zu dem einen, raumladungsbegrenzten Transportmechanismus, der bei dieser Kennlinie stattfindet, ist hingegen bei der grünen Kennlinie unter reduzierter Spannung eine Kombination mehrerer Effekte möglich. Es ist daher naheliegend, dass äquivalent zur Probe B auch hier die Hysterese durch die Füllung von Fallen an den Metall-Halbleiter-Übergängen herrührt.

SCLC-Injektion versus Schottky-Barriere Das Modell von Mott und Gurney, entsprechend Gl.(2.30), geht bei dem Injektionsprozess einer Elektrode in den Halbleiter von einer unendlich hohen Injektionsrate aus. Dies entspricht einer unendlich dünnen Barriere am Metallkontakt und damit fällt folglich keine Spannung über diese ab^P. Diese besonders gute Injektion ist der übliche Ansatz zur Beschreibung des raumladungsbegrenzten Transportes.

Geht man allerdings von einem ausgedehnten Metall-Isolator-Übergang aus, entsprechend einer Schottky-Barriere, so fällt sehr wohl ein Anteil der Gesamtspannung über diese Barriere ab. Die Spannung, die notwendig ist, damit eine Schottky-Barriere verschwindet, so dass der Flachband-Fall eintritt, ist die Built-In-Spannung U_{bi} an einem Kontakt, vergleiche hierzu Abb.2.1 in Abschnitt 2.2.3. Da die Bandverbiegungen entsprechend einer Baritt-Diode an beiden Kontakten auftreten, entspricht die Spannung zum Überwinden eines Built-In-Potentials der Flachbandspannung U_{FB} der Baritt-Diode. Ab dieser Spannung geht die Bandverbiegung an einem Kontakt verloren, so dass sich ein flaches Band ausbildet. Dies ist auch eine realistischere Beschreibung eines Nanodraht-Kontakts, der entsprechend einer Baritt-Diode Bandverbiegungen an den Elektrodengrenz- bereichen aufweist (siehe Abschn. 2.5). Die reine Betrachtung eines sich kapazitiv verhaltenden Halbleiters trägt dem nicht Rechnung. Um eine hohe Injektionsrate zu gewährleisten, muss allerdings die Barriere sehr dünn sein, wodurch die

^Pes sei denn, die Barriere wäre unendlich hoch, was allerdings physikalisch auszuschließen ist.

Built-In-Spannungen im Vergleich zur Gesamtspannung vernachlässigbar sein muss. Aufgrund dessen kann eine Built-In-Spannung nicht oder nicht alleine der Grund der Verschiebung des Ohmschen Bereichs bezüglich des Ursprungs darstellen. Wie sich später erweisen wird, rührt die Verschiebung der Ohmschen Ausgleichsgeraden der unteren Kennlinie von der Hälfte der zu überwindenden Bandlücke her. Da sich allerdings im Gegensatz zu dem Fall der Probe (B) beide Einsatzspannungen $U_{0,+}$ und $U_{0,-}$ der unteren und oberen Ohmschen Ausgleichsgeraden unterscheiden, muss weiter differenziert werden.

Überlegungen zu möglichen Entladeprozessen Während eine mögliche Füllung von Fallen mit Ladungsträgern im negativen Spannungsbereich mangels Injektion ausgeschlossen werden kann, ist eine Füllung im positiven Spannungsbereich nicht ausgeschlossen. Im Folgenden wird deshalb eine **Untersuchung eines möglichen Füllprozesses von Fallen** im positiven Spannungsbereich unternommen.

Wird von einer Besetzung unbesetzter Niveaus flacher Fallen mit zunehmender Spannung ausgegangen, wodurch die rote Stromdichtekennlinie hervorgehen würde, könnten unter wieder reduzierter Spannung Fallen oberhalb des Quasi-Fermi-Niveaus besetzt bleiben, wodurch Ladungen zurück blieben. Diese könnten unter bestimmten Voraussetzungen anschließend wieder sukzessive an ein energetisch nahe befindendes Leitungs-/Valenzband abgegeben werden. Unter Elektronenleitung werden bei reduzierender Spannung Elektronen frei, bei Löcherleitung dementsprechend Löcher. Bei Löchertransport entspräche dies entvölkerten Fallenniveaus, die unterhalb der Quasi-Fermi-Energie leer bleiben, trotz ansteigender Quasi-Fermi-Energie mit sich reduzierender Spannung.

Da sich die Fallenniveaus in der Bandlücke befinden, ist eine Relaxation und Leerung der Niveaus von ihrer energetischen Lage bezüglich des Leitungs- bzw. Valenzbandes oder nahen, energetisch tieferliegenden, unbesetzten^Q Fallenniveaus abhängig. Es sind daher Prozesse wie die Emission von Lichtquanten, strahlungsarme Phononenübergänge, oder auch mittels Hopping-Transport bzw. mehrfach-schrittweisem Tunneln^R zu anderen Fallen geringerer Energie^S möglich.

Besetzte Fallenzustände, die innerhalb der Bandlücke oberhalb der Quasi-Fermi-Energie liegen (bei Elektronen-Leitung)^T, können auf verschiedenste Weise den Ladungsträgertransport beeinflussen, damit die grün dargestellte Stromdichtekennlinie hervorgeht. Die Ladungen der Fallen können dabei durch folgende Prozesse zum Transport beitragen:

^Qim Falle von Löcherleitung: besetzte Fallenniveaus

^Rengl. *multi-step-trap tunneling* [24]

^Sfalls diese vorhanden sind

^Tbei Löcherleitung: ungefüllte Fallen unterhalb der Quasi-Fermi-Energie

1. Rekombinationsprozesse: Bei Rekombinationsprozessen ist durch die Relaxation von z. B. Elektronen des Leitungsbandes ins Valenzband eine derartige Löcherinjektion notwendig (siehe Abb.2.1 (c) und (d) aus Abschnitt 2.2), dass pro Elektron auch ein Loch injiziert werden muss. Der messbare Strom ist daher eine Kombination aus zwei verschiedenen Ladungsträgerinjektionen (Doppelinjektion, siehe Abschnitt 2.8.4). Gleiches gilt für die Rekombination von in Fallen befindlichen Ladungsträgern.
2. Tunnelprozess aus nahe an Leitungs- oder Valenzband liegenden Fallen durch Bandverbiegung: Die mittels Bandverbiegung möglichen Tunnelprozesse seitwärts ins Leitungsband/Valenzband sind nur möglich bei Fallenniveaus, die sich nahe dieser Bänder befinden. Die Bandverbiegung entlang des sich über mehrere Mikrometer erstreckenden Nanodrahtes muss dazu allerdings so ausfallen, dass ein Tunnelprozess aus einem Fallenniveau ins Leitungs- oder Valenzband nur über wenige Nanometer ermöglicht wird. Dies ist notwendig, damit eine ausreichende Tunnelwahrscheinlichkeit vorliegt.
3. Variable-Range-Hopping und TFL: Aufgrund der variierenden Abstände der Fallen ist ein anderer möglicher Transport das Variable-Range-Hopping. Der Hopping-Transport ist ein stark temperaturabhängiger Effekt mit $\sigma \propto \sigma_0 e^{(-\frac{\tau_0}{T})^{1/(n+1)}}$, wobei n die Dimension des Systems berücksichtigt. Hopping-Transport findet (in Ortsrichtung) unter der Bedingung $|E_t - E_{F_{n,p}}| < k_B T$ statt, bei der auch ein Übergang zum fallenfreien Limit (TFL) unter $|E_t - E_{F_{n,p}}| \leq k_B T$ (Leerung/Füllvorgang entlang der Energieachse) beobachten werden müsste. Beide Vorgänge die bei der Füllung bzw. Leerung von Fallen genutzt werden könnten, müssten in einem starken Anstieg bzw. starken Abfall der Stromdichte mit der Spannung führen. Da dies nicht beobachtet wird, können diese beiden Mechanismen ausgeschlossen werden.
4. Mehrfach-Schrittweises Tunneln über Fallen^U: Dieser weitaus häufiger vorkommende Tunnelmechanismus[24] könnte zu einem Transport zwischen Fallenniveaus innerhalb der Metall-Halbleiterübergänge führen. Dieser Mechanismus kann unter Injektion einer Ladungsträgersorte dazu führen, dass tiefe Fallen innerhalb der Barriere gefüllt werden und sich damit die Quasi-Fermi-Energie mit der Injektion innerhalb dieser Kontakte verschiebt.

Findet sowohl bei der unteren als auch oberen Kennlinie ein Rekombinationsprozess durch zwei Ströme unter Doppelinjektion statt, stellt sich weiterhin die Frage, woher die Hysterese stammt. Denn beide Ströme (Elektronen- und Löcherstrom) müssten unabhängig vom Spannungsbetrag sein und jeder damit

^Uengl. *Multi-step trap assisted tunneling*

verbundenen Bandverbiegung und Injektion immer derart einstellen, dass jedes injizierte Elektron genau mit einem injizierten Loch rekombinieren kann. Dadurch würden sich die jeweiligen Stromdichtebeträge des Löcher- und Elektronenstroms addieren. Da bei der vorliegenden Probe C unter positiver Spannung eine deutlich messbare Stromdichte zu beobachten ist, muss ein Kontakt sehr gute Injektionseigenschaften besitzen. Unter negativer Spannung ist die Stromdichte vernachlässigbar, woraus sich schließen lässt, dass ein Kontakt kaum Ladungsträger injiziert. Dadurch ist eine Doppelinjektion, die zwei vergleichbar injizierende Kontakte benötigt, ausgeschlossen. Die Hysterese kann daher nicht durch Doppelinjektion hervorgerufen werden.

Überlegungen zur Herkunft der Hysterese Der Halbleiter, der sich im Zustand der oberen Stromdichtekennlinie (grün) befindet, kann eine erhöhte Ladungsträgerdichte aufweisen, wenn die Fallen, die oberhalb der Quasi-Fermi-Energie liegen, ihre Ladungen wieder abgeben können. Für den Ohmschen Bereich ergäbe sich daraus, dass die obere Ohmsche Ausgleichsgerade (D) mit ihrer erhöhten Ladungsträgerdichte eine größere Steigung besitzt als die Ausgleichsgerade (A) des unteren Ohmschen Bereichs. In diesem Fall handelt es sich um den gleichen Ladungsträgertyp, der bei reduzierter Spannung wieder freigegeben wird. Da gefüllte Fallenzustände aufgrund der geringen Bandverbiegung entlang des Nanodrahtes ohne Rekombination ihre Ladung innerhalb der Bandlücke nicht ohne weiteres unter reduzierter Spannung abgeben können und Hopping auch bei der oberen Kennlinie (kein TFL-Limit) ausgeschlossen werden kann, müssen die mit Ladungsträgern gefüllten Fallen in anderer Weise den Transport beeinflussen. Hysterese-Effekte, die sich unter raumladungsbegrenzten Transportmechanismen beobachten lassen, können verschiedene Ursachen besitzen. So ist das Füllen und Leeren von Fallen unter Ausbildung des charakteristischen Anstiegs beim Erreichen des TFL-Limits, wie es von der Gruppe von D.S. Shang et al. beobachtet wurde^[35], hier auszuschließen.

Die Art und Weise, wie die Fallen ihre Ladungen wieder abgeben, so dass sie am Transportgeschehen bei der oberen Stromdichte-Kennlinie teilnehmen, lässt sich zunächst noch nicht weiter zuordnen. Dieser Punkt wird deshalb später in diesem Abschnitt noch einmal aufgegriffen, um weitere Zwischenergebnisse einfließen zu lassen.

Zuordnung der Einsatzspannungen

Wenn eine Mindestspannung aufgebracht werden muss, um den raumladungsbegrenzten Transport zu aktivieren, dann sollte diese Aktivierungsenergie nicht nur beim Ohmschen, sondern ebenso beim raumladungsbegrenzten Transport berücksichtigt werden. Tatsächlich lässt sich unter Betrachtung von Abb.6.17 eine Verschiebung des quadratischen Stromdichteanstiegs mit der Spannung feststellen.

Der Ohmsche Transport von Ladungsträgern ist maßgeblich durch die intrinsische Ladungsträgerdichte als auch Mobilität bestimmt und daher eine physikalische Eigenschaft, die aus dem Volumen des Halbleiters herrührt. Im Gegensatz dazu sind Built-In-Spannungen den Kontakteigenschaften des Halbleiters zum Metall zuzuordnen. Die Built-In-Spannungen sind aufgrund der Bandverbiegung an den Kontakten bei den entgegengesetzt geschalteten Schottky-Barrieren (entsprechend der Baritt-Diode) zu berücksichtigen.

Eine rein Ohmsche Kennlinie ist daher streng genommen nie unabhängig von diesen Kontakteigenschaften (Elektroden-limitierter Transport). Diese Vorstellung ist konform mit den theoretischen Arbeiten von J.G. Simmons[114]. Dort ergab sich ein nahezu lineares Verhalten der Stromdichte^V als Funktion der Spannung, die sich aus dem Transport über die Schottky-Barrieren ergab. Es stellte sich heraus, dass keine klare Trennung zwischen Elektroden-limitiertem und Volumen-begrenztem Transport (SCLC) besteht, da die Dichte der freien Ladungsträger am Kontakt Elektroden-limitiert ist, während die Mobilität eine Volumen-begrenzte Größe ist.

Ein Ohmscher Kontakt ist dadurch ausgeprägt, dass die Anzahl der injizierten Ladungsträger geringer ist als die im Halbleiter intrinsisch vorhandenen. Eine lineare Kennlinienform setzt voraus, dass entweder die Schottky-Barrieren, über welche die Injektion stattfindet, vernachlässigbar gegenüber dem Volumen sind, oder diese müssen sich in diesem Spannungsbereich ebenfalls linear verhalten.

Um der Schottky-Barriere Rechnung zu tragen, wurden auch in den Arbeiten von J.I. Hartke[115] bei einigen Proben sowohl für die linearen als auch raumladungsbegrenzten Bereiche der Strom-Spannungs-Kennlinien Ausgleichsfunktionen entsprechend $J_{Ohm} \propto (U - U_0)$ bzw. $J_{SCLC} \propto (U - U_0)^2$ genutzt. Diese Funktionen wurden auch von J.G. Simmons[114] verwendet. So werden auch in der Arbeit von Nicolai et al. [116] Built-In-Spannungen im raumladungsbegrenzten Transport verwendet.

In dieser Arbeit ist es bei der Auswertung der gemessenen Daten der Probe C folglich wichtig, nicht Ausgleichsgeraden zu verwenden, die durch den Nullpunkt gehen. Auf diese Weise lassen sich Verschiebungsspannungen gewinnen.

Da der elektrische Transport in negativer Spannungsrichtung nahezu nicht stattfindet, bedeutet das, dass die Injektion von Ladungsträgern nur in einer Richtung auftritt. Die Einsatzspannungen $U_{0,+}$ und $U_{0,-}$ beider Kennlinien müssten daher identisch sein (äquivalent zur Probe B). Der Grund der Abweichung der Einsatzspannung der oberen Kennlinie liegt darin, dass hier die Ladungsträger aus freiwerdenden Fallen den Ladungsträgertransport unterstützen. Da das Entladen der Fallen sowohl statistisch, thermisch als auch spannungsinduziert auftreten kann, ist davon auszugehen, dass der Entladevorgang nicht an jeder Spannungsposition gleich ist. Durch die hieraus resultierenden Beiträge zur intrinsischen Ladungsträgerkonzentration lässt sich eine Verschiebung der Einsatzspannung $U_{0,-}$ erklären. Die physikalisch relevante Einsatzspannung, die tatsächlich das Einsetzen des Ohmschen Transportgeschehens ermöglicht, ist die

^Vunter Berücksichtigung einer dreidimensionalen Zustandsdichte

Einsatzspannung der unteren Kennlinie $U_{0,+}$.

Bestimmung der Bandlücke und Kristallachsenrichtung

Durch die Zuordnung des Hysterese-Effekts lässt sich die untere, rote Stromdichte-Kennlinie als jene Kennlinie begreifen, die durch den raumladungsbegrenzten Effekt unter der Füllung der Fallen bis zur spannungverschobenen Quasi-Fermi-Energie innerhalb der Bandlücke resultiert. Dies bedeutet, dass bei dieser Kennlinie noch keine zusätzlichen Ladungen aus den Fallen zum Transportmechanismus beitragen. Die Ausgleichsgerade des Ohmschen Bereichs gibt folglich Aufschluss über die Differenz des Fermi-Niveaus und des Leitungsbandes bzw. Valenzbandes. Nimmt man zur Abschätzung der Bandlücke einen undotierten oder nur schwach dotierten Halbleiter an, so entspricht die zuvor bestimmte Einsatzspannung $U_{0,+} = 0.698$ V der Hälfte der Bandlücke. Diese beläuft sich ohne Berücksichtigung von Spannungsverlusten in den Kontakten zu 1.396 eV. Unter Verwendung der im Anhang aufgeführten Tabelle C.3 in Kapitel C.2.1 lässt sich eine passende Bandlücke von Zinnmonosulfid *SnS* finden.

Nach M. Parenteau et al. [91] besitzt Zinnmonosulfid eine **direkte Bandlücke** von: 1.296 eV für $(\vec{E} \parallel \vec{\mathbf{b}})$. Diese Achse $\vec{\mathbf{b}}$ bezieht sich allerdings auf die Kristallachsenbezeichnungen [99, 100] des Kristallgitters: $\mathbf{a}=0.399$ nm, $\mathbf{b}=0.434$ nm und $\mathbf{c}=1.12$ nm. Wird dies wieder auf den JCPDS/ICCD-Standard übertragen mit den Achsenbezeichnungen: $a=4.329$ Å, $b=11.193$ Å und $c=3.984$ Å, so lässt sich die **Kristallachsenrichtung des Nanodrahtes der a-Achse** $(\vec{E} \parallel \vec{\mathbf{a}})$ zuordnen.

Der Unterschied zwischen der obig bestimmten Bandlücke von 1.396 eV und der in den Referenzen beobachteten von 1.296 eV lässt sich durch den Spannungsverlust über den Kontakten verstehen. Nach dieser Vorstellung fällt $1/(1.396/1.296) = 0.928$ also 92.8 % über dem Nanodrahtvolumen und lediglich 7.2% und damit $\gamma = \frac{1}{13.96}$ über die Kontakte ab. Dies ist vergleichbar mit dem für Probe B beobachteten Wert von $\gamma = 1/19 \approx 5.3\%$.

Wie im vorherigen Abschnitt 6.4.1 der Probe B beschrieben, lässt sich der *SnS*-Kristall senkrecht zur b-Achse leicht spalten. Dies bedeutet, dass sich stabile Nanodrähte lediglich entlang der a- oder c-Achse realisieren lassen. Es ließen sich beide Varianten durch die Transportmessungen erfolgreich nachweisen.

Überlegung zum Erreichen eines Flachbandfalls

Die Annahme, der Knick in den Kennlinien an der Spannungsposition 1.42 V käme durch das Erreichen des Flachbandfalls zu Stande, wonach die Schottky-Barriere oberhalb dieser Spannung an einem Kontakt verschwände, führt zu der Frage, in welchem Bezug der raumladungsbegrenzte Transport zum Flachbandfall steht.

Entsprechend Gl.(2.16) aus Abschnitt 2.7.3 ist die Flachbandspannung bei einem

n-Halbleiter gegeben durch [23]:

$$U_{FB} = \frac{qN_D W^2}{2\epsilon_s}. \quad (6.23)$$

Wird diese Spannung mit der Übergangsspannung $U_{Ohm-SCLC}$ zwischen Ohmschem und SCLC-Transport aus Gl.(2.39) verglichen, so ergibt sich:

$$U_{FB} = \left(\frac{3}{2}\right)^2 U_{Ohm-SCLC}, \quad (6.24)$$

da die Verarmungszone W im Flachbandfall aus Gl.(6.23) dem Elektrodenabstand L entspricht. Die Ladungsträgerdichte n_0 im Ohmschen Transport wurde durch die Donatorkonzentration N_D ersetzt: Bei einem undotierten Halbleiter müsste $N_D = 0 \text{ m}^{-3}$ gesetzt werden. Da überschüssige Ladungsträger allerdings nicht unterscheiden können, ob sie ursprünglich injiziert oder aus einem Donator herrühren, hat die obige Gleichsetzung dieser verschiedenen Phänomene ihre Berechtigung. Eine interessante Fragestellung ist daher, ob grundsätzlich eine Unterschreitung des obigen Wertes der Flachbandspannung in Gl.(6.24) überhaupt möglich ist für alle dotierten Halbleiter $N_D > 0 \text{ m}^{-3}$, oder ob dies eine untere Schwelle beschreibt, so dass gilt: $U_{FB} \geq \left(\frac{3}{2}\right)^2 U_{Ohm-SCLC}$.

Das gleiche Resultat der Gl.(6.24) lässt sich auch für einen p-Halbleiter ermitteln. Mit $U_{Ohm-SCLC} = 2.93 \text{ V}$ ergibt sich eine Flachbandspannung von ungefähr 6.59 V . Damit liegt die Flachbandspannung oberhalb der Übergangsspannung zum raumladungsbegrenzten Transport. Somit kann der Knick in den beiden Stromdichte-Kennlinien bei 1.42 V nicht durch ein Erreichen der Flachbandspannung erfolgen. Dennoch ist sehr interessant, dass sich die Spannungen zum Erreichen eines Flachbandfalls sowie die Übergangsspannung von Ohmschem zu raumladungsbegrenztem Transport gemäß Gl.(6.24) in Verbindung setzen lassen.

Untersuchung des Übergangs zwischen Bereich I und II

Während der Transportprozess der Ladungsträger sowohl im linearen Bereich des Bereichs II als auch im SCLC-Bereich III maßgeblich durch die Halbleitereigenschaft des Volumens beeinflusst wird, kann der Transport im Bereich I einer Kontakteigenschaft zugeordnet werden. Dies wird durch folgende Überlegungen unterstützt.

Würde der Barrierenwiderstand im Spannungsbereich I den Transport dominieren und im Bereich II vernachlässigbar gegen den Ohmschen Widerstand des Drahtes sein, dann müsste ein allmählicher Übergang zwischen beiden Bereichen zu beobachten sein. Denn mit Zunahme der Spannung müsste die Wahrscheinlichkeit, die Barriere zu überwinden bzw. zu durchdringen, exponentiell steigen, wodurch sich ein Übergang zum Ohmschen Transport ergäbe. Dies ist allerdings nicht der Fall, stattdessen ist ein scharfer Knick zwischen den Bereichen I und II zu erkennen. Dies bedeutet, dass die

Barriere ab der Mindestspannung abrupt verschwindet.

Die zwischen den Bereichen I und II befindende Übergangsspannung an der Position 1.42 V lässt sich nicht allein durch eine Built-In-Spannung deuten. Dies lässt sich zum Einen damit begründen, dass in den Ohmschen Bereichen die Ausgleichsgeraden nicht ihren Ursprung bei dieser Spannung besitzen. Zum Anderen liegt die Übergangsspannung nicht zwischen den Schnittpunkten der Ausgleichsgeraden mit der Spannungsachse, wie es z. B. bei einer kapazitiven Verschiebung zwischen der oberen (grünen) und unteren (roten) Kennlinie zu erwarten wäre. Denn die Spannung 1.42 V liegt nicht innerhalb des Bereiches $U_{0,-} \leq U \leq U_{0,+}$.

Da diese Spannung von 1.42 V erforderlich ist, um den Ohmschen Transport zu ermöglichen, hat diese Spannung grundlegenden Einfluss auf den Injektionsmechanismus. Da es sich allerdings, wie oben beschrieben, um keine Built-In-Spannung handelt, muss ein anderer Fall vorliegen.

Die unterschiedlichen Transporteigenschaften, die zu der oberen und unteren Kennlinie führen und für die Hysterese verantwortlich sind, haben keinen Einfluss auf die Lage des Knicks, der die Bereiche I und II voneinander trennt. Folglich ist diese Spannung des Übergangs auch unabhängig von der Ladungsträgerdichte, die im Ohmschen Bereich II zu unterschiedlichen Steigungen führt. Dadurch ist diese Spannung auch nicht von der Lage des Fermi-Niveaus und damit nicht vom Verlauf des Leitungs- bzw. Valenzbandes abhängig. Das bedeutet, dass die Herkunft des für die Unterdrückung des Ohmschen Transports verantwortlichen Effekts im Bereich I in der Injektionseigenschaft des Kontaktes liegt.

Bei einem Metall-Halbleiter-Übergang ist die Lage der Bandlücke bezüglich des definierten Metalls der Elektrode durch die Leitungsband- bzw. Valenzbanddiskontinuitäten festgelegt. Die Dichte von Dotieratomen, die innerhalb des Halbleiters zu einer Verschiebung des Bänderschemas bezüglich des Fermi-Niveaus führt, hat an der Oberfläche keinen Einfluss auf die Diskontinuitäten.

Die sich im Metall-Halbleiter-Übergang (Kontaktbereich) befindlichen Fallen, die oberhalb der Quasi-Fermi-Energie unbesetzt sind, können unter Spannungseinfluss durch Ladungsträger gefüllt werden. Dadurch ist eine Injektion über diese Fallen mittels Tunnel-Mechanismen unter Energieerhaltung ins Leitungs-/Valenzband möglich (Multi-Step-Trap-Tunneln).

Dadurch wird die jeweilige Schottky-Barriere abrupt leichter überwindbar. Dies scheint bei der Spannung von 1.42 V zu geschehen, die zum Erreichen der Fallen-Niveaus am Kontakt nötig ist, und wodurch ein Knick in den Kennlinien erzeugt wird.

Bestimmung der Ladungsträgerdichte und der Mobilität aus der Schwellspannung zwischen Bereich II und III

Das rot dargestellte Kurvenssegment (B) aus der doppelt-logarithmischen Darstellung in Abb. 6.16 lässt sich nicht nur durch eine Potenzfunktion gemäß $J \approx U^{2.38} [A/m^2]$

beschreiben. Unter Berücksichtigung der Einsatzspannung $U_{0,+} = 0.698$ V des Ohmschen Transports bei der Ausgleichsgeraden des Kennliniensegments (B) lässt sich der SCLC-Bereich mit dieser Spannung sehr gut in quadratischer Darstellung annähern, siehe Abb. 6.17.

Da bei der unteren Kennlinie noch keine aus Fallen stammenden Ladungen zum Transportgeschehen beitragen können, da diese zunächst durch Injektion gefüllt werden müssen, können hingegen Ladungen aus Fallen wieder heraus treten, wenn die Spannung wieder reduziert wird (obere Kennlinie). Aufgrund dessen gibt die untere Kennlinie im Ohmschen Bereich die Eigenschaften des ungeladenen, intrinsischen Halbleiters wieder (siehe Abschnitt Bandlückenbestimmung). Dies bedeutet, dass die Einsatzspannung $U_{0,+}$ eine Aktivierungsenergie für den Transport darstellt. Dies bedeutet, dass diese Aktivierungsenergie auch bei der Übergangsspannung zwischen Ohmschem und raumladungsbegrenztem Bereich berücksichtigt werden muss.

Der tatsächliche Übergang vom Ohmschen zum SCLC-Leitungsmechanismus findet folglich bei $U_{Ohm-SCLC} = 2.93$ V – $U_{0,+} = 2.23$ V statt. Durch Umstellung von Gl.(2.58) ergibt sich die Ladungsträgerdichte aus:

$$n_0 = \frac{9}{8} \frac{\theta \epsilon}{q L^2} U_{Ohm-SCLC}, \quad (6.25)$$

wenn eine diskrete Fallenverteilungsfunktion angenommen wird.

Daher stellt dies eine Abschätzung dar, da die Übergangsspannung von der Fallenverteilungsfunktion abhängig ist. Für eine diskrete Fallenverteilung ist $U_{Ohm-SCLC}$ aus Gl.(2.58) anzuwenden, während für eine exponentielle Fallenverteilung $U_{Ohm-SCLCexp}$ aus Gl.(2.67) zu berücksichtigen wäre. Da für letztere allerdings N_C und N_t bekannt sein müssten, um hieraus n_0 bestimmen zu können, und die Stromdichte mit $J \approx U^{2.38}$ nahezu quadratisch mit der Spannung anwächst, ist die Bestimmung der Ladungsträgerdichte gemäß Gl.(6.25) als Näherung legitim.

Durch die vorherige Zuordnung der Bandlücke und Kristallachsenrichtung lässt sich die Dielektrizitätskonstante aus der Literatur gewinnen (siehe Anhang). Die Kristallachsenrichtung des Nanodrahtes wurde als \vec{a} -Achse identifiziert, wodurch sich die Dielektrizitätskonstante entsprechend Tabelle C.3 im Anhang und unter Berücksichtigung des JCPDS/ICDD-Standards zu $\epsilon = 32$ ergibt.

Für einen perfekten, fallenfreien Isolator mit $\theta = 1$ lässt sich unter Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten die Ladungsträgerdichte für die untere Kennlinie bestimmen: $n_0 = 7.033 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$. Dies entspricht bei dem entsprechenden Nanodrahtvolumen von $Vol = 1.352 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3$ ungefähr $n_0 \cdot Vol = 95$ Störstellen. Die Mobilität ergibt sich aus der Steigung B_{Ohm} der Ohmschen Geraden $J = e_0 n \mu U / L = B_{Ohm} U$ und der Ladungsträgerdichte zu $\mu = 7.576 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$.

Aufgrund der vorherig gewonnenen Erkenntnis, dass die Hysterese durch wieder frei werdende Ladungsträger aus gefüllten Fallen herrührt, ließ sich schließen, dass im Zustand der oberen Kennlinie mehr Ladungsträger zum Transport zur Verfügung stehen als im Zustand der unteren Kennlinie. Dies bedeutet, dass die Ladungsträgerdichte der

oberen Kennlinie $n_{0,oben}$ größer ist als die der unteren mit $n_{0,unten}$. Da die Mobilität aus den Steigungen sowie der bestimmten Ladungsträgerdichte n_0 berechnet wird, müssten sich die dadurch bestimmten Mobilitäten unterscheiden, wenn die Quotienten aus Steigung und Ladungsträgerdichte der oberen und unteren Kennlinie ungleich sind.

Die injizierten Ladungsträger durchqueren beim Transport sowohl unter Ohmschen als auch raumladungsbegrenzten Transportbedingungen den größten Anteil der Wegstrecke durch den Nanodraht im Volumenbereich und einen geringeren Anteil im Kontaktbereich an den Metall-Halbleiter-Übergängen. Da die bestimmten Mobilitäten somit aus dem gesamten Transit herrühren, beinhaltet die bestimmte Mobilität im Wesentlichen die Eigenschaften aus dem Volumenbereich. Die Kontaktbereiche, aus welchen die Hysterese herrührt, über die nur ein Bruchteil der Gesamtspannung abfällt, tragen selbst bei möglicher Feldabhängigkeit der Mobilität daher nur einen geringen Anteil zu der gesamten Mobilität bei. Es lässt sich daher annehmen, dass die Mobilität in der oberen und unteren Kennlinie identisch ist. Da die Steigung der oberen Kennlinie im Vergleich zur unteren doppelt so groß ist, fordert die Erhaltung der Mobilität eine doppelt so große Ladungsträgerdichte bei der oberen Kennlinie in Bezug zur unteren. Dies ist konform mit dem im Abschnitt 6.4 entwickelten Modell bezüglich der Injektion von Ladungsträgern in energetisch verteilte Fallenniveaus. Die Ladungen oberhalb des Fermi-Niveaus können wieder am Transportprozess teilnehmen, sobald die Spannung wieder reduziert wird. Dadurch ist die Ladungsträgerdichte die zu der oberen Kennlinie führt stets größer als diejenige Ladungsträgerdichte aus der die untere Stromdichtekennlinie resultiert.

Der Mechanismus, wie Ladungen aus Fallen in das Leitungs-/Valenzband zurückgelangen, wird im nachfolgenden Teilabschnitt untersucht.

Untersuchung möglicher Tunnelprozesse aus nahe am Leitungs-/Valenzband befindlichen Fallen

Eine Möglichkeit, die Fallenladungen wieder für den Transport freizugeben, lässt sich durch die Annahme von Tunnelprozessen zwischen Fallenniveaus und Leitungs-/Valenzbandkante gewinnen. Damit derartige Prozesse aus Fallen ermöglicht werden, müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Um einen Tunnelprozess von einem Fallenniveau ins Leitungsband zu bewirken, muss die Gesamtspannung eine Bandverbiegung erzeugen, die das Leitungsband im Abstand $d_{||}$ von dem Fallenniveau auf die energetische Lage dieses Fallenniveaus verschiebt (siehe Abb.6.18).
2. Entsprechend Gl.(2.49) und Gl.(2.59) ist zum Laden oder Entladen von Fallenniveaus von der Quasi-Fermi-Energie des Emitters aus mehr als die thermische Energie nötig ($|E_t - E_{Fn,p}| > k_B T$).

Damit ein nahe am Leitungs-/Valenzband befindliches Fallenniveau nicht eine Ladung über thermische Anregung abgeben kann (z. B. bei Null Spannung), muss daher der energetische Abstand zwischen diesem Fallen-Niveau und dem Leitungsband $\Delta E_{c,t} = E_c - E_t$ größer der thermischen Energie sein $\Delta E_{c,t} > k_B T$. Für das Valenzband gilt entsprechend: $\Delta E_{t,V} = E_t - E_V > k_B T$.

Es lassen sich daher folgende Zusammenhänge aus den obigen beiden Punkten finden:

$$E_c - E_t = \left(\frac{d_{\parallel}}{L} \right) eU \quad (6.26)$$

$$E_c - E_t > k_B T. \quad (6.27)$$

Die Abhängigkeit aus Gl.(6.26) kommt dadurch zustande, dass der energetische Abstand der Fallen zum Leitungsband mindestens der thermischen Energie entsprechen muss, damit die Falle überhaupt als Falle fungiert, und die Bandverbiegung um genau diesen Energiebetrag mittels Spannung verkippt werden muss, damit ein Tunnelprozess ins Leitungsband statt finden kann. In Abb.6.18 ist exemplarisch ein Tunnelvorgang aus der Bandlücke mit exponentieller Fallenverteilung dargestellt.

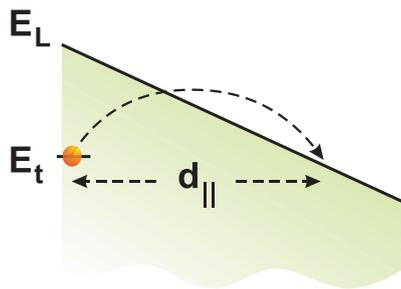


Abbildung 6.18.: Tunnelvorgang aus einem Fallenniveau in das Leitungsband unter Wirkung eines elektrischen Feldes. Für das Valenzband gilt entsprechendes.

Um den Tunnelmechanismus aus einer Falle ins Leitungsband abschätzen zu können, wird im Folgenden $E_c - E_t \approx k_B T$ als energetisch unteres Limit für die Lage der am Tunnelvorgang beteiligten Falle gewählt, wodurch sich Gl.(6.29) ergibt.

$$\left(\frac{d_{\parallel}}{L} \right) eU \approx k_B T \quad (6.28)$$

$$d_{\parallel} \approx \frac{k_B T L}{qU}. \quad (6.29)$$

Bei der maximalen Gesamtspannung von $U_{max} = 4.5$ V entlang des zwischen den Elektroden eingespannten Nanodrahtes der Länge $L = 794.6$ nm ergibt sich unter Raumtemperatur ($T = 300$ K) folglich ein Tunnelabstand von $d_{\parallel} = 4.56$ nm. Dies ist eine realistische Größenordnung eines Tunnelprozesses.

Bei der Berücksichtigung der Kontaktbereiche sowohl bei der Spannung U_{max} als auch bei der Länge L ergäbe sich keine Änderung des Ergebnisses für den berechneten Tunnelabstand d_{\parallel} . Dies lässt sich darin begründen, dass die in Abschnitt 6.6

beschriebene Transformation für Spannungen entsprechend Gl.(6.34) wie auch für Längen Gl.(6.33) in gleicher Weise durch denselben Vorfaktor geschieht. Dadurch heben sich diese Umrechnungsfaktoren in Gl.(6.29) im Quotienten gegeneinander auf. Damit der Tunnelabstand invariant bezüglich einer Einbeziehung der Kontakte. Das obig bestimmte Ergebnis des Tunnelabstandes von $d_{\parallel} = 4.56$ nm ist eine realistische Größenordnung für den Tunnel-Effekt, wodurch dieses spannungsinduzierte Entladen der Fallen äußerst plausibel ist.

6.5.2. Deutung der Einsatzspannungen

Das entwickelte Modell des raumladungsbegrenzten Transports unter exponentieller Fallenverteilung gibt den gegenseitigen Verlauf der Kennlinien durch das Verhältnis zwischen der oberen und unteren Strom-Spannungs-Kennlinie wieder. Es lässt sich damit allerdings nicht erklären, weshalb eine Aktivierung des Transports notwendig ist. Dies wird durch das im vorhergehenden Teilabschnitt beschriebene Modell erklärbar, das Tunnel- bzw. Einzel-Hopping-Vorgänge aus Fallen unter Spannungseinfluß in das thermisch gerade nicht mehr erreichbare Leitungs- oder Valenzband beschreibt.

Durch die vorhergehenden Resultate, durch welche sich die Herkunft der Hysterese den Kontakten zuordnen ließ, folgt nun die Beschreibung der Aktivierungsenergien.

Unter der Annahme, dass die Herkunft der Einsatzspannungen der Strom-Spannungs-Kennlinien, die durch die Hysterese stark geprägt sind, ebenfalls in den Kontakten liegt (Aktivierung des Transports), lässt sich unter Berücksichtigung des Spannungsanteils γ die Aktivierungsenergie bestimmen.

Für die Probe (C) ist die Aktivierungsenergie als Produkt des Spannungsanteils γ und der bestimmten Einsatzspannung im Verhältnis zur thermischen Energie darstellbar durch:

$$\underbrace{\gamma}_{1/13.96} \cdot \frac{1.42 \text{ eV}}{k_B T} = 3.934 \approx 4. \quad (6.30)$$

Im Vergleich dazu ist das Verhältnis bei Probe B durch:

$$\underbrace{\gamma}_{1/18} \cdot \frac{0.57 \text{ eV}}{k_B T} = 1.224 \approx 1 \quad (6.31)$$

gegeben. Damit entspricht die Aktivierungsenergie der Größenordnung der thermischen Energie. Die Tatsache, dass diese in beiden Spannungsrichtungen aufgebracht werden kann, bestätigt den symmetrischen Charakter der Probe (B). Im Gegensatz dazu ist bei Probe (C) eine asymmetrische Kennlinie zu beobachten, welches nun nachvollziehbar ist, da das Vierfache der thermischen Energie für einen Transport aus den Fallen benötigt wird.

Nun ist nach dem vorherigen Abschnitt ein Tunnel- bzw. Einzel-Hopping-Vorgang aus Fallen unter Spannungseinfluß nicht nur in den Kontakten möglich, sondern entlang des gesamten Nanodrahts. Für die lange SCLC-Region ohne Kontakt-Bereiche wäre ein möglicher Einzel-Hopping-Transport[117] von der Spannungsrichtung unabhängig, da für beide Richtungen Phononen derselben Energie benötigt würden, um einen Tunnelprozess zu ermöglichen. Bei denselben Spannungsbeträgen ergäben sich gleiche physikalische Voraussetzungen. Spielen die Kontakte allerdings die entscheidende Rolle, so dass die Kontaktwiderstände größer als der restliche Nanodrahtwiderstand sind, dann würde die Änderung der Kontaktwiderstände durch Bandverbiegung auch eine Asymmetrie in der Kennlinie verursachen. Da über den Kontakten allerdings nur ein geringer Anteil γ der Gesamtspannung abfällt, kann ausgeschlossen werden, dass die beobachtete Aktivierungsenergie entsprechend der Einsatzspannungen vom kontaktfreien Nanodrahtsegment herrührt. **Die beobachteten Aktivierungsenergien müssen daher ebenfalls wie die Hysterese aus den Kontakten stammen.**

6.5.3. Deutung der Hysterese unter Berücksichtigung des gewonnenen SCLC-Modells

Dieser Abschnitt widmet sich der Analyse der Hysterese unter Nutzung des gewonnenen Modells des raumladungsbegrenzten Transports unter exponentieller Fallenverteilung.

Der Quotient aus der oberen und unteren Stromdichte-Kennlinie

Das Modell zur Beschreibung und Analyse der Hysterese, das im vorherigen Abschnitt für die Untersuchung der Probe B entwickelt wurde, lässt sich auch hier anwenden. Dafür wurde im positiven Spannungsbereich der Quotient aus der Stromdichte der oberen und unteren Kennlinie gebildet. Der Quotient dieser Stromdichten eliminiert in eleganter Weise mögliche feldabhängige Mobilitäten[118, 119]. Des Weiteren lässt sich bei exponentieller Fallenverteilung durch semi-logarithmische Auftragung des Stromdichtequotienten gegen die Spannung ein linearer Zusammenhang detektieren. Dieser lineare Zusammenhang des Quotienten ist durch diese Arbeit verstanden und beschreibt bei Auftreten den Beitrag, den freiwerdende Ladungen aus den Fallen bei sich reduzierender Spannung zur Stromdichte leisten.

Das Ergebnis des Stromdichtequotienten aus Gl.(6.18) wird nochmal zur Erinnerung für positive Spannungen U aufgeschrieben:

$$\ln \left(\frac{J_{oben}}{J_{unten}} \right) = \frac{\gamma q U_{max}}{k_B T_t} - \frac{q}{k_B T_t} \gamma U. \quad (6.32)$$

Gemäß dieser Vorstellung wurde in Abb. 6.19 rechts eine semi-logarithmische Darstellung gewählt. Tatsächlich lässt sich hier eine lineare Abhängigkeit des Stromdichte-

tequotienten beobachten. Da die Grafik allerdings nicht nur eine sondern zwei lineare Abhängigkeiten aufweist, wurde in Abb. 6.19 links eine lineare Auftragung gegenübergestellt.

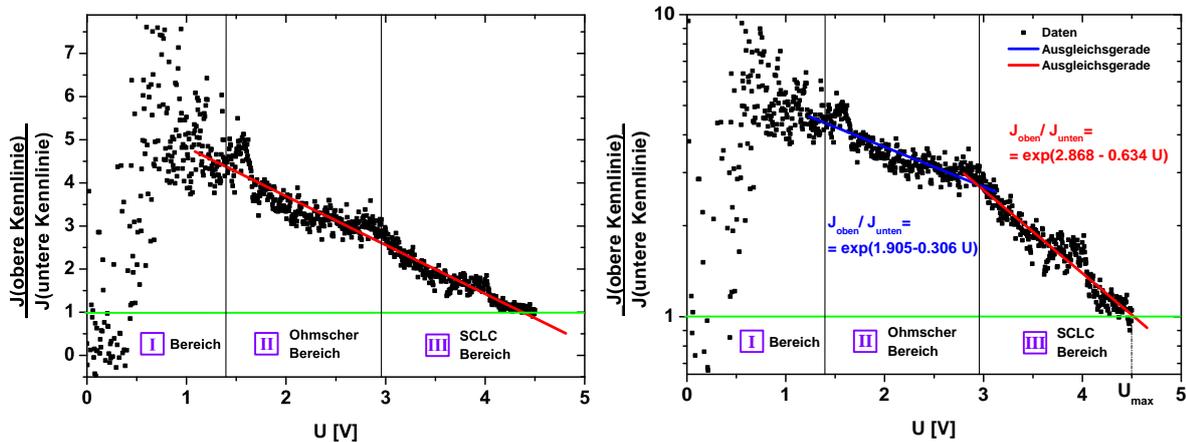


Abbildung 6.19.: Das Verhältnis zwischen oberer und unterer Stromdichte-Kennlinie im positiven Spannungsbereich in linearer Auftragung (links) und semi-logarithmischer Darstellung (rechts).

Zur semi-logarithmischen Darstellung lässt sich gemäß der in dieser Arbeit gewonnenen Theorie die exponentielle Fallenverteilung überprüfen, indem die linearen Regressionsparameter jener Ausgleichsgerade genutzt werden, die oberhalb der Spannung von ca. 3 V hin zur maximalen Spannung von $U_{max} = 4.5$ V führt. Das Erreichen der maximalen Spannung ist zum Verifizieren des Transportmodells mit exponentieller Fallenverteilung notwendig, da der Anteil der frei werdenden Fallen von der maximalen Spannung abhängig ist und diese Ladungsträger zur resultierenden Stromdichte beitragen.

Aus der rechten Darstellung 6.19 lässt sich entnehmen, dass $\ln\left(\frac{J_{\text{oben}}}{J_{\text{unten}}}\right) = 2.868 - 0.634 [V^{-1}] \cdot U$ gilt^W. Der Zahlenwert 2.868 entspricht gemäß Gl. (6.32) dem Term $\frac{\gamma q U_{max}}{k_B T_t}$, während $-0.634 \cdot U$ genau $-\frac{q}{k_B T_t} \gamma U$ wiedergibt. Der Betrag der beiden Terme unterscheidet sich nach dem Modell lediglich durch den maximalen Spannungswert $U_{max} = 4.5$ V. Durch Teilen des Zahlenwerts 2.868 durch den maximalen Spannungswert von 4.5 ergibt sich $2.868/4.5 = 0.637$. Dies entspricht in sehr guter Näherung dem Zahlenwert der Steigung 0.634 der Ausgleichsgeraden und **bestätigt die exponentielle Fallenverteilung nach dem Modell** in diesem Spannungsbereich.

^Wgenauer $\ln\left(\frac{J_{\text{oben}}}{J_{\text{unten}}}\right) = (2.868 \pm 0.0429) - (0.634 \pm 0.0114 [V^{-1}]) \cdot U$

Es lässt sich beobachten, dass die rot eingefärbte Ausgleichsgerade der semi-logarithmischen Darstellung aus dem Spannungsbereich oberhalb von ca. 3 V nicht in den Spannungsbereich weiterführt, der sich unterhalb von ca. 3 V erschließt. Dies verdeutlicht auch die blau eingefärbte Ausgleichsgerade, die im Vergleich zur rot eingefärbten Ausgleichsgerade eine deutlich geringere Steigung aufweist.

Um der Frage nachzugehen, weshalb die Steigung für Spannungen kleiner 3 V geringer ausfällt, wurde zusätzlich zur semi-logarithmischen Darstellung (Abb.6.19 rechts) eine lineare Auftragung (Abb.6.19 links) als alternative Betrachtungsmöglichkeit gewählt.

Hierbei ist ein linearer Zusammenhang $\frac{J_{\text{obere}}}{J_{\text{untere}}} = 6.0 - 1.13 [\text{V}^{-1}] \cdot U$ zwischen dem Quotienten der Stromdichten und der Spannung zu erkennen (Abb.6.19 links).

Zur Deutung dieses Sprungs zwischen den beiden Ausgleichsgeraden in (Abb.6.19 rechts) betrachte man hierzu nochmal Abb. 6.17. Hierbei wurde im Spannungsbereich zwischen 1.42 V und 2.93 V ein Ohmscher Transport detektiert.

Bei der Spannung von 2.93 V vollzieht sich folglich auch in Abb.6.19 (links und rechts) der Übergang zwischen Ohmschem und raumladungsbegrenztem Transport.

Die frei gewordenen Fallenladungen, die mit weiterer Reduktion der Spannung vom maximalen Wert U_{max} auch im Ohmschen Bereich noch für deutlich beobachtbare Hysterese sorgen, sind allerdings in der Größenordnung der intrinsischen Ladungsträgerdichte, so dass ein Ohmscher Transport ermöglicht wird. Durch die Tatsache, dass die Ladungsträgerdichte nicht unter die intrinsische Ladungsträgerdichte fallen kann, lässt sich die Stromdichte der unteren (rot eingefärbten) Stromdichtekennlinie aus Abb.6.17 nicht weiter reduzieren, so dass der Quotient der Stromdichten den in Abb.6.19 beobachtbaren Knick in den Ausgleichsgeraden erhält.

Damit lässt sich allgemein aus einem Knick in der semi-logarithmischen Darstellung des Stromdichtequotienten gegenüber der Spannung der Anteil der Fallenladungen abschätzen und in die Größenordnung der intrinsischen Ladungsträgerdichte einordnen.

6.5.4. Stellungnahme zu Mittelung der Kennlinien

Hysterese-Effekte sind komplizierte Phänomene [95, 96]. Häufig wird der Mittelwert der Kennlinien bestimmt, da unter verlaufenden Aufladungseffekten davon häufig ausgegangen wird, dass der Mittelwert das eigentliche physikalische Verhalten wiedergibt.

Dies gilt allerdings nicht in jedem Fall, so auch nicht bei den in dieser Arbeit gemessenen *SnS*- Nanodrähten. Die Begründung hierfür wird im folgenden herausgearbeitet.

Bildet man zwischen der unteren und der oberen Kennlinie im positiven Spannungsbereich in gleicher Weise einen Mittelwert, so erhält man das in Abb.6.20 dargestellte Ergebnis. Es lässt sich erkennen, dass sich eine lineare Funktion durch den Ohmschen Bereich II und den SCLC-Bereich III zieht.

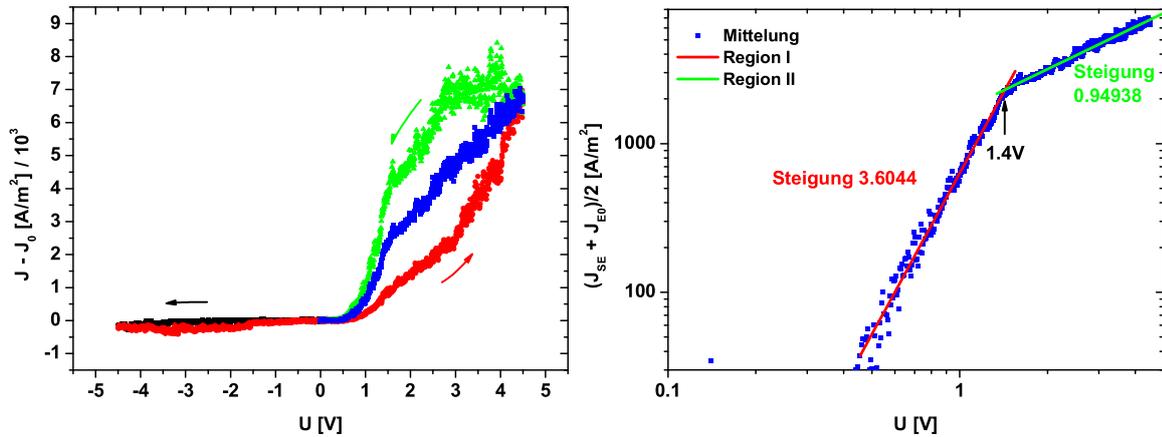


Abbildung 6.20.: Lineare und doppelt-logarithmische Darstellung der Mittelwertfunktion aus hochfahrender (roter) und herunterfahrender (grüner) Stromdichte-Kennlinie aus Abb.6.15 der SnS-Probe C

Dies ist allerdings nicht sehr verwunderlich, da im Ohmschen Bereich Linearität herrscht. Folglich ist auch die Mittelung beider Kennlinien in diesem Bereich linear. Die Frage ist nur, ob dies auch physikalische Aussagekraft besitzt. Bei der Probe C und B wurde ein raumladungsbegrenzter Transport mit exponentieller Fallenverteilung detektiert. Zudem konnte die Hysterese eindeutig den Kontaktbereichen (kurz: *Kontakte*) zugeordnet werden, in welchen die Fallen mittels Spannungserhöhung bis zum Fermi-Niveau^X mit Ladungsträgern gefüllt werden.

Eine Mittelung ist daher auch nicht sinnvoll, da es keinen physikalischen Mischzustand gibt, der die Realität hinreichend beschreibt. Die Differenz würde schließlich beschreiben, dass nur die Hälfte der Fallen oberhalb der Quasi-Fermi-Energie wieder frei werden. Dies entspräche nicht der physikalischen Realität, daher wird die Mittelung hier lediglich erwähnt, nicht aber als geeignete Analysemethode genutzt.

6.5.5. Zusammenfassung

Die Probe C zeigt im Gegensatz zu den vorherigen Proben einseitiges Hysterese-Verhalten, das sich mittels unterschiedlicher Spannungsvorzeichen darstellt. Während unter negativer Spannung kein nennenswerter Strom zu beobachten ist, vollzieht die Stromdichte eine ausgeprägte Hysterese unter positiver Spannung. Die obere und untere Kennlinie, die diese Hysterese bilden, lassen sich im positiven Spannungsbereich in drei verschiedene Bereiche unterteilen. Scharfe Knicke der in diesen Bereichen eingefügten Ausgleichsgeraden in einer doppelt-logarithmischen Darstellung kennzeichnen die Bereichsübergänge (siehe Abb.6.16).

Im **Spannungsbereich I** steigt die Stromdichte sowohl der unteren als auch oberen Kennlinie mit einer Potenz von 3.6 bezüglich der Spannung an. Die obere Kennlinie

^Xexakter: Quasi-Fermi-Niveau

unterscheidet sich von der unteren in diesem Bereich im Wesentlichen durch einen Faktor von ca. 4.8. In diesem Bereich ist Ohmsches Verhalten unterdrückt. Dies lässt sich dadurch deuten, dass der Transport zunächst aktiviert werden muss.

Im **Spannungsbereich II** setzt für die obere und untere Kennlinie Ohmsches Verhalten ein. Es lässt sich beobachten, dass die Ausgleichsgeraden nicht durch den Ursprung führen, sondern spannungsverschoben sind. Dies entspricht der Vorstellung eines Ohmschen, aktivierten Transports, bei dem ein weiterer Transportmechanismus mitwirkt. Dieser wurde anschließend als raumladungsbegrenzter Transport detektiert. Im Ohmschen Bereich liegt allerdings die Ladungsträgerdichte, die mittels Injektion erzeugt wird, unterhalb der intrinsischen Ladungsträgerdichte (untere Kennlinie).

Die obere Ohmsche Kennlinie unterscheidet sich von der unteren dadurch, dass bei dieser zusätzliche Ladungsträger aus den im Halbleiter befindlichen Fallen am Ohmschen Transport beteiligt sind. Aus diesem Grund lässt sich bei der oberen Kennlinie eine höhere Stromdichte mit einer größeren Steigung messen. Zudem folgt auch hieraus, dass durch die zusätzliche Ladungsträgerdichte aus den Fallen die obere Ohmsche Gerade nicht die gleiche Einsatzspannung der unteren Ohmschen Geraden $U_{0,+}$ besitzt. Daher stellt die Einsatzspannung $U_{0,+}$ der unteren Ohmschen Geraden die physikalisch relevante und zur Aktivierung des Transports notwendige Aktivierungsenergie zur Verfügung. Aus dem Wert der Übergangsspannung $U_{Ohm-SCLC}$ der unteren Kennlinie ließ sich die intrinsische Ladungsträgerdichte $n_0 = 7.033 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ bestimmen. Bei dem geringen Volumen des Nanodrahts wird dies durch ca. 95 intrinsische Ladungen im Nanodraht erreicht. Die Mobilität ließ sich aus der Steigung der unteren Kennlinie unter Kenntnis der Ladungsträgerdichte kalkulieren zu $\mu = 7.576 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$.

Im **Spannungsbereich III** zeigen die Kennlinien ein raumladungsbegrenztes Transportverhalten. Die Stromdichte-Spannungskennlinie zeigt ein Verhalten gemäß $J \propto U^{l+1}$, wobei sich der Exponent als größer zwei darstellt. Obwohl sich zunächst dieses Verhalten ebenfalls durch eine Spannungsverschiebung U_0 in die Form $J \propto (U - U_0)^2$ überführen ließ, kann dennoch kein idealer Halbleiter gemäß dem Rose-Modell vorliegen, da es in diesem für eine Spannungsverschiebung keine physikalische Grundlage gäbe.

Es wurde daher ebenfalls wie bei *Probe B* eine exponentielle Fallenverteilung vermutet. Aus dem Exponenten $l + 1 = 2.38$ der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie wurde die charakteristische Temperatur $T_t = l \cdot T = 414 \text{ K}$ bestimmt.

Durch Anwendung des bei *Probe B* entwickelten Modells zur Beschreibung der Hysterese ließ sich wieder der logarithmierte Stromdichte-Quotient als Funktion der Spannung in der Darstellung als lineare Funktion mit definierter Steigung detektieren. Während der logarithmierte Stromdichte-Quotient bei *Probe B* sowohl im raumladungsbegrenzten als auch Ohmschen Bereich einer gemeinsamen linearen Funktion folgt, ist bei *Probe C* nun zu beobachten, dass dieser lineare Charakter im raumladungsbegrenzten Bereich nicht für den Ohmschen Bereich gilt.

Vor dem Hintergrund, dass die lineare Abhängigkeit des logarithmierten Stromdichte-Quotienten als Funktion der Spannung aus der exponentiellen Fallenver-

teilung hergeleitet wurde, gilt diese funktionelle Abhängigkeit für den raumladungs-
begrenzten Bereich. Es ist daher eher überraschend, dass bei Probe B im Ohmschen
Bereich dieser Stromdichte-Quotient derselben Abhängigkeit folgt. Bei Probe C hin-
gegen ist zu beobachten, dass im Ohmschen Bereich der logarithmierte yStromdichte-
Quotient eine andere Steigung aufweist, als im raumladungsbegrenzten Bereich.

Um dies deuten zu können, wird in den folgenden Kapiteln das entwickelte Modell
theoretisch verfeinert und ergänzt.

6.6. Transformationsvorschrift: Ohmscher und raumladungsbegrenzter Transport ohne Kontakte

Aus dem in Abschnitt 6.4.1 entwickelten Modell zur Beschreibung der Hysterese
resultiert unter anderem der γ -Faktor, der den Spannungsabfall über den Kontak-
ten beschreibt. Dieser Wert lässt sich aus dem Faktor $\frac{\gamma e}{k_B T_t}$ gewinnen, der im Ver-
gleich zur herkömmlichen Methode, der Kalkulation der charakteristischen Größe
 $T_t = lT$ der Fallenverteilung, nicht auftritt. Die charakteristische Größe lässt sich aus
dem Exponenten innerhalb der doppelt-logarithmischen Darstellung der Stromdichte-
Spannungsscharakteristik berechnen, die sich gemäß $J \approx U^{l+1}$ verhält.

Der aus den Unterschieden der charakteristischen Größe T_t resultierende Faktor γ ,
kann dem Spannungsabfall über den Kontakten zugeordnet werden und möge in diesem
Unterabschnitt mit γ_U bezeichnet werden. Denn äquivalent zum Spannungsabfall über
den Kontaktbereich, lässt sich auch die Ausdehnung des Kontakts (Verarmungslänge)
im Verhältnis zur Gesamtlänge des Nanodrahts durch ein γ_L bezeichnen. Beschreibt
die Länge L' die reduzierte Länge des Nanodrahtes ohne die Kontaktbereiche, so lässt
sich diese anteilig von der Gesamtlänge L darstellen durch:

$$L' = (1 - \gamma_L)L. \quad (6.33)$$

Eine wichtige Fragestellung ist daher, wie sich die physikalischen Größen, wie die Mobi-
lität und Ladungsträgerdichte, verändern, wenn lediglich das zwischen den Kontakten
befindliche Nanodrahtsegment berücksichtigt wird. Denn sowohl die Mobilität als auch
die Ladungsträgerdichte werden unter Verwendung der Ausdehnung des Nanodrahtes
berechnet. Aus diesem Grunde werden nun die Mobilität μ' und die Ladungsträger-
dichte n'_0 berechnet, die sich ohne Kontaktbereiche aus den Übergangsspannungen und
Steigungen ergeben.

Die Spannung U' , die über dem reduzierten Nanodrahtstück der Länge L' abfällt,
ist entsprechend Gl.(6.33) durch den Anteil γ_U vermindert:

$$U' = (1 - \gamma_U)U. \quad (6.34)$$

Auf diese Weise lassen sich sowohl die Länge L also auch die Spannung U über
einen Vorfaktor $(1 - \gamma_L)$ bzw. $(1 - \gamma_U)$ in die entsprechenden Größen L' und U'

6.6. Transformationsvorschrift: Ohmscher und raumladungsbegrenzter Transport ohne Kontakte

ohne Kontakte überführen. Die Ladungsträgerdichte n_0 folgt aus der Übergangsspannung $U_{Ohm-SCLC}$ zwischen dem Ohmschen und raumladungsbegrenzten Bereich. Unter Berücksichtigung der kontaktreduzierten Größen L' und U' folgt für die hieraus bestimmte Ladungsträgerdichte n'_0 :

$$n'_0 = \frac{\frac{9}{8}\epsilon U'_{Ohm-SCLC}}{eL'^2} \quad (6.35)$$

$$n'_0 = \frac{\frac{9}{8}\epsilon(1-\gamma_U)U_{Ohm-SCLC}}{e(1-\gamma_L)^2L^2} \quad (6.36)$$

$$n'_0 = n_0 \frac{1-\gamma_U}{(1-\gamma_L)^2}. \quad (6.37)$$

$$(6.38)$$

Hierbei wurde Gl.(2.39) verwendet, um die Ladungsträgerdichte n_0 zu erhalten. Da der raumladungsbegrenzte Transport einen Volumeneffekt darstellt, kann nur ein kleiner Bruchteil der Gesamtspannung am Kontakt abfallen. Zusätzlich sind Fallenzustände im Metall-Halbleiter-Kontakt, so dass als Näherung ein linearer Abfall der Spannung entlang des Nanodrahtes gültig ist. Unter dieser Voraussetzung ist $\gamma_U = \gamma_L$ erfüllt, so dass für beide wieder der ursprünglich gewählte Faktor γ eingesetzt werden kann, der als Spannungsvorfaktor definiert wurde.

$$n'_0 \approx \frac{n_0}{1-\gamma}. \quad (6.39)$$

Aus dem Ohmschen Bereich resultiert aus der Steigung und der aus der Übergangsspannung $U_{Ohm-SCLC}$ gewonnenen Ladungsträgerdichte n_0 die Mobilität μ . Die Transformation der Mobilität μ auf die Mobilität μ' , die sich ohne Kontakte ergibt, lässt sich beschreiben durch:

$$\mu' = \underbrace{\frac{\Delta J'}{\Delta U'}} \cdot \frac{L'}{qn'_0} \quad (6.40)$$

$$\begin{aligned} & \left[\begin{array}{l} B'_{Ohm} = \frac{\Delta J'}{\Delta U'}(1-\gamma_U)^{-1} \\ = B_{Ohm}(1-\gamma_U)^{-1} \end{array} \right] \\ & = \frac{1}{1-\gamma_U} \underbrace{B_{Ohm}}_{\mu} \cdot \frac{L}{qn_0} \frac{(1-\gamma_L)^3}{(1-\gamma_U)} \end{aligned} \quad (6.41)$$

$$\mu' = \frac{(1-\gamma_L)^3}{(1-\gamma_U)^2} \mu. \quad (6.42)$$

Unter obiger Näherung eines linearen Abfalls des elektrischen Feldes entlang des Nanodrahts folgt mit $\gamma_U = \gamma_L = \gamma$:

$$\mu' \approx (1-\gamma)\mu. \quad (6.43)$$

6.6.1. Verifizieren der Transformation im Ohmschen Bereich

Es stellt sich die Frage, wie sich die Ohmsche Stromdichte des eigentlichen Nanodraht-segments verhält, wenn die Mobilität als auch Ladungsträgerdichte in die Ohmsche Gleichung eingesetzt werden, die von den Kontaktbereichen bereinigt wurden.

$$J'_{Ohm} = qn'_0\mu'\mathcal{E}' = qn'_0\mu'\frac{U'}{L'} \quad (6.44)$$

$$= qn_0\frac{1-\gamma_U}{(1-\gamma_L)^2}\mu\frac{(1-\gamma_L)^3}{(1-\gamma_U)^2}\mathcal{E} \quad (6.45)$$

$$= \frac{1-\gamma_L}{1-\gamma_U}J_{Ohm} \quad (6.46)$$

Mit der Näherung des vorigen Abschnitts: $\gamma_U = \gamma_L = \gamma$ ergibt sich:

$$J'_{Ohm} \approx J_{Ohm} \quad (6.47)$$

Es lässt sich somit verifizieren, dass bei dem Ohmschen Transport die Stromdichte unabhängig, ob die Kontakte in der Berechnung der Mobilitäten und Ladungsträgerdichten mitberücksichtigt werden oder nicht, erhalten bleibt. Dies ist eine notwendige Bedingung, da derselbe Strom durch Kontakte und Nanodrahtsegment fließt. Dies gilt daher als Überprüfung der Ergebnisse der Mobilität und Ladungsträgerdichte, die sich in Abhängigkeit von der Berücksichtigung der Kontakte um dem Faktor $(1-\gamma)$ unterscheiden.

6.6.2. Verifizieren der Transformation im raumladungsbegrenzten Bereich

Entsprechend der Ohmschen Stromdichte lässt sich die raumladungsbegrenzte Stromdichte, deren physikalische Größen vom Einfluss der Kontakte bereinigt wurden, beschreiben durch:

$$J'_{SCLC} = \frac{9}{8}\epsilon\mu'\frac{U'^2}{L'^3} \quad (6.48)$$

$$= \frac{9}{8}\epsilon\frac{(1-\gamma_L)^3}{(1-\gamma_U)^2}\mu\frac{(1-\gamma_U)^2U^2}{(1-\gamma_L)^3L^3} \quad (6.49)$$

$$= \frac{9}{8}\epsilon\mu\frac{U^2}{L^3} \quad (6.50)$$

$$= J_{SCLC}. \quad (6.51)$$

Auch hier lässt sich die notwendige Bedingung verifizieren, dass die Stromdichte des raumladungsbegrenzten Transports unabhängig ist, ob die Kontakte mit berücksichtigt werden oder nicht, und somit die Stromdichte erhalten bleibt. Zur Verifizierung ist nicht einmal die Näherung $\gamma_U = \gamma_L = \gamma$ nötig.

6.6.3. Fazit

Das entwickelte Modell aus Abschnitt 6.4.1 ermöglicht unter anderem die Bestimmung der Kontaktausdehnung. Dadurch ist es möglich, die Kontaktausdehnung vom übrigen Nanodrahtsegment des Nanodrahts zu separieren und zu eliminieren. Ziel dieses Abschnitts war es, Aussagen über die Transporteigenschaften ausschließlich über das Nanodrahtsegment zu gewinnen und mögliche Veränderungen aller aus dem raumladungsbegrenzten Transport gewonnenen Größen (wie Ladungsträgerdichte und Mobilität) detektieren zu können. Mit der Kontaktausdehnung ergeben sich neben der Anpassung des Nanodrahtsegments $L \rightarrow L' = (1 - \gamma)L$ und der darüber abfallenden Spannung $U \rightarrow U' = (1 - \gamma)U$ weitere Konsequenzen.

Aufgrund der sich damit ändernden Übergangsspannung zwischen Ohmschem und raumladungsbegrenztem Bereich $U_{Ohm-SCLC} \rightarrow (1 - \gamma)U_{Ohm-SCLC}$ resultiert eine **veränderte Ladungsträgerdichte** $n'_0 \approx \frac{1}{1-\gamma}n_0$. Das heißt, dass die über die Übergangsspannung bestimmte Ladungsträgerdichte Auskunft über die Störstellen dieses Segments liefert. Reduziert man die Segmentlänge des Nanodrahtes, indem die Kontakt-Bereiche von dem zwischen den Elektroden befindlichen Nanodraht der Länge L subtrahiert werden, so muss zwangsläufig die Ladungsträgerdichte zunehmen. Dies entspricht dem Vorfaktor $\frac{1}{1-\gamma}$. Da dieser Faktor $\frac{1}{1-\gamma} \geq 1$ größer gleich Eins ist, lässt sich die Ladungsträgerdichte, die mit den Kontakten berechnet wurde, als untere Schranke der Ladungsträgerdichte begreifen, während n'_0 die Ladungsträgerdichte für das reine Nanodrahtsegment darstellt.

Ebenfalls ändert sich der Wert der Mobilität $\mu \rightarrow \mu' \approx (1 - \gamma)\mu$, die aus der Steigung des Ohmschen Bereichs unter Kenntnis der Ladungsträgerdichte resultiert.

Es wurden sowohl im Ohmschen Bereich, als auch im raumladungsbegrenzten Bereich die jeweiligen Stromdichten bezüglich der veränderten, transformierten Größen ($L \rightarrow L'$, $U \rightarrow U'$, $n_0 \rightarrow n'_0$, $\mu \rightarrow \mu'$) überprüft. Als Ergebnis ist festzustellen, dass sowohl im Ohmschen als auch im raumladungsbegrenzten Bereich die Stromdichten invariant gegenüber diesen Transformationen sind, d. h. eine Berücksichtigung der Kontakte **keine Veränderung der Stromdichten** bewirkt.

Zusammenfassend lassen sich die sich ändernden Größen unter den Transformationen gegenüberstellen:

$$\begin{aligned} L &\rightarrow L' = (1 - \gamma)L \\ U &\rightarrow U' = (1 - \gamma)U \\ n_0 &\rightarrow n'_0 = \frac{1}{1 - \gamma}n_0 \\ \mu &\rightarrow \mu' = (1 - \gamma)\mu. \end{aligned}$$

6.7. Beweis: Invarianz des Modell-Ergebnisses bezüglich Spannungsverschiebungen

In diesem Kapitel wurden Stromdichte-Spannungs-Kennlinien beobachtet (siehe Abschnitt 6.5.3), die sich unter Ohmschem, aber auch raumladungsbegrenztem Transport teilweise als spannungsverschoben darstellten, d. h. sie gehen nicht durch den Ursprung. Die Auswirkungen einer Spannungsverschiebung U_0 auf das Resultat des entwickelten Modells wurde bisher außer Acht gelassen. Unter Berücksichtigung einer Spannungsverschiebung U_0 in Gl.(6.18), ergibt sich unter positiver Spannung U :

$$\ln \left(\frac{J_{oben}}{J_{unten}} \right) = \frac{\gamma q (U_{max} - U_0)}{k_B T_t} - \frac{q}{k_B T_t} \gamma (U - U_0) \quad (6.52)$$

$$= \frac{\gamma q U_{max}}{k_B T_t} - \frac{q}{k_B T_t} \gamma U. \quad (6.53)$$

Das bedeutet, dass aufgrund der in Gl.(6.53) enthaltenen Spannungsdifferenz $U_{max} - U$ jede Spannungsverschiebung U_0 eliminiert wird. Äquivalentes gilt unter negativer Spannung U . Damit sind die Resultate in den Kennlinien der Stromdichte-Quotienten als Funktion der Spannung invariant gegenüber Spannungsverschiebungen und der Beweis erbracht.

6.8. Betrachtungen zur Gültigkeit des Modells für $T > 0$ K

Das in Kapitel 6.4 entwickelte Modell zur Beschreibung der Füllung der Fallenzustände wurde mit Hilfe der Näherung $T = 0$ K genähert. Gemäß Gl.(2.65) wurde die exponentielle Zustandsdichte durch $\mathcal{N}_t(E) = \left(\frac{N_t}{k_B T_t}\right) e^{\frac{E-E_c}{k_B T_t}}$ definiert, woraus sich die Gesamtfallenkonzentration $N_t = \int_{E_F}^{E_F(x)} \mathcal{N}_t(E) dE$ ergab. Es stellt sich die Frage, wie sich der von der Ladungsträgerkonzentration $n_{t,i}$ abhängige Quotient der Stromdichten ändert, wenn statt $T = 0$ K entweder $|E - E_{Fn}| > 3k_B T$ oder $|E - E_{Fn}| < 3k_B T$ gilt.

6.8.1. Näherung für große Energien: $|E - E_{Fn}| > 3k_B T$

Um die in die Fallen injizierte Ladungsträgerkonzentration $n_{t,i}(U)$ für Temperaturen $T > 0$ K bestimmen zu können, muss über einen größeren Energie-Bereich integriert werden als in Kapitel 6.4 beschrieben wurde. In diesem reichte es aus für die Näherung $T \approx 0$ K im Bereich von der Fermi-Energie bis zur Quasi-Fermi-Energie zu integrieren. Bei höheren Temperaturen muss eine geeignete Verteilungsfunktion zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration verwendet und die Integrationsgrenzen derart angepasst werden, dass die injizierten Ladungsträger auf der Energieskala vollständig erfasst werden.

Kennlinie), die mittels Quasi-Fermi-Verteilung bestimmt wurde. Zur Orientierung der Energieskala wurde die Valenzbandkante als energetischer Ursprung gewählt.

$$n_{t,i}(U) = n_t(U) - n_{t,0} \quad (6.54)$$

$$\begin{aligned} &= \int_{E_F}^{\infty} \mathcal{N}_t(E) \tilde{f}_n(E, E_{Fn} + q\gamma U) dE \\ &\quad - \int_{E_F}^{\infty} \mathcal{N}_t(E) \tilde{f}_n(E, E_{Fn}) dE \end{aligned} \quad (6.55)$$

Hieraus folgt für den Stromdichte-Quotienten:

$$\frac{J_{oben}}{J_{unten}} = \frac{n_{t,i}(U_{now}) + \Delta n_{t,i}}{n_{t,i}(U_{now})} = \frac{n_{t,i}(U_{max})}{n_{t,i}(U_{now})} \quad (6.56)$$

$$= \frac{\int_{E_F}^{\infty} \mathcal{N}_t(E) \left[\tilde{f}_n(E, E_{Fn} + q\gamma U_{max}) - \tilde{f}_n(E, E_{Fn}) \right] dE}{\int_{E_F}^{\infty} \mathcal{N}_t(E) \left[\tilde{f}_n(E, E_{Fn} + q\gamma U_{now}) - \tilde{f}_n(E, E_{Fn}) \right] dE}. \quad (6.57)$$

Das Integral in Gl.(6.57) lässt sich aufgrund des exponentiellen Terms der Fallenverteilungsfunktion nicht ohne weiteres in ein bekanntes Fermi-Dirac-Integral überführen.

Mit Hilfe des Programms *Mathematica* der Firma des Unternehmens *Wolfram Research* wurde daher gleich der Quotient der Ladungsträgerkonzentration $n_{t,i}$ bestimmt. Unter Nutzung der Gausschen hypergeometrischen Funktion ${}_2F_1(a, b, c, z)$, der Definition[120]:

$${}_2F_1(a, b, c, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a, n)(b, n)}{(c, n)(1, n)} z^n, \quad |z| < 1 \quad \text{mit} \quad (6.58)$$

$$(a, n) := \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(a)} \quad (6.59)$$

ergibt sich mittels der Software *Mathematica* eine Lösung der Gl.(6.57):

$$\begin{aligned} n_{t,i}(U) &= F_1 \left(1, \frac{1}{l}, 1 + \frac{1}{l}, -e^{\frac{E_c - E_{Fn} - qU_{max}}{k_B T}} \right) - F_1 \left(1, \frac{1}{l}, 1 + \frac{1}{l}, -e^{\frac{E_c - E_{Fn}}{k_B T}} \right) \\ &+ e^{-\frac{E_c - E_{Fn}}{k_B T}} \cdot \left[-F_1 \left(1, \frac{1}{l}, 1 + \frac{1}{l}, -e^{-\frac{E_{Fn} + qU_{max} - E_F}{k_B T}} \right) + F_1 \left(1, \frac{1}{l}, 1 + \frac{1}{l}, -e^{\frac{E_{Fn} - E_F}{k_B T}} \right) \right] \end{aligned} \quad (6.60)$$

Hieraus lässt sich der Quotient der Ladungsträgerdichten $\frac{n_{t,i}(U_{max})}{n_{t,i}(U_{now})}$ bestimmen, indem die Spannungen U_{max} und U_{now} eingesetzt werden.

Da $E_c - E_{Fn}$ größer als der Betrag von $k_b T_t$ sein wird, da es sich hier um keinen hoch dotierten Halbleiter handelt, können alle hypergeometrischen Terme mit exponentiellen Vorfaktor vernachlässigt werden, da die Exponentialfunktion $\exp\left(-\frac{E_c - E_{Fn}}{k_B T_t}\right)$ sehr kleine Werte annimmt.

$$\frac{n_{t,i}(U_{max})}{n_{t,i}(U_{now})} = \frac{\frac{F_1\left(1, \frac{1}{l}, 1 + \frac{1}{l}, -e^{\frac{E_c - E_{Fn} - qU_{max}}{k_B T}}\right)}{F_1\left(1, \frac{1}{l}, 1 + \frac{1}{l}, -e^{\frac{E_c - E_{Fn}}{k_B T}}\right)} - 1}{\frac{F_1\left(1, \frac{1}{l}, 1 + \frac{1}{l}, -e^{\frac{E_c - E_{Fn} - qU_{now}}{k_B T}}\right)}{F_1\left(1, \frac{1}{l}, 1 + \frac{1}{l}, -e^{\frac{E_c - E_{Fn}}{k_B T}}\right)} - 1} \quad (6.62)$$

Das Ergebnis aus Gl.(6.62) lässt sich vermutlich nähern durch:

$$\frac{n_{t,i}(U_{max})}{n_{t,i}(U_{now})} \approx \frac{e^{\frac{E_c - E_{Fn} - qU_{max}}{k_B T}} - 1}{e^{\frac{E_c - E_{Fn} - qU_{now}}{k_B T}} - 1}. \quad (6.63)$$

Da die Näherung unter Null Kelvin mit $T = 0$ K die physikalischen Resultate häufig gut nähert, wird sowohl in der Literatur als auch in dieser Arbeit auf diese Näherung zurückgegriffen.

6.8.2. Näherung für große Temperaturen: $k_B T \gg E - E_{Fn}$

Unter dieser Bedingung lässt sich die Boltzmann-Näherung für die Fermi-Verteilung $f(E) \approx e^{-\frac{E - E_F}{k_B T}}$ nicht mehr anwenden. Stattdessen gilt näherungsweise: $f(E) = \left(1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}\right)^{-1} \approx \frac{1}{2}$. Dadurch ergibt sich entsprechend Abschnitt 6.4.1 für die in Fallen injizierte Ladungsträgerdichte $n_{t,i}$:

$$n_{t,i}(U) = n_t(U) - n_{t,0} = \int_{E_{Fn}}^{E_{Fn} + qU} N_t(E) f_n(E) dE \quad (6.64)$$

$$\stackrel{k_B T \gg E - E_{Fn}}{\approx} \int_{E_{Fn}}^{E_{Fn} + qU} N_t(E) \frac{1}{2} dE \quad (6.65)$$

$$= \frac{1}{2} N_t \left(e^{\frac{E_{Fn} + qU - E_c}{k_B T_t}} - e^{\frac{E_{Fn} - E_c}{k_B T_t}} \right) \quad (6.66)$$

$$= \frac{1}{2} N_t e^{\frac{E_{Fn} - E_c}{k_B T_t}} \left(e^{\frac{qU}{k_B T_t}} - 1 \right). \quad (6.67)$$

6.8.3. Resultat der Näherungen

In den vorhergehenden Abschnitten ließ sich erfolgreich zeigen, dass unabhängig von der Näherungsart (eine Näherung für große Energien bzw. kleine Temperaturen und eine Näherung für große Temperaturen) eine exponentielle Zunahme der Ladungsträgerdichte $n_{t,i}$ mit der Spannung vorliegt. Bei der in Kapitel (6.4) durchgeführten Bildung des Quotienten aus der oberen und der unteren Stromdichte-Kurve in Gl.(6.13) würden die Konstanten, die in den Gleichungen (6.63) und (6.67) vor den Klammern stehen, heraus fallen. Für positive Spannungen ist der Stromdichtequotient gegeben durch:

$$\frac{J_{oben}}{J_{unten}} = \frac{n_{t,i}(U_{now}) + \Delta n_{t,i}}{n_{t,i}(U_{now})} \quad (6.68)$$

$$= \frac{e^{\frac{qU_{max}}{k_B T_t}} - 1}{e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1} \quad (6.69)$$

$$\approx e^{\frac{q}{k_B T_t}(U_{max} - U_{now})} \quad (6.70)$$

und für negative Spannungswerte entsprechend durch:

$$\frac{J_{oben}}{J_{unten}} = \frac{e^{-\frac{qU_{max}}{k_B T_t}} - 1}{e^{-\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1} \quad (6.71)$$

$$\approx e^{-\frac{q}{k_B T_t}(U_{max} - U_{now})} \quad (6.72)$$

Dadurch ergeben sich dieselben Stromdichte-Quotienten in den jeweiligen Näherungen für $T > 0$ K wie für $T = 0$ K. Die semi-logarithmische Darstellung der Messdaten als Funktion der Spannung stellt somit stets eine lineare Funktion definierter Steigung dar, wenn derartige Festkörpereigenschaften vorliegen. Die Allgemeingültigkeit des Modells ist somit bewiesen.

6.9. Beweis der Gültigkeit des Modells auch unter p-Leitung

Da Fallenniveaus in einem Halbleiter äquivalent zur Besetzung mit Elektronen oberhalb der Quasi-Fermi-Energie, auch mit Löchern unterhalb der Quasi-Fermi-Energie besetzt werden können[121] (siehe hierzu auch Abschnitt 2.7.5), gilt das entwickelte Modell (Kap.6.4) in dieser Arbeit äquivalent auch für die Löcherleitung. Die exponentielle Zustandsdichte für Löcher ist dann entsprechend: $\mathcal{N}_t(E) = \left(\frac{N_t}{k_B T_t}\right) e^{\frac{E_V - E}{k_B T_t}}$. Die Fermi-Verteilungsfunktion $f_p(E)$ unter p-Leitung ist auf das Quasi-Fermi-Niveau E_{Fp} zu beziehen: $f_p(E) = 1 - \left(1 + e^{\frac{E - E_{Fp}}{k_B T}}\right)^{-1} = \left(1 + e^{\frac{E_{Fp} - E}{k_B T}}\right)^{-1}$.

Unter Betrachtung des Quotienten der Strombeträge, der sich aus der oberen sowie unteren Stromdichtekennlinie ergibt, erhält man in äquivalenter Weise zu Gl.(6.10) den Ausdruck:

$$p_{t,i}(U) = p_t(U) - p_{t,0} = \int_{E_F}^{E_{Fp}-qU} \mathcal{N}_t(E) f_p(E) dE - \int_{E_F}^{E_{Fp}} \mathcal{N}_t(E) f_p(E) dE \quad (6.73)$$

$$= \int_{E_{Fp}}^{E_{Fp}-qU} \mathcal{N}_t(E) f_p(E) dE \quad (6.74)$$

$$\stackrel{T=0 \text{ K}}{\equiv} \int_{E_{Fp}}^{E_{Fp}-qU} \mathcal{N}_t(E) \theta_f(E) dE = \int_{E_{Fp}}^{E_{Fp}-qU} \mathcal{N}_t(E) dE \quad (6.75)$$

$$= N_t \left(e^{\frac{-(E_{Fp}-qU)+E_v}{k_B T_t}} - e^{\frac{-E_{Fp}+E_v}{k_B T_t}} \right) \quad (6.76)$$

$$= N_t e^{\frac{-E_{Fp}+E_v}{k_B T_t}} \left(e^{\frac{qU}{k_B T_t}} - 1 \right). \quad (6.77)$$

Für die Differenz der unter maximaler Spannung U_{max} und der momentanen betrachteten reduzierten Spannung U_{now} vorliegenden Konzentration ungefüllter Fallen ergibt sich:

$$\Delta p_{t,i} = p_{t,i}(U_{max}) - p_{t,i}(U_{now}) \quad (6.78)$$

$$= N_t e^{\frac{-E_{Fp}+E_v}{k_B T_t}} \left[\left(e^{\frac{qU_{max}}{k_B T_t}} - 1 \right) - \left(e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1 \right) \right] \quad (6.79)$$

$$= N_t e^{\frac{-E_{Fp}+E_v}{k_B T_t}} \left(e^{\frac{qU_{max}}{k_B T_t}} - e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} \right) \quad (6.80)$$

$$\frac{J_{oben}}{J_{unten}} = \frac{p_{t,i}(U_{now}) + \Delta p_{t,i}}{p_{t,i}(U_{now})} \quad (6.81)$$

$$= \frac{N_t e^{\frac{-E_{Fp}+E_v}{k_B T_t}} \left(e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1 \right) + \left(e^{\frac{qU_{max}}{k_B T_t}} - e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} \right)}{N_t e^{\frac{-E_{Fp}+E_v}{k_B T_t}} \left(e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1 \right)} \quad (6.82)$$

$$= \frac{e^{\frac{qU_{max}}{k_B T_t}} - 1}{e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1} \quad (6.83)$$

$$\approx e^{\frac{q}{k_B T_t} (U_{max} - U_{now})}. \quad (6.84)$$

Da der Stromdichte-Quotient unter Löcher-Leitung gemäß Gl.(6.84) genau dem Stromdichte-Quotienten unter Elektronen-Leitung in Gl.(6.16) entspricht, ist bewiesen, dass das entwickelte Modell sowohl für Elektronen- als auch für Löcher-Leitung gültig ist.

6.10. Überprüfung der Auswirkung einer Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie

In der Regel ist die Quasi-Fermi-Energie im Halbleiter durch die effektive Zustandsdichte im Leitungsband, die Ladungsträgerkonzentration und die Temperatur gegeben und daher eine feste Größe. Wenn sich der Halbleiter allerdings durch den Ladungstransport chemisch ändern oder sich das Kristallgitter lokal umstrukturieren würde (physikalisch), dann wäre eine Verschiebung / Änderung der Quasi-Fermi-Energie sehr wohl möglich.

In diesem Abschnitt werden daher die Auswirkungen einer Änderung / Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie auf die durch das Modell wohlbeschriebenen Transporteigenschaften analysiert, um eine Detektion zu ermöglichen. Die Unterabschnitte repräsentieren hierbei verschiedene Fälle der Verschiebungen der Quasi-Fermi-Energie. Der **Spannungsvorfaktor** γ , der vor jeder Spannung zu berücksichtigen ist, wurde in diesem Abschnitt aus Gründen der besseren Nachvollziehbarkeit und Übersichtlichkeit in den Herleitungen vernachlässigt. Dieser möge bei Nutzung der Gleichungen berücksichtigt werden.

6.10.1. Gleichmäßige Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie durch eine Konstante oder spannungsabhängige Funktion

Annahme

Die Quasi-Fermi-Energie E_{Fn} wird in Abhängigkeit der Spannung U gemäß einer beliebigen Funktion $f_{F,Verschieb.}(U)$ verschoben. Dies gelte sowohl für die obere als auch für die untere Stromdichte-Spannungs-Kennlinie der Hysterese. Die Verschiebung kann auch eine Konstante repräsentieren. Ist die Verschiebung grundsätzlich Null, ergibt sich der Fall der unveränderten Quasi-Fermi-Energie.

untere Kennlinie	obere Kennlinie
$E_{Fn} \longrightarrow E_{Fn} + f_{F,Verschieb.}(U)$	$E_{Fn} \longrightarrow E_{Fn} + f_{F,Verschieb.}(U)$

Resultat im Modell

Die Verschiebungsfunktion $f_{F,Verschieb.}(U)$ muss in Gl.(??) berücksichtigt werden. Die injizierte Ladungsträgerkonzentration ist dann gegeben durch:

$$n_{t,i}(U) = n_t(U) - n_{t,0} \quad (6.85)$$

$$= \int_{E_{Fn}+f_{F,Verschieb.}(U)}^{E_{Fn}+qU+f_{F,Verschieb.}(U)} \mathcal{N}_t(E) f(E) dE \quad (6.86)$$

$$\underbrace{|E-E_F|}_{\approx > 3k_B T} \int_{E_{Fn}+f_{F,Verschieb.}(U)}^{E_{Fn}+qU+f_{F,Verschieb.}(U)} \mathcal{N}_t(E) e^{-\frac{E-E_F-f_{F,Verschieb.}}{k_B T}} dE \quad (6.87)$$

$$= N_t e^{\frac{E_{Fn}+f_{F,Verschieb.}(U)-E_c}{k_B T_t}} \left(e^{\frac{qU}{k_B T_t}} - 1 \right). \quad (6.88)$$

Hieraus folgt für den Stromdichtequotienten:

$$\frac{J_{oben}}{J_{unten}} = \frac{N_t e^{\frac{E_{Fn}+f_{F,Verschieb.}(U_{now})-E_c}{k_B T_t}} \left(e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1 \right) + \left(e^{\frac{qU_{max}}{k_B T_t}} - e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} \right)}{N_t e^{\frac{E_{Fn}+f_{F,Verschieb.}(U_{now})-E_c}{k_B T_t}} \left(e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1 \right)} \quad (6.89)$$

$$\approx e^{\frac{q}{k_B T_t} (U_{max} - U_{now})} \quad (6.90)$$

Fazit

Aufgrund der Quotientenbildung verschwindet jede konstante Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie, wenn sie bei der oberen und unteren Kennlinie bei jedem Spannungswert $U = U_{now}$ gleich ist. Der Stromdichtequotient ändert sich somit nicht.

6.10.2. Ungleichmäßige Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie durch eine Konstante oder spannungsabhängige Funktion

Annahme

Die Quasi-Fermi-Energie E_{Fn} wird in Abhängigkeit der Spannung U gemäß einer beliebigen Funktion $f_{F,Verschieb.}(U)$ verschoben, allerdings lediglich bei der oberen Stromdichte-Spannungs-Kennlinie der Hysterese. Bei der unteren Stromdichte-Spannungs-Kennlinie bleibt die Quasi-Fermi-Energie unverändert.

untere Kennlinie	obere Kennlinie
$E_{Fn} \longrightarrow E_{Fn}$	$E_{Fn} \longrightarrow E_{Fn} + f_{F,Verschieb.}(U)$

Resultat im Modell

Die Verschiebungsfunktion $f_{F,Verschieb.}(U)$ muss ebenfalls in Gl.(?) berücksichtigt werden.

Die injizierte Ladungsträgerkonzentration $n_{t,i}(U)$ entspricht hierbei wieder der in Gl.(6.86) dargestellten Beziehung:

$$n_{t,i}(U) = N_t e^{\frac{E_{Fn}+f_{F,Verschieb.}(U)-E_c}{k_B T_t}} \left(e^{\frac{qU}{k_B T_t}} - 1 \right). \quad (6.91)$$

Allerdings muss für die Ladungsträgerkonzentration der unteren Stromdichte-Spannungs-Kennlinie die Verschiebungsfunktion $\Delta f_{F,Verschieb.}(U)$ gleich Null gesetzt werden, um die Annahmebedingung zu erfüllen.

Hieraus folgt für den Stromdichtequotienten:

$$\frac{J_{oben}}{J_{unten}} = \frac{N_t e^{\frac{E_{Fn}+f_{F,Verschieb.}(U_{now})-E_c}{k_B T_t}} \left(e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1 \right) + \left(e^{\frac{qU_{max}}{k_B T_t}} - e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} \right)}{N_t e^{\frac{E_{Fn}-E_c}{k_B T_t}} \left(e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1 \right)} \quad (6.92)$$

$$\approx e^{\frac{q}{k_B T_t} (U_{max}-U_{now}+f_{F,Verschieb.}(U_{now})/e)}. \quad (6.93)$$

Dieses Ergebnis in Gl.(6.93) unterscheidet sich vom Stromdichte-Quotienten bei unverschobener Quasi-Fermi-Energie in Gl.(6.13) oder vom Stromdichte-Quotienten bei gleichmäßiger Quasi-Fermi-Energie-Verschiebung in Gl.(6.90) lediglich durch die Verschiebungsfunktion $f_{F,Verschieb.}(U)$ im Exponenten.

Verallgemeinerung: Ungleichmäßige Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie im Transport sowohl in unterer als auch oberer Kennlinie

Eine *ungleichmäßige Verschiebung* der Quasi-Fermi-Energie tritt auch dann auf, wenn die Quasi-Fermi-Energie beim Transport innerhalb der unteren Kennlinie $f_{F,Verschieb.,unten}(U)$ ebenfalls eine Verschiebung erfährt, die sich von der möglichen Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie der oberen Kennlinie $f_{F,Verschieb.,oben}(U)$ unterscheidet. Dieser Fall lässt sich unter Berücksichtigung des Ergebnisses des vorhergehenden Abschnitts vereinfachen, in welchem gezeigt wurde, dass gleichmäßige Verschiebungen im Stromdichte-Quotienten verschwinden. Dies führt zu der Erkenntnis, dass lediglich die Differenz der Verschiebungen eine physikalische Relevanz besitzt, denn es gilt:

$$\frac{J_{oben}}{J_{unten}} = \frac{N_t e^{\frac{E_{Fn}+f_{F,Verschieb.,oben}(U_{now})-E_c}{k_B T_t}} \left(e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1 \right) + \left(e^{\frac{qU_{max}}{k_B T_t}} - e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} \right)}{N_t e^{\frac{E_{Fn}+f_{F,Verschieb.,unten}(U_{now})-E_c}{k_B T_t}} \left(e^{\frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1 \right)} \quad (6.94)$$

$$\approx e^{\frac{q}{k_B T_t} (U_{max}-U_{now}+f_{F,Verschieb.,oben}(U_{now})/e-f_{F,Verschieb.,unten}(U_{now})/e)} \quad (6.95)$$

$$= e^{\frac{q}{k_B T_t} (U_{max}-U_{now}+f_{F,Verschieb.}(U_{now})/e)}. \quad (6.96)$$

Hierbei wurde die Differenz beider Verschiebungsfunktionen $f_{F,Verschieb.,oben}(U) - f_{F,Verschieb.,unten}(U)$ in Gl.(6.95) mit $f_{F,Verschieb.}(U)$ in Gl.(6.96) ersetzt. Da somit Gl.(6.96) genau der Gl.(6.93) entspricht, ist bewiesen, dass dieser Fall der ungleichmäßigen Verschiebung unter Änderung beider Quasi-Fermi-Energien nicht zu unterscheiden ist von dem Fall, bei dem lediglich die Quasi-Fermi-Energie der oberen Kennlinie verschiebt. Es ist daher künftig physikalisch absolut legitim, die Quasi-Fermi-Energie in der unteren Kennlinie als konstant zu betrachten und die Verschiebungsfunktion in Bezug dieser Quasi-Fermi-Energie bei einer Messung zu analysieren. Dieses Modell ermöglicht eine Analyse.

Fazit und Folgerungen

Hiermit ist gezeigt worden, dass das entwickelte Modell ebenfalls eine Detektion einer unbekanntem Verschiebungsfunktion $f_{F,Verschieb.}(U)$ ermöglicht, die auf die Quasi-Fermi-Energie beim Transportprozess wirken kann. Dies ist genau dann möglich, wenn Abweichungen der linearen Abhängigkeit des logarithmierten Stromdichte-Quotienten als Funktion der Spannung auftreten.

Bei einer *unveränderten* oder *gleichsam verschobenen* Quasi-Fermi-Energie (vorheriger Abschnitt 6.10.1) steht der logarithmierte Stromdichte-Quotient stets in einem definierten, linearen Verhältnis zur Spannung, da der Wert des Achsenabschnitts genau dem Produkt aus Steigung und maximaler Spannung entspricht.

Aus dem Ansatz einer *ungleichmäßigen Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie* in diesem Abschnitt lässt sich nun lernen, dass die voneinander abhängigen Größen (Achsenabschnitt, Steigung, maximale Spannung) innerhalb der linearen Funktion durch die Verschiebungsfunktion $f_{F,Verschieb.}(U)$ ihre Abhängigkeit verlieren.

Zur Bestimmung der unbekanntem Verschiebungsfunktion ist es notwendig, dass diese sich von der linearen Funktion des logarithmierten Stromdichte-Quotienten separieren lässt. Um folglich Rückschlüsse auf die Verschiebungsfunktion ziehen zu können, ist eine Analyse aller notwendigen *Randbedingungen* der Funktion erforderlich.

Aus Gl.(6.93) resultiert ebenfalls, dass die Darstellung des logarithmierten Stromdichte-Quotienten als Funktion der Spannung U genau dann nicht bei der maximalen Spannung U_{max} den üblichen Grenzwert $\ln\left(\frac{J_{oben}}{J_{unten}}\right) = 1$ erreicht, wenn die Verschiebungsfunktion $f_{F,Verschieb.}(U)$ der Quasi-Fermi-Energie ungleich Null Elektrovolt beträgt, also die **notwendige Bedingung** gelten muss:

$$f_{F,Verschieb.}(U_{max}) = 0 \text{ eV.} \quad (6.97)$$

Da die Verschiebungsfunktion der Quasi-Fermi-Energie unter maximaler Spannung Null sein muss, stellt sich nun die Frage, ob sich weitere Erkenntnisse bezüglich einer möglichen Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie gewinnen lassen. Ein wichtiger Aspekt wäre daher das Herausstellen, wie sich der Stromdichte-Quotient theoretisch

am Spannungsübergang zwischen dem Ohmschen und raumladungsbegrenzten Bereich verhält und ob sich hieraus Quasi-Fermi-Energie-Verschiebungen aus den Messungen schließen lassen. Grundsätzlicher ist die Frage zu klären, in welchem Zusammenhang der Stromdichte-Quotient überhaupt im Ohmschen Bereich als Funktion der Spannung steht, da sich die Gültigkeit des bisher entwickelten Modells zur Beschreibung des Stromdichte-Quotienten ausschließlich auf den raumladungsbegrenzten Bereich beschränkt.

6.10.3. Fazit und Rückschlüsse aus der Modell-Beschreibung

In der Darstellung des logarithmierten Stromdichte-Quotienten als Funktion der Spannung ließen sich bei *Probe C* zwei lineare Funktionsbereiche unterschiedlicher Steigung beobachten, während *Probe B* lediglich einen linearen Funktionsbereich aufweist. Die zwei verschiedenen linearen Bereiche dieser Darstellung, die im Ohmschen und raumladungsbegrenzten Bereich bei Probe C beobachtet wurden, ermöglichten eine Weiterentwicklung und Verallgemeinerung des Modells. Hierdurch ließ sich das rein auf den raumladungsbegrenzten Gültigkeitsbereich beschränkte Modell aus Abschnitt 6.4.1, Gl.(6.18) durch das *verallgemeinerte Modell* entsprechend Gl.(A.14) um den Ohmschen Gültigkeitsbereich erfolgreich erweitern.

6.11. Offene Fragestellungen und Beantwortungsversuche

- Das Halbleitermaterial *SnS* lässt keine gesicherte Aussage über den Ladungsträgertyp zu, sondern stützt sich höchstens auf eine Vielzahl experimenteller Beobachtungen (siehe Anhang) und der daraus zu erwartenden Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Ladungsträgersorte. Einen Beweis hierfür gibt es allerdings nicht.
- Dem in diesem Kapitel entwickelten Modell zur Deutung und Beschreibung der Hysterese liegt eine exponentielle Fallenverteilung zugrunde. Es ist ungeklärt, woraus diese Verteilungsfunktion der Fallen innerhalb des Nanodrahts resultiert. Es lässt sich höchstens vermuten, dass dies entweder mit radialen Verspannungen zu tun hat oder mit dem damit verbundenen bevorzugten Einbau überschüssiger Schwefel-Atome. Eine teilweise Oxidation an der Oberfläche ist auch nicht auszuschließen.
- Das entwickelte und verallgemeinerte Transportmodell zur Beschreibung der Hysterese ist in der Lage, den Verlauf der Stromdichten in Relation zueinander sehr genau wieder zu geben. Dies lässt sich schon beim genäherten Modell in Abb. 6.19 beobachten als auch mit dem verallgemeinerten Modell in Abb. A.8

verifizieren. Offen bleibt allerdings die Frage, wieso die geringe Quantität der Ladungsträger eine derartige Stromdichte erzeugen kann. Die lässt sich möglicherweise mit einer Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie deuten. Indem unter Injektion von Ladungsträgern Fallenzustände gefüllt werden, wird der Halbleiter lokal aufgeladen. Da diese Aufladung den Injektionsprozess unter raumladungsbegrenztem Transport hemmt / oder hemmen kann, werden bei der unteren Kennlinie weniger Ladungsträger injiziert als in der Situation des ungeladenen Halbleiters möglich wäre. Bei der oberen Kennlinie wird unter Spannungsreduktion auch die Aufladung, die zu einer Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie führt, ebenfalls abgebaut, wodurch trotz verminderter Spannung in etwa der gleiche Ladungstransport (Strom) sich einstellen kann. Dies wäre eine alternative Deutung zu dem vorgestellten Modell. Die spannungsinduzierte Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie ist allerdings in dem in dieser Arbeit vorgestellten Modell berücksichtigt.

6.12. Zusammenfassung des Kapitels der Zinnsulfid-Nanodrähte

In diesem Kapitel wurden erfolgreich Nanodrahtstrukturen aus Zinnsulfid Sn_xS_y hergestellt und elektronisch charakterisiert.

Die zur **Herstellung von Nanodrahtstrukturen** nötigen Zinnsulfid-Nanodrähte wurden in dieser Arbeit aus einem grobkörnigen Zinnsulfid-Pulver^Y gewonnen, das mittels CVD-Technik für unser Institut produziert wurde. Durch die Herstellung definierter Nanodraht-Suspensionen ließen sich die Nanodrähte voneinander separieren. Dies ermöglichte das Aufbringen einzelner Nanodrähte auf ein SiO_2 -Substrat, wodurch sich individuelle Drähte selektieren ließen, die mit Hilfe der Elektronenstrahlolithographie mit elektrischen Zuleitungen versehen werden konnten. Die genaue Strukturformel, die das Kristallgitter der Nanodrähte beschreibt, wurde zu Beginn des Kapitels als zunächst unbekannt eingestuft. Dies begründet sich in der durchgeführten Röntgenstrahlungsdiffraktion, die das Zinnsulfid-Pulver als Mischung verschiedener Kristallformen identifizierte. Die Vorstellung einer vorliegenden Mischung steht im Einklang mit der Tatsache, dass sich bei unterschiedlichen Temperaturen verschiedene Kristalltypen bilden[78], wie SnS , SnS_2 , Sn_2S_3 und Sn_3S_4 . Dies wurde im Anhang C.2.1 genauer analysiert. Das für diese Arbeit bei 300 °C hergestellte Ausgangspulver ist demnach eine Mischung, die vorwiegend aus Zinnmonosulfid besteht, da dieses bei höheren Temperaturen das Endprodukt darstellt.

Die **Stromdichte-Kennlinien** der in diesem Kapitel beschriebenen Proben, zeigen sowohl symmetrisches als auch asymmetrisches Verhalten. Dies lässt sich auf eine unterschiedliche Fähigkeit der Elektroden zurückführen, Ladungsträger in den Halblei-

^YDieses wurde als Zinndisulfid SnS_2 angegeben.

ter/Isolator in Abhängigkeit der Spannungsrichtung zu injizieren. Man unterscheidet deshalb bei dem von der Injektion abhängigen Transport von Ladungsträgern zwischen Elektroden-limitiertem und Volumen-limitiertem Transport.

Die Kennlinien der Stromdichte als Funktion der Spannung zeigen bei allen drei Proben ein nichtlineares Verhalten, das der allgemeinen Form der Potenzfunktion $J \approx U^\alpha$ genügt. Da unter diesen Transportbedingungen die Ladungsträgerdichte der injizierten Ladungsträger mit der Spannung wächst und die intrinsische Ladungsträgerdichte übersteigt, ist die Injektion auch der Beschaffenheit des Feldes am Elektrodenkontakt unterworfen. Aufgrund dessen resultieren für die Stromdichte je nach Elektrodengeometrie (punktförmige, planare Kontaktflächen) unterschiedliche Exponenten der Spannung. Beim Vorhandensein von Fallen unterliegt das Kennlinienverhalten beim raumladungsbegrenzten Transport der energetischen Verteilung dieser Fallen innerhalb der Bandlücke.

Die Stromdichte-Kennlinie der **Probe (A)** präsentiert ein symmetrisches Verhalten bezüglich beider Spannungsrichtungen. Der Kennlinienverlauf ist von keiner Hysterese begleitet. Diese Charakteristik der Kennlinie wird dem raumladungsbegrenzten Transport unter Injektion aus einer punktförmigen Elektrode zugeordnet. Dadurch ergibt sich ein Stromdichteverhalten gemäß $J \approx U^{3/2}$.

Im Vergleich dazu zeigt die **Probe (B)** ebenfalls eine symmetrische Stromdichte-Kennlinie, allerdings mit einem zusätzlich ausgeprägten Hysterese-Phänomen. Mit $J \approx U^4$ besitzt die untere Kennlinie einen sehr viel größeren Exponenten, der sich dem raumladungsbegrenzten Transport unter exponentieller Fallenverteilung zuordnen lässt. Aus diesem Exponenten ließ sich eine charakteristische Temperatur von 900 K bestimmen. Die Hysterese wird durch die Änderung der Spannungsrichtung sichtbar. Unter doppelt-logarithmischer Auftragung stellt sich die untere Kennlinie des positiven Spannungsbereichs linear dar. Die obere Kennlinie unter sich reduzierender Spannung ist dagegen zunächst konstant und nähert sich der gleichen Steigung der linearen Beziehung in doppelt-logarithmischer Darstellung an, wie die Kennlinie unter steigender Spannung.

Die Charakteristik der **Probe (C)** ist durch eine asymmetrische Stromdichte-Kennlinie geprägt, die eine einseitige Hysterese hervorbringt. Die Hysterese lässt sich lediglich im positiven Spannungsbereich beobachten, da nur in diesem Bereich eine nennenswerte Stromdichte und damit Ladungsträgerinjektion auftritt.

Zur Analyse der Messungen und zur Gewinnung der physikalisch relevanten Größen wurden die Kennlinien der Proben und die Ergebnisse entwickelten Modellen nach folgenden Punkten untersucht.

Modell-Entwicklung zur Beschreibung der Hysterese: Das zur Erklärung der Hysterese entwickelte Modell der Füllung von Fallenniveaus unter exponentieller Fallenverteilung beschreibt den Verlauf der Stromdichte-Kennlinien. Dies lässt sich durch eine semi-logarithmische Darstellung des Quotienten aus der oberen und der unteren Stromdichte als Funktion der Spannung verifizieren.

1. Die charakteristische Temperatur T_t , die die Funktion der Fallenverteilung beschreibt, wurde zunächst auf konventionelle Weise bestimmt, indem zunächst die Potenz der mit der Spannung ansteigenden Stromdichte $J \approx \frac{U^{l+1}}{L^{2l+1}}$ untersucht wurde. Aus dieser ließ sich mit $T_t = lT$ die charakteristische Temperatur T_t kalkulieren.
2. Das entwickelte Modell hingegen berücksichtigt neben der charakteristischen Temperatur T_t zusätzlich auch den zur Füllung der Fallenniveaus notwendige Anteil γ an der Gesamtspannung U . Auf die Existenz eines Spannungsvorfaktors γ ließ sich schließen, nachdem sich die charakteristische Temperatur T_t , die mittels konventioneller Methode bestimmt wurde, von der des Modells durch einen Faktor $(1/\gamma)$ unterschied. Denn die charakteristische Temperatur T_t kann sich nicht ändern, da sie eine Größe zur mathematischen Beschreibung einer exponentiellen Fallenverteilung darstellt und damit eine beschreibende Größe einer Materialeigenschaft ist. Indem die charakteristische Temperatur T_t des entwickelten Modells durch jene aus der konventionellen Methode geteilt wird, lässt sich der Vorfaktor $1/\gamma$ bestimmen und damit der Spannungsvorfaktor γ gewinnen. Der Spannungsvorfaktor trägt dem Gedanken auch Rechnung, dass bei der Injektion von Ladungsträgern in den langen, halbleitenden Nanodraht eine Unterscheidung zwischen den Metall-Halbleiter-Übergängen und dem Volumenhalbleiter notwendig ist. Da der Spannungsvorfaktor nur einen Bruchteil der Gesamtspannung darstellt, lässt sich der Hysterese-Effekt den Metall-Halbleiter-Übergangsbereichen zuordnen, die im Vergleich zum Volumensegment des Nanodrahts ebenfalls nur einen Bruchteil darstellen. Denn der Hauptteil der Spannung muss über das Volumen abfallen, da der raumladungsbegrenzte Transport (SCLC) bekannterweise ein Volumeneffekt ist. Hierdurch ließ sich erfolgreich die Hysterese dem Metall-Halbleiter-Übergang zuordnen.
3. Mit dem gewonnenen Spannungsvorfaktor γ lässt sich nun die Ausdehnung des Bereichs abschätzen, in dem der physikalisch dominierende Effekt der Hysterese stattfindet. So ist dieser Wert der Probe (B) mit $\gamma = \frac{1}{19} \approx 5.3\%$ vergleichbar mit dem von Probe (C) mit $\gamma = \frac{1}{13.96} \approx 7.2\%$, der die Hysterese verursacht. Die Hysterese stammt folglich aus den Metall-Halbleiter-Übergängen, die mit einer Breite von γL im Verhältnis zur Gesamtlänge des Nanodrahts L eine geringe Ausdehnung aufweisen. Durch das entwickelte

Modell lässt sich daher nicht nur der Verlauf der Hysterese genau beschreiben, sondern auch die Herkunft der Hysterese erfolgreich zuordnen.

Dadurch ergänzt das eigene Modell die konventionelle Methode der Bestimmung der charakteristischen Temperatur in hervorragender Weise, da in Kombination sowohl die charakteristische Temperatur als auch der Spannungsvorfaktor γ bestimmt werden können.

Verschiebungen der Ohmschen Geraden: Die Verschiebungen der Ohmschen Ausgleichsgeraden unterscheiden sich bei Probe (B) und (C). Während bei der Probe (B) die Verschiebungsspannungen der unteren und oberen Stromdichte-Kennlinie übereinstimmen, trifft dies nicht für Probe (C) zu.

Bandlücke: Die Spannungsverschiebung der Ohmschen Geraden, unter der sich kein elektrischer Transport beobachten lässt, wurde durch eine für den Transport notwendige Aktivierungsenergie gedeutet. Unter Annahme eines undotierten Halbleiters wurde die Bandlücke äquivalent zu der Arbeit von M. Devika [81] durch Verdopplung der Aktivierungsenergie abgeschätzt. Die auf diese Weise bestimmte Bandlücke stimmt sehr gut mit dem Literaturwert von Zinnmonosulfid überein.

Kristallachsenrichtung und Dielektrizitätskonstante: Die Bestimmung der Bandlücke des Nanodrahtes entlang der Transportrichtung der Ladungsträger ermöglichte den Vergleich mit diversen Literaturwerten (siehe Anhang). Aufgrund der Tatsache, dass die physikalischen Größen der Literatur sich nicht auf einheitliche Kristallachsenbezeichnungen beziehen, ist das Erkennen von Zusammenhängen zwischen den Größen nur schwer möglich. Daher wurden in dieser Arbeit diese Größen dem JCPDS/ICCD-Standard zugeordnet. Dadurch ließen sich unter anderem die Dielektrizitätskonstanten in den Kristallachsen der Nanodrähte bestimmen.

Die Wachstumsrichtung der Probe (B) erstreckt sich entlang der c-Richtung, wodurch sich gemäß Literatur [109] eine Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = 48$ zuordnen lässt. Im Gegensatz dazu besitzt der Nanodraht der Probe (C) eine Kristallorientierung in a-Richtung, wodurch $\epsilon = 32$ resultiert[109].

Das Auftreten der Wachstumsrichtungen der Nanodrähte entlang der a-Achse (Probe B) und der c-Achse (Probe C) ist eine Bestätigung der beobachteten Tendenz[122] zu eindimensionalem Wachstum senkrecht zur (010)-Ebene und damit b-Achse.

Ladungsträgerdichte: Die Zuordnung der Dielektrizitätskonstanten mittels der Kristallachsenrichtungen ermöglicht unter Nutzung der Übergangsspannung zwischen Ohmschem und raumladungsbegrenztem Bereich die Bestimmung der Ladungsträgerdichte. Da die Übergangsspannung von dem Spannungsabfall an den Kontakten abhängig ist, wäre realistischerweise lediglich die Berechnung der

Größenordnung der Ladungsträgerdichte möglich. Die vom Spannungsabfall sowie der Ausdehnung der Kontaktbereiche abhängigen Größen (Ladungsträgerdichte, Mobilität sowie der Elektrodenabstand) lassen sich durch die entwickelte Transformation (Abschnitt 6.6) in eine von den Kontakten unabhängige Größe überführen.

Unter Nutzung des entwickelten Modells zur Beschreibung der Hysterese lässt sich der Spannungsanteil der Kontaktbereiche bestimmen. Die Ladungsträgerdichte, die zuvor für das Nanodrahtsegment mitsamt der Kontaktbereiche berechnet wurde, lässt sich somit durch eine Transformationsvorschrift (siehe Anhang) zu der Ladungsträgerdichte ohne Kontaktbereiche überführen. Diese bezieht sich ausschließlich auf das Nanodrahtsegment.

Mobilität: Unter Verwendung der Dielektrizitätskonstanten und der Ladungsträgerdichte ließ sich ebenfalls die Mobilität bestimmen. Es ließ sich zeigen, dass bei der Berechnung der Mobilität μ äquivalent zur Ladungsträgerdichte die Kontaktbereiche berücksichtigt werden müssen. Dies geschieht, indem der aus dem Hysterese-Modell extrahierte Spannungsvorfaktor γ , der den Spannungsabfall am Kontaktbereich beschreibt, in die genäherte Transformationsvorschrift der Mobilität eingeht.

Modell-Entwicklung zur Beschreibung der Fallenentladung unter Spannung:

Zusätzlich zur herkömmlichen Möglichkeit, der Überwindung des energetischen Abstandes zwischen Leitungsband bzw. Valenzband und Fallenniveau bietet sich unter Spannung noch eine weitere Möglichkeit, die des Tunnelns. Die Bestimmung nötiger Tunnelabstände bei einer Entladung von Fallenniveaus in das nahe befindliche Leitungs-/Valenzband, die durch Wirkung des elektrischen Feldes ermöglicht wird, liefert äußerst realistische Größenordnungen. Auf diese Weise lässt sich nun auch der spannungsunterstützte Transportmechanismus aus den Fallenniveaus verstehen.

Theoretische Ergänzung: raumladungsbegrenzter Transport ohne Kontakte:

Zusätzlich wurden die Auswirkungen auf die zu bestimmenden Größen wie die Ladungsträgerdichte n_0 , Mobilität μ aber auch Stromdichten analysiert, wenn die Kontakte (Metall-Halbleiterübergangsbereiche) aus dem raumladungsbegrenzten Transport heraus gerechnet werden.

Theoretische Ergänzung: Gültigkeitsüberprüfung für p- und n-Leitung:

Zur Verifizierung, dass das Modell *sowohl für n- als auch p-Leitung gültig* ist, wurde der Ansatz des zunächst für n-Leitung entwickelten Modells ebenso auf eine p-Leitung übertragen. Hierdurch ließ sich die Erkenntnis gewinnen, dass die Funktion des logarithmierten Stromdichte-Quotienten als Funktion der Spannung in der Darstellung unabhängig vom Ladungsträgertyp ist.

Theoretische Ergänzung: Modellverifizierung unter verschiedenen Einwirkungen:

Zudem ließ sich zeigen, dass die Resultate des Modells *invariant gegenüber Spannungsverschiebungen* (entsprechend eines Spannungsoffsets) sind. Auch wurde der Beweis erbracht, dass das Modell sowohl *für große Energien* ($|E - E_F| > 3k_B T$) als auch *für große Temperaturen* ($k_B T \gg E - E_F$) gilt.

Modell-Ergänzung: Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie:

Das Modell (Kapitel 6.4.1) zur Beschreibung der Hysterese wurde zunächst unter der Annahme entwickelt, dass für den Ladungsträgertransport der oberen und der unteren Kennlinie einer Hysterese-Schleife die gleiche Quasi-Fermi-Energie zugrunde gelegt wird. Diese Annahme mag auch in den meisten Fällen erfüllt sein. In dieser Arbeit wurden daher auch jene Fälle betrachtet, bei denen die Quasi-Fermi-Energie der oberen und unteren Stromdichte-Kennlinie ungleich sind. Insbesondere galt es herauszufinden, ob sich Unterschiede in der Stromdichte bzw. im Stromdichte-Quotienten detektieren lassen. Da die physikalischen Vorgänge innerhalb des entwickelten Modells mittels Darstellung des logarithmierten Stromdichte-Quotienten als Funktion der Spannung am besten zu beobachten sind, wurden die möglichen Verschiebungen der Quasi-Fermi-Energie an diesem studiert. Hieraus ließen sich zwei Varianten der Verschiebung gewinnen:

- 1. Gleichmäßige Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie:** Die gleichmäßige Verschiebung tritt ein, wenn die Quasi-Fermi-Energie der oberen und unteren Stromdichte-Kennlinie mit derselben funktionellen Abhängigkeit $f_{F,Verschieb.}(U)$ verschoben werden. Während die in Fallen injizierte Ladungsträgerkonzentration $n_{t,i}$ noch mit der Verschiebungsfunktion exponentiell zunimmt, ist festzustellen, dass dies keinen Einfluss auf den in der Darstellung des logarithmierten Stromdichte-Quotienten als Funktion der Spannung. Denn durch Bildung des Quotienten, fällt jede gleichmäßige Verschiebung heraus.
- 2. Ungleichmäßige Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie:** Bei der ungleichmäßigen Verschiebung ist zwischen der Verschiebungsfunktion der Quasi-Fermi-Energie der oberen und der unteren Stromdichte-Kennlinie zu unterscheiden. Auch hier nimmt die in Fallen injizierte Ladungsträgerkonzentration $n_{t,i}$ mit der jeweiligen Verschiebungsfunktion exponentiell zu. In den Stromdichte-Quotienten geht allerdings lediglich die Differenz beider Verschiebungsfunktionen ein. Dass die resultierende Verschiebungsfunktionen aber nicht verschwindet, hat nun eine weitere Konsequenz. Da die Stromdichte an den Umkehrpunkten der maximalen Spannung von der unteren Kennlinie in die obere Kennlinie übergeht, ist der Stromdichte-Quotient Eins, wenn die gleiche Quasi-Fermi-Energie für die obere und untere Kennlinie bei diesem Spannungswert U_{max} vorliegt. Andernfalls würde die Stromdichte beim Übergang von der unteren zur oberen Kenn-

linie einen Sprung machen. Hieraus ließ sich die Randbedingung für jede beliebige Verschiebungsfunktion $f_{F,Verschieb.}(U)$ der Quasi-Fermi-Energie gewinnen, die besagt, dass $f_{F,Verschieb.}(U_{max}) = 0$ ist.

Da Probe C im Vergleich zu Probe B zwei Ausgleichsgeraden in der Darstellung des logarithmierten Stromdichte-Quotienten besitzt, aus dem raumladungsbegrenzten Transport gemäß dem entwickelten Modell allerdings nur eine Ausgleichsgerade resultiert, war zunächst die Frage, ob dies durch eine Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie hervorgerufen werden kann. Da der raumladungsbegrenzte Transport allerdings ausschließlich im raumladungsbegrenzten Bereich dominiert, kann das entwickelte Modell nur in diesem Bereich gültig sein. Es stellte sich daher die Frage, ob es gelingt ein verallgemeinertes Modell zu entwickeln, das in der Lage ist, sowohl den Ohmschen als auch raumladungsbegrenzten Transportbereich zu beschreiben.

Verallgemeinerung des Modells: Durch die Verallgemeinerung des Modells ließ sich das bisher auf den raumladungsbegrenzten Bereich beschränkte Modell zur Beschreibung der Hysterese erfolgreich auf den Ohmschen Bereich ausdehnen. So konnte gezeigt werden, dass die im Ohmschen Bereich dominierende intrinsische Ladungsträgerkonzentration, die für die Ohmschen Transporteigenschaften verantwortlich ist, durch Bildung des Stromdichte-Quotienten in den Hintergrund tritt, während die Eigenschaft des raumladungsbegrenzten Transports mit dieser Darstellungsmethode in den Vordergrund tritt. Dadurch ließ sich eine neue Auswertungsmethode beim Auftreten von Hysterese-Effekten etablieren. Bei der Entwicklung des verallgemeinerten Modells wurde wie folgt vorgegangen. Die unter raumladungsbegrenzten Transport auftretende Hysterese wird in sehr guter Näherung durch das ursprünglich entwickelte Modell beschrieben, dass den Stromdichte-Quotient durch $J \propto e^{\frac{q}{k_B T} (U_{max} - U_{now})}$ nähert. Wie in Gl.(6.12) gezeigt wurde, ist das Resultat des Stromdichte-Quotienten gleich dem Quotienten der Ladungsträgerdichten, der die Freisetzung befüllter Fallenladungen berücksichtigt. Durch Näherung dieses Quotienten erhält man unter Vernachlässigung der Einsen den obigen Stromdichte-Quotienten, der unter semi-logarithmischer Auftragung gegen die Spannung linear erscheint. Bei der Verallgemeinerung wurde als erster Schritt diese Näherung nicht durchgeführt, da im Ohmschen Bereich, in dem die injizierte Ladungsträgerkonzentration nicht mehr die intrinsische dominiert, so dass eine größere Genauigkeit notwendig wird, um Abhängigkeiten im Ohmschen Bereich zu erkennen. Wird der zuvor unter Näherung des Stromdichte-Quotienten bestimmte Spannungsvorfaktor γ in die Funktion des ungenäherten Stromdichtequotienten eingesetzt, so ergeben sich deutliche Unterschiede im Funktionsverlauf. Durch Bildung einer Ausgleichsfunktion des ungenäherten Stromdichte-Quotienten ergibt sich ein neuer Spannungsvorfaktor γ' mit welchem die Kennlinie des Stromdichte-Quotienten im raumladungsbegrenzten Bereich recht gut wiedergegeben wird. Im Ohmschen Bereich stimm-

te der Kurvenverlauf allerdings auf keinen Fall überein. Daher musste analysiert werden, worin die Unterschiede in den beiden Bereichen liegen und diese im Stromdichtequotienten bzw. dem Quotienten der Ladungsträgerkonzentrationen berücksichtigt werden kann. So wurde zusätzlich zu dem im Quotienten der Ladungsträgerkonzentrationen zusätzlich zu den bisherigen Konzentrationen der in Fallen injizierten Ladungen (Ladungsträger des SCLC-Bereichs) auch die intrinsische Ladungsträgerkonzentration (Ohmscher Bereich) berücksichtigt. Über eine Randwertbedingung in Gl.(A.9), die am Übergang $U_{Ohm-SCLC}$ beider Bereiche gelten muss (Variable B), ließ sich der Wert des Stromdichte-Quotienten des alten Modells in dem neuen verallgemeinerten Modell berücksichtigen. Zunächst war allerdings aufgrund der Randwertbedingung nicht klar, welche Exponentialfunktionen der Ladungsträgerkonzentrationen für alle Spannungswerte U_{now} weiterhin die Übergangsspannung $U_{Ohm-SCLC}$ berücksichtigen muss oder die Spannung U_{now} eingesetzt werden. Es musste nur eine Übergangsspannung $U_{Ohm-SCLC}$ der Variable B durch U_{now} ausgetauscht werden, wodurch das verallgemeinerte Modell den Stromdichte-Quotient sowohl im Ohmschen als auch im raumladungsbegrenzten Bereich sehr gut beschrieb. Hierbei gilt anzumerken, dass das Modell ausschließlich den Spannungsvorfaktor γ' verwendet, der im raumladungsbegrenzten Bereich bestimmt wurde, und dennoch den Verlauf des Stromdichte-Quotienten für den Ohmschen Bereich im Vergleich zu den Messdaten sehr gut vorhersagt.

Verifizierung der Modelle: Das entwickelte Modell zur Beschreibung der Hysterese sagt zunächst eine lineare Abhängigkeit des logarithmierten Stromdichte-Quotienten als Funktion der Spannung voraus, wenn eine Hysterese unter raumladungsbegrenzten Transport und exponentieller Fallenverteilung beobachtet wird.

Dies scheint zunächst nichts besonderes zu sein, denn unter maximaler Spannung sind die Stromdichten der oberen und unteren Kennlinie gleich, so dass der Stromdichte-Quotient hier Eins ist. Setzt man eine Gerade voraus, die die Funktion des Stromdichte-Quotienten beschreibt, dann muss folglich das Verhältnis aus Achsenabschnitt des Stromdichte-Quotienten und der Steigung genau der maximalen Spannung entsprechen. Das besondere des entwickelten Modells liegt allerdings darin, dass es den gemeinsamen Vorfaktor des Exponenten $\frac{q}{k_B T_t} \gamma$ beschreibt, da $\ln(J_{oben}/J_{unten}) = \frac{q}{k_B T_t} (U_{max} - U_{now})$ gelte.

Bekannterweise erfüllt jede Gerade, die an der Position U_{max} den Funktionswert $J_{oben}(U_{max})/J_{unten}(U_{max}) = 1$ besitzt, die Eigenschaft, dass das Verhältnis aus y-Achsenabschnitt und Steigung genau die maximale Spannung U_{max} ergibt.

Wie lässt sich daher beweisen, dass das Modell richtig ist?

Denn die Tatsache, dass sich im raumladungsbegrenzten Bereich der logarithmierte Stromdichte-Quotient als Funktion der Spannung linear verhält, wie das Modell vorhersagt, beweist noch nicht dessen Gültigkeit.

Eine systematische Analyse liefert folgende Antworten:

1. Die charakteristische Temperatur T_t wurde durch die herkömmliche Methode über $J \propto U^{l+1}$ mit $l = T_t/T$ bestimmt, so dass der einzige Parameter des entwickelten Modells der Spannungsvorfaktor γ ist.
2. Der Spannungsvorfaktor ist auch im verallgemeinerten Modell enthalten. Mit Hilfe der aus Messungen bekannten Größen, wie charakteristische Temperatur T_t und Übergangsspannung $U_{Ohm-SCLC}$ ist der Spannungsvorfaktor γ' eindeutig zu bestimmen, da andernfalls die Funktion des verallgemeinerten Modells den Ohmschen und raumladungsbegrenzten Bereich nicht nähern könnte.

Das verallgemeinerte Modell ermöglicht mit Hilfe dem aus dem raumladungsbegrenzten Bereich bestimmten Spannungsvorfaktor γ' eine Vorhersage über den Verlauf im Ohmschen Bereich. Es konnte gezeigt werden, dass dies in sehr guter Weise gelingt.

7. Weitere Untersuchungen an Nanodrähten

7.1. Untersuchung von Platinsalz-Nanodrähten

Platinsalze zählen im elektronischen Sinne zu sehr interessanten Festkörpern, da das Platin häufig zur Komplexbildung neigt und sich entlang linearer Platinatom-Ketten im Festkörper anordnet. Abhängig von der Geometrie des Festkörpers ist so eine Überlagerung von Atom-Orbitalen entlang dieser Ketten möglich, wodurch sich die Energieniveaus der im Komplex befindlichen Platinatome zu Bändern formieren können. Hierdurch können sich halbleitende oder metallische Eigenschaften ausbilden.

Wäre dies nicht schon allein untersuchenswert, so ist das Besondere des in dieser Arbeit untersuchten Platinsalzes $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ (*Tetraamminplatinum(II)-hydrogencarbonat*), dass dieses Ausgangsmaterial in Form von Nanodrähten zur Verfügung gestellt wurde. Wachsen im Herstellungsprozess die Nanodrähte entlang der Platinatomketten, so stellen diese Bündel parallele Atom-Ketten dar.

Im bulk-Material diverser Platinsalze wurde bereits beobachtet, dass sich eindimensionaler Transport entlang der Richtung der Platinatomketten ausbilden kann [123, 124]. Aufgrunddessen wird in diesem Kapitel der elektrische Transport durch einen Nanodraht vorgestellt, der somit ein mögliches Bündel von Atomketten darstellt.

7.1.1. Herstellung einzelner Platinsalzdrähte

Zunächst wird das leicht wasserlösliche Platinsalz in einem Wasserglas bis zum Erreichen der Sättigung gelöst (siehe Abb.7.1). Das ungelöste Salz wird anschließend von der gesättigten Lösung mittels Filtration getrennt.

Da das Sättigungsvermögen einer Salzlösung mit der Temperatur steigt, kann man einen Ausfall durch Temperaturreduktion herbeiführen. Dazu wird flüssiger Stickstoff unter ständigem Rühren (mit Hilfe eines Magnetrührers) in das Becherglas gefüllt, bis eine Temperatur von -30 Grad Celsius erreicht ist. Da bei dieser Temperatur das Wasser schon längst gefroren wäre, wird vorher noch eine kleine Menge Alkohol (Ethanol) hinzu gegeben, um den Schmelzpunkt zu reduzieren. Diese schnelle Temperaturreduktion mittels flüssigem Stickstoff führt zu einer raschen Übersättigung der Lösung und zur Keimbildung des Salzes, an welchem sich weitere Salzionen anla-

7. Weitere Untersuchungen an Nanodrähten



Abbildung 7.1.: Wachstumsmechanismus von $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ -Nanodrähten durch Niederschlag von Kristallkeimen in einer Mischung aus Ethanol und Wasser.

gern können (Nukleation). Hierbei führt die rasche Zugabe des Alkohols ebenfalls zu einer Übersättigung und Nukleation, da Alkohol die Eigenschaft besitzt, über *Van-der-Waals*-Bindungen Wassermoleküle zu binden. Durch *langsames* Unterrühren des Ethanols wird allerdings eine weitere Keimbildung d. h. ein Ausfall durch Übersättigung vermieden. Dadurch können bestehende Keime zu Nanodrähten wachsen.

Diese in Lösung befindlichen Nanodrähte aggregieren zu breiteren Nanodrähten (siehe Abb.7.1). Mittels Gefriertrocknung lassen sich die Nanodrähte aus der Lösung gewinnen. Die somit erzeugten Nanodrähte sind häufig 80 nm breit und ca. 2 μm lang.

7.1.2. Die Einheitszelle des Platinsalzes

Die Einheitszelle der Platinsalz-Nanodrähte wurde mittels XRD-Technik^A in der Arbeit von Lirong Ren et al. [125] bestimmt. Aus den daraus gewonnenen XRD-Daten wurde in dieser Arbeit mittels der Software^B die atomare Anordnung der Einheitszelle visualisiert, die entsprechend der Raumgruppe $P 4/m b m$ (internationale Symmetriegruppe: 127) aufgebaut ist. Diese ist in Abb.7.2 (links) dargestellt. Die Parameter des tetragonalen Gitters betragen $a=11.058 \text{ \AA}$, $b=11.058 \text{ \AA}$, $c=3.825 \text{ \AA}$. Deutlich ist in Abb.7.2 (a) die Stapelung von $Pt(NH_3)_4$ Molekülclustern zu erkennen. Die

^AXRD: Röntgenstrahldiffraktion

^BSoftware: *Diamonds*, Crystal Impact - Software for Chemists and Material Scientists

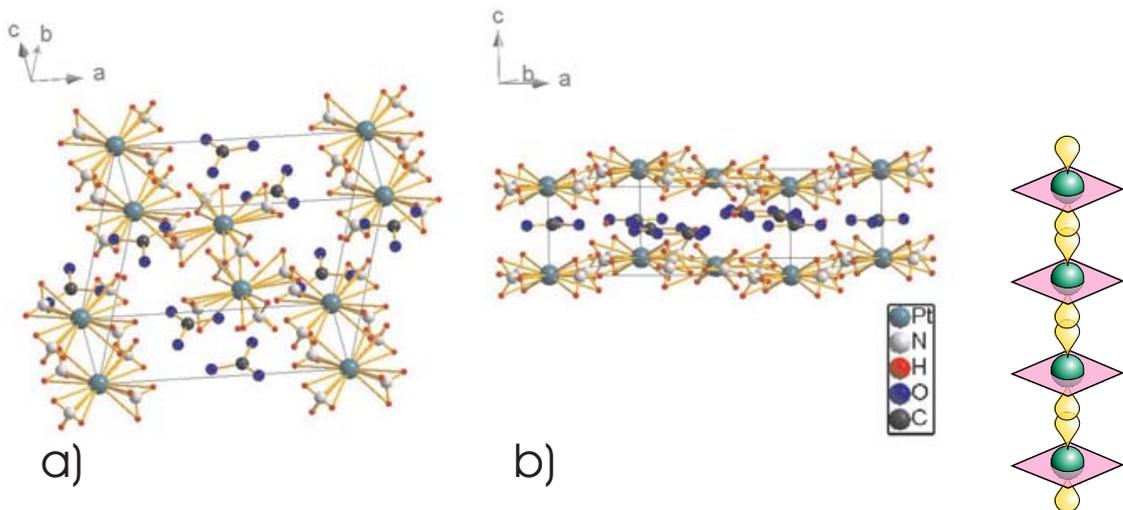


Abbildung 7.2.: Die Darstellung der $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ -Einheitzelle in unterschiedlichen Blickrichtungen zeigt eine Stapelung der Platinatome in c-Richtung (links). Mögliche Überlappung der d_{z^2} Orbitale der Pt-Atome zu einer Kette (rechts).

CO_3 -Gruppen liegen in einer Ebene, die sich in der Mitte der aus $Pt(NH_3)_4$ Ionenkomplexen bestehenden Sandwich-Geometrie befindet. Es ist anzunehmen, dass $(HCO_3)^-$ -Ionen (Abb.7.2 b) eine stärkere Annäherung der Platinatome verhindern, so wie auch beim Magnussalz die Liganden der Platinatome den Abstand der Platinatome beeinflussen[123]. Die Platinatome besitzen ausgedehnte d_{z^2} -Orbitale und bilden entlang der c-Achse eine Kette (Abb.7.2). In dieser Richtung besitzen die Platinatome nur einen Abstand von 3.825 Å. Es ist folglich denkbar, dass eine Überlappung der übereinander angeordneten Orbitale der Platinatome stattfinden kann, entsprechend Abb.7.2 (rechts).

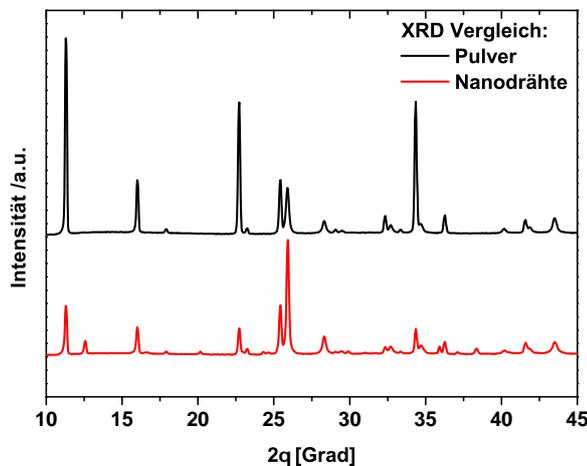


Abbildung 7.3.: Das XRD-Schema des kommerziellen $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ -Pulvers und von einer Ansammlung von Nanodrähten zeigt den gleichen Verlauf. Bild dieser Arbeit. Daten von Lirong Ren et al. .

7. Weitere Untersuchungen an Nanodrähten

Das XRD-Spektrum (Abb.7.3^c) einer Ansammlung von Nanodrähten wurde von Lirong Ren et al. [125] mit dem des kommerziellen Salzes verglichen und es konnten keine Unterschiede in der Lage der Reflexe beobachtet werden, so dass von der gleichen Kristall-Struktur ausgegangen werden konnte.

7.1.3. Herstellung der Strukturen

Die Herstellung der Platinsalz-Nanodrahtstrukturen erfolgte gemäß der *Metall-auf-Draht*-Methode. Im Gegensatz zu den anderen Materialsystemen konnte hier nicht Wasser zur Bildung einer Nanodraht-Suspension verwendet werden. Da die Platinsalz-Nanodrähte gemäß Abschnitt 7.1.1 in einer Ethanol-Lösung hergestellt wurden und Ethanol rückstandslos verdunstet, wurde die Original-Lösung mit Ethanol verdünnt.

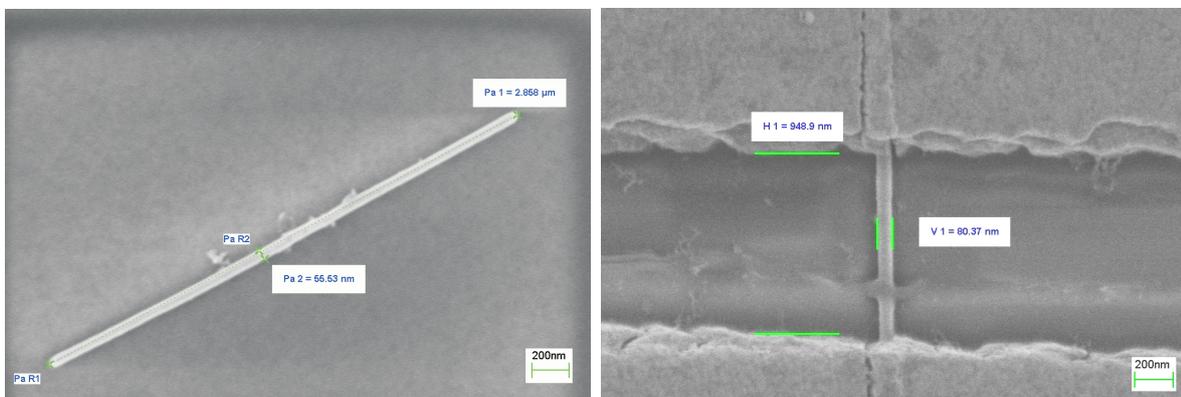


Abbildung 7.4.: Ein erfolgreich separierter und abgelegter Nanodraht auf einer SiO_2 Substratoberfläche (links) und mit elektrischen Kontakten (rechts).

In Abb.7.4 (links) ist ein Platinsalzdraht nach erfolgreicher Separierung und Deposition auf eine SiO_2 -Substratoberfläche dargestellt. Die rechte Abbildung offenbart die Breite des Nanodrahts von 80 nm. Die Enden des Platinsalzdrahts wurden mit einer Chrom/Gold-Metallisierungsschicht bedampft, die als Elektroden fungieren.

7.1.4. Strom-Spannungs-Kennlinie bei Raumtemperatur

Die Strom-Spannungs-Kennlinie eines $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ -Nanodrahts wurde mit dem im Kapitel 5.1 beschriebenen Messaufbau in einer Vakuumkammer bei Raumtemperatur gemessen. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb.7.5 dargestellt. Die Kennlinie zeigt einen nahezu linearen Verlauf mit einer leichten Krümmung. Die Herkunft dieser Krümmung kann verschiedene Ursachen besitzen. Da es sich hierbei um eine Zwei-Punkt-Messung handelt, ist eine Trennung zwischen Kontakteigenschaften

^cFür die Erstellung der Abbildung wurden die XRD-Daten von Lirong Ren et al. verwendet

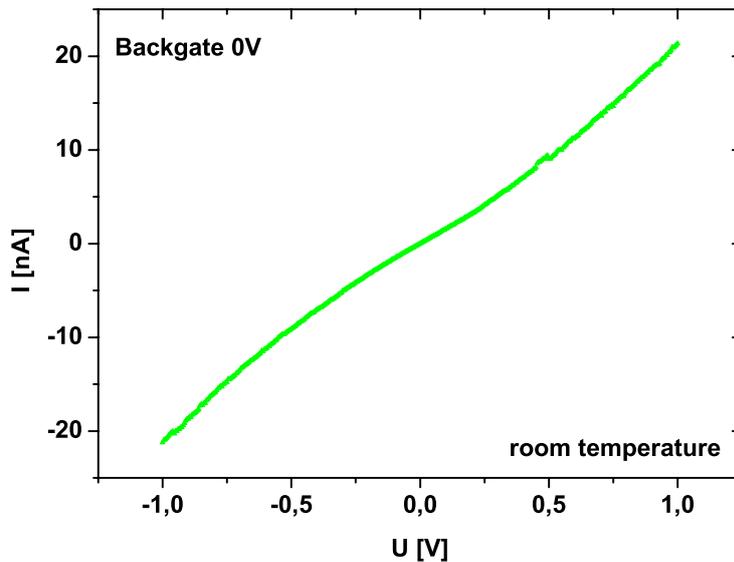


Abbildung 7.5.: Strom-Spannungs-Kennlinie in einer Vakuum-Kammer bei Raumtemperatur.

und Leitungseigenschaften des Nanodrahtes nicht ohne weitere Kenntnisse der beteiligten Transportprozesse möglich. In Hinblick auf die elektrischen Eigenschaften des Nanodrahtes entlang der Platin-Atomketten lässt sich die Herkunft der Krümmung diskutieren. Dies folgt in den nachstehenden Unterabschnitten.

7.1.5. Die Leitfähigkeit des Platindrahtes

Die Leitfähigkeit ergibt sich mit $\sigma = \frac{I}{U} \frac{L}{A}$ aus dem Elektrodenabstand $L = 948.9$ nm, der Querschnittsfläche des Nanodrahtes $A = \pi \left(\frac{80.37 \text{ nm}}{2}\right)^2$ und der Spannung von ± 1 V zu $\sigma = 3.99 \cdot 10^{-2}$ S/cm oder in SI-Einheiten: $\sigma = 3.99$ S/m. Dies entspricht dem spezifischen Widerstand des Platinsalzdrahtes von $\rho_{\text{PtSalz}} = 1/\sigma = 0.25$ Ωm . Dieser Wert des spezifischen Widerstands entspräche unter Vernachlässigung der Kontaktwiderstände nach dem groben Einordnungsschema von Materialien:

Metalle: $\rho < 10^{-6} \Omega\text{m}$

Halbleiter: $10^{-6} \Omega\text{m} < \rho < 10^{10} \Omega\text{m}$

Isolatoren: $\rho > 10^{10} \Omega\text{m}$

einem *halbleitenden* Nanodraht. Dieser Wert der Leitfähigkeit wird später mit anderen eindimensionalen Platinsalz-Komplexen verglichen.

Annahme einer metallischen Platin-Atomkette

Liegt ein metallischer Draht vor, dann muss die Krümmung von den Injektionsprozessen aus den Elektroden in die Platinatomketten herrühren und damit aus den Kontaktwiderständen. Damit sich metallische Leitungseigenschaften entlang der atomaren

Platinatomketten ausbilden können, müssen kurze gleichmäßige Abstände zwischen den linear angeordneten *Pt*-Atomen vorliegen, die kleiner sind als die Summe der Van-der-Waals-Radien[124, 126]. Dadurch lässt sich eine starke d-Orbital Überlappung bewirken, die zu einer Bänderaufspaltung führt. Da sich die Platinatome in derartigen Platinsalzen meistens entlang der ausgeprägten d_{z^2} -Orbitale anordnen, müssten sich diese Orbitale im Falle ausreichender Überlappungen in Bänder aufspalten. Aufgrund dessen werden in ähnlichen Platinsalzen[124] stets die Platinatomabstände ($Pt - Pt$) in Hinblick auf mögliche d_{z^2} -Orbital-Überlappung untersucht.

Eine weitere Voraussetzung für metallischen Transport ist hierbei, dass die entlang der Platin-Atomkette orientierten Orbitale nicht voll besetzt sind, damit die Elektronen beim Transport in leere Zustände springen können. Andererseits ist es notwendig, dass sich wiederum Elektronen im Leitungsband der überlappenden Orbitale befinden, um den Transport unter Wirkung elektrischer Felder bewerkstelligen zu können. Daher muss die Anzahl der Elektronen in den einzelnen Orbitalen größer Null, aber kleiner Zwei sein.

Es wurde an mehreren Platinsalz-Komplexen beobachtet, dass die elektrische Leitfähigkeit entlang der Platin-Atomkette um mehrere Zehnerpotenzen höher liegt als in senkrechter Richtung[127]. Tabelle 7.1 zeigt exemplarisch die Verhältnisse der zu den Atomketten in Komplexsalzen parallelen und senkrechten Leitfähigkeiten.

Komplex	$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$	Ref.
$K_2[Pt(CN)_4]Br_{0.3}$	10000	[124]
$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$	100	[124]
$K_2[Pt(CN)_4]Br_{0.3} \cdot 3H_2O$	300	[128]
$[Pd(NH_3)_2Cl_2][Pd(NH_3)_2Cl_4]$	300	[124]

Tabelle 7.1.: Übersicht der Verhältnisse zwischen der Leitfähigkeit in paralleler und senkrechter Richtung zur Atomkette diverser Komplexsalze.

Hieraus ließe sich schließen, dass die Krümmung in der Strom-Spannungs-Kennlinie maßgeblich durch die elektrischen Eigenschaften der Kontaktbereiche definiert ist, wenn metallische Leitung vorläge. Da die Enden der Nanodrähte von den aufgedampften Kontakten (*Metall-auf-Draht*-Struktur) bedeckt sind, findet zunächst eine Injektion von Ladungsträgern statt, die senkrecht in die metallischen Platin-Atomketten gerichtet ist. Aufgrund der in senkrechter Richtung zu den Platin-Atomketten verminderten Leitfähigkeit in äquivalenten Salzen, sind auch in diesem Platinsalz in den Kontaktbereichen deutlich höhere Widerstände zu erwarten, so dass die Kontakte den elektrischen Transport dominieren. Mit zunehmender Spannung ist die Überwindung dieser Widerstände immer leichter. Denn mit zunehmender Spannung sind auch separate Tunnelvorgänge in nahe an den Elektroden befindlichen metallischen Platin-Atomketten wahrscheinlicher. Dies würde erklären, weshalb die Krümmung oberhalb von $|U| \geq 0.5$ V verschwindet.

Annahme einer halbleitenden Platin-Atomkette

Eine metallische Leitung entlang einer Atomkette setzt halb gefüllte Orbitale voraus, die sich stark überlappen müssen, um aufgespaltene Bänder zu bilden, die aber keine Bandlücke aufweisen. Im Gegensatz zu metallischen Atomketten ist bei halbleitenden eine Bänderaufspaltung notwendig, die eine Bandlücke erzeugt mit einem ungefüllten Leitungsband. Damit sich folglich in einer ausgezeichneten Kristallachsenrichtung halbleitende Transporteigenschaften ausbilden, ist hierfür notwendig, dass in dieser Richtung ungefüllte, ausgedehnte Orbitale existieren, in die eine Injektion von Elektronen möglich ist.

Bei einem halbleitenden Nanodraht kann die Ursache der Krümmung in der Strom-Spannungs-Kennlinie ebenfalls in den Widerständen der Kontaktbereiche liegen oder in der elektrischen Eigenschaft des bulk-Materials selbst. Auch hier würde mit steigendem Spannungsbetrag die Krümmung verschwinden, da sich hierdurch auch die Schottky-Barrieren (siehe Abschnitt 2.2) reduzieren.

Zur besseren Deutung bedarf es daher weiterer Messungen. Unter Annahme eines halbleitenden Platinsalzes lassen sich die Majoritätsladungsträger dieses Materials mit Hilfe einer Backgatespannung akkumulieren oder verarmen. Deshalb werden im nächsten Unterabschnitt Messungen unter Backgatevariation vorgestellt.

7.1.6. Variation der Backgatespannung

Eine weitere Möglichkeit, auf die Materialeigenschaften Einfluss zu nehmen, um das Verhalten zu studieren und eine Zuordnung der Messergebnisse zu ermöglichen, bietet die Variation der Backgate-Spannung.

Bei den verwendeten Substraten ist jeder Nanodraht durch eine 1 μm dicke SiO_2 -Isolierschicht von dem hoch dotierten Silizium getrennt. Bei Temperaturen um 300 K ist das Silizium als metallisch zu betrachten. Dies ermöglicht dadurch folgende Betrachtungen:

- Bei einem *metallischen* Nanodraht bewirkt eine Variation der Backgate-Spannung keine Änderung der Ladungsträgerdichte, entsprechend Kapitel 2.9.3. Die zylindrisch genäherte Kapazität in Gl.(2.103) ist hier eine geometrische Größe und spannungsunabhängig.
- Bei einem *halbleitenden* Nanodraht liegt eine MOS-Diode vor und eine Variation der Backgate-Spannung bewirkt eine energetische Bandverschiebung zwischen den Kontakten, so dass der Halbleiter eine Verarmung oder Akkumulation der Majoritätsladungsträger erfährt oder gar eine Inversion eintritt. Mit der Backgatespannung lässt sich entsprechend Kapitel 2.9.1 und 2.9.2 die Mobilität der Ladungsträger verändern. Die Kapazität ändert sich durch die Bandverbiegung und ist spannungsabhängig.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien unter Variation der Backgate-Spannung sind in Abb.7.6 dargestellt. Entgegen den Erwartungen zeigt die Variation der Backgate-

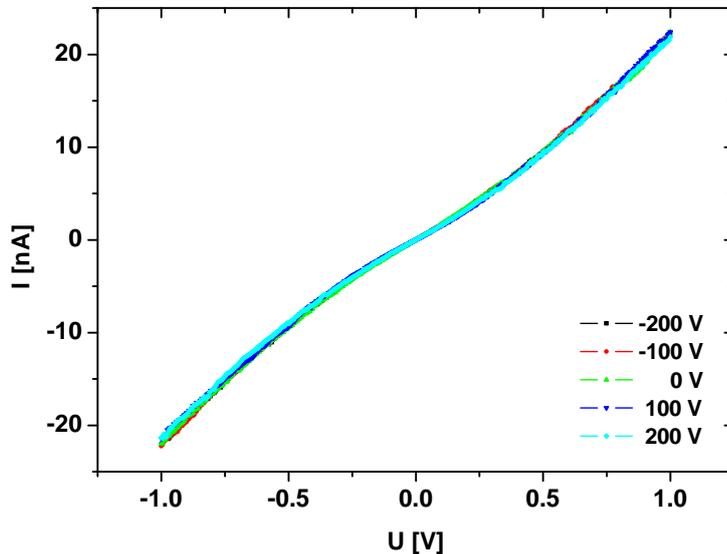


Abbildung 7.6.: Strom-Spannungs-Kennlinie unter Variation der Backgate-Spannung in einer Vakuum-Kammer bei Raumtemperatur. Die Änderung der Backgate-Spannung hat äquivalent zur Vorstellung eines metallischen Nanodrahtes keinen Einfluss auf den Strom-Spannungs-Verlauf.

spannung allerdings keine Änderung der Leitungseigenschaften, so wie es bei anderen Materialien auf diesem Substrat mit 1000 nm SiO_2 -Isolationsschicht beobachtet wurde. Der Isolationswiderstand dieser Schicht beläuft sich auf ca. 22 T Ω , so dass sich bei einer Backgate-Spannung von ± 200 V ein Strom von ungefähr ± 9 pA ergibt. Da dies der Messgenauigkeit von ca. 10 pA entspricht und folglich unterhalb des Messsignals des Source-Drain-Stroms liegt, ist eine Berücksichtigung eines über die Source-Drain-Kontakte bzw. den Nanodraht fließenden Backgate-Drain-Stroms nicht nötig.

Das Ergebnis würde dafür sprechen, dass es sich bei dem $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ -Draht nicht um einen Halbleiter handelt sondern um einen metallischen Nanodraht. Allerdings müssten dann die Nichtlinearität der Kennlinie sowie der hohe Leitungswiderstand von ~ 40 M Ω bei einer Spannung von ± 1 V aus den Kontaktwiderständen resultieren, oder die Annahme eines metallischen Nanodrahtes ist nicht korrekt. Auch die temperaturabhängige Messung der Stromdichte (siehe Anhang: Abschnitt A.5) gibt keinen Aufschluss, ob metallische oder halbleitende Eigenschaften vorliegen, da der fragile Salz-Nanodraht die tiefen Temperaturen nicht überstand. Bei Temperaturen unterhalb von 300 K ließ sich allerdings eine Tendenz zu geringeren Stromdichten beobachten, welche ein Indiz für eine Halbleitereigenschaft liefert.

7.1.7. Analyse der Ergebnisse der Strom-Spannungs-Kennlinie

Aufgrund des großen Abstandes der Platinatome in Transportrichtung mit 3.825 Å ist es eher wahrscheinlich, dass das in dieser Arbeit untersuchte Platinsalz $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ einem Halbleiter entspricht. In diesem Abschnitt wird daher ein passendes Transportmodell entwickelt.

Transport über Schottky-Barrieren

Unter Annahme, dass die $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ -Nanodrähte halbleitend sind, ist die Ausbildung von Schottky-Barrieren an den Metall-Halbleiter-Übergängen sehr wahrscheinlich. Schottky-Barrieren wurden auch in anderen Nanodrähten beobachtet [129–131].

Die übliche Schottky-Emissions-Formel für die Emission über eine Schottky-Barriere eines Metall-Halbleiter-Übergangs lässt sich mit positiven Spannungen U gemäß Kapitel 2.2 schreiben durch:

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q}{k_B T} [\phi_B - \Delta\phi]\right) \cdot \exp\left(\frac{qU}{n_{Diode} k_B T}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{qU}{k_B T}\right)\right], \quad (7.1)$$

$$\text{mit :} \quad \Delta\phi = \sqrt{\frac{q |\mathcal{E}|}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s}}. \quad (7.2)$$

Um die Geometrie der Nanodrähte in einer Schottky-Emissions-Funktion zu berücksichtigen, sind Anpassungen notwendig, die aus folgenden Überlegungen resultieren. Halbleitende Nanodrähte, deren Drahtlängen sich in den Mikrometerbereich einordnen lassen, stellen entlang der Transportachse eine für Quanteneffekte makroskopische Struktur dar, da z. B. Tunneleffekte in Nanometerskalen auftreten. Bei der Messung eines physikalischen Effekts ist daher zunächst nicht bekannt, unter welchem Bruchteil der über die Länge des Nanodrahtes abfallenden Spannung U dieser physikalische Effekt auftritt. Diese Überlegung zum effektiv wirkenden Spannungsanteil steht in Analogie zum entwickelten Transportmodell zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften von SnS -Nanodrähten (Kapitel: 6.4.1), in welchem sich zeigen ließ, dass die interessantesten und dominierenden physikalischen Effekte in Übergangsbereichen eines Kristalls auftreten, wie dem Metall-Halbleiter-Übergang.

Aufgrund dessen wird zusätzlich für die Spannung U ein Vorfaktor α eingeführt, der die effektiv wirkende Spannung am dominierenden Transport-Prozess berücksichtigt. Bei obiger Annahme eines durch eine Schottky-Barriere limitierten Transportprozesses lässt sich unter Berücksichtigung der effektiv wirkenden Spannung αU eine angepasste Schottky-Emissions-Funktion Gl.(7.3) schreiben:

$$J = A^* T^2 \underbrace{\exp\left(-\frac{q}{k_B T} [\phi_B - \Delta\phi]\right)}_{\text{Anteil A}} \cdot \underbrace{\exp\left(\frac{e\alpha |U|}{n_{Diode} k_B T}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{q\alpha |U|}{k_B T}\right)\right]}_{\text{Anteil B}}, \quad (7.3)$$

$$\text{mit :} \quad \Delta\phi = \sqrt{\frac{q |\mathcal{E}|}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s}} \quad (7.4)$$

$$\mathcal{E} = \frac{\alpha_U U}{\alpha_L L} \approx \frac{\alpha U}{\alpha L} = \frac{U}{L}, \quad (7.5)$$

7. Weitere Untersuchungen an Nanodrähten

wobei L wieder die Länge des Nanodrahts sei und A^* die Richardson-Konstante darstellt, bei der die effektive Masse m^* mit der Masse des freien Elektrons genähert wurde. Da Schottky-Barrieren an beiden Kontakten (Baritt-Diode) vorliegen, wurde statt der Spannung U der Spannungsbetrag $|U|$ eingesetzt, da die entgegengesetzt arbeitenden Schottky-Barrieren nur jeweils unter positiver oder negativer Spannung den Transport dominieren. Der Idealitätsfaktor wurde auf $n_{Diode} = 2$ gesetzt, um eine zum Ursprung des Stromdichte-Spannungsdiagramms symmetrische Kennlinie zu erhalten. Die Unabhängigkeit des elektrischen Feldes \mathcal{E} vom Spannungsvorfaktor α ist in Gl.(7.5) zu erkennen. Das elektrische Feld erstreckt sich über den gesamten Nanodraht, verkippt seine Bandstruktur und lässt sich entlang des Nanodrahts als linear nähern, wenn der Halbleiter seine physikalischen Eigenschaften nicht grundlegend ändert. Dies begründet, weshalb entsprechend Gl.(7.5) das elektrische Feld \mathcal{E} als invariant gegenüber dem Spannungsvorfaktor α bezeichnet werden kann.

Eine weitere Begründung hierfür folgt daraus, dass streng genommen für die Spannung U ein anderer Spannungsvorfaktor α_U anstelle von α und ein anderer Vorfaktor für die Ausdehnung α_L der Schottky-Barriere L verwendet werden darf. Würde die Schottky-Barriere dominant sein, dann wäre die Näherung in Gl.(7.5) ungültig. Wenn allerdings der im Anteil B enthaltene Spannungsvorfaktor α , der mit α_U gleichzusetzen ist, sehr klein gegenüber Eins ist, dann lässt sich das elektrische Feld sehr wohl als homogen nähern. Hieraus wiederum folgt, dass dann $\alpha_L \approx \alpha_U = \alpha$ ist, woraus Gl.(7.5) folgt.

In Abb. 7.7 ist die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie mittels der durch den Spannungsvorfaktor erweiterten Schottky-Emission aus Gl.(7.3) genähert worden. Die Potentialdifferenz, die die Ladungsträger bei Überwindung der Schottky-Barriere

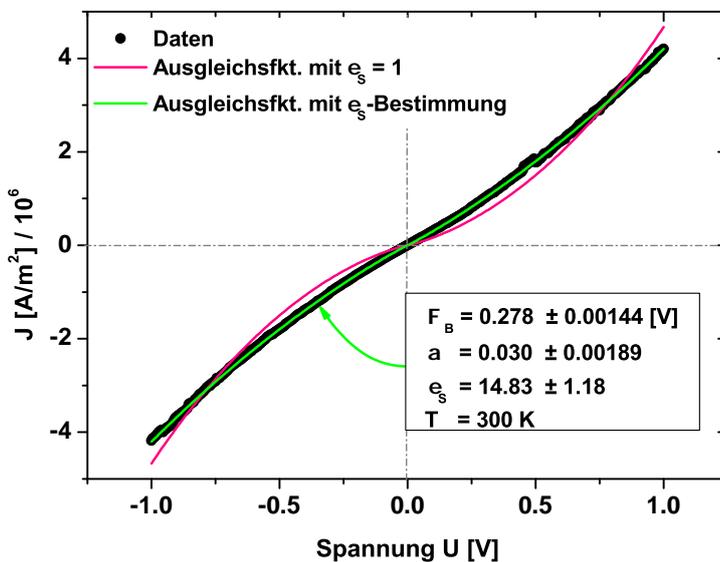


Abbildung 7.7.: Die Ausgleichsfunktion einer durch den Spannungsvorfaktor α erweiterten Schottky-Emissionsfunktion mit fester und mit zu bestimmender Dielektrizitätskonstanten ϵ_s . Die dargestellten Parameter sind die Resultate der grün gefärbten Ausgleichsfunktion.

benötigen, beträgt $\phi_B - \Delta\phi$. Die aus der Ausgleichsfunktion (Abb. 7.7) resultierende Aktivierungsenergie ϕ_B und der Spannungsvorfaktor α betragen: $\phi_B \approx 0.278$ V und $\alpha = 0.03016 \approx 0.03 \approx 1/33.16$. Diese Aktivierungsenergie von 0.278 eV ist somit

vergleichbar mit der des strukturähnlichen grünen Magnus-Salzes $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, das eine Aktivierungsenergie von $0.1 - 0.4$ eV bei einem $Pt - Pt$ -Abstand von 3.25 \AA [132] besitzt. Zusätzlich bedeutet dies für den Spannungsvorfaktor α , dass *die vollständige Charakteristik der Stromdichte als Funktion der Spannung durch den Anteil $1/33.16 \approx 3 \%$ der Gesamtspannung U dominiert wird.* Zur Bestimmung der \mathcal{E} -Feld-Barrierenminderung $\Delta\phi$ wird die nach Gl.(7.4) notwendige material-spezifische Dielektrizitätskonstante von $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ benötigt. Da diese Konstante noch unbekannt ist, wurde diese in der Näherung der Messdaten mit der Schottky-Emissions-Funktion neben den Parametern Φ_B und α mitbestimmt. Für die **materialspezifische Dielektrizitätskonstante** von $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ wurde ein Wert von $\epsilon_s = 14.83 \pm 1.18$ ermittelt. Um einen Eindruck zu gewinnen, wie sich die resultierende Ausgleichsfunktion von jener unterscheidet, die aus dem maximalen Beitrag der Barrierenminderung $\Delta\phi$ resultiert, wurden beide Ausgleichsfunktionen in Abb.7.7 mit den Messdaten abgebildet. Die Ausgleichsfunktion mit maximaler Barrierenminderung, die sich aus einer minimalsten Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_s = 1$ ergäbe, zeigt deutliche Abweichungen von den Messdaten (pink gefärbte Ausgleichsfunktion in Abb.7.7)^D. Die Ursache dieser Abweichungen liegt in dem im Verhältnis zur Barrierenhöhe ϕ_B großen Betrag der maximalen Barrierenminderung $\Delta\phi$ unter $\epsilon_s = 1$. Da mit $\epsilon_s = 1$ die Barrierenminderung $\Delta\phi$ unter der maximalen Spannung von $|U| = 1$ V den maximalen Wert von ≈ 0.039 V annehmen kann, beträgt die Barrierenminderung im Verhältnis zur Barrierenhöhe $\phi_B = 0.278$ V maximal 14% . Da die Dielektrizitätskonstante in der Regel größer als Eins ist, verringert sich die Barrierenminderung $\Delta\phi$ und damit das prozentuale Verhältnis um den Faktor $1/\sqrt{\epsilon_s}$. Mit einer deutlich von Eins verschiedenen Dielektrizitätskonstanten wird der Einfluss der Barrierenminderung auf die restliche Kennlinienform (ausgedrückt durch den Anteil B) reduziert.

Eine interessante Fragestellung ist daher, wie die genäherte Kennlinie aussähe, wenn ϵ_s gegen sehr große Werte, im Grenzfall gegen unendlich streben würde. In diesem Spezialfall würde die E-Feld-abhängige Barrierenminderung mit $\Delta\phi \rightarrow 0$ V verschwinden, wodurch die Schottky-Emissions-Funktion zur thermionischen Emissionsfunktion reduziert wird, bei welcher der Betrag $\Delta\phi$ fehlt. Der Unterschied zwischen den Ausgleichsfunktionen der Schottky-Emission und der thermionischen Emission ist in Abb.7.8 doppelt-logarithmisch dargestellt.

In dieser Darstellung lässt sich zeigen, dass die Schottky-Emission die Messdaten auch für kleinere Spannungen (unterhalb 0.5 V) optimaler nähert als die reine thermionische Emission. Für höhere Spannungen dominiert der Anteil B in der Gl.(7.3), der sowohl bei der Schottky-Emission als auch bei der thermionischen Emission auftritt. Die Dielektrizitätskonstante lässt sich daher aus der Näherung in unteren Spannungsbereichen bestimmen, wodurch sich die Größe des relativen Fehlers

^D Die Parameter der Ausgleichsfunktion für $\epsilon_s = 1$ lauten: $\alpha = 0.00356$ und $\phi_B = 0.24756$.

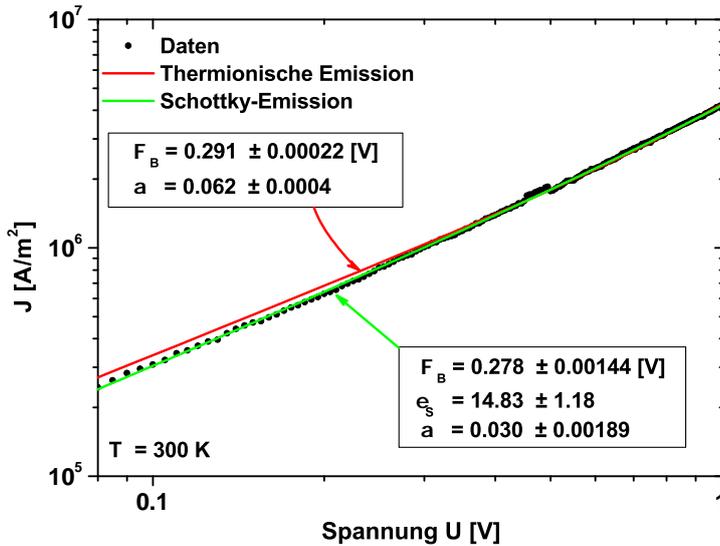


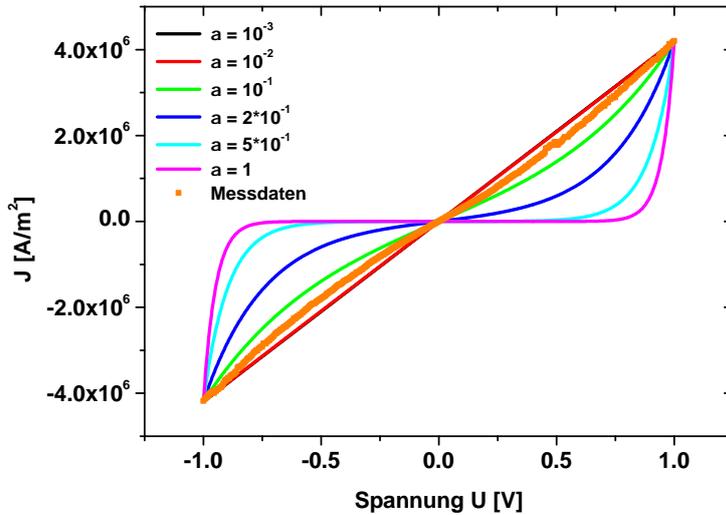
Abbildung 7.8.:

Der Vergleich der Ausgleichsfunktionen der thermionischen Emission und der Schottky-Emission zeigt, dass die Schottky-Emissionsfunktion für Spannungen unter 0.5 V die Messkurve exakter beschreibt.

von $\Delta\epsilon/\epsilon = 1.18/14.83 \approx 8\%$ begründen lässt. Um einen Eindruck zu gewinnen, wie sehr der Spannungsvorfaktor α den Funktionsverlauf verändert, ist dies in Abb. 7.9 dargestellt. Dabei wurden die *Anteile A* unter Vernachlässigung von $\Delta\phi$ stets derart angepasst, dass unter maximaler Spannung die Stromdichtebeträge mit den Messdaten übereinstimmen.

Es zeigen sich in Abb.7.9 deutliche Änderungen des Kurvenverlaufs durch die Änderung von α und, dass die Messdaten-Kennlinie zwischen den theoretisch bestimmten Kennlinien mit $\alpha = 0.1$ und $\alpha = 0.01$ liegt. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass der Spannungsvorfaktor α , der den Kennlinienverlauf optimal nähert, sich folglich im Bereich: $0.1 > \alpha > 0.01$ befinden muss. Der in der Näherung der Messkurve in Abb.7.7 genäherte Wert des Spannungsvorfaktors mit $\alpha \approx 0.03016 \approx 1/33.16$ liegt genau in diesem Bereich für α . Zusätzlich wird durch Abb.7.9 deutlich, dass der Spannungsvorfaktor α durch die Verknüpfung mit der Spannung U ganz erheblich den Kurvenverlauf bestimmt, obwohl *Anteil A* ebenfalls spannungsabhängig ist. Dies liegt insbesondere daran, dass mit α auch der in *Anteil B* enthaltene Betrag $q\alpha U$ vergleichbar wird mit der thermischen Energie $k_B T$.

Aus dem Spannungsvorfaktor α lassen sich geometrische Überlegungen schlussfolgern. Da mit $\alpha = 1/33.16$ nur ein Bruchteil der Gesamtspannung U die Strom-Spannungs-Charakteristik definiert und die restliche Spannung zur Verkipfung des Bandes entlang des Großteils der Länge L des Nanodrahtes benötigt wird, lässt sich die Länge bestimmen, in der die Schottky-Emission stattfindet. Diese beträgt dann $\alpha L \approx 28.6$ nm und entspricht damit $71.2\% / \approx \sqrt{2}$ des Radius des Nanodrahts mit ca. 40.18 nm. Je nach Spannungsrichtung dominiert aufgrund des Vorzeichenwechsels die eine oder die andere Schottky-Barriere. Aufgrund der guten Symmetrie der Kontakte erzeugen die je nach Spannungsvorzeichen sich ausbildenden Schottky-Barrieren gleiche Beträge der Stromdichten in verschiedenen Spannungsrichtungen.

**Abbildung 7.9.:**

Abhängigkeit des Kurvenverlaufs vom Spannungsvorfaktor α bei gleichzeitigem Festhalten der Kurvenenden.

Mit der Zuordnung des physikalisch zugrundeliegenden Transportprozesses der Schottky-Emission, der Bestimmung der Barrierenhöhe ϕ_B sowie der vorher unbekannt materialspezifischen Dielektrizitätskonstante ϵ_s von $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ darf die Kennlinie der Stromdichte als Funktion der Spannung in Abb.7.7 als *wohlcharakterisiert* bezeichnet werden.

7.1.8. Bestimmung der Ladungsträgerdichte

Mit der Bestimmung des Spannungsvorfaktors α wurde im vorhergehenden Abschnitt der Ausdehnungsbereich des Schottky-Kontakts $\alpha L \approx 28.6$ nm abgeschätzt, in welchem die Schottky-Emission stattfindet. Diese Ausdehnung der Schottky-Barriere entspricht gerade der Verarmungszone \mathcal{W} am Metall-Halbleiterübergang.

Bei einem Metall-Halbleiter-Übergang ist die Verarmungszone \mathcal{W} von der Built-In-Spannung U_{bi} abhängig:

$$\mathcal{W} = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r U_{bi}}{qN_D}}. \quad (7.6)$$

Da die Built-In-Spannung nicht bekannt ist, muss hier eine Näherung vollzogen werden. Wenn aus der Stromdichte-Kennlinie geschlossen werden darf, dass bei einem Spannungsbetrag von $|U| = 1$ V die Verarmungszone gemäß G.(7.6) verschwindet, dann lässt sich die Built-In-Spannung als $|U_{bi}| \approx 1$ V abschätzen. Dies ist ein typischer Wert in der Größenordnung anderer Built-In-Spannungen[26]. Durch gleichsetzen von Gl.(7.6) ergibt sich eine Ladungsträgerdichte^E von $N_D \approx 2 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$.

^EFür Akzeptoren ergäbe sich eine äquivalente Rechnung

Dies entspricht in dem Volumensegment $\alpha L \cdot \pi(80.37 \text{ nm}/2)^2$ des Nanodrahts der Länge αL , in dem die Schottky-Emission beobachtet wurde, ungefähr 289 Akzeptoren bzw. Donatoren.

7.1.9. Überprüfung der Wirkung der Backgatespannung

Diese abgeschätzte Ladungsträgerdichte lässt sich mit der im Abschnitt 2.9.3 behandelten zylinderförmigen Kapazität vergleichen. Durch Einsetzen des Nanodrahtradius $R_1 = 80.37 \text{ nm}/2$ und $L = 948.9 \text{ nm}$ in Gl.(2.103) lässt sich für die Zylinderkapazität die ebenfalls dreidimensionale Ladungsträgerdichte $n_{3D} = 6.83 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ gewinnen. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem von $N_D \approx 2 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ aus Abschnitt 7.1.8 überein. Gleichzeitig bedeutet dies, dass eine Backgate-Messung an den Proben mit der $1 \mu\text{m}$ dicken SiO_2 -Isolierschicht möglich ist, da mit Spannungen von ca. $U = 250 \text{ V}$ die elektrostatische Wirkung eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration verursachen kann, die in der Größenordnung der Ladungsträgerkonzentration des $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ -Nanodrahts liegt.

7.1.10. Bestimmung der Halbleiteraffinität und Abschätzung der Bandlücke

Aus der Barrierenhöhe Φ_B lässt sich unter Kenntnis der Austrittsarbeit der Metallelektrode die Halbleiteraffinität χ_S bestimmen. Unter Annahme, dass die erste Metallisierungsschicht, der Haftvermittler Chrom (mit $q\phi_m = 4.5 \text{ eV}$), auch den metallischen Kontakt zu dem Nanodraht definiert, beträgt $\chi_S = 4.5 \text{ eV} - 0.278 \text{ eV} = 4.22 \text{ eV}$.

Bei einem undotierten Halbleiter, bei dem das Fermi-Niveau des Halbleiters bei Kontakt mit Metall energetisch mit dem Fermi-Niveau des Metalls gleichauf liegt, lässt sich die Bandlücke von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ abschätzen zu $E_g \approx 2 \cdot q\phi_B \approx 0.56 \text{ eV}$.

7.1.11. Analyse: Vergleich der Leitfähigkeiten mit anderen Platinsalzkomplexen

Um von der Gitterstruktur dieses Platinsalzes auf das Transportgeschehen rückschließen zu können, wird dieses Platinsalz mit anderen Derivaten verglichen. Das Platinsalz $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ lässt sich in die Gruppe jener Platinsalze einordnen, bei denen in Richtung der c-Achse der Einheitszelle ein verminderter Abstand zwischen den Platinatomen herrscht. Dadurch ist in dieser Richtung durch Stapelung nahe benachbarter Platinatome eine Bildung einer eindimensionalen Kette z. B. über die ausgedehnten d_{z^2} -Orbitale möglich [127, 133]. Die Überlappung der Orbitale ist maßgeblich vom Abstand der Platinatome ($\text{Pt} - \text{Pt}$) abhängig [123, 127, 134]. Um aus der geometrischen Anordnung des Kristalls auf zu erwartende elektrische Transporteigenschaften rückschließen zu können, interessiert daher die Frage, unter welchen $\text{Pt} - \text{Pt}$ -Abständen sich

metallische und halbleitende Merkmale ausbilden. In Tabelle 7.2 wird daher die unter der Spannung von ± 1 V bestimmte elektrische Leitfähigkeit von $\sigma = 3.99 \cdot 10^{-2}$ S/cm für das $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ -Salz mitsamt des $Pt - Pt$ -Abstandes mit anderen eindimensionalen Platinsalz-Komplexen[124, 127, 134] verglichen:

Komplex	$Pt-Pt$ Abst. [Å]	elektrische Leitfähigkeit [S/cm]	Farbe	Ref.
Pt -Metall	2.775	94000	metallisch	[127, 134]
$Pt_6(NH_3)_{14}Cl_{10}(ClO_4)_4$	2.51	4	bronze	[135]
$K_{1.64}[Pt(C_2O_4)_2](H_2O)_x$	2.81	0.01-42	gold	[136]
$Mg_{0.82}[Pt(C_2O_4)_2](H_2O)_6$	2.85	20	blau	[137]
$Pt_6(NH_3)_{14}Cl_{10}(BF_4)_4$	2.85	20	bronze	[135]
$K_2[Pt(CN)_4]Cl_{0.4}(H_2O)_3$	2.88	200	bronze	[138, 139]
$K_2[Pt(CN)_4]Br_{0.3}(H_2O)_3$	2.88	10^{-4} -830	bronze	[133, 139, 140]
$K_{1.74}[Pt(CN)_4](H_2O)_{1.8}$	2.95	10^{-8}	bronze	[141, 142]
$(N(CH_3)_4)[Pt(S_5C_3)_2]_2$	3.1	10	schwarz	[143]
$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$	3.245	10^{-2}	grün	[132, 144, 145]
$[Pt(NH_2CH_3)_4][PtCl_4]$	3.25	10^{-8}	grün	[146-148]
$K_2[Pt(CN)_4](H_2O)_3$	3.35	$5 \cdot 10^{-7}$	weiss	[138, 149]
$Li_{0.82}[Pt(S_2C_2(CN)_2)_2] \cdot 2H_2O$	3.639	30-200		[150]
$Li_{0.8}[Pt(S_2C_2(CN)_2)](H_2O)_{1.6}$	3.64	300	schwarz	[151]
$K[Pt(S_2C_2(CN)_2)_2]H_2O$		10^{-4}		[152]
$[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$	3.825	$3.99 \cdot 10^{-2}$	weiß	diese Arbeit

Tabelle 7.2.: Übersicht der $Pt - Pt$ Abstände, der elektrischen Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur, sowie der Farben der eindimensionalen Platin-Komplexe.

Es ist eine Tendenz zu erkennen, dass mit zunehmendem $Pt - Pt$ -Abstand die Leitfähigkeiten von metallisch zu halbleitend abnehmen. Dies liegt an der damit abnehmenden Überlappungsmöglichkeit der Orbitale, wodurch sich keine Bänder bilden können. Unter Betrachtung der Tabelle 7.2 lassen sich allerdings Ausnahmen beobachten, wie bei den Salzen $Li_{0.82}[Pt(S_2C_2(CN)_2)_2] \cdot 2H_2O$ und $Li_{0.8}[Pt(S_2C_2(CN)_2)](H_2O)_{1.6}$. Trotz ihrer großen Abstände von ca. 3.64 Å sind metallische Eigenschaften zu beobachten. Wie zu vermuten ist, sind neben den reinen $Pt - Pt$ -Abständen für die Leitungseigenschaften auch die geladenen Bindungspartner entscheidend. Hierzu zählen offensichtlich nicht nur die Liganden, entsprechend den obigen Beispielen: $(S_2C_2(CN)_2)_2$, sondern und insbesondere die **Gegenionen** der jeweiligen Salze, die die Ladung des Zentralatoms zu ändern vermögen[127, 153, 154]. Im obigen Beispiel sind dies: $(Li_{0.82})^{0.82+}$, $(Li_{0.8})^{0.8+}$ bzw. K^+ .

Welchen Einfluss die Gegenionen (HCO_3)⁻ des Platinsalzes $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ dieser Arbeit auf die Ladung des *Pt*-Zentralatoms haben, wird in den folgenden Abschnitten bei der Analyse der *Pt*-Orbitale geklärt.

7.1.12. Warum halbleitende Eigenschaft ?

Im Abschnitt 7.1.7 wurde gezeigt, dass der elektrische Transport durch den $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ -Nanodraht durch eine Schottky-Emission dominiert ist. Dies beweist, dass $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ -Nanodrähte halbleitende Eigenschaften aufweisen müssen. Für eine halbleitende Materialeigenschaft sind allerdings ausgedehnte Zustände notwendig, die zu einer Bildung von Bändern führen. Hierfür sind insbesondere kleine *Pt* – *Pt*-Abstände erforderlich, wie es in Tabelle 7.2 gezeigt ist, die eine deutliche Tendenz zur metallischen Leitfähigkeit bei geringer werdenden *Pt* – *Pt*-Abständen verdeutlicht.

Der *Pt* – *Pt*-Abstand von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ beträgt allerdings in z-Richtung (c-Kristallachse) 3.825 Å. In der Doktorarbeit von Dietmar Schmitt[155], in der ebenfalls $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ untersucht wurde, heißt es hierzu:

„Der relativ große *Pt* – *Pt*-Abstand von 3.823 Å spricht gegen eine wesentliche Bindungsbeziehung zwischen den einzelnen Platinatomen“.

Würde allerdings keine Bindung in z-Richtung vorliegen, dann hätte innerhalb dieser Arbeit keine Schottky-Emission beobachtet werden können. Die grundsätzliche Frage lautet daher nicht ob, sondern wie die Elektronen von einem Platinatom zum nächsten gelangen können.

7.1.13. Analyse der Orbital-Besetzung nach der Valenzband-Theorie

In diesem Unterabschnitt, wie auch den Folgenden, werden die Besetzungen der Orbitale des Platinsalzes $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ untersucht, um Rückschlüsse auf mögliche elektrische Leitungseigenschaften ziehen zu können.

Entsprechend der Valenzband-Theorie, in der die Bindungen zwischen Metallion und Liganden pauschal als kovalente Bindungen genähert werden, lassen sich die geometrischen Anordnungen der Liganden im Komplex erklären. Diese Methode wird nun am Platinsalz $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ angewendet. Anhand der in Abb.7.10 dargestellten Orbitale wird nun die Besetzung der Orbitale des Platinatoms diskutiert.

Gemäß Kapitel 3.3.2 liegt bei einem Platinatom eine Besetzung der d-Orbitale mit neun Elektronen ($5d^9$) und einem Elektron im 6s-Orbital ($6s^1$) vor (siehe Abb.7.10 (a)). In dieser Abbildung symbolisieren die schwarz eingezeichneten Pfeile die Elektronen des Platinatoms mit den jeweiligen Spinrichtungen. Die roten Pfeile entsprechen den Elektronen der Liganden. Die Orbitale (Kästchen-Symbol) können stets maximal mit zwei Elektronen verschiedenen Spins gefüllt werden. Damit das neutrale Atom *Pt* zu

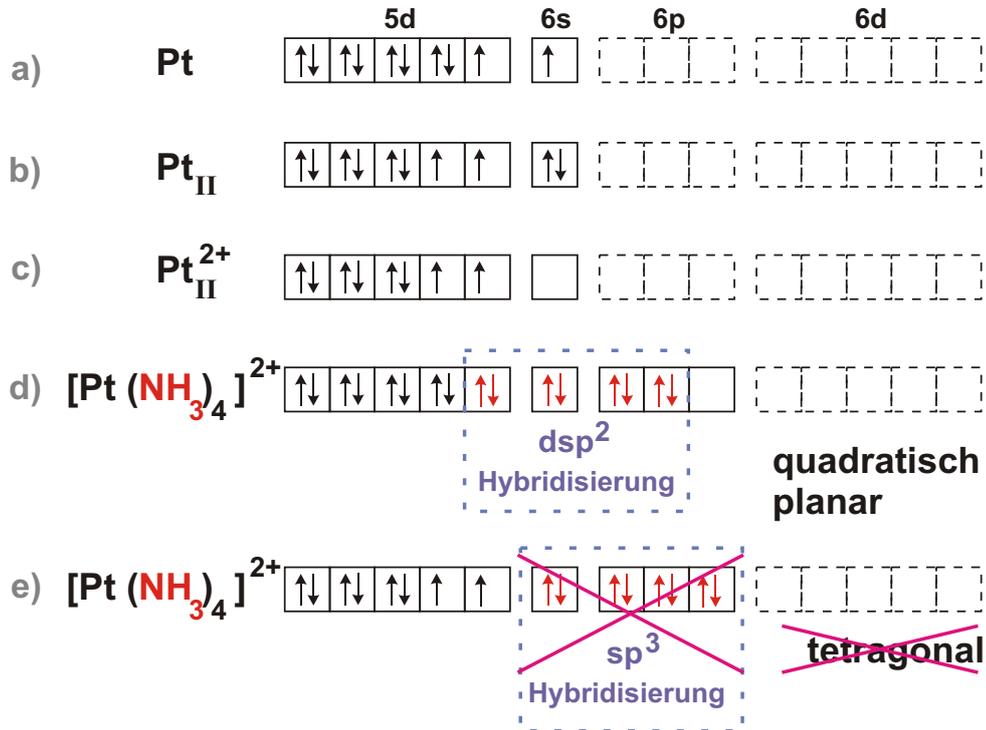


Abbildung 7.10.: Valenzband-Modell für das Platinsalz $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$

einem zweiwertigen Pt_{II} -Atom wird, ist eine Änderung der Konfiguration notwendig. Die Besetzung der d-Orbitale mit acht Elektronen ($5d^8$) und des 6s-Orbitals mit zwei Elektronen ($6s^2$) erzeugt durch zwei halb gefüllte Orbitale diese Zweiwertigkeit (siehe Abb.7.10 (b)). Da der Platinkomplex $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ zweifach positiv geladen ist, die Ammoniak-Liganden (NH_3) allerdings effektiv neutral sind, besitzt das Platinatom diese Ladung. Es handelt sich somit um ein Platin Pt^{2+} -Ion, das aufgrund seiner Zweiwertigkeit auch mit Pt_{II}^{2+} bezeichnet sei. Zur Erzeugung des Ions werden die beiden Elektronen dem $6s^2$ -Orbital entnommen, entsprechend Abb.7.10 (c). Die vier direkt am Platinion positionierten NH_3 -Liganden können nun nach dem Modell der VB-Theorie jeweils zwei Elektronen in die d-Orbitale des Platinions liefern. Aufgrund der Anzahl der NH_3 -Liganden von vier (= *Koordinationszahl* entsprechend Abschnitt 3.4.4) können nun zwei verschiedene geometrische Anordnungen dieser Liganden um das Platinion auftreten: die quadratisch planare Geometrie und die tetragonale. In beiden Fällen fänden Hybridisierungen statt. Die dsp^2 -Hybridisierung ist als quadratisch-planare Anordnung bekannt, die sp^3 -Hybridisierung als tetragonale. Aus der Geometrie der Einheitszelle von $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ ist bekannt, dass die Stickstoffatome der NH_3 -Liganden in einer Ebene mit den Platinatomen liegen. Dies bedeutet, dass es keine tetragonale Anordnung ist, wie aus der Besetzung der in Abb.7.10 (e) dargestellten sp^3 -Hybridisierung folgen würde. Statt dessen liegt eine quadratisch-planare Anordnung vor (gemäß der Einheitszelle aus Abschnitt 7.1.2

und der Punktgeometrie dieses Kristalls: 127). Diese quadratisch-planare Anordnung lässt sich daher durch eine sich einstellende dsp^2 -Hybridisierung deuten. Gemäß der Valenzband-Theorie, wird hierbei jedem Liganden ein Elektronenpaar zugeschrieben (rot eingefärbt), entsprechend Abb.7.10 (d). Dies geschieht selbst dann, wenn der Ligand neutral ist, wie im Falle der NH_3 -Liganden.

Das Auftreten der Besetzungen in Abb.7.10 (d) oder (e) ist davon abhängig, ob das Kristallfeld die Spin-Bahn-Kopplung dominiert und die dritte Hundsche Regel aushebelt. Aus der Besetzung durch die Elektronen der Liganden und der Geometrie des Kristalls (Abb.7.10 (d)) lässt sich folglich schließen, dass es sich um ein *starkes Kristallfeld* handelt. Hieraus resultiert, dass $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ aus Durchdringungskomplexen (Definition siehe Abschnitt 3.1) besteht.

Im Gegensatz zu dem Platin-ähnlichen Nickelion Ni^{2+} (beides d^8 -Konfigurationen), bei dem das Energieniveau des d_{z^2} -Orbitals oberhalb der Orbitale d_{xz} - und d_{yz} - liegt, stellt das Energieniveau des d_{z^2} -Orbitals bei dem Pt^{2+} -Ion in einer quadratisch-planaren Anordnung das niedrigste Niveau dar[47]. Dies hat zur Folge, dass dieses Energieniveau vollständig mit zwei Elektronen besetzt ist. Eine metallische Leitfähigkeit über dieses d_{z^2} -Orbital ist daher unter Vernachlässigung von Wechselwirkungen der Gegenionen nicht möglich. Die vollständige Besetzung aller d-Orbitale ist auch in Abb.7.10 (d) zu erkennen. Ausnahme sind Komplex-Systeme, bei denen die Gegenionen vorhandene vollständig gefüllte Orbitale teilweise entleeren. Ein Beispiel hierfür ist $K_2[Pt(CN)_4]Br_{0.3} \cdot 3H_2O$, bei welchem das Platinion $Pt^{2.3+}$ um die Ladung 0.3 e positiver ist als das Platinion Pt^{2+} des $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$, bei dem das Platinion lediglich zweifach positiv geladen ist [127, 153, 154]. Dieses Beispiel ist auch ein Beweis dafür, dass die Gegenionen sehr wohl in die Besetzung des Zentralions eingreifen und Liganden nur einen Begriff für die nächsten Nachbaratome des Zentralions darstellen. Dies entspricht auch der Vorstellung der Kristallfeldtheorie und Ligandentheorie, bei der die Ladungen der umgebenden Atomgruppen das Kristallfeld erzeugen.

Die für den elektrischen Transport wichtige Fragestellung, ob metallischer oder halbleitender Transport überhaupt möglich ist, lässt sich nach dem hier angewendeten Valenzband-Modell insofern beantworten, als bei ausreichender Überlappung der Orbitale ^F ein **Halbleiter** vorliegt. Unter der Voraussetzung, dass die Bindungen der Liganden im VB-Modell wie kovalente Bindungen behandelt werden, wäre das erste unbesetzte Orbital gemäß Abb.7.10 (d) das $6p_z$ -Orbital.

7.1.14. Analyse der Orbital-Besetzung unter winkelabhängiger Betrachtung gemäß der Molekülorbital-Theorie

Bei der Analyse, welche Orbitale für den elektrischen Transport in Frage kommen, wurde von der Besetzung der Orbitale des Platinions gemäß der Valenzband-Theorie auf die resultierende Hybridisierung und Geometrie des Kristalls rückgeschlossen (Te-

^Fbeschränkt sich nicht mehr auf das d_{z^2} -Orbital

traeder, quadratisch-planares Kristallfeld). Durch Vergleich mit der tatsächlich vorliegenden quadratisch-planaren Anordnung $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ wurde diese Orbital-Besetzung selektiert. Nicht in diese Überlegung integriert sind die ebenfalls elektrostatisch mit dem Zentralion wechselwirkenden $(HCO_3)^-$ -Ionen, die als Gegenionen zur Deutung des Leitungsmechanismus entsprechend Abschnitt 7.1.11 nicht vernachlässigt werden dürfen. In diesem Unterabschnitt wird daher analysiert, welche Orbitale an einer Bindung mit diesen Gegenionen beteiligt sind. Dazu wird der obige Ansatz umgekehrt vollzogen und von der Geometrie des Kristalls auf die Besetzung der Orbitale geschlossen.

Bei der Bestimmung des Kristallfeldes ist stillschweigend davon ausgegangen worden, dass das Komplexion $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ für sich abgeschlossen ist, da die Liganden das Kristallfeld dominieren und somit die daraus folgende Anordnung im Kristall festlegen. Dies entspricht der Vorstellung von *Kossel* und *Magnus*, nach welcher Komplexionen als Komplexbestandteile durch nicht durchdringbare Kugeln dargestellt werden [156].

Dies ist allerdings nur in erster Näherung korrekt. Sowohl die Kristallfeld-Theorie als auch die Ligandenfeld-Theorie ermöglichen die Berücksichtigung von beliebig vielen geladenen Nachbarn um ein Zentralion. Da eine Berechnung der aus dem Kristallfeld resultierenden Bandstruktur den Umfang dieser Arbeit übersteigen würde, ist der Ansatz dieses Abschnitts, die an den Bindungen beteiligten Orbitale in der Einheitszelle wieder zu erkennen, um auf die freien Orbitale rückschließen zu können.

In Abbildung 7.11 ist hierfür erneut die Einheitszelle (im quadratisch markierten Bereich) dargestellt.

Bei der Einheitszelle des Platinsalzes $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ folgt auf eine Schicht angeordneter $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ -Komplexe abwechselnd eine Schichtebene von $(HCO_3)^-$ -Ionen (vgl. Abb.7.2). In der vorliegenden Abbildung sind daher die dargestellten $(HCO_3)^-$ -Ionen jeweils in Ebenen oberhalb und unterhalb der Ebene der $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ -Komplexe (Blattebene) positioniert.

Im Gegensatz zu den ausgezeichneten Kristallachsen a , b und c zeigen die Achsenrichtungen x , y und z der Orbitale des Platinatoms nicht automatisch in die gleichen Richtungen. Das Platinatom mit seinen NH_3 -Liganden ist entsprechend der Abb.7.11 gegenüber der Kristallachse a verdreht. Dies liegt daran, dass die Orbitale die nächsten Atomgruppen binden, der Gesamtkomplex von $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ sich allerdings geometrisch in andere Vorzugsrichtungen (a -, b -, c -Kristallrichtung) zu einem Kristall anlagert.

Aus den Orbitalen des Platinatoms werden nun jene detektiert, die geometrisch mit den NH_3 -Liganden und den $(HCO_3)^-$ -Ionen wechselwirken können. Wechselwirkungen finden mit jenen Orbitalen statt, die mit Valenzelektronen gefüllt sind, da innere Orbitale unterer Schalen abgeschlossene Edelgaskonfigurationen besitzen. Von den mit Valenzelektronen gefüllten fünf d-Orbitalen d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} , d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$, der Hauptquantenzahl $n_{Atom} = 5$, einem s-Orbital sowie zwei p-Orbitalen (aus der Schale $n_{Atom} = 6$) ist nach der Kristallfeld-/Ligandenfeld-Theorie das $d_{x^2-y^2}$ das höchste unbesetzte Orbital [47], in welches nach der Valenzband-Theorie ein NH_3 -Ligand ein Elektronen-

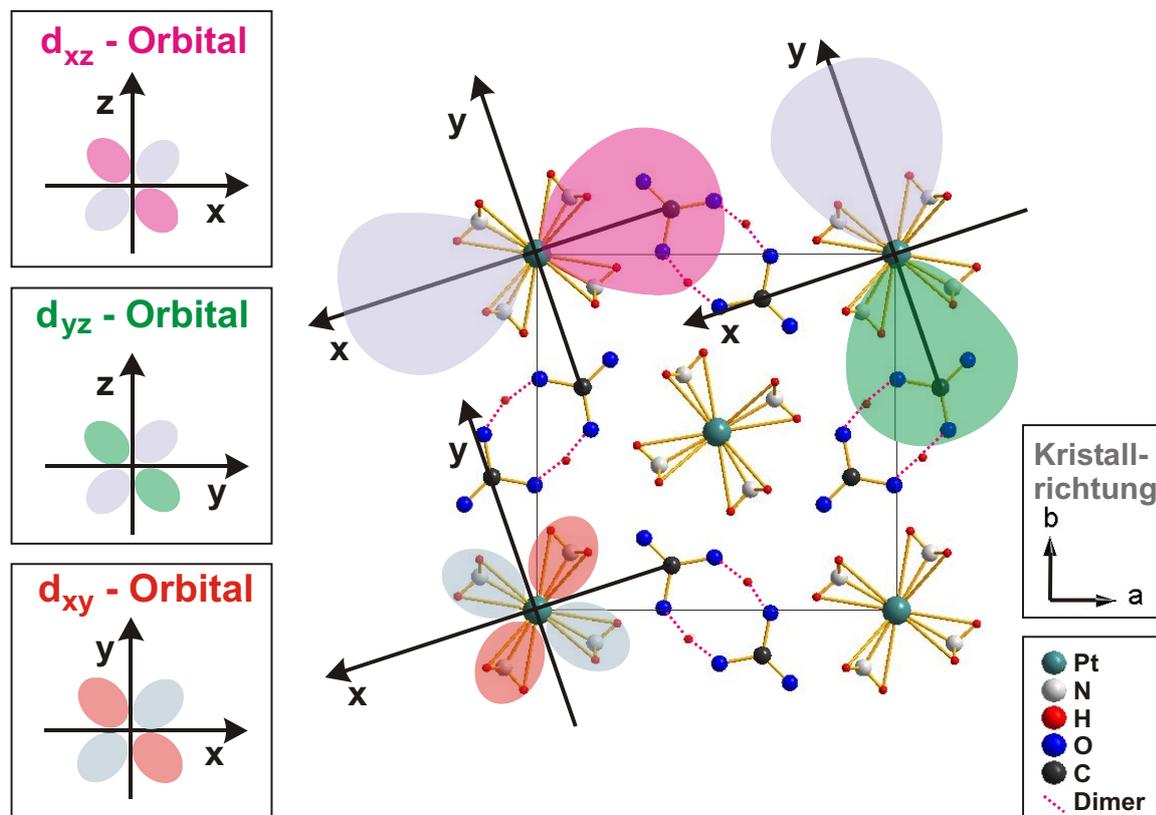


Abbildung 7.11.: Darstellung der Einheitszelle von $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ mit einer abwechselnden Ebene aus $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ -Ionen und darunter sowie darüber liegenden Schichten aus den negativ geladenen $(HCO_3)^-$ -Ionen. Zur Analyse des Ursprungs dieser Kristallgeometrie und Orbital-Besetzung ließen sich drei der fünf d-Orbitale: d_{xz} , d_{yz} und d_{xy} des zweiwertigen Platinions Pt_{II}^{2+} derart in die Einheitszelle einzeichnen, dass die Enden der Orbitale mit ihren erhöhten winkelabhängigen Elektronenwahrscheinlichkeiten exakt in Richtung der NH_3 -Liganden oder $(HCO_3)^-$ -Ionen weisen. Aufgrund der Ausrichtung der $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ -Komplexe in Richtung der negativ geladenen $(HCO_3)^-$ -Ionen, die untereinander über Wasserstoff-Brückenbildung wechselwirken (dimerisieren), sind die $[Pt(NH_3)]$ -Komplexe verdreht. Dies lässt sich anhand der eingezeichneten Orbital-Achsen beobachten. Das d_{z^2} -Orbital zeigt aus der Blatt-Ebene heraus.

paar füllt. Genauso werden das $6s$ und zwei $6p$ -Orbitale mit je einem Elektronenpaar eines NH_3 -Liganden gefüllt, so dass eine quadratisch-planare dsp^2 -Hybridisierung entsteht. Aufgrund der räumlichen Beschaffenheit wechselwirkt hauptsächlich das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital mit einer quadratisch-planaren Ligandenumgebung[47]^G. Dies liegt vor allen

^GBeispiel ist das Krogmannsche Salz: $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$, das ebenfalls eine quadratisch-planare Ligandenumgebung besitzt.

Dingen daran, dass das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Pt^{2+} -Ions in einem quadratisch-planaren Kristallfeld das oberste Energieniveau darstellt. Dieses zwischen Metall-Ligand anti-bindende $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ist nach der Molekülorbital-Theorie leer[47]. Die MO-Theorie stellt eine Kombination aus Valenzband-Theorie und Ligandenfeld-Theorie dar. Werden die Liganden mit L abgekürzt, dann resultieren die Energieniveaus für PtL_4 gemäß der MO-Theorie aus der Kombination der Energieniveaus des Platinatoms Pt und auch der reinen Ligandenumgebung L_4 . Dies entspricht der in der MO-Theorie integrierten LCAO-Methode (LCAO = Linearkombination von Atomorbitalen) und ist in Abb.7.12 dargestellt.

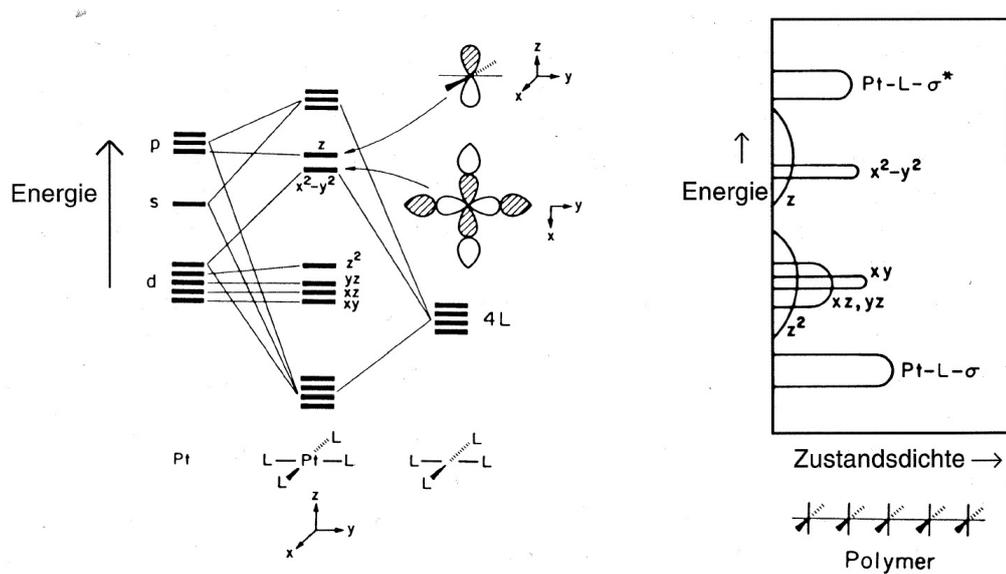


Abbildung 7.12.: Das MO-Schema als Kombination aus der energetischen Verteilung der Energieniveaus des Platinatoms und des Ligandenfeldes L_4 zeigt das Energieschema der quadratisch-planaren PtL_4 -Einheit. Die Zustandsdichte einer Kette dieser PtL_4 -Einheiten zu einer eindimensionalen Kette ist rechts dargestellt.[47]

An das $x^2 - y^2$ -Orbital, das sowohl antibindende (grau schraffierte Flächen) als auch bindende Bereiche (weiße Flächen) besitzt, binden die entsprechenden Orbitale der NH_3 -Liganden mit ihren bindenden bzw. antibindenden Bereichen (siehe Abb.7.12).

Zur Analyse des Ursprungs dieser Kristallgeometrie und Orbital-Besetzung ließen sich drei der fünf d-Orbitale: d_{xz} , d_{yz} und d_{xy} des zweiwertigen Platinions Pt_{II}^{2+} derart in die Einheitszelle einzeichnen, dass die Enden der Orbitale mit ihren erhöhten winkelabhängigen Elektronenwahrscheinlichkeiten exakt in Richtung der NH_3 -Liganden oder $(HCO_3)^-$ -Ionen weisen. Aufgrund der Ausrichtung der $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ -Komplexe in Richtung der negativ geladenen $(HCO_3)^-$ -Ionen, die untereinander über Wasserstoff-Brückenbildung wechselwirken (dimerisieren), sind die $[Pt(NH_3)]$ -Komplexe verdreht. Dies lässt sich anhand der eingezeichneten Orbital-

Achsen beobachten. Das d_{z^2} -Orbital zeigt aus der Blatt-Ebene heraus.

7.1.15. Orbitalverzerrung durch nephelauxetischen Effekt

In den vorherigen Abschnitten wurde dargelegt, dass sowohl für metallische als auch halbleitende Eigenschaften des Festkörpers eine Überlappung der Orbitale notwendig ist, damit sich Bänder bilden können. Bei der Analyse des Kristallgitters wurde allerdings ein minimalster Platinatomabstand von 3.825 Å beobachtet, der somit sehr viel größer ist als der Atomabstand im Platin-Metall mit 2.77 Å. Woraus folgt daher die Annahme, dass sich überhaupt ein Metall oder zumindest ein Halbleiter bilden kann? Im Vergleich zu dem Platinatomabstand von 3.825 Å ist der *Bohrsche Radius* mit $a_0 = \frac{4\hbar^2\pi\epsilon_0}{m_e q^2} \approx 0.53 \text{ Å}$ um mehr als das Siebenfache kleiner.

In Tabelle 7.2 wurde allerdings gezeigt, dass neben der dem Halbleiter $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ zuzuordnenden Leitfähigkeit aus dieser Arbeit auch andere Platinsalzkomplexe halbleitenden Charakter offenbaren. Die Frage ist daher nicht, ob es möglich ist Bänder zu bilden, sondern wie. In diesem Unterabschnitt wird daher analysiert, welche Effekte dies ermöglichen können.

Aufgrund des deutlich größeren $Pt - Pt$ -Abstandes im $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ -Komplex ist folglich eine Überlappung der d_{z^2} -Orbitale der Platinatome unter normalen Umständen nicht möglich. Eine Verlängerung der d_{z^2} -Orbitale wäre hierfür notwendig. Diese kann es tatsächlich geben, wenn Elektron-Elektron-Wechselwirkungen zwischen Liganden und Platinatom das Orbital verzerren. Dieser wolkenerweiternde Effekt auf die Orbitale wird auch *nephelauxetischer Effekt* genannt, der durch Schäffer und Jørgensen (1958) erstmals beschrieben wurde.

Es lässt sich hierfür tatsächlich eine Abschätzung bewerkstelligen. Wird die Elektron-Elektron-Abstoßung im Komplex (Metall-Liganden) mit $B_{Komplex}$ im freien Pt^{2+} -Ion mit B_{Ion} bezeichnet (diese Parameter $B_{Komplex}$ und B_{Ion} werden auch *Racah-Parameter* genannt^H), so ist die Reduktion der $e^- - e^-$ -Abstoßung im Komplex im Vergleich zum freien Platin-Ion gegeben durch:

$$\frac{B_{Ion} - B_{Komplex}}{B_{Ion}} \approx h_{Ligand} \cdot k_{Metall}. \quad (7.7)$$

Hierbei stehen h_{Ligand} und k_{Metall} für die Beiträge der Liganden und des Metallatoms an der Elektronen-Elektronen-Abstoßung.

Aus einschlägiger Literatur [47] lässt sich der Beitrag h_{Ligand, NH_3} der NH_3 -Liganden mit $h_{Ligand, NH_3} = 1.4$ entnehmen. Der Beitrag des Pt^{2+} -Metalls $k_{Metall, Pt^{2+}}$ ließ sich leider nicht finden. Nimmt man an, dass sich dieser Beitrag des zweiwertigen Platin-Zentralatoms $k_{Metall, Pt^{2+}}$ nicht vom Beitrag eines vierwertigen Pt^{4+} -Zentralatoms mit $k_{Metall, Pt^{4+}}$ unterscheidet, so beträgt der Beitrag $k_{Metall, Pt^{2+}} \approx k_{Metall, Pt^{4+}} = 0.6$.

^Hteilweise werden diese Parameter auch mit B und B' bezeichnet

Werden diese Racah-Parameter in Gl. (7.7) eingesetzt, so erhält man $\frac{B_{Ion} - B_{Komplex}}{B_{Ion}} \approx 1.4 \cdot 0.6 = 0.84$.

Der Salzkomplex $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ würde demnach die Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Vergleich zum freien Pt -Ion um 84 % reduzieren.

Das Verhältnis $\beta_{neph.Effekt} = B_{Komplex}/B_{Ion}$ wird auch häufig als *nephelauxetisches Verhältnis* bezeichnet. Es beträgt im Falle von $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ ungefähr $1 - 0.84 = 0.16$. Je kleiner dieser Wert ist, desto stärker wirken diese Metallionen bzw. Liganden delokalisierend auf die Elektronen, d.h. die Orbitale sind um so ausgedehnter.

Da allerdings eine andere Wertigkeit der Zentralatome $Pt^{2+} \rightarrow Pt^{4+}$ zu einer deutlich zu unterscheidenden Änderung der Racah-Parameter führt[46], sind die obigen Parameter nicht korrekt.

Bei einem ähnlichen Komplex $[Co(NH_3)_4]^{2+}$ mit gleicher Wertigkeit[158] beträgt das nephelauxetische Verhältnis $\beta_{neph.Effekt} = 0.74$. Daher ist es sinnvoll, diesen Wert auch für den im $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ enthaltenen $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ -Komplex heranzuziehen.

Wenn man davon ausgeht, dass der Faktor des nephelauxetischen Verhältnisses $\beta_{neph.Effekt}$ um den die Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Salzkomplex reduziert ist, zu einer Vergrößerung der Ausdehnung des d_{z^2} -Orbitals im Komplex entsprechend um den Faktor $1/\beta_{neph.Effekt}$ führt, um einem Halbleiter ähnliche Orbitalverhältnisse zu erzeugen, dann würde sich der Platinatomabstand um effektiv $\beta_{neph.Effekt}$ reduzieren. Multipliziert man daher den Platinatomabstand 3.825 \AA mit $\beta_{neph.Effekt}$, so erhält man einen effektiven Abstand von 2.8305 \AA . Dieser entspricht dadurch in etwa dem $Pt - Pt$ -Atomabstand des Platinmetalls mit 2.775 \AA bzw. metallischen Salzen entsprechend Tabelle 7.2. Dadurch lässt sich erklären, weshalb trotz großem $Pt - Pt$ -Atomabstand die d_{z^2} -Orbitale überlappen können, sodass die für Metalle und Halbleiter notwendige Ausbildung von Bändern ermöglicht wird.

7.1.16. Vergleich der Platin-Ionenabstände und der Platin-Liganden-Abstände

In diesem Abschnitt werden die elektrostatischen Wechselwirkungen mit dem Zentralion sowohl für die direkten Liganden NH_3 als auch für die Gegenionen $(HCO_3)^-$ abgeschätzt.

Zur Erinnerung: Kristallfelder werden sowohl in der Kristallfeld-Theorie als auch in der Ligandenfeld-Theorie durch die elektrostatische Wechselwirkung der umgebenden Atomgruppen mit dem geladenen Zentralion gebildet. Da die Liganden die nächsten Bindungspartner des Zentralatoms darstellen, wird das Kristallfeld in der Regel aus der geometrischen Anordnung der Liganden dominiert. Bei der Valenzband-Theorie wird jede Bindung zwischen den Liganden und dem Zentralion als kovalente Bindung beschrieben und freie Elektronenpaare der Liganden werden im Energieschema des Platinions dargestellt. Die Kristallfeld-Theorie als

auch die Ligandenfeld-Theorie folgen einem anderen Ansatz. Kovalente Bindungen existieren hier nicht. Vielmehr resultieren die Kristallfelder aus den elektrostatischen Wechselwirkungen der Liganden, die mit dem Zentralion z. B. eine Ion-Ionen- oder Dipol-Dipol-Bindung eingehen.

Damit das Zentralatom allerdings überhaupt eine Dipolwechselwirkung mit Liganden eingehen kann, muss¹ es selbst eine Dipol- oder Multipol-Eigenschaft aufweisen. Diese kann sie durch elektrostatische Störung (Gegenionen) erhalten, wodurch das Zentralatom mit den Liganden ebenfalls ein Komplex-Ion bilden kann. Mit anderen Worten, der Ionen-Komplex bedarf der Gegenionen. Aus dieser einfach nachvollziehbaren Vorstellung, ist ein logischer Schluss, dass auch bei einer Kristallfeld-Berechnung stets die Gegenionen mit berücksichtigt werden „sollten“.

Aus den Koordinaten der Gitteratome innerhalb einer Einheitszelle lassen sich die Abstände zweier Atome bestimmen. Vergleicht man daher den Abstand $d_{Pt-N} = 2.051 \text{ \AA}$ zwischen einem Platinatom und dem nächsten Stickstoffatom eines NH_3 -Liganden mit dem Abstand $d_{Pt-C} = 4.764 \text{ \AA}$ zwischen dem Zentralatom und dem Kohlenstoffatom eines umgebenden $(HCO_3)^-$ -Ions, so ist der Abstand d_{Pt-C} nur ungefähr doppelt so groß wie der von d_{Pt-N} . Da das elektrostatische Feld reziprok mit dem Abstand fällt, ist die elektrostatische Wechselwirkung des NH_3 -Liganden ungefähr um das Verhältnis $1/d_{Pt-N}/(1/d_{Pt-C}) = 2.32$ größer als die elektrostatische Wechselwirkung des $(HCO_3)^-$ -Ions. Dadurch werden die energetischen Aufspaltungen im Wesentlichen durch die NH_3 -Liganden bestimmt, wenn die NH_3 -Liganden die gleiche Ladung tragen. Die NH_3 -Liganden sind allerdings über eine Van-der-Waals-Bindung mit dem Zentralatom verbunden. Das bedeutet, dass mittels Ladungsverchiebung innerhalb eines Liganden ein Dipol entsteht und dieser eine effektive Teilladung besitzt, die elektrostatisch mit dem Zentralatom wechselwirkt. Hieraus lässt sich nun folgern, dass es keineswegs mehr sicher ist, dass es ausreicht ausschließlich von den Liganden auf das Kristallfeld zu schließen. Als Näherung mag es in den meisten Fällen ausreichen, um den Komplex-Kristall zu beschreiben, im Detail sollte allerdings sehr wohl eine ausgedehntere LCAO- / MO-Berechnung durchgeführt werden.

7.1.17. Elektrostatische Feldwirkung zwischen zwei Platinatomen entlang der z-Achse

Durch die geometrische Anordnung zweier Platinatome in z-Richtung mit einer dazwischen liegenden Schicht aus $(HCO_3)^-$ -Ionen werden Elektronen, die sich entlang dieser Richtung ausbreiten, elektrostatisch abgestoßen.

Die nahen $(HCO_3)^-$ -Ionen sind um die Mitte der beiden Platinatome quadratisch angeordnet (siehe Abb.7.13). Dieser Feldeffekt wiederholt sich in z-Richtung mit jeder $(HCO_3)^-$ -Ionenschicht periodisch.

¹meines Erachtens

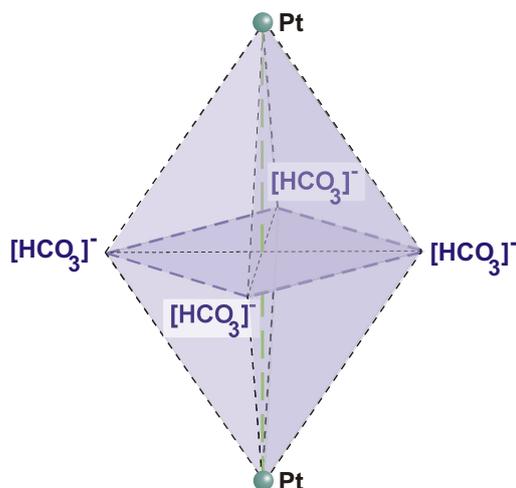


Abbildung 7.13.: Die zwischen zwei Platinatomen elektrostatisch wirkenden vier $(\text{HCO}_3)^-$ -Ionen, die auf ein in z -Richtung sich ausbreitendes Elektron wirken.

7.1.18. Berechnung der Molekülorbitale, ihrer Energieniveaus, die projizierte Zustandsdichte und Analyse der elektrischen Eigenschaften

In den vorhergehenden Abschnitten wurde die Überlegung bzw. Vermutung unterbreitet, dass im Gegensatz zu den anderen Platinsalzatomen, bei denen stets über eine Überlappung ausgedehnter d_{z^2} -Orbitale in Stapelrichtung der Platinatome diskutiert wird, hier möglicherweise andere Orbitale beteiligt sind. Aufgrund der Geometrie der Einheitszelle wurde hier auf eine Beteiligung der d_{xz} - und x_{zy} -Orbitale geschlossen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch die Molekülorbitale der Einheitszelle berechnet, wobei die aus der XRD-Messung gewonnene Kristallgitterstruktur berücksichtigt wurde. Hierbei wurde auf das CAESAR-Programm^J zurückgegriffen, das auch von anderen Autoren erfolgreich zur Berechnung der Bandstruktur, etc. verwendet wurde[159]. Denn auch in der Arbeit von K.-S. Lee et al. wird darüber diskutiert, ob PtSi_3P_2 metallisch sein kann, da eine andere Gruppe [160] von einer metallischen Leitungseigenschaft berichtet hatte. Von K.-S. Lee et al. wurden die gemessenen Ergebnisse theoretisch verifiziert. Es ist daher nicht verwunderlich, dass auch in dieser Arbeit dieser Fragestellung aus verschiedenen Richtungen nachgegangen wird.

Die in dieser Arbeit verwendeten Parameter der erweiterten Hückel Tight-Binding Berechnung sind in Tabelle 7.3 aufgelistet. Hierzu gehören die Exponenten ζ_i und das Ionisationspotential der Valenzschale H_{ii} der Slater-Orbitale χ_i . Slater hat die nach ihm benannten Orbitale eines Atoms derart vereinfacht, sodass sie keine Knoten besitzen und lediglich eine effektive Kernladung Z_{eff} auf diese wirken, statt eine Kernladung^K der Ordnungszahl Z_{Atom} .

^JHerkunft wie erwähnt: www.primec.com; CAESAR: Crystal And Electronic Structure AnalyzeR

^KVorlesungsskript der *Anorganischen Chemie I* von Prof. R. Nesper und Prof. H. Grützmacher; www.solid.ethz.ch

Element	χ_i	H_{ii}	ζ_1	c'_1	ζ_2	c'_2
Pt	6s	-9.0770	2.554	1.0		
Pt	6p	-5.4750	2.554	1.0		
Pt	5d	-12.59	6.013	0.63338	2.69600	0.55128
N	2s	-26.0	1.950	1.0		
N	2p	-13.40	1.950	1.0		
H	1s	-13.60	1.30	1.0		
O	2s	-32.30	2.2750	1.0		
O	2p	-14.80	2.2750	1.0		
C	2s	-21.40	1.6250	1.0		
C	2p	-11.40	1.6250	1.0		

Tabelle 7.3.: Übersicht der verwendeten Parameter

Entsprechend K.-S. Lee et al. [159] stellen hierbei die Werte H_{ii} die Diagonalmatrixelemente von $\langle \chi_i | H^{eff} | \chi_i \rangle$ dar, wobei H^{eff} der effektive Hamilton-Operator ist. Die Parameter c'_1 und c'_2 stellen Kontraktionskoeffizienten dar, die bei überlappenden χ_i -Slater-Orbitalen vom gleichen Typ (wie bei gegenüberstehenden Atomen auftreten können) berücksichtigt werden müssen. Die in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen stützen sich auf die gewichtete Formulierung der Hückel-Methode [159, 161], indem die Nicht-Diagonalelemente $H_{ij}|_{i \neq j} = \langle \chi_i | H^{eff} | \chi_j \rangle$ berücksichtigt werden. Im Folgenden werden die sich hiermit bestimmten Ergebnisse dargestellt.

Berechnung der Zustandsdichte

Die Zustandsdichte, die mit dieser Berechnungsmethode bestimmt wurde, ist in Abb. 7.14 dargestellt. Bei dieser Zustandsdichte handelt es sich genauer um die *totale Zustandsdichte* (TDOS), die im Allgemeinen nur als Zustandsdichte (DOS) bezeichnet wird.

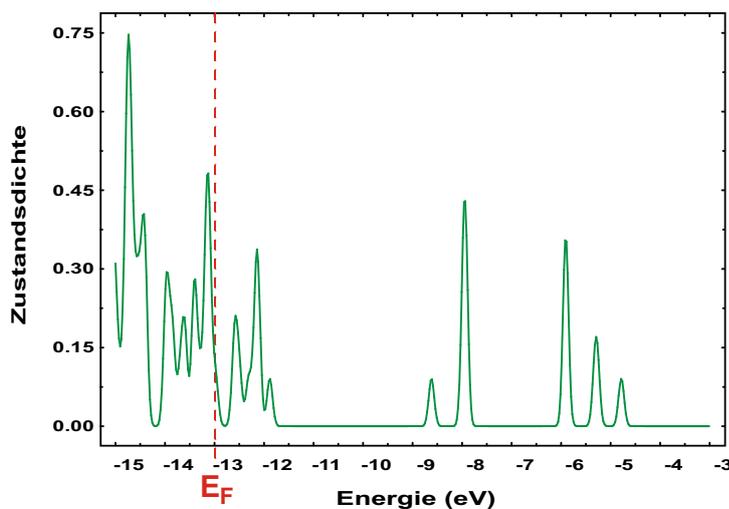


Abbildung 7.14.:

Die totale Zustandsdichte (DOS) aus der dreidimensionalen Kristallstruktur des $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ -Salzes berechnet durch das Caesar-Programm. Bei der Zustandsdichte ist die Dispersionsrelation auf die Energie-Achse projiziert. Die Position der Fermi-Energie ist als gestrichelte Linie eingezeichnet.

Das berechnete Fermi-Niveau liegt hier nicht in einer Bandlücke, sondern scheinbar im Energiebereich besetzbarer Zustände. Bei erster Betrachtung lässt sich vermuten, dass hieraus ausschließlich eine metallische Leitungseigenschaft folgen muss. Da die berechnete Zustandsdichte eine Projektion der Dispersionsrelationen in allen k -Richtungen auf eine Achse darstellt, ist hieraus allerdings nicht direkt eine metallische Eigenschaft für alle Raumrichtungen ableitbar. Um auf die Leitfähigkeit entlang des Nanodrahtes exakter rückschließen zu können, ist eine detailliertere Bandstrukturberechnung für alle mit den k -Richtungen verbundenen Raumrichtungen ohne die Näherung über die Hückel-Methode notwendig. Die Molekülorbitalberechnungen, die sich auf die erweiterte Hückel-Methode stützen, bilden in der Regel die beobachtbaren physikalischen Ergebnisse recht gut ab.

Im Folgenden wird gezeigt, dass mit Hilfe einer sorgfältig ausgewählten und berechneten Projektion, die gewünschte Separierung zwischen metallischen und Halbleitereigenschaften gelingt.

Berechnung der Molekülorbitale, ihrer Energieniveaus, die projizierte Zustandsdichte und Analyse der elektrischen Eigenschaften

Die Energieniveaus der Molekülorbitale (MO) sind in Abb.7.15 links in Form waagrechtlicher Linien dargestellt. Die Fermi-Energie ergibt rechnerisch nach erfolgter Bandstrukturberechnung / MO-Berechnung einen Wert von -12.4686 eV. Liegen die MO unterhalb der eingezeichneten Fermi-Energie (rot gestrichelte Linie), so sind unter doppelter Besetzung der Energieniveaus zwei kurze, senkrecht zu den Niveaus eingezeichnete Stiche dargestellt, die die beiden Spins repräsentieren.

Die im vorhergehenden Abschnitt bestimmte Zustandsdichte ist hier zur Analyse nochmals in einem kleineren Energiebereich abgebildet. Unter Berücksichtigung, dass die Energieniveaus der Molekülorbitale verbreitert sind, stellen sie Maxima der Zustandsdichte dar. Hier ist deutlich zu erkennen, dass das Fermi-Niveau innerhalb des Bandes liegt. Um der bereits beschriebenen Problematik zu begegnen, dass die totale Zustandsdichte keine Auskunft darüber liefern kann, in welcher Raumrichtung die metallische Leitung auftritt, wurde hier zusätzlich die projizierte Zustandsdichte (PDOS) bestimmt. Diese stellt eine Projektion auf definierte Atomorbitale dar. In diesem Fall wurden zur Projektion die beiden *Pt*-Basisatome der Einheitszelle gewählt, um herauszufinden, welche Anteile von diesen *Pt*-Atomen in die totale Zustandsdichte einfließen.

In Abb.7.15 zeigt die projizierte Zustandsdichte, die den *Pt*-Atomen zuzuordnen ist, dass sie an der Position der Fermi-Energie verschwindend klein ist. Das Ergebnis überrascht, da sowohl in vorhergehenden Abschnitten stets davon ausgegangen wurde, dass möglicherweise eine Überlappung der d_{z^2} -Orbitale der Platinatome eine metallische Leitfähigkeit ermöglicht. Dies ist ganz offensichtlich nicht der Fall, da die für eine **metallische Leitung erforderliche halbe oder teilweise Füllung** eines Energieniveaus mit Elektronen im Wesentlichen an der Fermi-Energie eintritt und die

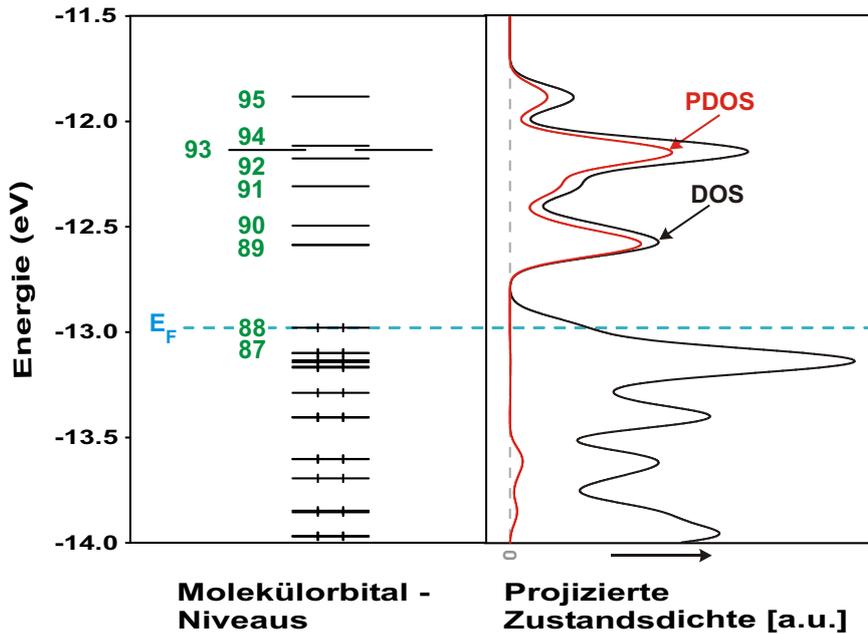


Abbildung 7.15.:

Darstellung der berechneten Energieniveaus der Molekülorbitale (links) mit den Nummern der entsprechenden Molekülorbitale. Die Zustandsdichte und projizierte Zustandsdichte sind rechts abgebildet.

Platinatome nicht daran beteiligt sind.

In Abb.7.16 ist verdeutlicht, bei welchem Molekülorbital, das durch sein Energieniveau zur Zustandsdichte beiträgt, eine Teilbesetzung für eine metallische Leitung erfüllt werden kann. Es handelt sich hierbei genau um jenes Molekülorbital, das die Fermi-Energie in der Mitte des Bandes besitzt. Diese Zustandsdichte in Abb.7.16 unterscheidet sich von der in Abb.7.14 bzw. Abb.7.15 durch eine geringere Verbreiterung der Niveaus der Molekülorbitale (Berechnung unter Berücksichtigung des Parameters Δ , der in diesem Fall den Wert 0.03 statt 0.08 besitzt). Bei der vorliegenden Berechnung wurde das Molekülorbital an der Fermi-Kante mit der Nummer 88 bezeichnet. Energetisch höher liegende Molekülorbitale besitzen eine höhere Nummer als Bezeichnung und sind in der Reihenfolge der Molekülorbitale nummeriert.

Es gilt hier allerdings zu erwähnen, dass jedes Energieniveau der Molekülorbitale beim Platinsalz $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ bis zur Fermi-Energie bei 0 K mit zwei Elektronen gefüllt ist. Die eingezeichnete Fermi-Energie ist mittig an der Position des Energie-Niveaus des Molekülorbitals (in dieser Rechnung mit der Nummer 88 bezeichnet) lokalisiert.

Damit der Ladungstransport besser verstanden werden kann, stellt sich nun die Frage, welche Atomorbitale an der metallischen Leitung beteiligt sind. Bisher wurden ja ausschließlich Molekülorbitale betrachtet.

Hierbei gilt es unbedingt zwischen Molekülorbitalen und Atomorbitalen zu unterscheiden. Während die LCAO-Methode lediglich eine Linearkombination der Atom-Orbitale darstellt, führen bei der MO-Berechnung gerade die Wechselwirkungen der Atomorbitale zu einer zusätzlichen Aufspaltung und damit Verschiebung der Energieniveaus. Mit Hilfe des Programms ließen sich die Ergebnisse der Linearkombination für die

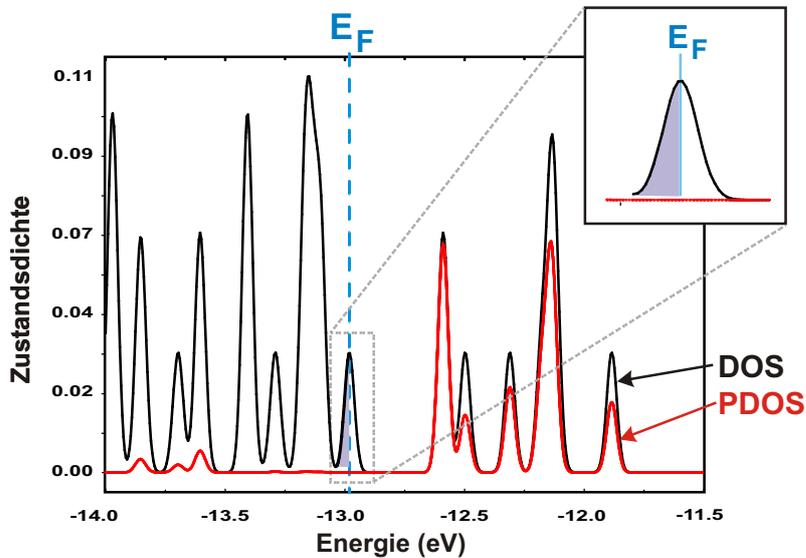


Abbildung 7.16.:
 Darstellung der berechneten Zustandsdichten DOS und PDOS. Die mit den Pt-Atomen assoziierte PDOS-Kennlinie zeigt, dass die Pt-Atome keinen Beitrag zur metallischen Leitung liefern.

Molekülorbitalberechnung pro Molekülorbital darstellen. Hierbei war die Nummerierung der Molekülorbitale hilfreich. Die Zuordnung der Energieniveaus der Molekülorbitale wurde durchgeführt, indem die Beiträge aller an der energetischen Position eines Molekülorbitals beteiligten Atomorbitale untereinander verglichen wurden. Die größten Beiträge der Atomorbitale zur jeweiligen Linearkombination zur Bildung der Molekülorbitale sind in Form des in der Tabelle 7.4 mit aufgelisteten Koeffizienten mit angegeben. Das Atomorbital mit dem größten Beitrag besitzt die größte Wechselwirkung an der Gesamtlösung eines bestimmten Molekülorbitals. In Abb.7.15 (links) sind daher die Niveaus der Molekülorbitale mit ihren Bezeichnungsnummern dargestellt.

Denn eine alleinige Zuordnung nur eines Atomorbitals ist grundsätzlich nicht möglich[161], da Molekülorbitale aus der Linearkombination und Wechselwirkung der Atomorbitale resultieren. Da das Programm aber Einblick gewährt, welche Atomorbitale anteilig an den berechneten und resultierenden Molekülorbitalen bei einer bestimmten Energie beteiligt sind, ist es durchaus erlaubt, die dominanten Atomorbitale zu benennen.

Die Tabelle 7.4 bietet eine Übersicht der berechneten Molekülorbitale, die sich in der Nähe des Fermi-Niveaus ($E_F = -12.9821$ eV) befinden. Um eine Vorstellung ihrer physikalischen Eigenschaften zu erhalten, wurden der Entartungsgrad, die Besetzung und jene Atomorbitale dargestellt, die die wesentlichen Beiträge zur Bildung des Molekülorbitals liefern. Hierbei gilt es nochmals zu erwähnen, dass die Molekülorbitale durch Linearkombination aus den Atomorbitalen (AO) hervorgegangen sind, wenn gleich Wechselwirkungen zwischen diesen berücksichtigt werden.

Durch die in Tabelle 7.4 dargestellten Atomorbitale, die anteilig an den aufgelisteten Molekülorbitalen am prägnantesten mitwirken, ist es möglich, den Ladungsträgertransport, der über Molekülorbitale stattfindet, auf die prägnantesten Atomorbitale

7. Weitere Untersuchungen an Nanodrähten

MO Nummer	Entartungsgrad	Besetzung	Energie-Niveau [eV]	Prägnante Atomorbitale Atom: Orbital (Koeffizient)
87	1	2	-13.1018	H: s (0.5048)
88	1	2	-12.9821= E_F /eV	H: s (-0.46) O: p_x (\pm 0.1636)
89	1	0	-12.5902	Pt: d_{xz} (-0.8456) Pt: d_{yz} (0.5143)
90	1	0	-12.5896	Pt: d_{z^2} (0.8548) Pt: d_{xy} (0.4002) Pt: $d_{x^2-y^2}$ (-0.2951)
91	1	0	-12.4982	Pt: $d_{x^2-y^2}$ (-0.7130) Pt: d_{xy} -0.4950 Pt: d_{yz} (-0.4290)
92	1	0	-12.3115	Pt: d_{xz} (-0.4384) Pt: d_{yz} -0.6880
93	1	0	-12.1798	Pt: d_{z^2} (-0.9201) Pt: s (-0.2665)
94	2	0	-12.1394	Pt: d_{xz} (0.6445) Pt: d_{yz} (-0.6660) N: p_z (\pm 0.2709)
95	2	0	-12.1394	Pt: d_{xy} (0.6660) Pt: d_{yz} (0.6445) N: p_z (\pm 0.2709)
96	1	0 0	-12.1191	Pt: $d_{x^2-y^2}$ (0.822) Pt: d_{xy} (-0.4806)

Tabelle 7.4.: Übersicht der Molekülorbitale, die sich in der Nähe des Fermi-Niveaus ($E_F = -12.9821$ eV) befinden und ihre physikalischen Eigenschaften.

zu übertragen. Denn streng genommen sind die Diskussionen^L, ob ein Transport über d_{z^2} -Orbitale stattfindet, schwer nachzuvollziehen, wenn doch tatsächlich Molekülorbitale vorliegen, die die physikalischen Lösungen der Wellenfunktion des periodischen Kristallgitters widerspiegeln. Hier gilt es stets zu zeigen, dass bestimmte Atomorbitale gegenüber anderen dominant sind. Denn wie in der Tabelle ersichtlich, liegt die Fermi-Energie nicht unbedingt immer innerhalb der thermisch verbreiteten Niveaus der Molekülorbitale der Zentralatome der einzelnen Komplexe.

Wie in Abschnitt 7.1.14 vermutet, spielen beim *Pt*-Atom die d_{xz} - und d_{yz} - Orbitale wegen der mehrfachen Bindungsmöglichkeit zu den Gegenionen eine wesentlichere Rolle als das d_{z^2} -Orbital, über das häufig und ausschließlich diskutiert wird (vgl. hierzu Tabelle 7.2 aus Abschnitt 7.1.14). Die Berechnungen der Molekülorbitale zeigen insbesondere dominierende d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale und bestätigen somit die im Abschnitt

^Lwie in Abschnitt 7.1.11 als auch der darin aufgeführten Literatur

7.1.14 getätigten Überlegungen.

Die projizierte Zustandsdichte (PDOS) aus Abb.7.15 ist die Zustandsdichte, die sich auf die Atome der HCO_3^- -Gegenionen bezieht. Es lässt sich erkennen, dass bei dieser Zustandsdichte die Fermi-Energie in einer Bandlücke liegt. Demgegenüber liegt bei der totalen Zustandsdichte (TDOS), die alle Orbitale berücksichtigt, die Fermi-Energie innerhalb eines Bandes. Die Fermi-Energie liegt exakt **in der Mitte** jenen Bandes, das den vier Wasserstoffatomen zugeordnet werden kann, die innerhalb der Einheitszelle scheinbar ohne Bindungspartner dastehen. Diese gehören allerdings zu den nächsten NH_3 -Liganden einer auf der Einheitszelle gestapelten Einheitszelle. Dementsprechend scheint den vier eigentlichen NH_3 -Liganden stets ein Wasserstoffatom zu fehlen, welche sich allerdings in den nächsten Einheitszellen befinden.

Fazit: Hieraus folgt, dass eine halbleitende Eigenschaft aus Ladungstransport über die Gegenionen eintritt, während metallische Eigenschaften sich aus dem Transport entlang der Wasserstoff-Atome ergeben. Denn für eine metallische Leitung sind halb oder nur teilweise gefüllte Bänder notwendig.

7.1.19. Berechnung der Molekülorbitale unter Berücksichtigung zusätzlicher Ladung

Die Berechnungen der Molekülorbitale wurden ebenfalls unter Berücksichtigung einer zusätzlichen Ladung von 1 q durchgeführt, da bei der elektrischen Charakterisierung eine Ladungsträgerinjektion notwendig ist. Die energetischen Positionen der Molekülorbitale ändern sich unter Wirkung einer zusätzlichen Ladung nicht. Hingegen addiert sich die Ladung natürlich zur Gesamtzahl der Elektronen, so dass die Energieniveaus der Molekülorbitale mit dieser zusätzlichen Ladung weiter gefüllt werden. Hierbei gilt es natürlich zu beachten, dass ein Molekülorbital äquivalent zum Atomorbital unter Beachtung des Spins mit maximal zwei Elektronen besetzt sein darf. Jedes zusätzliche Elektron wird dann wieder mit einem vertikalen Strich im Niveau des Molekülorbitals bedacht.

7.1.20. Darstellung der berechneten Molekülorbitale

Um eine Vorstellung der in der Nähe des Fermi-Niveaus befindenden Molekülorbitale zu gewinnen, wurden die berechneten Resultate in Abb.7.17 dargestellt.

Die hierbei verwendeten Bezeichnungsnummern entsprechen denen aus Abb.7.15 und Tabelle 7.4. Die Position des Fermi-Niveaus ist im Gleichgewichtszustand im Energie-Niveau des Molekülorbitals mit der Nummer (MO Nr.) 88 lokalisiert.

Bild 7.17 (b) stellt folglich das Molekülorbital dar, bis zu dessen Energie-Niveau bei 0 K alle Zustände besetzt sind. Es ist zu erkennen, dass die s -Orbitale des Wasserstoffs stark ausgedehnt sind und mit den $(HCO_3)^-$ -Gegenionen wechselwirken.

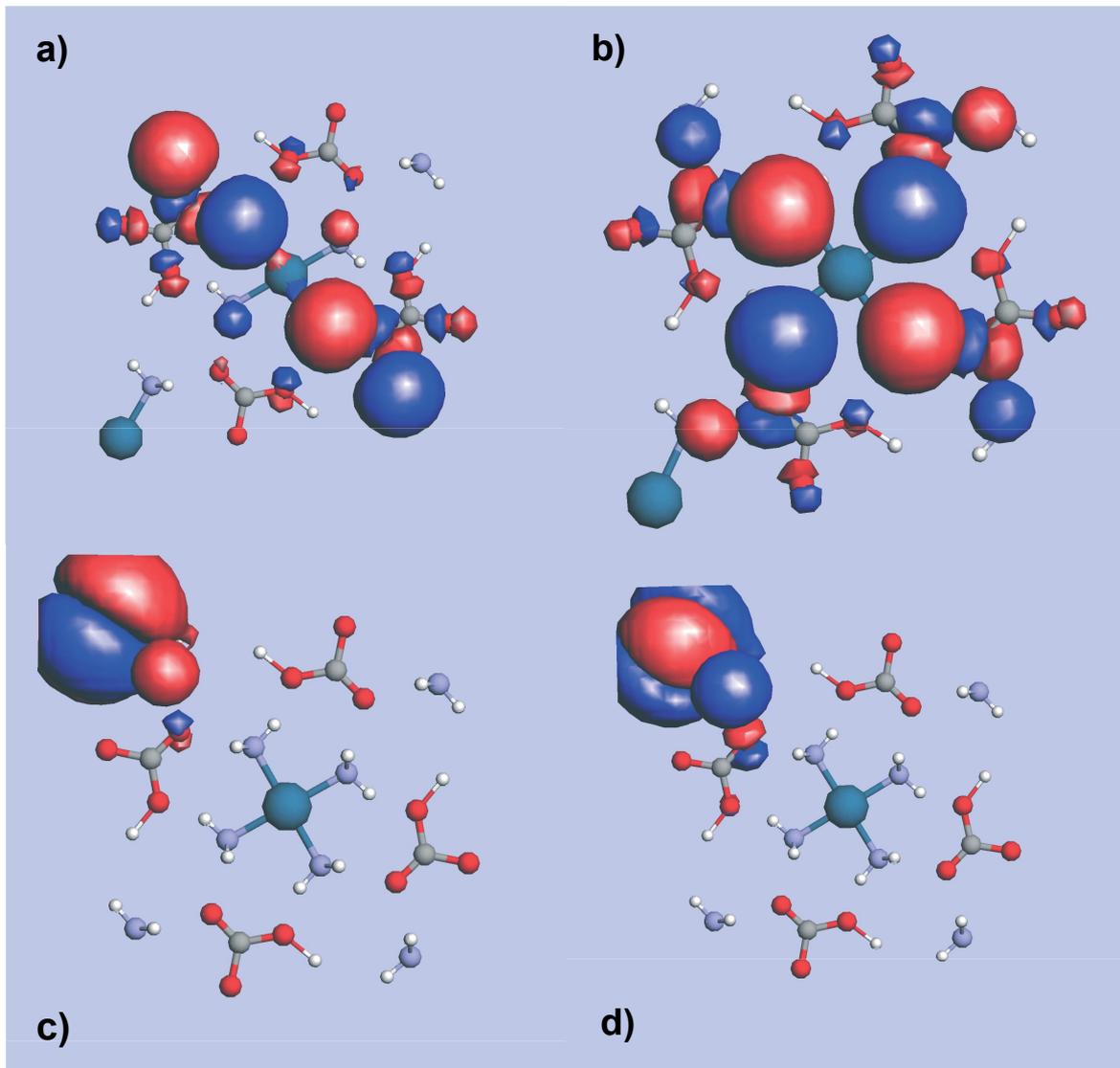


Abbildung 7.17.: Darstellung jener Molekülorbitale, deren Energieniveau in der Nähe des Fermi-Niveaus liegt. Ihre nach der Berechnung zugeordneten Nummern (siehe Tabelle 7.4) lauten: (a) MO Nr.: 87; (b) MO Nr.: 88: Position der Fermi-Energie am Energie-Niveau dieses Molekülorbitals; (c) MO Nr.:89 ; (d) MO Nr.: 90.

7.1.21. Entwicklung eines Gesamtbildes

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die elektrischen Messungen zeigen eine nahezu lineare Stromdichte-Kennlinie, welches einem Metall zuzuordnen wäre.
2. Allerdings lassen sich die Nichtlinearitäten sehr gut mit dem elektrischen Transport durch einen Metall-Halbleiter-Übergang beschreiben, woraus eine halbleit-

tende, elektrische Eigenschaft folgt.

3. Die Variation der Backgate-Spannung ergibt keine Veränderung der Kennlinie. Dies ist ein charakteristisches Merkmal von Metallen.
4. Die Berechnung der Zustandsdichte deutet auf eine metallische Leitung hin.
5. Die Temperaturmessungen zeigen wieder eine halbleitende Eigenschaft, da der Widerstand mit zunehmendem Abstand abnimmt.
6. Die Beschreibung des Kristallgitters mit den darin enthaltenen Orbitalen legt einen nephelauxetischen Effekt zugrunde, der erklärt, weshalb in z-Richtung trotz eines großen $Pt - Pt$ -Abstandes von 3.825 \AA die Orbitale dennoch derart gut überlappen können, sodass eine für diesen $Pt - Pt$ -Abstand vergleichbar gute Leitfähigkeit zu messen ist. Denn mittels dieses wolkenweiternden Charakters werden die Orbitale derart gestreckt, dass der effektive $Pt - Pt$ -Atomabstand dieses Platinsalzes in die Größenordnung des metallischen Platin-Gitteratomabstandes ausgedehnt wird. Eine metallische Eigenschaft ist dadurch sogar nicht mehr auszuschließen.

Wie lassen sich die scheinbar gegensätzlichen Ergebnisse zu einem tragfähigen Gesamtbild vereinen? Eine Antwort hierauf, lässt sich durch Betrachtung der Abb.7.18 finden.

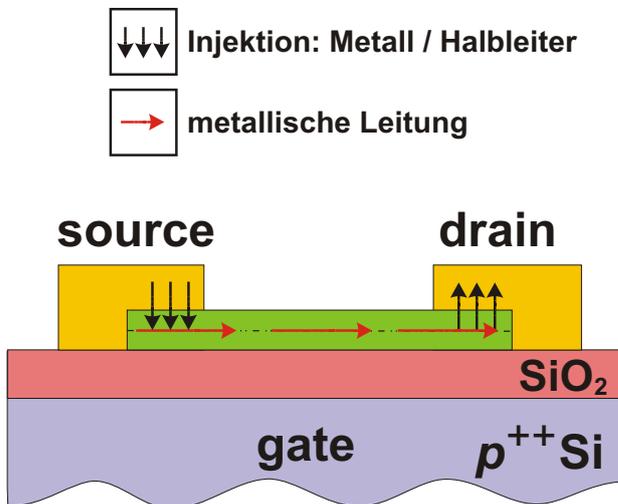


Abbildung 7.18.: Der elektrische Transport von Ladungsträgern senkrecht zur Wachstumsrichtung des Nanodrahts entspricht dem eines Metall-Halbleiter-Übergangs, während jener entlang des Nanodrahts metallisch ist. Der metallische Charakter lässt sich durch die ausgedehnte Orbitalstruktur verstehen. Demgegenüber folgt aus den großen Platinatomabständen senkrecht zur Wachstumsrichtung eine halbleitende Eigenschaft.

Die Ladungsträgerinjektion findet aus den Metallkontakten senkrecht zur Wachstumsrichtung des Nanodrahts statt. In diesen Richtungen besitzen die Einheitszellen die größten Abstände (11.058 \AA) zwischen den Pt -Atomen. Dementsprechend ist eine metallische Leitung ausgeschlossen. Vielmehr handelt es sich hier um einen Halbleiter. Gemäß dem berechneten Molekülorbitalmodell findet der Ladungsträgertransport über

die Gegenionen statt. Der an der Elektrode angrenzende Halbleiter bildet am Übergang eine Schottky-Barriere. Dies erklärt sowohl die Emissionscharakteristik der Schottky-Barriere als auch die Temperaturabhängigkeit. Da der dominierende und charakteristische Effekt durch die Schottky-Barriere hervorgerufen wird, zeigt die dominierende Schottky-Barriere auch das Temperaturverhalten. Bei den Temperaturmessungen trat der halbleitende Charakter in den Vordergrund. Bei der Backgate-Variation wurde die ebenso vorhandene metallische Eigenschaft des Nanodrahts in seiner Wachstumsrichtung deutlich, da die Backgate-Variation keinen Einfluss auf den Leitungsmechanismus hatte. Da die Metall-Halbleiter-Übergänge (Kontaktbereiche) durch das Potential der Elektroden fixiert sind, lässt sich keine elektrostatische Verschiebung mittels Backgate-Spannung bewirken. Die metallische Eigenschaft lässt sich durch den naphelaxetischen Effekt begründen und kommt entsprechend den MO-Berechnungen vorwiegend aus dem Transport über Wasserstoffatome und Sauerstoffatome.

Dadurch sind alle sich zunächst widersprechenden Beobachtungen in einem Gesamtbild bezüglich des Platinsalzes $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ integriert worden.

7.1.22. Zusammenfassung

Bei dem Interesse, neue Eigenschaften von Nanodraht-förmigen Materialien zu entdecken, fiel die Aufmerksamkeit ebenfalls auf aus Salz bestehende Nanodrähte. Dieses Kapitel beschäftigt sich daher mit der elektrischen Kontaktierung von $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ -Nanodrähten^M. Die aus dem $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ -Salz gewonnenen Nanodrähte wurden für diese Arbeit in einer Ethanol-Lösung zur Verfügung gestellt.

Die bei der Untersuchung der Nanodrähte gewonnenen Resultate sind nachfolgend in einer Liste zusammengefasst:

Kristallstruktur: Mittels XRD-Messungen ließ sich auf die tetragonale Gitterstruktur mit: $a=11.058 \text{ \AA}$, $b=11.058 \text{ \AA}$, $c=3.825 \text{ \AA}$ schließen. Da sich die XRD-Messungen des Platinsalzes nicht von denen des Nanodrahtpulvers unterscheiden, lässt sich von gleicher Gitterstruktur ausgehen. Aus der geometrischen Anordnung der Platinatome innerhalb der Einheitszelle, ließ sich hieraus der minimale Abstand zweier Platinatome von $c=3.825 \text{ \AA}$ gewinnen. Da die Platinatome sich stapeln, bilden die Platinatome entlang der Kristallachse c bzw. Raumachse z Atomketten. Aufgrund der flachen Einheitszelle lässt sich mittels Wachstumskriterien daraus schließen, dass die Nanodrähte genau entlang der sich ausbildenden Atomketten wachsen. Die Nanodrähte stellen dadurch Bündel dieser eindimensionalen Ketten-Strukturen dar, weshalb eine elektrische Charakterisierung derartiger Nanodrähte interessant ist.

^MGenaue Bezeichnung des Salzes: Tetrammineplatinum hydrogen carbonate

Elektrische Charakterisierung bei Raumtemperatur: Die Strom-Spannungs-Kennlinie bei Raumtemperatur zeigt eine nichtlineare Kennlinienform.

Die Interpretation lässt zunächst mehrere Erklärungen zu. Die Nanodrähte könnten metallischen Charakter entlang der Wachstumsrichtung des Nanodrahts aufweisen, während die größeren Platinatom-Abstände in senkrechter Richtung höhere Kontaktwiderstände ausbilden, die für die Krümmung der Strom-Spannungs-Kennlinie verantwortlich wären. So wurden auch in diversen Literaturquellen deutliche Unterschiede zwischen den Leitfähigkeiten parallel zur Platinatom-Kette und in senkrechter Richtung beobachtet. Eine Auflistung verschiedener Platinsalze zeigte bis auf wenige Ausnahmen, dass mit Zunahme der Platinatom-Abstände ein Übergang von metallischem zu halbleitendem Charakter zu beobachten ist. Der im Vergleich zu anderen Platinsalzen mit 3.825 \AA als groß zu bezeichnende Platinatom-Abstand des Platinsalzes dieser Arbeit ($[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$) lässt daher einen halbleitenden Charakter vermuten. Die geringe Leitfähigkeit von $\sigma = 3.99 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ unterstützt diese Annahme.

Aus der im Zinnsulfid-Kapitel gewonnenen Erkenntnis, dass vorhandene physikalische Effekte in halbleitenden Nanodrähten unter bestimmten Bruchteilen der Gesamtspannung U auftreten, wurde auch beim Platinsalz ein Spannungsvorfaktor α für das elektrische Transportmodell eingeführt.

Dadurch konnte nachgewiesen werden, dass sich die elektrischen Eigenschaften eines $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ -Nanodrahts bei Raumtemperatur exakt durch eine Schottky-Emission beschreiben lassen, die mittels dieses Spannungsvorfaktors α modifiziert wurde.

Dies beweist die vorherige Annahme eines halbleitenden Nanodrahts, da eine Schottky-Emission einen Metall-Halbleiter-Übergang voraussetzt, bei dem eine Schottky-Barriere gebildet wurde. Mittels der wohlbeschriebenen Kennlinie ließen sich neben dem Spannungsvorfaktor α insbesondere die spezifischen Materialeigenschaften von $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ bestimmen, wie die Dielektrizitätskonstante $\epsilon_s = 14.83 \pm 1.18$ und die Halbleiteraffinität $q\chi_S = 4.22 \text{ eV}$. Letztere wurde aus der Barrierenhöhe $q\phi_B = 0.278 \text{ eV}$ am Metall-Halbleiter-Übergang bestimmt, die sich zwischen dem Goldkontakt und dem halbleitenden Nanodraht einstellt. Die Halbleiteraffinität und die Barrierenhöhe sind allerdings unter der Annahme bestimmt worden, dass die effektive Masse gleich der des freien Elektrons ist, weshalb die tatsächlichen Werte dieser Größen von ihren abgeschätzten Werten abweichen können. Die Barrierenhöhe ist dennoch unter dieser Annahme vergleichbar mit der eines äquivalenten Platinsalzes mit $0.1 - 0.4 \text{ eV}$.

Temperaturmessung: Die temperaturabhängige Strommessung unter fester Spannung zeigt unter Raumtemperatur eine deutlich höhere Leitfähigkeit als bei tiefen Temperaturen. Dies entspricht ebenfalls halbleitendem Charakter, da bei Metallen die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur abfällt.

Analyse der Besetzungen unter winkelabhängigen Aspekten: Anstatt diversen Theorien über Komplex-Kristalle zu folgen, welche die koordinative Bindung des Komplexes energetisch vorhersagen, ohne allerdings die Gegenionen zu berücksichtigen, die ganz entscheidend zur Bildung des Salzkristalls beitragen, wurde in dem Abschnitt einem anderen Ansatz nachgegangen. Denn im Gegensatz zu Platin-Salzen, bei welchen tatsächlich eindimensionaler Transport entlang der Atomketten aus gestapelten Platinatomen auftritt, findet Ladungstransport in dem noch unbekanntem $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ -Nanodraht möglicherweise nicht entlang derartiger Ketten statt. Eine Gegenüberstellung der Eigenschaften einiger Platinsalze im Kapitel hatte gezeigt, dass zwar mit zunehmendem Abstand der Platinatome die Leitfähigkeit tendenziell abnimmt, allerdings zeigten sich auch Ausnahmen, bei welchen die elektrische Leitfähigkeit von den Gegenionen nicht unwesentlich beeinflusst waren. Daher wurde in diesem Abschnitt von der Geometrie des vorliegenden Platinsalz-Kristalls ausgegangen, um die Bindungsmöglichkeiten der vorliegenden Atomorbitale zu untersuchen. Nach der Zuordnung der Atomorbital-Achsen ließ sich hieraus schlussfolgern, dass die d_{xz} - und d_{yz} - Orbitale wesentlich zum elektrischen Transport beitragen könnten, da sie stets so orientiert sind, dass sie in etwa in Richtung der Gegenionen ausgerichtet sind. Die vorliegende Kristallgeometrie ist nach dieser Vorstellung die energetisch günstigste Variante der Kristallformation.

Berechnung der Molekülorbitale, der totalen und projizierten Zustandsdichte:

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch die Molekülorbitale dieses Platinsalzes auf der Grundlage der erweiterten Hückel-Methode berechnet. Die damit berechnete totale Zustandsdichte (TDOS) ist bis zur Fermi-Energie gefüllt. Die Fermi-Energie befindet sich genau an der Position des Energieniveaus eines Molekülorbitals (in dieser Berechnung mit der Nummer 88 bezeichnet). Unter Berücksichtigung der Fermi-Dirac-Statistik, die eine energetische Verteilung durch die Temperatur beschreibt, ist folglich dieses Energie-Niveau des Molekülorbitals nur teilweise besetzt und daher metallisch. Mit Hilfe des Vergleichs zwischen der berechneten totalen Zustandsdichte und der auf die Atomorbitale der Platinatome projizierten Zustandsdichte (PDOS) lässt sich zeigen, dass die metallische Leitung nicht von den Platinatomen stammt, sondern von den Wasserstoffatomen, da das an der Fermi-Energie befindende Molekülorbital nur dominante Beiträge von Wasserstoff- und Sauerstoff-Atomen der Gegenionen besitzt.

Aus den berechneten Energieniveaus der Molekülorbitale, die eine gewichtete Linearkombination der Atomorbitale darstellen, ließen sich die Gewichtungen (Koeffizienten) der beteiligten Atomorbitale ablesen. Dadurch konnte gezeigt werden, dass insbesondere die d_{xz} - und d_{yz} -Atomorbitale die Molekülorbitale am häufigsten prägen und somit für den Ladungsträgertransport entscheidend sind. Dies ist auch eine Bestätigung der Vorstellungen, die im Abschnitt der

winkelabhängigen Betrachtungen zur Orbitalbesetzung geäußert wurden, in welchem ebenfalls den d_{xz} - und d_{yz} -Atomorbitalen eine entscheidende Rolle im Ladungsträgertransport beigemessen wurde.

Gesamtbild: Das Gesamtbild stellt eine Vereinigung der verschiedenen, sich scheinbar widersprechenden Ergebnisse der physikalischen Merkmale dar. So setzt die Schottky-Barrieren-Funktion, die den Kennlinienverlauf besonders gut widergibt, eine halbleitende Eigenschaft voraus. Die Backgate-Variation zeigte innerhalb der Stromdichte-Kennlinie keinerlei Auswirkungen, welches ein typisches Indiz für metallische Leitung darstellt. Die Temperatur-Messung zeigte demgegenüber eine Zunahme der Stromdichte mit der Temperatur unter fester Spannung. Dies ist eine klare Halbleiter-Eigenschaft. Unter Berücksichtigung der Geometrie der Einheitszelle des Platinsalz-Kristalls wird deutlich, dass in x- und y-Richtung die Länge der Einheitszelle 11.058 Å beträgt, während die Seitenlänge in z-Richtung mit 3.825 Å deutlich geringer ausfällt. Mit Hilfe des nephelauxetischen Effekts ist eine metallische Leitung in z-Richtung möglich, während in die beiden anderen Richtungen eine halbleitende Eigenschaft zu erwarten ist. Betrachtet man den Injektionsprozess am Halbleiterkontakt, wird einem bewusst, dass sich Ladungsträger erst entlang der langen Einheitszellen bewegen, woraus die halbleitenden Merkmale resultieren und sich anschließend entlang der z-Achse (Wachstumsrichtung des Nanodrahts) bewegen, woraus die metallischen Eigenschaften herrühren. Da die Metall-Elektroden die Metall-Halbleiter-Übergänge energetisch festhalten (diese gepinnt sind), vermag eine Backgate-Variation auch keine Veränderung der Leitungseigenschaften zu bewirken. Die Temperaturmessungen hingegen zeigen wiederum das Widerstandsverhalten der Metall-Halbleiter-Kontakte. Mit diesem Gesamtbild lassen sich die verschiedenen Resultate nachvollziehen.

In Tabelle 7.5 sind die Rückschlüsse aus den Messungen und Modellüberlegungen dargestellt in Bezug auf die Fragestellung, ob es sich bei dem Platinsalzkomplex $[Pt(NH_3)_4](HCO_3)_2$ um ein Metall oder einen Halbleiter handelt.

Rückschluss aus:	Resultat
Backgate-Messung	Metall
Temperatur-Messung	Halbleiter
Leitfähigkeit	Halbleiter
Orbital-Modell	Halbleiter
MO-Berechnung	Halbleiter und Metall

Tabelle 7.5.: Übersicht der Resultate aus verschiedenen Messungen und Modell-Überlegungen.

7.2. Elektronenmikroskopische Untersuchung von ZnO-Nadeln

Nanodrähte aus Zinkoxid ZnO sind aufgrund der hohen Bandlücke (3.37 eV im bulk-Material) für die Realisierung optoelektronischer Anwendungen im blauen bis ultravioletten Spektrum[162] sehr interessant. Dies erfordert allerdings eine gute elektronische Kontaktierung des ZnO -Materials. Schottky-Kontakte wurden an ZnO erstmals von Mead et al. untersucht[163, 164].

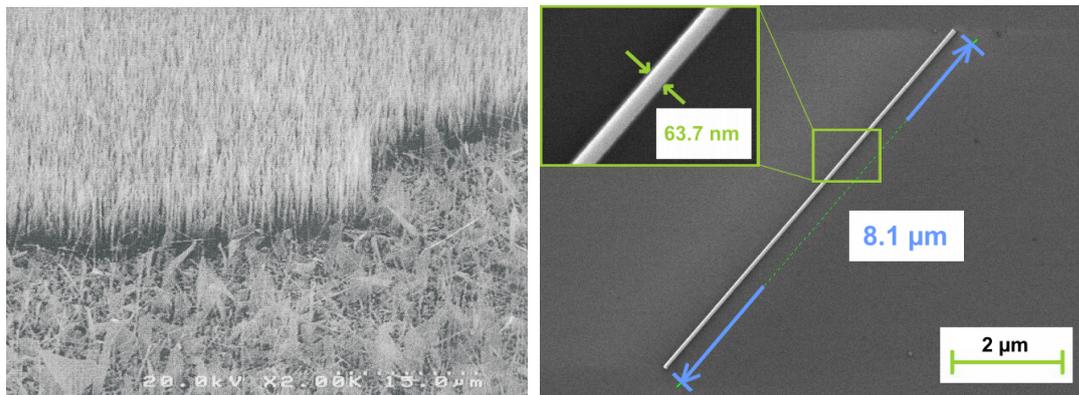


Abbildung 7.19.: ZnO -Nadeln wurden auf zwei verschiedenen Untergrundmaterialien gewachsen. Die Form eines Rasens bildet sich auf einem Saphir-Substrat, während ungeordnetes Wachstum auf Gold zu beobachten ist (links). Nach Herausbrechen und Suspendieren der Drähte, sowie mehrfachen Beträufelungsvorgängen auf ein SiO_2 -Substrat, stehen einzelne, wohlseparierte ZnO -Nanodrähte konstanten Durchmessers zur Untersuchung zur Verfügung (rechts). Diese sind im Querschnitt hexagonal.

Die mittels CVD-Technik hergestellten ZnO -Nanodrähte wachsen senkrecht zur Substratoberfläche und bilden dadurch eine rasenähnliche Struktur [165, 166].

Die für diese Arbeit hergestellten ZnO -Nanodrähte, die in der Gruppe von Prof. Dr. Andreas Waag der Universität Braunschweig auf Saphir-Substraten vorwiegend nass-chemisch hergestellt wurden, zeigen ebenfalls dieses rasenförmige Wachstum (siehe Abb.7.19 links). Die Orientierung dieser gewachsenen Nanodrähte ist dabei von der Beschaffenheit der Substratoberfläche abhängig.

Auf Saphir lässt sich ein gerichtetes, senkrecht zur Oberfläche verlaufendes Wachstum der Nanodrähte beobachten. Auf Gold hingegen wachsen die ZnO -Nanodrähte schräg und ungerichtet. Es treten auch flache ZnO -Kristallebenen auf.

Ein schräges Wachstum von ZnO -Nanodrähten wurde theoretisch von der Gruppe Hou Tee Ng et al. [167] auch auf Saphir vorhergesagt. Dieses werde aufgrund der Verspannung zwischen den Kristallgittern der Nanodrähte und der Saphir-Oberfläche hervorgerufen.

Aus dem II-VI Halbleiter ZnO wurden sowohl Feld-Effekt-Transistoren[2, 3, 113, 168] als auch Photodetektoren hergestellt. Die elektrische Leitung von ZnO ist sehr stark von chemischen Einflüssen abhängig. Aufgrund dessen werden diese Nanodrähte häufig als Gassensoren verwendet. Während unter Sauerstoffatmosphäre die ZnO -Nanodrähte n-leitenden Charakter aufweisen[2, 113], kann z. B. die Bindung von Wasserstoffatomen an ZnO -Oberflächen zu einer metallischen Leitung führen[169] und damit den elektrischen Transport maßgeblich bestimmen.

Da ZnO hygroskopisch ist und eine Bildung von $Zn(OH)_2$ begünstigt wird[170], muss eine Aussage über ZnO als Halbleiter mit Vorsicht behandelt werden, da nicht klar ist, inwiefern ZnO überhaupt vorliegt.

Nach Aussage eines Mitarbeiters[171] aus der Gruppe Prof. Dr. Andreas Waag, von der auch die ZnO -Nanodrähte stammen, zeigen nass-chemisch hergestellte ZnO -Nanodrähte[172] selbst mittels optischer Messmethoden eine verschwindende Leitfähigkeit. Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass bei der Verfolgung des ursprünglichen Ziels, der elektrischen Charakterisierung auch diesen Nanodraht-Materials ZnO , sich in dieser Arbeit keine Leitungsvorgänge beobachten ließen.

7.2.1. Flache Kristallstrukturen

Bei der Herstellung von undotierten ZnO -Nanodrähten treten unter anderem sogenannte Nanoflächen auf (engl. *Nanosheets*), die eingewachsene Nanodrähte enthalten. Dies wurde in dieser Arbeit bei der Untersuchung der ZnO -Nanodrähte mittels Elektronenstrahlmikroskopie beobachtet. Eine derartige beobachtete Nanosheet-Struktur, aus der einzelne ZnO -Nanodrähte parallel herauswachsen, wurde in Abb.7.20 dargestellt. Die Durchmesser der in der abgebildeten Kristallstruktur eingewachsenen Nanodrähte sind vergleichbar und in diesem Fall ca. 60 nm.

Derartige Strukturen sind ebenfalls von der Gruppe Y.Q. Liu [104] et al. beobachtet worden. Betrachtet man Abb.7.21, so erkennt man die gleiche Form der sich bildenden Nanosheet-Struktur^N mit den drei parallelen ZnO -Nanodrähten. Selbst die Durchmesser der Nanodrähte entsprechen mit 60 nm exakt den in dieser Arbeit beobachteten. Die Gruppe verwendete zur weiteren Untersuchung der kristallinen Beschaffenheit dieser Struktur ein TEM^O in Kombination mit flächenselektiver Diffraktion (SAD)^P. Die TEM- Aufnahme ist in Abb.7.22 dargestellt.

Mit dieser Technik ließ sich sowohl die Kristallstruktur des Nanodrahtes als auch die des Sheet-Bereichs separat bestimmen. Die Gruppe Y.Q. Liu et al. konnte damit zeigen, dass beide Kristallbereiche dieselbe Kristallwachstumsrichtung mit der Orientierung (0001) besitzen und über ein Wurzit-Kristallgitter verfügen. Es ließen sich unter hoher Auflösung mittels HRTEM^Q allerdings Kreis-Versetzungsfehler und

^NDie Bezeichnung dieser Struktur stammt aus Veröffentlichung[104]

^OTEM: Transmissionselektronenmikroskop

^PSAD: engl.: *selective area diffraction*

^QHRTEM: hochauflösendes TEM, engl. *high resolution TEM*

7. Weitere Untersuchungen an Nanodrähten

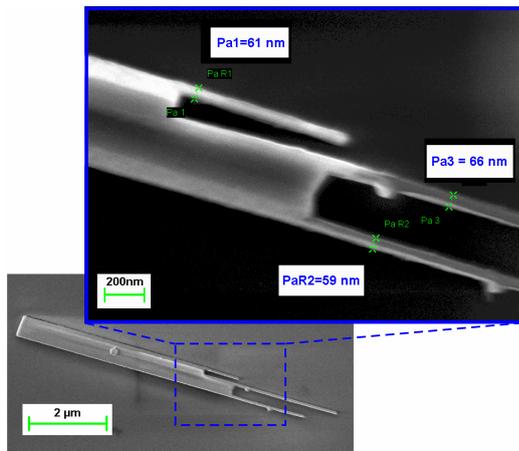


Abbildung 7.20.: Die auftretenden ZnO-Nanosheet-Strukturen enthalten parallel herauswachsende Nanodrähte mit einem Durchmesser von 60 nm.

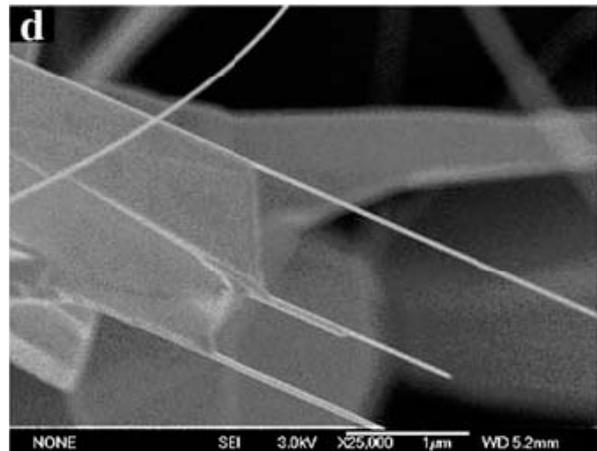


Abbildung 7.21.: Darstellung der Nanosheet-Struktur, die von der Gruppe Y.Q. Liu[104] et al. beobachtet wurde und die gleichen Strukturgrößen besitzt.

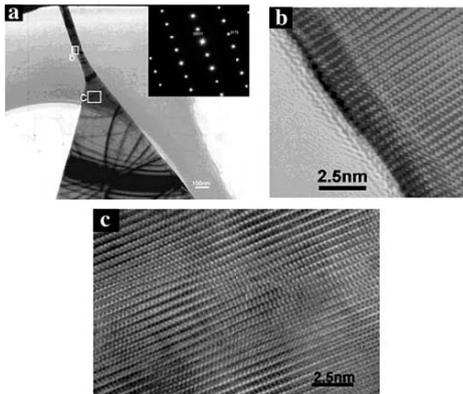


Abbildung 7.22.: Die TEM-Aufnahme zeigt in (a) die Sheet-Struktur, an deren Spitze ein ZnO-Nanodraht hervortritt [104]. Die flächenselektive Diffraktion (SAD) zeigt in Abb.(b) und (c) vergrößerte Ausschnitte aus Abb.(a). Die Diffraktionsaufnahme des Nanodrahts in (b), sowie des Sheet-Bereichs zeigen die gleiche Kristallorientierung.

Kanten-Versetzungsfehler beobachten. Es ist daher naheliegend, dass die mit den Versetzungsfehlern einhergehenden Verspannungen im Kristallgitter entscheidend zur Bildung einer solchen Sheet-Struktur mitsamt den hervortretenden Nanodrähten in der Wachstumsphase beitragen.

Dadurch ist die Herkunft der in dieser Arbeit beobachteten Struktur der ZnO-Sheet-Struktur geklärt.

7.2.2. Vertikales Wachstum der Nanodrähte

Beobachtung

Je nach Wachstumsbedingungen zeigen vertikal gewachsene Nanodrähte regelmäßige Verdickungen im Durchmesser. Diese Radiuschwankung ist periodisch, wie es in Abb.7.23(links) für Ga-dotierte ZnO-Nanodrähte^R zu beobachten ist.

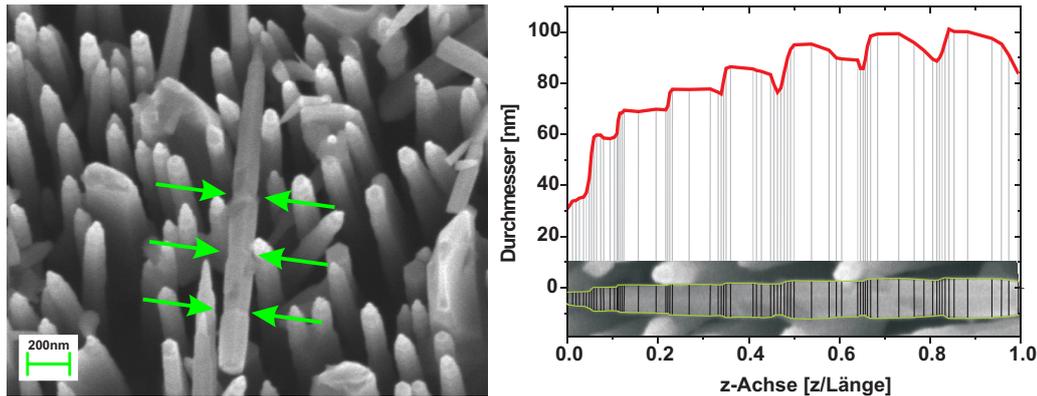


Abbildung 7.23.: Ein ZnO-Nanodraht auf dem rasenähnlichen Untergrund der mittels CVD-Technik gewachsenen Nanodrähte. Dieser zeigt periodische Schwankungen im Durchmesser entlang der Wachstumsrichtung (mit Pfeilen hervorgehoben). Der Durchmesser ist im rechten Bild an Positionen der grauen Linien bestimmt worden.

Längenabstände lassen sich aus einer elektronenmikroskopischen Aufnahme maßstabsgetreu unter Nutzung des Verhältnisses aus dem Pixelabstand im Bild und einer zuvor bestimmten Länge einer geeichten Probe bestimmen. Diese Methode stellt ebenfalls die Funktionsweise der SEM-Software dar. Die so aus der linken elektronenmikroskopischen Aufnahme der Abb.7.23 gewonnenen Durchmesser des liegenden ZnO:Ga-Nanodrahtes wurden im rechten Bild als Funktion der auf die Gesamtlänge $L = 1564$ nm normierten Wachstumsrichtung z/L dargestellt. Es sind deutlich Oszillationen des Durchmessers als Funktion des Ortes in Richtung des Nanodrahtes zu erkennen.

Zuordnung der Oszillation des Durchmessers

Der Grund der Oszillationen im Durchmesser der ZnO-Nanodrähte kann erfolgreich der *Plateau-Rayleigh-Instabilität* zugeordnet werden. Der Effekt wurde von Plateau (1849)[173] und Rayleigh (1878)[174] an dünnen Flüssigkeitsstrahlen studiert, die unter Wirkung der Oberflächenspannung in eine Kette von Tropfen zerfallen. Von Nichols und Mullins (1965) [175] wurde diese Beschreibung auf Festkörper übertragen.

^RBezeichnung der Nanodrähte: „Zn:242 Nanopillars“ auf Saphir gewachsen durch die Gruppe von Prof. Dr. Andreas Waag, Universität Braunschweig

In der Gruppe von Hans Lüth und Margit Zacharias[176] wurden an SiO_2 -Nanodrähten ebenfalls Oszillationen des Durchmessers beobachtet, siehe Abb.7.24. Diese Oszillationen wurden auf die *Plateau-Rayleigh-Instabilität* zurückgeführt.

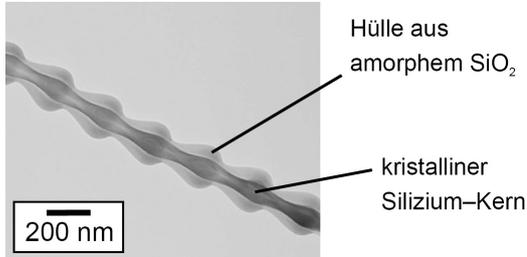


Abbildung 7.24.: TEM-Aufnahme eines SiO_2 -Nanodrahtes mit oszillierendem Durchmesser des inneren Kernbereichs und der Hülle nach [176].

Entsprechend Abb.7.24 bestehen die vermeintlichen SiO_2 -Nanodrähte[176] tatsächlich aus einem kristallinen Silizium-Kern und einer amorphen SiO_2 -Hülle. Beide besitzen oszillierende Durchmesser bzw. Radien entlang des Nanodrahtes, in dessen Richtung die z -Achse gelegt sei. Die Oszillation des Kernradius r_{Kern} um einen mittleren Radius $r_{Kern,0}$ lässt sich beschreiben durch:

$$r_{Kern} = r_{Kern,0} + A \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}(z - z_{off})\right), \quad (7.8)$$

wobei z_{off} die Position angibt, bei der die Amplitude der Oszillation Null ist und somit die Phase festlegt.

Wird vom Außendurchmesser des Nanodrahtes der Durchmesser des Kerns abgezogen, so ergibt sich die doppelte Hüllendicke d_{Huelle} . Aufgrund der Tatsache, dass nicht immer symmetrische Oszillationen beobachtet werden, lässt sich eine Asymmetrie beschreiben durch[176]:

$$d_{Huelle} = d_{Huelle,0} + A \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}(z - z_{off})\right) + B \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda/2}(z - z_{off})\right). \quad (7.9)$$

Diese Asymmetrie der Oszillation des Hüllendurchmessers lässt sich auch bei den in dieser Arbeit beobachteten Gallium dotierten ZnO -Nanodrähten aus Abb.7.23 feststellen. Obwohl sich die Funktion des inneren Kerns nicht bestimmen ließ, da keine TEM-Aufnahme vorliegt, lässt sich die Asymmetrie durch eine andere Tatsache begründen. Beginnend von der Position $z/L = 1$ nimmt der Durchmesser in Richtung Nanodrahtspitze über sehr langgestreckte Bereiche zu, im Gegensatz zu den sehr kurzen Reduktionsbereichen. Aufgrund der Tatsache, dass die Oszillation des gesamten Nanodrahtdurchmessers asymmetrisch verläuft, ist davon auszugehen, dass die Geometrie im Wesentlichen der Oszillation des Hüllendurchmessers folgt. Die Periode lässt sich für $z/L > 0.4$ über drei Perioden mitteln, so dass sich ergibt: $\lambda = \frac{0.7}{4}L \approx 274$ nm.

Die Asymmetrie der Oszillation des Hüllendurchmessers wird durch eine Oszillation des kristallinen Kerndurchmessers des Nanodrahtes verursacht[176]. Möglicherweise

spielen hierbei auch Oberflächenspannungen sowie Verspannungsrelaxationen eine Rolle. Daher lässt sich vermuten, dass die in dieser Arbeit verwendeten $ZnO:Ga$ -Nanodrähte ebenfalls aus zwei verschiedenen Materialien bzw. Materialzuständen (kristallin, amorph) bestehen. Diese könnten aus inhomogenem Einbau von Galliumatomen resultieren.

Die Zunahme des Durchmessers mit der Länge

Zur weiteren Untersuchung des Durchmessers als Funktion des Ortes entlang der Wachstumsachse betrachte man nochmals Abb.(7.23). Hier lässt sich neben den beschriebenen Oszillationen im Durchmesser auch ein Anstieg in entgegengesetzter Wachstumsrichtung beobachten.

Eine semi-logarithmische Darstellung des Durchmessers in Abhängigkeit des auf die Länge normierten Ortes z/L ist in Abb.7.25 abgebildet.

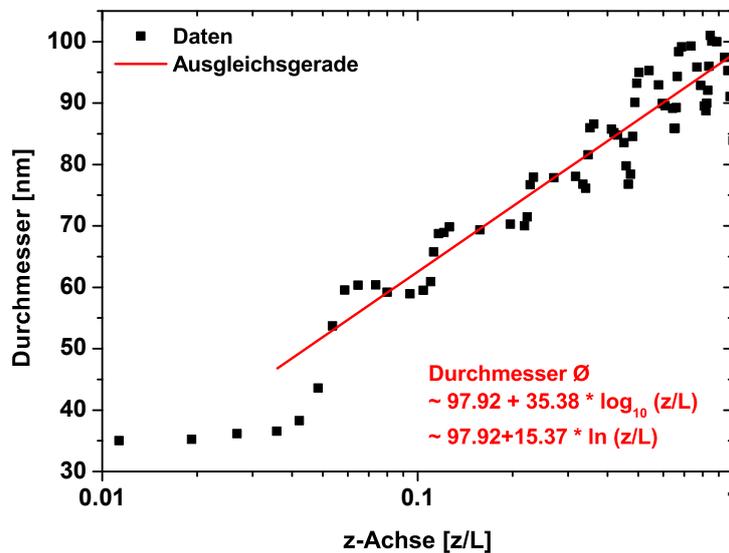


Abbildung 7.25.: Die semi-logarithmische Darstellung des Durchmessers als Funktion des längennormierten Ortes zeigt eine lineare Abhängigkeit.

Hierbei wurde der Ort $x = 0$ in die Nanodrahtspitze gelegt. Im Bereich $0.05 \leq z/L \leq 1.0$ wurde eine Ausgleichsgerade erzeugt. Daraus lässt sich schließen, dass der Durchmesser des Nanodrahts logarithmisch vom Ort z/L abhängig ist:

$$d_{\text{Draht}} = d_{\text{End}} + d_{\text{Zunahme}} \cdot \ln\left(\frac{z}{L}\right), \quad (7.10)$$

wobei d_{Draht} der Drahtdurchmesser und d_{End} der Enddurchmesser ist und d_{Zunahme} eine Konstante darstellt, die die Zunahme des Drahtdurchmessers mit dem Ort beschreibt.

7.2.3. Zusammenfassung

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen der undotierten und dotierten ZnO -Nanostrukturen offenbaren, dass die nanoskaligen Geometrien beim Wachstum sehr

sensibel auf Verspannungen reagieren. So zeigen undotierte ZnO -Nanodrähte, die mittels CVD-Technik auf Saphir gewachsen wurden, einerseits eine perfekte hexagonale Geometrie mit konstantem Durchmesser, andererseits sind Nanosheets zu beobachten, die herauswachsende Nanodrähte enthalten. Die Herkunft dieser Geometrie lässt sich erfolgreich auf ein Auftreten von Versetzungsfehlern beim Wachstum zurückführen, ohne die eine perfekte Nanodrahtform möglich wäre. Die durch die Versetzungsfehler im Kristall auftretenden Verspannungen legen folglich sowohl Form als auch Geometrie der ZnO -Nanostrukturen fest.

Bei den mit Gallium dotierten Nanodrähten, die ebenfalls mittels CVD-Technik auf Saphir gewachsen wurden, ließen sich mit dem Elektronenmikroskop periodische Schwankungen des Durchmessers beobachten. Die Ursache dieser Oszillationen im Durchmesser kann erfolgreich der *Plateau-Rayleigh-Instabilität* zugeordnet werden. Die Oszillationen treten beim Wachstum unter Wirkung der Oberflächenspannung auf. Entsprechend des Zerfalls eines dünnen Wasserstrahls in eine periodische Tröpfchenanordnung bilden sich auch bei dem Nanodraht periodische Schwankungen des Durchmessers, allerdings um einen festen Durchmesser.

Die Periodizität dieser Schwankungen wurde bestimmt und beträgt $\lambda = \frac{0.7}{4}L \approx 274$ nm. Durch Messung des Nanodrahtdurchmessers entlang des längennormierten Ortes x/L konnte erfolgreich der Zusammenhang gewonnen werden, dass der Durchmesser eine Funktion vom Logarithmus des normierten Ortes darstellt.

Sowohl undotierte als auch dotierte ZnO -Nanodrähte verändern folglich unter Einwirkung von Verspannungen beim Wachstum ihre Geometrie, um die Verspannung und Oberflächenenergie zu minimieren. Dadurch lässt sich von der geometrischen Beschaffenheit der Nanodrähte auf die inneren oder an der Oberfläche auftretenden Eigenschaften (Defekte, Oberflächenspannung) schließen.

8. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden erfolgreich einzelne Nanodraht-Strukturen mittels Elektronenstrahl-Lithographie hergestellt und elektronisch charakterisiert. Der Hauptteil dieser Arbeit liegt in der Untersuchung von Zinnsulfid-Nanodrähten. Ebenfalls wurden die elektrischen Eigenschaften von Platinsalz-Nanodrähten sowie von Proteinkristallen des Photosystems I untersucht. Des Weiteren wurden elektronenmikroskopische Analysen von Nanodrähten und Nanoebenen (Nanosheets) aus Zinkoxid angefertigt, die interessante Kristallisationsphänomene hervorbringen.

Zum besseren Überblick werden die Untersuchungsergebnisse dieser Bereiche einzeln aufgeführt.

Herstellung kleinster Nanostrukturen

Zur Herstellung kleinster Nanostrukturen auf einem Substrat wurden die wesentlichen Zusammenhänge jener Größen analysiert, die den lithographischen Belichtungsprozess am Elektronenmikroskop limitieren. Zur optimalen Belichtung eines Flächensegments einer belackten Probe ist eine definierte Dosis injizierter Elektronen nötig.

Hierbei konnte in Gl.(4.2) gezeigt werden, dass die Einstellung der Größe des Arbeitsbereichs *Workingarea* festlegt, ob die durch Digitalisierung der *Workingarea* aufgeteilten Flächensegmente der Größe S_{SEM}^2 mit einer Belichtungszeit T_D belichtet werden können. Denn die Belichtungszeit T_D muss oberhalb der hardware-begrenzten, minimalsten Belichtungszeit $T_{D,min}$ liegen.

Hieraus ließ sich mit Gl.(4.3) eine Formel gewinnen, mit welcher die optimale *Workingarea* berechnet werden kann, so dass sich stets die kleinsten Strukturen herstellen lassen. Dies lässt sich realisieren, indem man das Elektronenmikroskop immer am untersten Limit der Belichtungszeit $T_{D,min}$ arbeiten lässt, so dass mit den kleinsten Flächensegmenten S_{SEM}^2 auch die kleinsten Nanostrukturen ermöglicht werden.

Elektrische Transportmessungen an SnS-Nanodrähten

Die gemessenen Stromdichte-Kennlinien der Zinnsulfid-Nanodrahtstrukturen konnten erfolgreich dem raumladungsbegrenzten Transport unter exponentieller Fallenverteilung zugeordnet werden. Dabei ließen sich sowohl die Mobilitäten als auch die Ladungsträgerdichten der Nanodrähte bestimmen.

Herkunft der Hysterese und Modell-Entwicklung: Zur Erklärung der auftretenden Hysterese wurde ein **Modell** entwickelt, das den komplexen Verlauf des Hysterese-Charakters genau beschreibt.

Mit diesem Modell ließ sich erfolgreich nachweisen, dass die Ursache der Hysterese in der Füllung exponentiell verteilter Fallenzustände liegt.

Bestimmung der charakteristischen Temperatur: Zudem konnte die Form dieser exponentiellen Fallen-Verteilungsfunktion bestimmt werden, die sich in den charakteristischen Temperaturen T_t widerspiegelt. Diese charakteristische Größe T_t konnte ebenfalls auf herkömmliche Weise berechnet werden, da die Stromdichte im raumladungsbegrenzten Bereich der Funktion $J \propto U^{l+1}$ folgt und aus $l = T_t/T$ die charakteristische Größe resultiert. Dadurch ließ sich diese charakteristische Temperatur mit der des Modells vergleichen.

Bestimmung des Spannungsanteils der Hysterese: Es stellte sich heraus, dass in dem Modell neben der charakteristischen Größe auch der relative Spannungsanteil γ bezüglich der Gesamtspannung enthalten ist.

Dieser Spannungsanteil stellte im Vergleich zur Gesamtspannung nur einen Bruchteil dar. Dies ließ sich damit begründen, dass der raumladungsbegrenzte Transport ein sehr hohes Injektionsvermögen (gleichbedeutend mit guten Kontakten) erfordert und einen Volumeneffekt darstellt, bei dem der Hauptteil der Spannung über das Volumen abfällt. Dadurch konnte trotz Zweipunkt-Messung die Spannung am Volumen ermittelt werden, während dies in der Regel nur durch Vier-Punkt-Messungen möglich ist oder die äquivalenten Energiekonversionsfaktoren bei Quantenpunkten über Temperaturmessungen bestimmt werden müssen.

Durch den aus dem Modell gewonnenen Spannungsanteil, der für die Hysterese benötigt wird, ließ sich ableiten, dass die Hysterese ihren Ursprung in der Füllung von Fallenzuständen in den Metall-Halbleiter-Übergängen (Kontakten) besitzt, während der raumladungsbegrenzte Transport einen Volumeneffekt darstellt.

Das entwickelte Modell nutzt die Eliminierung möglicherweise spannungsabhängiger Mobilitäten oder anderer unbekannter Größen, indem der logarithmierte Quotient aus oberer und unterer Stromdichte als Funktion der Spannung dargestellt wird. Dadurch war es möglich, den physikalischen Vorgang des raumladungsbegrenzten Transports unter Hysterese vom Ohmschen Transport, wie auch anderen überlagernden Effekten, zu separieren. Durch die theoretischen Zusammenhänge, die dabei erarbeitet wurden, ließ sich zeigen, dass für den raumladungsbegrenzten Transport innerhalb des gültigen raumladungsbegrenzten Bereichs lineare Ausgleichsgeraden den Verlauf des logarithmierten Stromdichte-Quotienten wiedergeben. Hierbei konnte gezeigt werden, dass Achsenabschnitt und Steigung in wohldefiniertem Zusammenhang stehen.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen von ZnO-Nanodrähten

Des Weiteren wurden in dieser Arbeit auch elektronenmikroskopische Untersuchungen von *ZnO*-Nanodrähten durchgeführt.

Nanosheets: Neben den Nanodrähten, die auf Saphir gewachsen wurden, ließen sich auch Bündel und Plättchen *Nanosheets* beobachten. Bei diesen Nanosheets standen häufig zwei Nanodrähte an den Seiten der Plättchen hervor. Derartige Nanosheets wurden auch von Gruppe Y.Q. Liu et al. [104] entdeckt. Untersuchungen dieser Gruppe mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) in Kombination mit flächenselektiver Diffraktion (SAD) konnten zeigen, dass derartige Kristallformationen durch Versetzungsfehler im Kristall entstehen und Verspannungen verursachen.

Nanodrähte: An galliumdotierten *ZnO*-Nanodrähten wurden periodische Durchmesser Schwankungen beobachtet. Diese konnten erfolgreich der *Plateau-Rayleigh-Instabilität* zugeordnet werden. Dieser Effekt wurde ursprünglich an Wasserstrahlen beobachtet, die unter Wirkung der Oberflächenspannung in eine Kette Wassertropfen zerfallen. Später wurde von Nichols und Mullins diese Beschreibung auf Festkörper übertragen. In der Gruppe von Hans Lüth und Margit Zacharias [176] wurde die Plateau-Rayleigh-Instabilität ebenfalls an *Si/SiO₂*-Nanodrähten beobachtet. Diese Nanodrähte enthielten einen kristallinen *Si*-Kern mit periodisch oszillierendem Durchmesser, der durch amorphes *SiO₂* umhüllt war, mit ebenfalls periodisch schwankender Schichtdicke. In Kombination dieser Oszillationen ergab sich eine Asymmetrie in der gesamten Durchmesseroszillation. Eine derartige Asymmetrie wird auch an den in dieser Arbeit untersuchten *ZnO*-Nanodrähten beobachtet.

Um die Periodizität der Durchmesseroszillation der in dieser Arbeit untersuchten galliumdotierten *ZnO*-Nanodrähte zu gewinnen, wurden die Durchmesser eines Nanodrahtes entlang seiner Wachstumsrichtung gemessen. Hierdurch konnte eine Periodizität von $\lambda = \frac{0.7}{4}L \approx 274$ nm bestimmt werden.

Durch Darstellung des Durchmessers als Funktion des logarithmierten längennormierten Orts z/L konnte eine lineare Abhängigkeit gefunden werden. Dies bedeutet, dass der Durchmesser des Drahtes logarithmisch mit dem längennormierten Ort z/L zusammenhängt.

Elektrische Transportmessungen an Platinsalz-Nanodrähten

Die in dieser Arbeit untersuchten Platinsalze zeichnen sich dadurch aus, dass sie in Form von Nanodrähten gewachsen werden können. Dadurch stellen sie im Vergleich zu anderen Platinsalzen eine Bündelung der kettenförmig gestapelten Pt-Atome dar. Die wesentlichen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Wachstumsrichtung: Der elektrische Transport ist dabei grundlegend von dem Abstand der Pt-Atome abhängig, die bei möglicher Überlappung der ausgeprägten d_{z^2} -Orbitale einen ausgedehnten Zustand und damit erhöhte Leitfähigkeit entlang des Nanodrahtes erlauben.

Bei dem tetragonalen Kristallgitter liegt in c-Richtung die geringste Kristallgitterkonstante. Dies ist konform mit den in den anderen Kapiteln gewonnenen Erkenntnissen, dass aus energetischen Gründen ein Kristallwachstum grundsätzlich entlang der geringsten Gitterkonstante bevorzugt ist. Durch das Wachstum des Nanodrahtes in c-Richtung sind die d_{z^2} -Orbitale parallel zur Wachstumsrichtung des Nanodrahtes gerichtet. Hierbei interessierte die Frage, ob eine Überlappung der Orbitale möglich ist.

Metallische oder halbleitende Eigenschaft Eine Überlappung der Orbitale kann allerdings nur gelingen, wenn der Pt-Atomabstand in der Größenordnung des Platin-Metalls liegt. Bei dem untersuchten Platinsalz beträgt er 3.825 \AA und ist damit deutlich größer als der von Pt-Metall mit 2.775 \AA . Dadurch ließ sich eine metallische Leitung ausschließen und eine halbleitende Eigenschaft des Halbleiter vermuten.

Zu erwartende Leitfähigkeit: Eine genauere Analyse des Kristallgitters im Vergleich zu anderen Platinsalzen (siehe Tabelle 7.2) ergab, dass grundsätzlich mit zunehmendem Abstand zwischen den Pt-Atomen eine abnehmende Leitfähigkeit zu beobachten ist. Es zeigen sich allerdings auch Ausnahmen, bei denen trotz großen $Pt - Pt$ -Abstand eine höhere Leitfähigkeit beobachtet wird, als sie aufgrund des Abstandes zu vermuten wäre. Dies ließ sich mit den Eigenschaften der Gegenionen begründen, die Ladung des Pt-Zentralatoms verändern zu können.

Gemessene Leitfähigkeit: Durch das Messen einer Strom-Spannungs-Kennlinie ließ sich die Leitfähigkeit bestimmen. Bei einer Spannung von 1 V ergab sich eine Leitfähigkeit von $\sigma = 3.99 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$. Dies entspricht der Leitfähigkeit eines Halbleiters.

Deutung der Strom-Spannungs-Kennlinie: Die Strom-Spannungs-Kennlinie zeigte einen nahezu linearen Verlauf mit einer leichten Krümmung. Es wurde die Herkunft der Krümmung diskutiert und aufgrund der halbleitenden Eigenschaft eine Ausbildung von Schottky-Barrieren vermutet. Dadurch wurde der Ansatz verfolgt, diese Kennlinie mit Hilfe einer Schottky-Funktion zu nähern. Dabei stellte sich heraus, dass dies ohne Erweiterung der Schottky-Funktion nicht möglich ist. Durch die Resultate aus dem Kapitel der SnS -Nanodrähte, in welchem das entwickelte Modell einen Spannungsvorfaktor beinhaltet, wurde auch hier ein Spannungsvorfaktor α eingeführt. Mit diesem erweiterten Schottky-Modell konnte die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie optimal genähert werden. Aus diesem ließen sich neben dem unbekanntem Spannungsvorfaktor α , die Barrierenhöhe

ϕ_B und auch die materialspezifische Dielektrizitätskonstante ϵ_s dieses bisher unbekanntes Salzes gewinnen. Die Barrierenhöhe beträgt $\phi_B = 0.278$ eV und die materialspezifische Dielektrizitätskonstante $\epsilon_s = 14.83 \pm 1.18$.

Deutung der Temperatur-Messung: Eine Temperaturmessung wurde an dem Nanodraht durchgeführt. Auch hier bestätigt sich eine halbleitende Eigenschaft, da die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur zunimmt. Metalle hingegen hätten eine abnehmende Leitfähigkeit mit steigender Temperatur gezeigt.

Berechnung der Molekülorbitale, der Zustandsdichten TDOS und PDOS: Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter Berücksichtigung des Kristallgitters die Zustandsdichte der Molekülorbitale mittels Tight-Binding-Berechnung nach der erweiterten Hückel-Methode durchgeführt. Ziel war es dabei, die aus der elektrischen Charakterisierung folgende halbleitende Eigenschaft zu verifizieren. Die Lage des Fermi-Niveaus in dieser totalen Zustandsdichte (TDOS) gab darüber Aufschluss, dass mit metallischen Eigenschaften zu rechnen ist. Die berechnete totale Zustandsdichte summiert allerdings alle Zustandsdichten in alle Raumrichtungen, so dass auf diese Weise nicht ausgesagt werden kann, in welcher Raumrichtung die metallische Eigenschaft vorliegt. Idealerweise hätte sie in Wachstumsrichtung des Nanodrahts liegen sollen, um auf eine mögliche Leitfähigkeit entlang der d_{z^2} -Atomorbitale des Platins rückschließen zu können. Im Vergleich zur TDOS wurde auch die projizierte Zustandsdichte (PDOS) berechnet. Bei der Wahl der Projektionsachsen in Richtung definierter Atomorbitale wurden in dieser Arbeit vorzugsweise die beiden Platin-Atome (Basis der Einheitszelle) genutzt. Denn dadurch lässt sich die totale Zustandsdichte mit der projizierten Zustandsdichte vergleichen. Auf diese Weise ließ sich zeigen, dass das Energie-Niveau jenen Molekülorbitals, in welchem auch die Fermi-Energie lokalisiert ist, nicht ein Molekülorbital darstellt, bei dem Atomorbitale des Platin-Atoms dominierend wirken. Mit anderen Worten, spielen die Platinatome bei Transportprozessen an der Position der Fermi-Energie so gut wie keine Rolle. Dies ließ sich insbesondere durch Aufschlüsselung der Anteile der an dem jeweiligen Molekülorbital beteiligten Atomorbitale ermitteln. Hier wurde deshalb eine Tabellenübersicht der dominanten Atomorbitale der jeweiligen Gitteratome angefertigt, die bei der Bildung der Molekülorbitale wesentlich beteiligt sind.

Zur metallischen Eigenschaft sind halb- oder teilgefüllte Energieniveaus notwendig. Die energetische Position an der eine solche Bedingung sich am ehesten realisieren lässt, ist das Fermi-Niveau in einem Molekülorbital.

Die berechneten Molekülorbitale, die aus überlagerten Atomorbitalen resultieren, wurden in einer Tabellenübersicht dargestellt. Da die Molekülorbitale als Lösungen der Schrödinger-Gleichung aus der Tight-Binding Berechnung die Komponenten der Überlagerung der beteiligten Atomorbitale (Slater-Orbitale)

enthalten, ließen sich die hierbei dominaten Atomorbitale bestimmen. Diese wurden den nahe des Fermi-Niveaus (MO Nr.88 in dieser Rechnung) befindlichen Molekülorbitalen gegenüber gestellt, um mögliche elektrische Transportwege zu ergründen. Hieraus ließ sich schließen, dass die vier scheinbar einzelnen Wasserstoffatome^A der Einheitszelle an einem metallischen Transport beteiligt sind. Ein alternatives Szenario wäre, wenn durch Injektion zusätzliche Elektronen in die Molekülorbitale kämen und das nächsthöhere Molekülorbital (MO Nr.89 in dieser Rechnung) mit jeweils einem Elektron gefüllt würde. Dann ist dieses Molekülorbital halb gefüllt und somit metallisch und es handelt sich um ein d_{xz} - oder d_{yz} -Orbital eines Platinatoms. Diese Orbitale waren auch bei der Besetzungsanalyse unter winkelabhängigen Betrachtungen als wahrscheinlichste Transportkanäle vorhergesagt, da die Gegenionen diagonal zu den Kristall-Achsen anzu treffen sind.

Überlegungen zur Überlappung der Orbitale: Zusätzlich bietet diese Arbeit auch einen spekulativen Abschnitt zum Platinsalz^B. Denn die elektrische Charakterisierung des Platinsalzdrahtes lieferte eine definitiv halbleitende Eigenschaft, da die Schottky-Barriere sich an Halbleitern bildet. Hierfür ist allerdings eine Überlappung der Orbitale notwendig, damit sich Bänder ausbilden können. Da der Abstand zwischen den Pt-Atomen sich allerdings mit 3.825 Å deutlich von dem des Metalls unterscheidet, und grundsätzlich die Leitfähigkeit anderer Salze bei derartigen Abständen deutlich schlechter ist (Ausnahme: Wirkung durch Gegenionen), stellt sich die Frage, wie der Kristall für den Leitungsmechanismus beschaffen ist. So wurde ein wolkenerweiternder Effekt^C der Gegenionen überprüft, der die d_{z^2} -Orbitale im vorliegenden Kristallfeld des Komplexes verlängern könnte. Es konnte gezeigt werden, dass sich unter Berücksichtigung der Racah-Parameter ein effektiver Pt-Pt-Atomabstand von $3.825 \text{ \AA} \cdot \beta_{neph.Effekt} = 2.8305 \text{ \AA}$ ergibt und dies dem Pt-Metall mit 2.775 Å sehr nahe kommt. Dadurch ist die Voraussetzung, die Möglichkeit zur Bildung von Bändern, gegeben. Dies ist ein wichtiger Punkt, um die gemessene halbleitende Eigenschaft theoretisch zu ermöglichen. Da der effektive Pt-Pt-Atomabstand des Salzes dem des Pt-Metalls entspricht, ist sogar eine metallische Leitung in Nanodrahtrichtung nicht ausgeschlossen. Dies bestätigt das Ergebnis der mittels Caesar-Software ermittelten Zustandsdichte.

Überlegungen zur Orbitalbesetzung: Für den elektrischen Transport entlang des Nanodrahts werden Atomorbitale vorausgesetzt, die derart überlappen, dass sich Ladungen darin frei in dieser Richtung bewegen können. Aufgrund dessen wurde

^Agehören den NH_3 -Liganden an, die sich im Wesentlichen in der nächsten gestapelten Einheitszelle befinden

^Bda viele Fragestellungen zur Beschaffenheit der Kristallstruktur in den wenigen anderen Arbeiten über dieses Salz offen geblieben sind

^Cnephelauxetischer Effekt

erst einmal analysiert, welche Orbitale gemäß der Valenzband-Theorie besetzt bzw. unbesetzt sind. Dies geschieht, indem die Orbitale des *Pt*-Zentralatoms gemäß der Valenzband-Theorie mit jeweils einem Elektronenpaar pro Liganden gefüllt wird. Hieraus ergaben sich zwei mögliche Konfigurationen für das *Pt*-Atom, aus denen zwei verschiedene Hybridisierungen folgen würden. Diese sind die sp^3 - und die dsp^2 -Hybridisierung, wobei die erste Hybridisierung ein tetragonales und die zweite ein quadratisch-planares Kristallfeld erzeugen würde. Aus der Röntgenstrahldiffraktion gewonnenen Kristallgeometrie lässt sich schließen, dass ein quadratisch-planares und kein tetragonales Kristallfeld vorliegt. Aus der Elektronenkonfiguration ergibt sich nun, dass die Hundtsche Regel bei diesem Platinsalz aufgehoben und es sich bei diesem Salz um einen *Durchdringungskomplex* mit starkem Kristallfeld handelt.

Durch die Feststellung der Elektronenkonfiguration sollte nun auf die Besetzung der verschiedenen *d*-Orbitale geschlossen werden, um herauszufinden, ob das d_{z^2} -Orbital des *Pt*-Zentralatoms den Ladungstransport ermöglichen kann oder ob hierfür andere Orbitale nötig sind. Nach der Valenzband-Theorie sind die *Pt*-Atomorbitale dieses Platinsalzes entweder mit zwei Elektronen voll gefüllt oder leer. Gemäß dieser Theorie werden im Zentralatom jeweils zwei zusätzliche Elektronen pro Liganden gefüllt. Da die NH_3 -Liganden in Gegenwart des geladenen Zentralatoms zu Dipolen werden und nur eine Teilladung elektrostatisch auf das Zentralatom wirkt, ist diese Vorstellung der Valenzbandtheorie nicht ganz mit der Realität vereinbar. Innerhalb dieser Arbeit wurde unter anderem daher der umgekehrte Ansatz verfolgt, aus der geometrisch vorliegenden Kristallstruktur auf jene möglichen Atomorbitale des Zentralatoms zu schließen, die den größten Beitrag bei den Bindungen liefern.

Kristallographische Überlegungen: Die Ursache, weshalb das Platinsalz in dieser Gitteranordnung vorliegt wurde analysiert. Ausgehend von der Kristallfeld- und Ligandenfeld-Theorie, lässt sich erklären, weshalb die Liganden in dem quadratisch-planaren Komplex $[Pt(NH_3)_4]^{2-}$ vorliegen. Nach der Ligandenfeld-Theorie spalten sich die Energieniveaus der Orbitale derart auf, dass das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital energetisch höher liegt als die Niveaus der restlichen *d*-Orbitale. Dadurch koppeln die NH_3 -Liganden mit diesem Niveau und bilden die quadratisch-planare Geometrie. Nach dieser Theorie ist allerdings auch das d_{z^2} -Orbital voll besetzt. Eine halbleitende Leitungseigenschaft innerhalb dieses Orbitals ist allerdings nicht möglich. Denn wenn ausschließlich dieser Leitungschanal vorliegt, ist eine Halbbesetzung bzw. statistische Teilbesetzung notwendig.

A. Weitere Auswertungen und Messungen an Proben

A.1. Probe B

A.1.1. Auswertung in linearer Darstellung

In negativer Spannungsrichtung zeigt die Probe B im Gegensatz zur positiven Richtung, in der die Stromdichte unter zunehmender Spannung lediglich einem Potenzgesetz $J \propto U^4$ folgt, drei Bereiche unterschiedlichen Transports. Die lineare Darstellung der Offset-verminderten Stromdichte ist in Kap.6.4 in Abb.6.13 zu beobachten. Zur Verdeutlichung des Übergangs auch in linearer Darstellung ist eine Vergrößerung des Bereichs I und II in Abb.A.1 gezeigt.

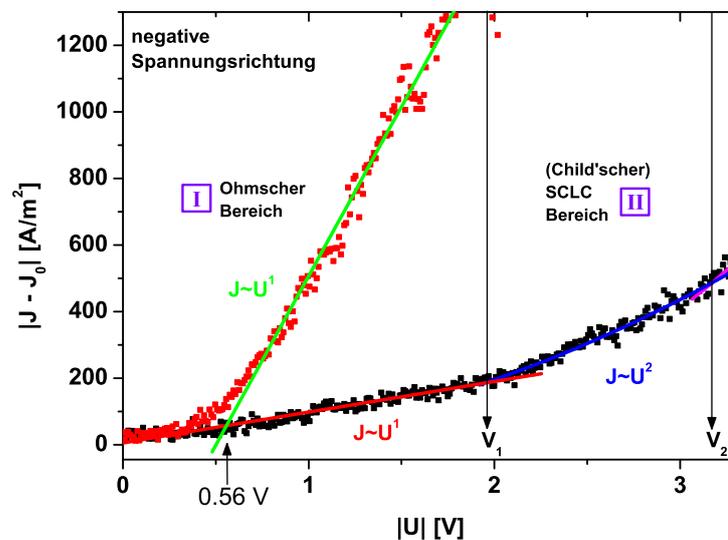


Abbildung A.1.: Die Abbildung stellt eine Vergrößerung der beiden Bereiche I und II aus Abb.6.13(links) dar, so dass der Knick in der Kennlinie am Übergang beider Bereiche unter steigendem Spannungsbetrag auch in dieser Darstellung sichtbar wird.

Die Übergangsspannung von $U_1 \approx -2$ V ist deutlich erkennbar. Die beiden Ohmschen Ausgleichsgeraden schneiden sich bei einer Spannung von 0.56 V. Dieser Wert entspricht dem in positiver Spannungsrichtung, der sich bei 0.57 V befindet.

A.2. Probe C

Die lineare Darstellung der Stromdichte-Kennlinie in Abb. A.2 der Probe C zeigt die drei verschiedenen Transportbereiche, wie in Kapitel 6.5 beschrieben. Während im Bereich I ein exponentieller Anstieg der Stromdichte zu beobachten ist, lässt sich im Bereich II ein lineares Verhalten erkennen.

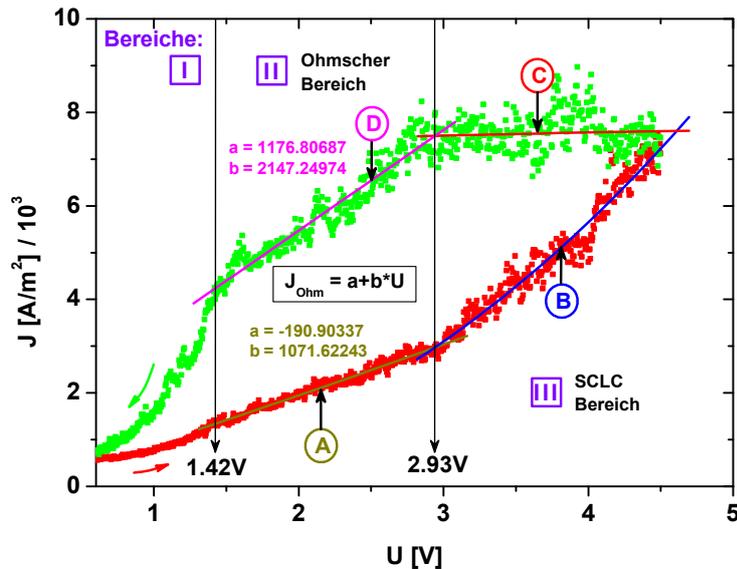


Abbildung A.2.: Lineare Darstellung der Stromdichte als Funktion der Spannung der Probe C. Im Spannungsbereich von 1.42 V bis 2.93 V ist lineares Verhalten der Stromdichte beobachtbar, das dem Ohmschen Transport zuzuordnen ist.

Die Koeffizienten der Ausgleichsgeraden (A) und (D) sind in der Grafik angegeben. Interessanterweise gehen diese linearen Bereiche nicht durch den Ursprung. Dies wird im Folgenden analysiert.

A.2.1. Analyse des Kennlinienversatzes am Ursprung

Würde man die Kennlinie (A) in den Ursprung verschieben, indem man den **Versatz** $J_0 = J(U = 0 \text{ V})$ abzieht und entsprechend als Verschiebung der gemessenen Kennlinien deutet, dann änderten sich in der Folge alle Koeffizienten der einzelnen Bereiche. Im Bereich III des Kennliniensgments (B) würde dann die Stromdichte nicht mehr quadratisch mit der Spannung steigen, sondern mit $J \approx U^{2.4}$. Die Fragestellung liegt folglich darin, inwieweit sich eine Messungenauigkeit in den Kennlinien bemerkbar macht und wie diese von einem physikalischen Transportmechanismus zu separieren ist. In der Regel sind Ströme, die bei null Spannung in der Kennlinie auftauchen als konstanter Versatz (engl. Offset) zu interpretieren, entweder durch die Einstellungen

am Offset des Stromverstärkers oder durch eine Spannungsquelle, die bei gewünschten Null Volt dennoch eine kleine Spannung liefert.

Die Stromdichte J_0 beträgt $0.5479 \cdot 1000 \text{ A/m}^2$. Dies entspricht unter Berücksichtigung des Drahtquerschnitts einem Strom von $I_0 = 9.3 \cdot 10^{-12} \text{ A}$. Unter Berücksichtigung des verwendeten Verstärkungsfaktors von 10^8 des Stromverstärkers ergibt sich eine Spannung von ca. 1 mV, die das Voltmeter (Keithley 2000) zur Strombestimmung gemessen hat. Da erfahrungsgemäß exponentielle Anstiege des Stroms auftreten und diese aufgrund der Vergleichbarkeit mit derselben Einstellung des Meßbereichs des Voltmeters gemessen werden müssen, konnte nur diese Meßgenauigkeit des Geräts gewählt werden.

A.2.2. Barrierenreduktion

Die Barrierenreduktion $\Delta\phi$, die an einem Schottky-Kontakt durch ein elektrisches Feld erzeugt wird, lässt sich nach Abschnitt 2.2.3 für diesen Fall des Zinnmonosulfid-Metall-Übergangs abschätzen. Mit einer maximalen Spannung von 4.5 V und einem Elektrodenabstand von $L = 795 \text{ nm}$ ergibt sich für die Barrierenreduktion: $\Delta\phi=16.0 \text{ mV}$, wenn man für die bestimmte Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r = 32$ ansetzt. Dieser Potentialunterschied ist von der Größenordnung der halben thermischen Energie von 25.9 mV bei einer Temperatur von 300 K. Dies bedeutet, dass bei Raumtemperatur die Barrierenreduktion vernachlässigt werden kann.

A.2.3. Beweis: keine Doppelinjektion

Die Möglichkeit einer Doppelinjektion wird hier untersucht, da im Kapitel 6.5 zunächst nicht ausgeschlossen werden konnte, dass diese Injektionsform vorliegt. Der Einfachheit halber wird bei der unteren Kennlinie von einer Elektroneninjektion ausgegangen, während die obere Kennlinie die Addition beider Ladungsträgerinjektionen (Doppelinjektion) berücksichtigt. Äquivalenterweise ließe sich auch für diese Argumentation in der unteren Kennlinie von einer Löcherinjektion ausgehen.

Diese Vereinfachung ist deshalb gerechtfertigt, da in dem Fall, dass eine Doppelinjektion auch bei der unteren Kennlinie vorläge, auch mit $U_{Ohm-SCLC} = \frac{8}{9} \frac{n_0 q L^2}{\epsilon} \propto n_0$ für Elektronen und $U_{Ohm-SCLC} \propto p_0$ für Löcher zwei Übergangsspannungen zwischen Ohmschem und raumladungsbegrenztem Transport zu beobachten sein müssten.

Da die intrinsische Ladungsträgerkonzentration der Elektronen in der Regel ungleich der der Löcher ist, müssten daher diese zwei Übergangsspannungen zu unterscheiden sein. Dies ist allerdings nicht zu beobachten, so dass bei der unteren Kennlinie auf keinen Fall eine Doppelinjektion vorliegt.

Zur Analyse werden daher im Folgenden zwei Regionen untersucht. Begonnen wird mit dem Ohmschen Bereich, danach folgt der raumladungsbegrenzte Bereich.

Untersuchung der Ohmschen Steigungen

Bei der unteren Kennlinie aus Abb. 6.17 handelt es sich bei dieser Vorstellung um eine Injektion eines Ladungsträgertyps, während in der oberen, grünen Kennlinie eine Doppelinjektion vorliegt, die eine Kombination aus Elektronen- und Löcherstrom darstellt. Man betrachte hierzu Abb.A.3, in der die relevanten Bezeichnungen sowie die verlängerten Ausgleichsgeraden des Ohmschen Bereichs mit aufgeführt werden.

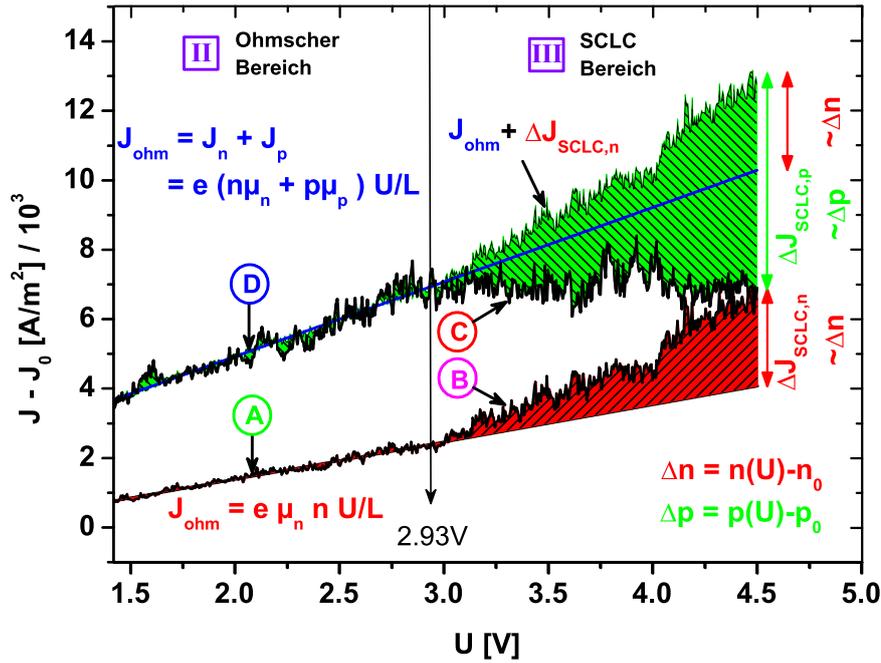


Abbildung A.3.: Die Berücksichtigung der spannungsabhängigen Ladungsträgerinjektion aus der unteren Kennlinie in der oberen Ohmschen Ausgleichsgerade offenbart das Stromdichteverhalten des anderen Ladungsträgertyps.

Aus dieser Vorstellung heraus ergäbe sich durch Subtraktion beider Ausgleichsgeraden im Bereich II die Ohmsche Kennlinie des anderen Ladungsträgertyps. Geht die untere Kennlinie durch Elektronenleitung hervor, dann ließe sich mit dieser Methode der Differenzbildung der Löcherstrom J_p gewinnen, der bei der oberen Kennlinie hinzukommt ($J_{diff} = J_p$). Äquivalent entspricht die Differenz dem Elektronenstrom J_n bei Löcherinjektion in der unteren Kennlinie ($J_{diff} = J_n$).

Die Subtraktion der unteren Ausgleichsgeraden (B) von der in (D) ergibt ein Verhalten der Ohmschen Stromdichte gemäß:

$$J_{diff} = -126.08 + 1073.29 \cdot U \text{ A/m}^2. \quad (\text{A.1})$$

Es wird sofort deutlich, dass die Steigung dieser Kennlinie der Steigung der unteren roten Kennlinie exakt entspricht. Bei einer Doppelinjektion wäre dies nur der Fall,

wenn die Steigung der Löcherstromdichte J_p gleich der Elektronenstromdichte J_n ist, d. h. $\mu_n n = \mu_p p$ gelte.

Dies ist allerdings unwahrscheinlich, wenn auch nicht ausgeschlossen, daher betrachte man weiter den raumladungsbegrenzten Bereich.

Untersuchung des raumladungsbegrenzten Bereichs

Da man durch das Vorhandensein des raumladungsbegrenzten Transports der Kennlinie (B) erfährt, dass die Dichte einer Ladungsträgersorte die intrinsische unter zunehmender Spannung übersteigt, müsste die gleiche Zunahme $n(U) - n_0 = \Delta n \propto \Delta J_{SCLC,n}$ (rot schraffierte Fläche in Abb. 6.17) bei der Addition der Stromdichten zweier verschiedener Ladungsträger auftreten. Bei einer Verlängerung der Ohmschen Ausgleichsgeraden (D), die beide Ohmschen Stromdichten der Ladungsträgersorten $J_n + J_p$ berücksichtigt, sollte daher auch dieselbe Zunahme der raumladungsbegrenzten Stromdichte $\Delta J_{SCLC,n}$ gegenüber dem Ohmschen Transport auftreten. Addiert man daher diese Zunahme der damit verbundenen spannungsabhängigen Ladungsträgerdichte zu der verlängerten Ohmschen Ausgleichsgeraden (D) im SCLC-Bereich, so erhält man die oberer Kennlinie. Um die nahezu konstante Gesamtstromdichte zu bewirken, müsste daher die spannungsabhängige Löcherstromdichte die Differenz zwischen oberster und konstanter Stromdichtekennlinie darstellen (grün schraffierte Fläche).

Da dies allerdings einen Richtungswechsel der Injektion dieser Ladungsträgersorte fordern würde, ist bewiesen, dass die Hysterese keine Doppelinjektion als Ursache hat und daher ausgeschlossen werden kann.

A.3. Probe D

An der mit *Probe D* bezeichneten Sn_xS_y -Nanodraht-Struktur (siehe Abb.A.4) wurden die Stromdichte-Kennlinien unter Variation der Backgate-Spannung. Zusätzlich wurde die Probe zwecks Hochtemperatur-Messungen einem Temper-Schritt unterzogen. Die Ergebnisse werden in diesem Abschnitt präsentiert. Die vollständige Bezeichnung der Probe D ist *030724_Pad2Struk001*.

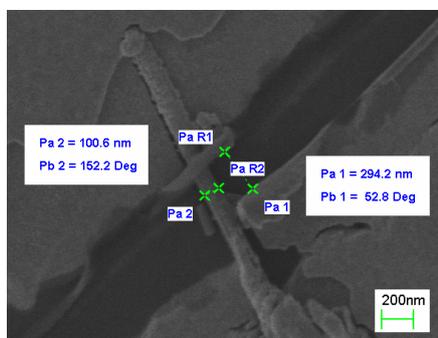


Abbildung A.4.: Die Struktur der Probe D zeigt einen 100 nm breiten Zinnsulfid-Draht mit einem Elektrodenabstand von ca. 300 nm

A.3.1. Variation der Backgatespannung

Die Ergebnisse einer Messung unter Variation der Backgatespannung an *Probe D* sind in Abb.A.5 dargestellt. Unter negativer Spannungen ist die Tendenz gut erkennbar, dass der Stromdichtebetrag mit negativer Backgatespannung zunimmt. Negative Backgatespannungen begünstigen auf der Unterseite der SiO_2 -Isolierschicht eine Löcherleitung auf der Oberseite im Nanodraht. Da die Stromdichte dabei zunimmt, bedeutet dies, dass nicht vorher Elektronenleitung vorgelegen hat, sondern Löcherleitung, die dadurch nochmals unterstützt wird.

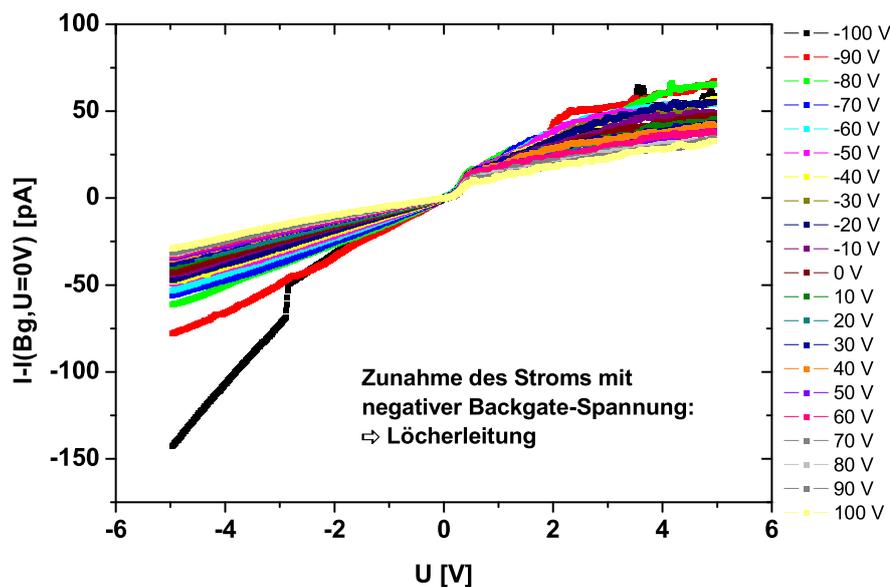


Abbildung A.5.: Die IU -Kennlinie der SnS -Probe D unter Variation der Backgate-Spannung zeigt eine Zunahme des Stroms mit negativer Backgate-Spannung. Die Löcherleitung ist somit der dominierende Ladungstransport-Prozess in SnS -Nanodrähten.

A.3.2. Kontakte zum Nanodraht einlegieren

Die Probe D wurde ebenfalls erhitzt, um die Unterschiede in der Strom-Spannungskennlinie zu untersuchen und die Kontakte zu optimieren. Unter der Annahme, dass durch Diffusion von Gold-Atomen die Kontakte zum Draht Ohmsch werden oder zumindest vorhandene Kontakt-Barrieren reduziert werden können, ist mit einem Anstieg des Stroms nach dem Anneal-Prozess zu rechnen. Betrachtet man jedoch Bild A.6 (links), so ist zu erkennen, dass nach der erfolgten Erhitzung der Probe auf $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 10 Minuten verminderte Leitfähigkeit festzustellen ist. Zwar ist mit der geraden Kennlinienform (rot) nach dem Anneal-Prozess der Ohmsche Charakter wiederzufinden, doch ist mit einem Widerstand von $1.3 \cdot 10^{12}\ \Omega$ die Probe nicht vom Widerstand

des SiO_2 -Substrats zu unterscheiden. Interessanterweise zeigt in negativer Spannungsrichtung die Probe schon vor dem Anneal-Prozess ein nahezu Ohmsches Verhalten. In positiver Richtung ist jedoch erst ein Stromanstieg zu beobachten.

Die doppelt-logarithmische Darstellung in Abb.A.6 (rechts) veranschaulicht noch einmal den um einen Faktor von 10 reduzierten Strom der getemperten Probe. Da der Strom sich gemäß den Proben A,B und C durch eine Potenzfunktion der Spannung darstellen lässt, fällt auf, dass die getemperte Probe eine Näherung hin zum Ohmschen Verhalten vollzieht. Dies liegt anscheinend daran, dass neben der Verminderung der Ladungsträgerkonzentration sich die Injektionsprozesse und damit die Kontakte verbessern.

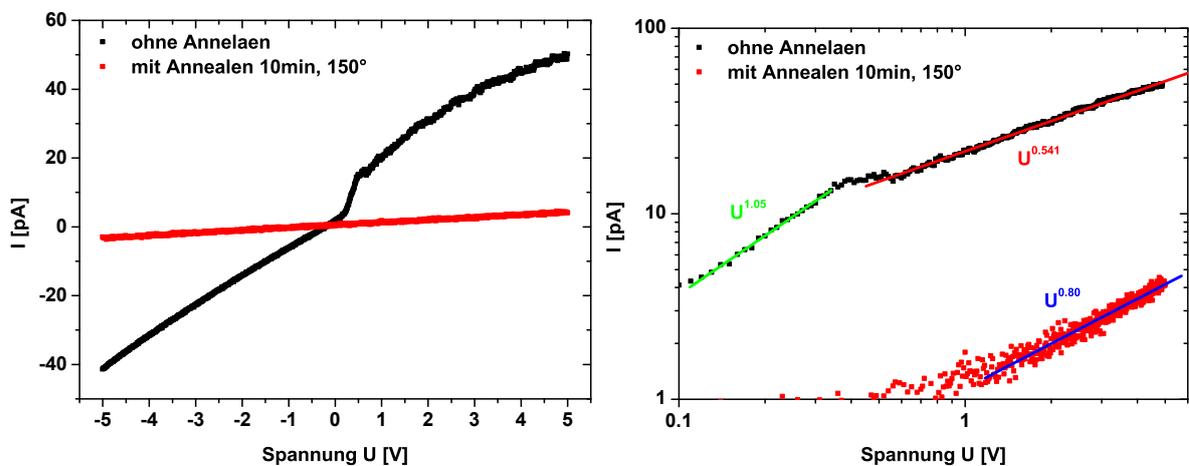


Abbildung A.6.: Unterschiede in der Strom-Spannung-Kennlinie einer Sn_xS_y -Nanodraht-Struktur vor und nach einem 10 minütigen Anneal-Prozess bei 150°C (links), sowie die doppelt-logarithmische Auftragung (rechts).

Irreversible Umstrukturierungen beim Annealen

Dass bei höheren Temperaturen irreversible Umstrukturierungen des Kristallgitters der Nanodrähte stattfinden, kann man in Abb.A.7 erkennen. Die Drähte sind mit angelagerten Zinnsulfid-Körnern des Ausgangsmaterials behaftet. Dennoch lässt sich sehr gut erkennen, dass die Ränder des Drahtes im linken Bild (nach einminütigem Annealen bei 300°C) Rauigkeiten des sonst glatten Zinnsulfid-Materials aufweisen. In der rechten Abbildung sind nach einem weiteren einminütigem Anneal-Prozess bei 500°C deutliche Veränderungen sichtbar. Diese irreversible Umstrukturierungen decken sich mit der Beobachtung der Gruppe S.G. Patil und R.H. Tredgold [177], die dies am Bulk-Material ab einer Temperatur von 475 K ($\approx 202^\circ\text{C}$) feststellten.

Eine Temperatur von ca. 475°C wäre allerdings notwendig, um mit Hilfe eines Eutektikums (z. B. Ge/Au) die Kontakte in die Nanodraht-Enden einzulegen. Da die Nanodrähte allerdings empfindlich auf Temperaturerhöhung reagieren, ist dies

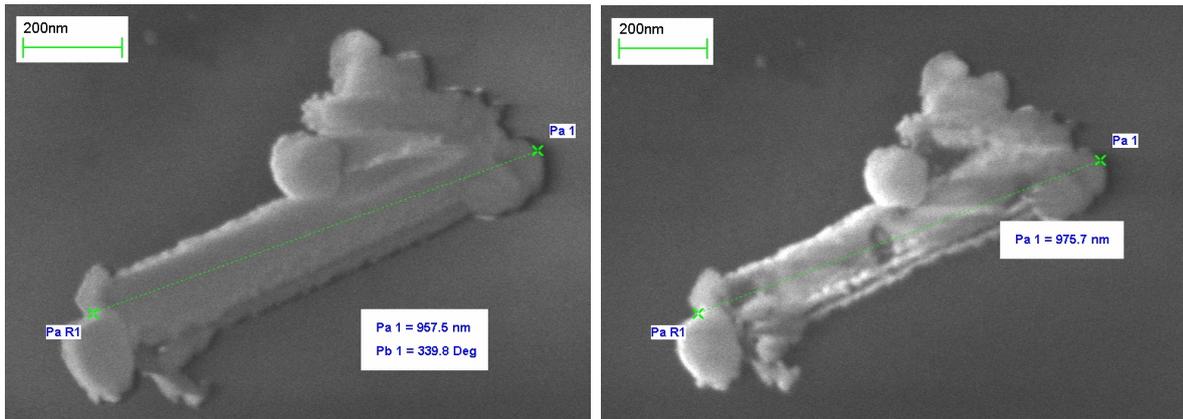


Abbildung A.7.: Irreversible Kristallumstrukturierung bei SnS bei höheren Temperaturen. Im linken Bild sind schon nach einer Minute Annealen bei 300 °C Unregelmäßigkeiten am Rand des Drahtes zu beobachten. Starke Materialumbildung und -abtragung sind im rechten Bild zu erkennen (eine Minute bei 500 °C annealen)

nicht möglich. Aufgrund dessen wurde in dieser Arbeit grundsätzlich darauf verzichtet, Nanodrähte einzulegieren, und stattdessen der Fokus auf die Messung von Nanodrähten im unbehandelten Rohzustand gelegt.

Fazit: p-Leitung der SnS-Nanodrähte

Die Tatsache, dass die Leitfähigkeit eines SnS-Nanodrahtes durch einen Temperschnitt abnimmt (Abb.A.6) - vor dem Hintergrund, dass bei einer Erhitzung über 280 °C ein Transfer von p- zur n-Leitung (siehe hierzu Anhang C.2.1 und [178]) beobachtet wurde - legt den Rückschluss nahe, dass das SnS-Nanodraht-Material vom p-Typ ist. Denn nur unter dieser Voraussetzung reduziert sich die p-Leitung durch einen Temperschnitt, bevor eine n-Leitung dominiert.

Da das Pulver dieser Arbeit allerdings bei einer Temperatur von 300 °C hergestellt wurde, müsste dieses nach den Untersuchungen von N. Koteeswara Reddy et al. [178] einem n-Halbleiter entsprechen.

A.4. Verallgemeinerung des Modells unter Einbeziehung des Ohmschen Bereichs

Das entwickelte Modell zur Beschreibung der Hysterese wurde unter der Annahme einer exponentiellen Fallenverteilung und raumladungsbegrenztem Transport entwickelt und hergeleitet. Damit ließ sich der Transport im raumladungsbegrenzten Bereich sehr gut beschreiben und die Herkunft der Hysterese klären.

Allerdings wurde die Frage bisher nicht gestellt, ob die Resultate des entwickelten Modells mit seiner physikalischen Separationsfähigkeit unter Quotientenbildung der

Stromdichten nicht auch im Ohmschen Bereich verwertbare Aussagen liefert.

A.4.1. Was für ein Verhalten des Stromdichte-Quotienten wäre im Ohmschen Bereich zu erwarten ?

Im Ohmschen Bereich ist die Stromdichte gegeben durch $J = qn_0\mu\frac{U}{L}$. In diesem Bereich dominiert die intrinsische Ladungsträgerdichte n_0 die injizierte Ladungsträgerdichte. Wie in dieser Arbeit aber gezeigt wurde, können die Ladungen die Fallen wieder verlassen, so dass von dieser zusätzlichen Ladungsträgerdichte $n_{t,i}$ ein Anteil der Ladungsträgerdichte Δn am Ohmschen Transport mitwirkt. Die Unterscheidung der oberen und unteren Stromdichte im Ohmschen Bereich lässt sich analog zum raumladungsbegrenzten Bereich aus dem Stromdichte-Quotienten gewinnen:

$$\frac{J_{oben}}{J_{unten}} = \frac{q\mu(n_0 + \Delta n)\frac{U}{L}}{q\mu n_0\frac{U}{L}} \quad (\text{A.2})$$

$$= \frac{n_0 + \Delta n}{n_0}. \quad (\text{A.3})$$

Dieses Ergebnis lässt sich nachvollziehen, da die meisten Ohmschen Eigenschaften, wie die Proportionalität der Stromdichte zur Ladung, der Mobilität und der elektrischen Feldstärke $\mathcal{E} = U/L$ durch Bildung des Quotienten heraus fallen.

Aus obiger Gleichung (A.3) ist folglich ein konstanter Stromdichte-Quotient **zu erwarten**, wenn unter gleichmäßig sich reduzierender Spannung der Beitrag der aus den Fallen frei werdenden Ladungen Δn als konstant angenommen wird. Wird hingegen mit abnehmender Spannung eine geringere Ladungsträgermenge erwartet, die aus den Fallen stammt, dann müsste die Steigung des Stromdichte-Quotienten im Ohmschen Bereich positiv sein. An Probe C lässt sich allerdings ein linearer Zusammenhang mit negativer Steigung zwischen dem Stromdichte-Quotienten und der sich in der Hysterese-Schleife reduzierenden Spannung U_{now} beobachten .

Fazit: Es ist folglich zu vermuten, dass die dominierende intrinsische Ladungsträgerdichte des Ohmschen Charakters, wie oben beschrieben, durch Bildung des Stromdichte-Quotienten weitgehend eliminiert wird. Hierdurch können die Eigenschaften des raumladungsbegrenzten Transports im Stromdichte-Quotienten in Erscheinung treten. An der Hysterese ist zu beobachten, dass die unter raumladungsbegrenztem Transport injizierten Ladungen unter Reduktion der Spannung ebenfalls durch Entladung der Fallen auch im Ohmschen Bereich zum Transport beitragen können. Die Darstellung des logarithmierten Stromdichte-Quotienten ermöglicht folglich auch eine Analyse funktionaler Zusammenhänge im Ohmschen Bereich. Wie die Ladungsträger des raumladungsbegrenzten Transports gemeinsam mit den intrinsischen Ladungsträgern in den Stromdichte-Quotienten eingehen, wird im nächsten Abschnitt genauer untersucht.

A.4.2. Verallgemeinerung des Modells: raumladungsbegrenzter Charakter im dominierenden Ohmschen Bereich

Während das entwickelte Modell zur Beschreibung der Hysterese sich durch den zugrundeliegenden raumladungsbegrenzten Transport lediglich auf den raumladungsbegrenzten Bereich beschränkt, soll das *verallgemeinerte Modell* auch den Ohmschen Bereich einschließen. Um dies bewerkstelligen zu können, ist es notwendig, den Spannungsübergang $U_{Ohm-SCLC}$ zwischen beiden Bereichen zu nutzen, um den theoretisch zu erwartenden Stromdichte-Quotienten an dieser Position $U_{Ohm-SCLC}$ als Randwert-Bedingung zu verwenden, damit sich hieraus Ansätze zur Verallgemeinerung des Modells gewinnen lassen.

Die Ladungsträgerdichte $n_{t,i}(U)$ der zunächst gebundenen und injizierten Fallenladungen, die, wie bei der Herleitung des Modells gezeigt wurde, wieder frei werden können, ist an der Position des Spannungsübergangs $U_{Ohm-SCLC}$ gegeben durch:

$$n_{t,i}(U_{Ohm-SCLC}) = N_t e^{\frac{E_{Fn}-E_c}{k_B T_t}} \left(e^{\gamma \frac{q U_{Ohm-SCLC}}{k_B T_t}} - 1 \right) \quad (A.4)$$

$$\cong n_0. \quad (A.5)$$

Hierbei wurde der Spannungsvorfaktor γ berücksichtigt. Da der raumladungsbegrenzte Bereich jenen Bereich kennzeichnet, in dem die injizierte Ladungsträgerdichte größer der intrinsischen ist, folgt daraus, dass diese am Übergang ungefähr gleich der intrinsischen Ladungsträgerdichte n_0 sein muss: $n_{t,i}(U_{Ohm-SCLC}) \cong n_0$.

Zur Klärung, wie der Stromdichte-Quotient angepasst werden muss, damit das sonst nur im raumladungsbegrenzten Bereich gültige Modell ebenfalls im Ohmschen Bereich anzuwenden ist, werden die wesentlichen Bestandteile der Herleitung erneut analysiert.

$$\left. \frac{J_{oben}}{J_{unten}} \right|_{SCLC\text{-Bereich}} = \frac{N_t e^{\frac{E_{Fn}-E_c}{k_B T_t}} \left(e^{\gamma \frac{q U_{now}}{k_B T_t}} - 1 \right) + \left(e^{\gamma \frac{q U_{max}}{k_B T_t}} - e^{\gamma \frac{q U_{now}}{k_B T_t}} \right)}{N_t e^{\frac{E_{Fn}-E_c}{k_B T_t}} \left(e^{\gamma \frac{q U_{now}}{k_B T_t}} - 1 \right)} \quad (A.6)$$

$$= \frac{e^{\gamma \frac{q U_{max}}{k_B T_t}} - 1}{e^{\gamma \frac{q U_{now}}{k_B T_t}} - 1}. \quad (A.7)$$

Der Spannungsvorfaktor γ wurde in den vorherigen Abschnitten mittels linearer Approximation des Stromdichte-Quotienten im raumladungsbegrenzten Bereich ermittelt. Derselbe lineare Zusammenhang ergibt sich durch Näherung von Gl.(A.7), wenn die Subtraktionen der Einsen im Zähler und Nenner vernachlässigbar gegenüber den Exponentialtermen sind, so dass sich das bekannte Ergebnis erschließt:

$$\frac{J_{oben}}{J_{unten}} \approx e^{\gamma \frac{q U_{max}}{k_B T_t}} - \gamma \frac{q}{k_B T_t} U_{now}. \quad (A.8)$$

Sind die in Gl.(A.7) enthaltenen Exponential-Terme ($e^{\gamma \frac{q U_{max}}{k_B T_t}}$ und $e^{\gamma \frac{q U_{now}}{k_B T_t}}$) nicht sehr viel größer als Eins, so lassen sich die Subtraktionen der Einsen sowohl im Zähler

als auch im Nenner nicht vernachlässigen und die in Gl.(A.8) enthaltene Näherung wird ungültig. Dies ist genau im Ohmschen Bereich der Fall, da die Eins entsprechend Gl.(6.67) bzw. Gl.(6.72) von der Integration der effektiven Zustandsdichte über die Energiebereiche ausgehend von der Fermi-Energie E_F bis hin zu der spannungsverschobenen Quasi-Fermi-Energie $E_{Fn} + qU$ resultiert.

Um die im Ohmschen Bereich dominierende intrinsische Ladungsträgerdichte n_0 im Stromdichte-Quotienten zu berücksichtigen, ist eine Modifikation des Quotienten notwendig. Denn der Stromdichte-Quotient, der die Hysterese unter raumladungsbegrenztem Transport unter exponentieller Fallenverteilung beschreibt, kann folglich nur im raumladungsbegrenzten Bereich gültig sein. Alle anderen zu den Stromdichten nötigen Vorfaktoren, entsprechend Gl.(A.6), sind durch Bildung des Stromdichte-Quotienten eliminiert worden.

$$\frac{J_{oben}}{J_{unten}} \Big|_{\text{Ohmscher \& SCLC-Bereich}} = \frac{\overbrace{\left(e^{\gamma' \frac{qU_{max}}{k_B T_t}} - 1 \right)}^{\text{SCLC-Anteil}} + \overbrace{\left(e^{\gamma' \frac{qU_{Ohm-SCLC}}{k_B T_t}} - 1 \right)}^{\text{Ohmscher Anteil}}}{\underbrace{\left(e^{\gamma' \frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1 \right)}_{\text{SCLC-Anteil}} + \underbrace{\left(e^{\gamma' \frac{qU_{Ohm-SCLC}}{k_B T_t}} - 1 \right)}_{\text{Ohmscher Anteil}}} + B \quad (\text{A.9})$$

$$\text{für } \underbrace{U_{now} = U_{Ohm-SCLC}}_{=} \quad \frac{e^{\gamma' \frac{qU_{max}}{k_B T_t}} - 1}{e^{\gamma' \frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1} \quad (\text{A.10})$$

Die Stromdichten der oberen und der unteren Kennlinie (J_{oben} und J_{unten}) enthalten im Ohmschen Bereich den der intrinsischen Ladungsträgerdichte $n_0 \cong n_{t,i}(U_{Ohm-SCLC})$ aus Gl.(A.5) proportionalen Anteil $\left(e^{\gamma' \frac{qU_{Ohm-SCLC}}{k_B T_t}} - 1 \right)$, der sich an der Übergangsspannung $U_{Ohm-SCLC}$ ergibt. Mit Gl.(A.9) wurde nun ein Stromdichte-Quotient eingeführt, der den Ohmschen Bereich berücksichtigt, d. h. auch in diesem Bereich gültig ist. Dadurch ergibt sich die Randbedingung, dass am Spannungsübergang $U_{Ohm-SCLC}$ der den Ohmschen Bereich berücksichtigende Stromdichte-Quotient jenem ursprünglichen Stromdichte-Quotient zu entsprechen hat, der ausschließlich für den raumladungsbegrenzten Bereich definiert war. Um diese Randbedingung erfüllen zu können, wurde der noch zu bestimmende Platzhalter B eingeführt. Aus obiger Randbedingung in Gl.(A.10) ergibt sich für die Variable B :

$$B = \frac{\left(e^{\gamma' \frac{qU_{max}}{k_B T_t}} - 1 \right) - \left(e^{\gamma' \frac{qU_{Ohm-SCLC}}{k_B T_t}} - 1 \right)}{\left(e^{\gamma' \frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1 \right) + \left(e^{\gamma' \frac{qU_{Ohm-SCLC}}{k_B T_t}} - 1 \right)}. \quad (\text{A.11})$$

Da die Randbedingung am Spannungsübergang $U_{Ohm-SCLC}$ gilt, ist $U_{Ohm-SCLC} = U_{now}$ erfüllt. Umgekehrt lässt sich allerdings damit nicht unterscheiden, ob bei einer

Verallgemeinerung des Modells für Spannungswerte ungleich des Spannungsübergangs im Term B die Variablen $U_{Ohm-SCLC}$ nicht durch U_{now} zu ersetzen sind.

Unter Berücksichtigung dieser Überlegung stellt sich heraus, dass unter Austausch von $U_{Ohm-SCLC}$ durch U_{now} im Zählerterm ($e^{\gamma' \frac{qU_{Ohm-SCLC}}{k_B T_t}} - 1$) in Gl.(A.11) sich der insgesamte Kurvenverlauf des Stromdichte-Quotienten mit diesem verallgemeinerten Modell sowohl im Ohmschen als auch raumladungsbegrenzten Bereich sehr gut beschreiben lässt (siehe Abb.A.8 rechts).

Der Stromdichte-Quotient des verallgemeinerten Modells ist somit in der vollständigen Form gegeben durch:

$$\frac{J_{oben}}{J_{unten}} = \frac{\left(e^{\gamma' \frac{qU_{max}}{k_B T_t}} - 1 \right) + \left(e^{\gamma' \frac{qU_{Ohm-SCLC}}{k_B T_t}} - 1 \right)}{\left(e^{\gamma' \frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1 \right) + \left(e^{\gamma' \frac{qU_{Ohm-SCLC}}{k_B T_t}} - 1 \right)} + \quad (A.12)$$

$$+ \frac{\left(e^{\gamma' \frac{qU_{max}}{k_B T_t}} - 1 \right) - \left(e^{\gamma' \frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1 \right)}{\left(e^{\gamma' \frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1 \right) + \left(e^{\gamma' \frac{qU_{Ohm-SCLC}}{k_B T_t}} - 1 \right)} \quad (A.13)$$

$$= \frac{2 \left(e^{\gamma' \frac{qU_{max}}{k_B T_t}} - 1 \right) + \left(e^{\gamma' \frac{qU_{Ohm-SCLC}}{k_B T_t}} - e^{\gamma' \frac{qU_{now}}{k_B T_t}} \right)}{\left(e^{\gamma' \frac{qU_{now}}{k_B T_t}} - 1 \right) + \left(e^{\gamma' \frac{qU_{Ohm-SCLC}}{k_B T_t}} - 1 \right)}. \quad (A.14)$$

In Abb.A.8 (links) sind die theoretischen Kennlinien für die unterschiedlichen Approximationen abgebildet. Der aus der linearen Approximation $\frac{J_{oben}}{J_{unten}} = \exp\left(\gamma \frac{qU_{max}}{k_B T_t} - \gamma \frac{q}{k_B T_t} U_{now}\right)$ im raumladungsbegrenzten Bereich (2.93 V bis 4.5 V, rot eingefärbte Ausgleichsgerade in Abb. A.8 links) resultierende Spannungsvorfaktor γ wurde auch in die der Gl.(A.6) entsprechenden Funktion eingesetzt, bei der die Subtraktionen der Einsen im Zähler und Nenner des Stromdichte-Quotienten nicht vernachlässigt wurde.

Es stellt sich heraus, dass mit dem Spannungsvorfaktor γ die Kennlinie des Stromdichte-Quotienten ohne Vernachlässigung der Einsen (pink eingefärbte Ausgleichsfunktion) weder im Ohmschen noch im raumladungsbegrenzten Bereich adäquat nähert. Eine Approximation unter Berücksichtigung der Einsen (blau eingefärbte Ausgleichsfunktion) ergibt einen neuen, veränderten Spannungsvorfaktor $\gamma' = 1/51.68$. Hier lässt sich sehr eindrucksvoll beobachten, dass ohne Anpassung das ausschließlich im raumladungsbegrenzten Bereich gültige Modell im Ohmschen Bereich eindeutig nicht den Kennlinienverlauf des Stromdichte-Quotienten wiedergibt. Das entwickelte *verallgemeinerte Modell* hingegen ist sehr wohl in der Lage auch den Verlauf des Stromdichte-Quotienten im Ohmschen Bereich vorherzusagen, wenn die im raumladungsbegrenzten Bereich gewonnenen Parameter γ' , T_t unter Berücksichtigung des

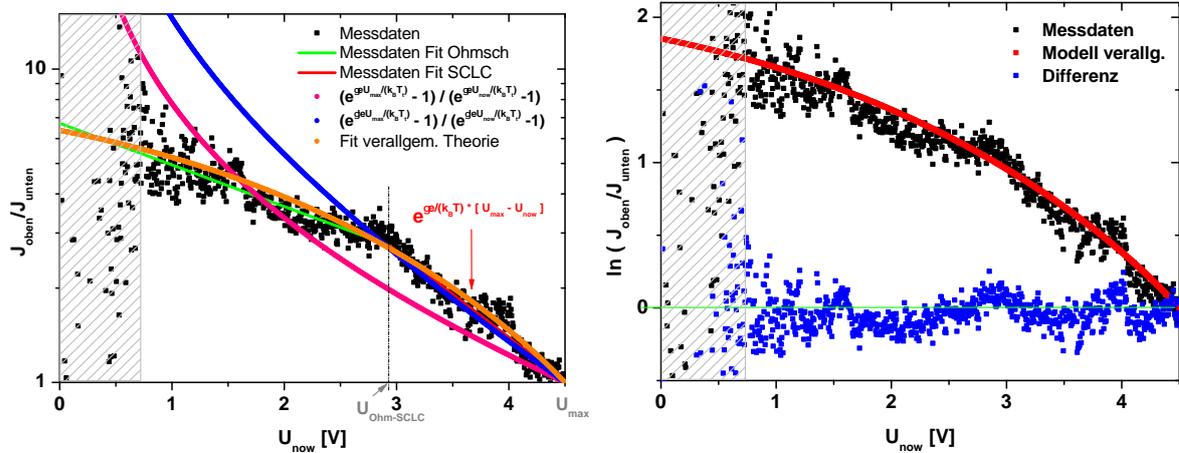


Abbildung A.8.: Darstellung des logarithmierten Stromdichte-Quotienten als Funktion der von der maximalen Spannung U_{max} zurückfahrenden Spannung U_{now} . Entwicklung des auf den Ohmschen Bereich erweiterten, verallgemeinerten Modells (links) und der resultierende theoretische Verlauf (rechts), der sich allein aus den im raumladungsbegrenzten Bereich (oberhalb 2.93 V) gewonnenen Parametern ergibt.

Spannungsübergangs $U_{Ohm-SCLC}$ bestimmt wurden.

Die nach dem verallgemeinerten Modell in Abb.A.8 (rechts) dargestellte Ausgleichsfunktion beinhaltet den Spannungsvorfaktor γ' , der im raumladungsbegrenzten Bereich (2.93 V bis 4.5 V) bestimmt wurde. Das bedeutet, dass im Ohmschen Bereich der gesamte restliche Kurvenverlauf ausschließlich der Vorhersage des erweiterten Modells entspricht. Aufgrund dessen darf die Beschreibung des aus dem Datensatz erzeugten Stromdichte-Quotienten durch das verallgemeinerte Modell durchaus als sehr gut bezeichnet werden. Damit ist eine Verallgemeinerung des Modells vom rein raumladungsbegrenzten Bereich auf den Ohmschen Bereich erfolgreich durchgeführt.

A.5. Ptsalz-Nanodrähte

A.5.1. Variation der Temperatur

Die Temperaturmessungen wurden in einer Heliumkanne durchgeführt. Dazu wurde die Probe in einen dafür vorgesehenen Probenstab (Kannenstab) eingebaut, der für die Temperaturabhängigkeit langsam in das oberhalb der Heliumflüssigkeit (4.2 K) befindliche kalte Heliumgas geschoben wurde.

Der Probeneinbau in den Kannenstab stellte sich als sehr diffizil heraus, da die Platinsalz-Nanodraht-Strukturen äußerst empfindlich sind, und nahezu alle Proben beim Einbau zerstört wurden, trotz elektrischen Kurzschlusses der Zuleitungen und verwendeter Erdung. Um nach der Messung in der Heliumkanne zu verhindern, dass Wasser der Luftfeuchtigkeit am Salzdraht kondensiert, kristallisiert, und anschließend

nach dem Aufwärmen das Salz auflöst, wurde der Probenstab in eine separate Röhre transferiert, in der mittels Turbopumpe ein Vakuum erzeugt wurde. Während der Messung des Stroms und der Variation der Temperatur, wurde die über den Nanodraht abfallende Source-Drain-Spannung bei $U = 1$ V festgehalten.

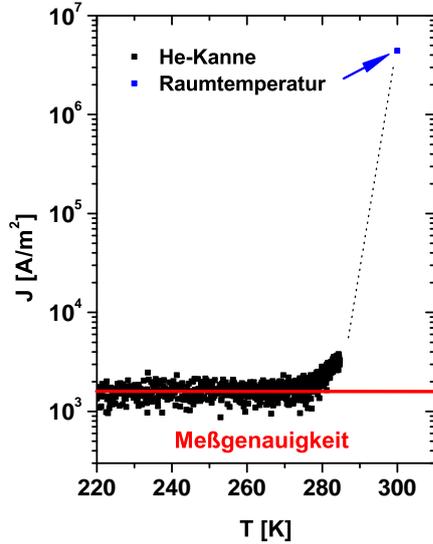


Abbildung A.9.: *Logarithmische Darstellung der Stromdichte als Funktion der Temperatur bei einer Spannung von $U = 1$ V.*

Das Messergebnis dieser Temperaturabhängigkeit ist in Abb.A.9 zu beobachten. Zusätzlich wurde der Messwert für die Stromdichte, die aus der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie unter Raumtemperatur (RT) bei der Spannung von $U = 1$ V resultiert, in die Darstellung der Stromdichte als Funktion der Temperatur integriert. Der Messaufbau mit seinen Filtern und verwendeten Geräten wurde dabei nicht verändert. Es zeigt sich ein isolierender Bereich unterhalb der Temperatur von 280 K, in dem der Strom unter die Messgenauigkeit von 10 pA fällt. Oberhalb dieses Wertes ist ein Anstieg des Stroms bzw. der Stromdichte zu erkennen. Dies entspricht dem Bild eines Halbleiters. Die Messgenauigkeit von 10 pA entspricht bei einem Drahtdurchmesser von 80.37 nm einer Stromdichte von $10 \text{ pA}/(\pi(80.37 \text{ nm}/2)^2) \approx 1971 \text{ A/m}^2$. Der Anstieg der Stromdichte lässt sich mittels einer Arrhenius-Darstellung Abb.A.10 auswerten. Grundlage der meisten Metall-Halbleiter-Übergänge ist die sich bildende Schottky-Barriere entsprechend Tabelle 2.1. Dies bedeutet, dass sich die Stromdichte in der Regel durch:

$$J \approx A^* T^2 e^{-\frac{e\phi_B}{k_B T}} \quad (\text{A.15})$$

beschreiben lässt. Wird daher allgemein die Stromdichte durch das Quadrat der Temperatur T^2 geteilt und gegen $1/T$ aufgetragen, so erhält man eine lineare Funktion. Gemäß Gl.(A.15) beträgt dann die Steigung der Geraden $\frac{e\phi_B}{k_B}$ K, woraus sich die Barrierenhöhe/ Aktivierungsenergie ϕ_B bestimmen lässt.

Entsprechend Abb.A.10 ergibt sich ohne Berücksichtigung der Messung bei Raumtemperatur aus der Geradensteigung eine Aktivierungsenergie von $q\Phi_B = 0.58 \text{ eV}$.

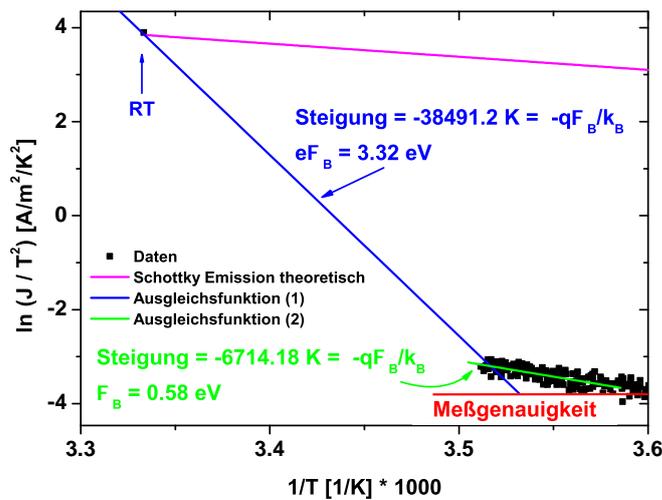


Abbildung A.10.: Die Arrhenius-Darstellung der Stromdichte liefert je nach Temperaturbereich verschiedene Aktivierungsenergien.

Da allerdings ein Übergang zwischen den Messdaten der Kannenmessung und der Raumtemperatur stattfinden muss, wurde ebenfalls eine Gerade in den Übergangsbereich genähert, so dass sich eine Aktivierungsenergie von $q\Phi_B \geq 3.32$ eV ergäbe. Eine dieser Energien wäre demnach erforderlich, um den elektrischen Transport innerhalb des Platinsalzes zu aktivieren. Die ermittelte Schottky-Emissions-Funktion aus Kapitel 7.1.7 ist ebenfalls in der Abb.A.10 eingezeichnet. Ihr Verlauf entspricht nicht den Stromdichten, die bei der Temperaturmessung unter tiefen Temperaturen ($T < 300$ K) bestimmt wurden, unter der die Probe zerstört wurde. Dies kann bedeuten, dass die Kristallstruktur des Nanodrahts sich bei der Abkühlung unterhalb der Raumtemperatur derart verspannt hat, dass es zum kristallinen Bruch des fragilen Salz-Nanodrahts führte.

A.6. ZnO-Nanodrähte

Auch an ZnO-Nanodrähten wurde im Zuge dieser Arbeit versucht, elektrische Charakterisierungsmessungen durchzuführen. Dazu wurde der bewährte Messaufbau mit Vakuumkammer verwendet. Es stellte sich jedoch bei ZnO-Nanodrähten heraus, dass kein Strom durch die Nanodrähte unter zulässigen Spannungsbereichen floss. Derartige Bedingungen sind dadurch gekennzeichnet, dass noch keine Elektromigrationseffekte auftreten, die zur Zerstörung der Elektrodengeometrie führen. So wurde eine Spannung von bis zu 10 V an den Nanodrähten mit einem Elektrodenabstand von ca. 1 μm eingesetzt. Mit einem damit verbundenen Maximalfeld von 10^7 V/m entspricht dies dem Durchbruchfeld von 10^5 V/m, das in der Arbeit der Gruppe E. Monroy, F. Omnès und F. Calle [179] genannt wurde.

Um eine Leitfähigkeit zu bewirken, wurde auch in dieser Arbeit versucht, die von anderen Gruppen beobachtete hohe UV-Sensibilität der Nanodrähte[113] zu nutzen. Dazu wurden leistungsstarke UV-LEDs im Innenraum der Vakuumkammer direkt über der Probe angebracht. Auch hier ließ sich keine Leitfähigkeit beobachten.

Daraus lässt sich schließen, dass entweder die Injektion von Ladungsträgern in die Nanodrähte nicht ausreichend war, oder die Nanodrähte nicht aus ZnO bestanden, sondern aus dessen Hydroxid $Zn(OH)_2$. Für Letzteres spricht auch die verwendete Herstellungsmethode der zur Verfügung gestellten Nanodrähte, denn diese Nanodrähte wurden von M. Kreye (aus der Gruppe von Prof. Dr. Andreas Waag) in wässrigem Milieu produziert. Aufgrund des hydrophoben Charakters des Lacks der Elektronenstrahlolithographie (CoPolymer, PMMA, siehe hierzu Abschnitt D.1.2) ist davon auszugehen, dass der Lack nicht den Nanodraht umschließt, wodurch ein funktionierender Lithographie-Prozess verhindert wurde. Dies ließ sich auch bei allen Lithographie-Prozessen mit ZnO -Nanodrähten beobachten. Denn im Gegensatz zu den ZnO -Nanodrähten ließen sich an anderen Materialien wie den SnS - sowie Kohlenstoffnanodrähten lithographisch elektrisch gut injizierende Kontakte realisieren. Bei den ZnO -Nanodraht-Proben konnte hingegen beobachtet werden, dass an den Kontaktbereichen tropfenförmige Bereiche existierten, die keine Metallisierungsschicht aufweisen. Es ist nicht auszuschließen, dass die nasschemisch erzeugten ZnO -Nadeln Wassermoleküle angelagert und sich zu Zinkhydroxid $Zn(OH)_2$ umgewandelt haben. Da der Nanodraht dann hydrophil wäre und der für die Lithographie verwendete Lack hydrophob ist, kann der Lack keinen direkten Kontakt mit dem Nanodraht aufbauen. Dadurch ist auch die Lithographie problematisch.

A.6.1. Fazit

Für die elektrische Kontaktierung von ZnO -Nanodrähten ist sicherzustellen, dass:

1. eine Hydratisierung der ZnO -Nanodrähte nach ihrer Herstellung und vor Lithographie-Prozessen verhindert wird
2. oder eine maskenlose Kontaktierung mittels Lithographie-Schritten verwendet wird
3. oder ganz auf nachträgliche Lithographie verzichtet wird (Draht-auf-Metall-Strukturen oder Spitzen-Kontaktierung)
4. oder eine Hydratisierung wieder rückgängig gemacht wird durch Austempnen. Wie sich dies auf die Kristallgitterstruktur auswirkt, muss dazu untersucht werden.

B. Leitfähigkeitsmessungen an Proteinkristallen

B.1. Motivation der Messung

Der Prozess der Photosynthese geht weit zurück in die Urgeschichte der Erde und ist wahrscheinlich 3,5 Milliarden Jahre alt, während sich die oxygene Photosynthese wahrscheinlich erst vor 3 Milliarden Jahren entwickelte.

Die oxygene Photosynthese nutzt Sonnenenergie mit Hilfe zweier großer Proteinkomplexe zur Ladungsseparation[180]. Diese sind das *Photosystem I* (PSI) und das *Photosystem II* (PSII). Mittels raffiniertem Antennensystem können Pigmente des PSI und des PSII durch Absorption von Lichtquanten geeigneter Energie elektrisch angeregt werden. Da diese „Reaktion auf Licht“ eine Ladungstrennung bewirkt, werden alle am Lichteinfang beteiligten Untereinheiten dem Reaktionszentrum zugeordnet, von dem aus die Ladungsträger verteilt werden.

Die Ladungsträgertrennung geschieht somit äquivalent zu einer Photodiode oder Solarzelle, bei der die Ladungsträgertrennung über die Bandverbiegung des auf wenige Mikrometer ausgedehnten Übergangs bewirkt wird. Ein nicht unwesentlicher Unterschied liegt allerdings darin, dass das Reaktionszentrum wenige Nanometer umfasst und deutlich effizienter wirkt, da ca. 100 % des energetisch geeigneten Lichts absorbiert werden. Einen Vergleich zwischen Photodiode und Reaktionszentrum des PSI ist in Abb.B.1 dargestellt und ist zulässig, da Proteine ebenfalls Halbleiter sind[181, 182].

Das Potential einer Nutzung der Funktionalität dieser lebenswichtigen Proteinkomplexe wurde nun auch von größeren Wissenschaftsgruppen erkannt. So wurden FET-Transistoren hergestellt [184, 185], die mittels molekularer Drähte die Multi-Protein-Komplexe des PSI kontaktierten. Hierbei handelte es sich ebenfalls um den Multi-Protein-Komplex PSI, der aus dem Cyanobakterium *Thermosynechococcus elongatus* (ältere Bezeichnung: *Synechococcus elongatus*) gewonnenen wurde. Hierbei ließ sich die Lichtfunktion nutzen.

Das in dem Abschnitt dieser Arbeit verfolgte Ziel ist allerdings ein anderes. Die ganze Halbleiterindustrie und -forschung nutzt Halbleiter, die als kristalline Festkörper vorliegen. Ein grundlegendes Verständnis über Proteinkristalle ist von großem Wert, wenn die Entwicklung dazu übergehen sollte, die bestehenden Halbleiterstrukturen

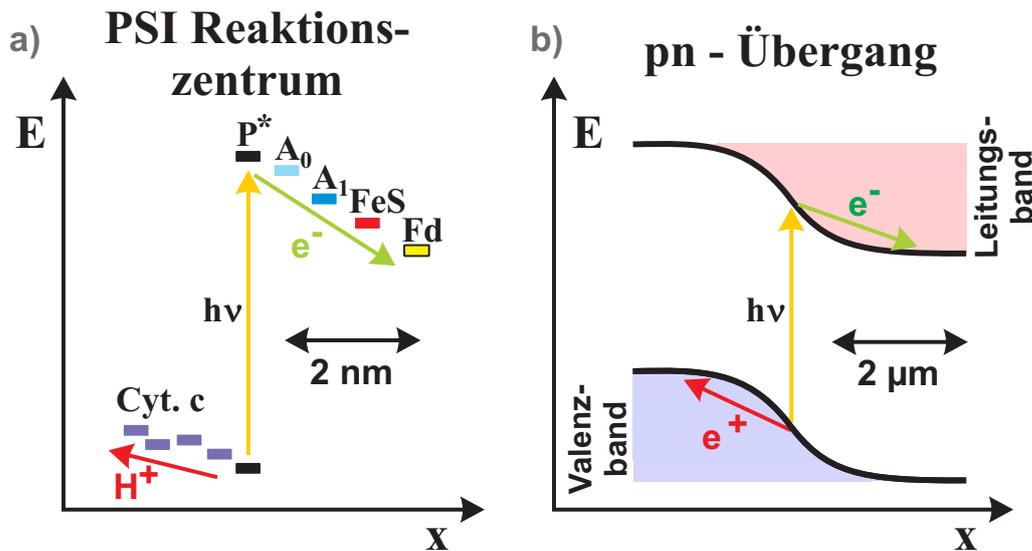


Abbildung B.1.: Vergleich zwischen dem PSI-Reaktionszentrum und einer Halbleiter-Photodiode[183]. Die Ladungsträgertrennung bei Absorption der Energie eines Lichtquants als auch der Ladungstransfer im PSI verlaufen analog einer nanoskaligen molekularen Photodiode. Ihr Wirkungsquerschnitt übertrifft auf engstem Raum den eines künstlich herstellbaren pn -Übergangs um drei Größenordnungen.

aus biologischen Bestandteilen herzustellen und die Erkenntnisse der Festkörperphysik in diese Richtung zu erweitern. Eine Herstellung biologischer Halbleiterstrukturen würde insbesondere die Produktionskosten drastisch senken, da sich die hoch effiziente Reproduktion von Zellen zur Produktion ausnutzen ließe.

B.1.1. Interessensschwerpunkt: Kristalle aus Proteinkomplexen

Im Jahre 1988 wurden Hartmut Michel, Johann Deisenhofer und Robert Huber der Nobelpreis der Chemie für die Bestimmung der dreidimensionalen Struktur eines photosynthetischen Reaktionszentrums des Purpurbakteriums *Rhodospseudomonas viridis* verliehen. An diesem gelang dem Team erstmals die Kristallisation der Reaktionszentren, wodurch eine genaue molekulare Strukturanalyse gelang. Dadurch konnte die genaue atomare Gitterstruktur dieses Membranprotein-Komplexes ermittelt werden. Da das Photosyntheszentrum des Purpurbakteriums dem der höheren Pflanzen ähnelt, lassen sich die Ergebnisse auf höhere Pflanzen übertragen.

Äquivalent hierzu gelang Petra Fromme[180] mit ihrer Arbeitsgruppe die Bestimmung der dreidimensionalen Struktur des Photosystems I, das aus Cyanobakterien *Thermosynechococcus elongatus* (ältere Bezeichnung: *Synechococcus elongatus*) gewonnen und kristallisiert werden konnte.

Eine interessante Fragestellung ist daher, wie sich ein Proteinkristall mit

Photosynthese-Funktion und bekannter Struktur unter Einwirkung elektrischer Felder verhält.

Protein-Kristalle sind in Lösungen Halbleiter[181] und können ebenfalls wie herkömmliche Halbleiterkristalle nicht-biologischer Systeme (*Si*, *GaAs*, *AlAs*,...) Defekte aufweisen (siehe Anhang D.17). In der Biologie und Biophysik werden meistens spektroskopische Methoden eingesetzt, um kontaktlos Bakterien zu unterscheiden (Raman-Spektroskopie[186]) oder Einblick in innere physikalische Vorgänge zu erhalten (Mößbauer-Spektroskopie [?]).

Da für die Halbleiterindustrie elektrisch kontrollierbare Systeme von Interesse sind, ist daher in dieser Arbeit die elektrische Leitfähigkeit

Worin unterscheiden sich folglich diese Protein-Kristalle in elektrischen

B.1.2. Spekulative Nutzungsmöglichkeiten von Protein-Kristallen

Die Kenntnis und Nutzung von Leitungsmechanismen insbesondere innerhalb von Proteinkristallen könnte einen entscheidenden Meilenstein darstellen, um die vielseitigen Funktionen verschiedener Protein-Komplexe innerhalb von Proteinkristallen nutzbar zu machen. Hierbei liegt ein wesentlicher Schlüssel in der elektrischen oder optischen Kontrollierbarkeit dieser Funktionen von außen.

So könnten in Zukunft elektrisch steuerbare Bauelemente in Form von Nanofabriken basierend auf Proteinkristallen hergestellt werden, die eine definierte Funktion erfüllen. Eine Funktion wäre z.B., einen Stoff kontrolliert in einen anderen umzuwandeln, wie ADP in ATP^A, und dies auf Nano- bzw. Mikrometerskalen. Die nahezu exponentiell zunehmenden Forschungsaktivitäten in Richtung ionischer Flüssigkeiten in Zeiten der Miniaturisierung sind ein Indiz für die zunehmende Gewichtung[187] im Sektor kontrollierbarer Lösungen. Eine Verbindung leitfähiger ionischer Lösungen und biologischer Systeme ist daher nur eine Frage der Zeit.

B.2. Die Messmethode

Da frequenzabhängige Leitfähigkeitsmessungen Rückschlüsse auf Ionenbewegungen zulassen, ist man damit möglicherweise in der Lage, die Ladungsträgereigenschaften eines Proteinkristalls zu analysieren. Derartige Messungen an Proteinkristallen sind daher von großem Interesse und werden in diesem Kapitel vorgestellt.

Eine interessante Fragestellung ist deshalb, wie sich die Leitfähigkeit einer Protein-Lösung vor, bei und nach der Kristallisation verändert und inwieweit der Kristallisationsprozess durch die frequenzabhängige Leitfähigkeitsmessung beeinflusst wird.

Zur elektrischen Charakterisierung von Proteinen existieren zwar zum gegebenen Zeitpunkt ein paar Methoden der elektrischen Messung, wie der elektrischen AFM^B-

^AADP: Adenosindiphosphat; ATP: Adenosintriphosphat

^BAFM: Abkürzung für das Rasterkraftmikroskop; engl.: *atomic force microscope*

Messung[188], dennoch lassen sich auf diese Weise nicht Leitfähigkeiten des Bulk-Materials detektieren, da die Leitfähigkeit über die AFM-Spitze stets der lokalen Zustandsdichte der Oberfläche unterworfen ist. Für elektrische Aussagen über das Bulk-Material sind derartige Messmethoden ungeeignet, da keine Konstanz des Feldes gewährleistet werden kann.

Bisher wurden nur sehr wenige elektrische Messungen an Proteinen durchgeführt [182, 188].

Auf Gleichspannungsmessungen wurde in dieser Arbeit bewusst verzichtet, da sich durch die damit erzeugte Elektrodenpolarisation vor und an den Elektroden Ionenwolken bilden würden, die das elektrische Feld abschwächen. Zudem verändern ortsabhängig variierende Ionenkonzentrationen^C zwischen den Elektroden auch die Leitfähigkeit entlang des Proteinkristalls, da die Ladungsverhältnisse der Proteine pH-wertabhängig sind und somit vom Vorhandensein bestimmter Ionenladungen beeinflusst werden. Die Bindung der PSI-Multiproteinkomplexe zwischen den Einheitszellen des Kristalls sind zudem von der Ionenkonzentration der umgebenden Salzlösung abhängig. Unter Gleichspannungsmessungen ist daher nicht auszuschließen, dass die Proteinkristalle sich wieder teilweise auflösen. Zudem gilt es sicherzustellen, dass bei Leitfähigkeitsmessungen entlang des Proteinkristalls gleiche Ladungsverhältnisse vorhanden sind, um von den elektrischen Eigenschaften Rückschlüsse auf die inneren Vorgänge des Kristalls ziehen zu können. Die frequenzabhängige Messung ermöglicht einem zudem bei genauer Kenntnis des Frequenzverhaltens der Salz-/Pufferlösung eine bessere Zuordnung der Ergebnisse, zumal der Salzgehalt nicht unwesentlich die Leitfähigkeit beeinflusst.

Da der Proteinkristall innerhalb einer Salzlösung gewachsen wird und auch bekannt ist, dass der Proteinkristall Ionen der Salzlösung enthält, ist davon auszugehen, dass ein Anteil der Leitfähigkeit entlang des Kristalls durch die Bewegung dieser Ionen hervorgerufen wird. Aus diesem Grunde sind frequenzabhängige Leitfähigkeitsmessungen vorteilhaft, da je nach Frequenz die eine oder andere Ladungsträgereigenschaft untersucht und unterschieden werden kann.

B.3. Die Photosynthese und die Funktion des PSI

B.3.1. Die Photosynthese

Das Grundprinzip der Photosynthese

Die Photosynthese wird allgemein als ein physikalisch-chemischer Prozess definiert, der Sonnenlicht in chemisch nutzbare Energie umwandelt[189]. Bei diesen Photosynthesemechanismen werden zwei Arten unterschieden: die oxygene und die anoxygene Photosynthese. In der oxygenen Photosynthese wird Kohlendioxid aus der Atmosphäre

^Caufgrund der schichtweisen Ausbildung von Ionenwolken

mit Wasser entsprechend der Brutto-Reaktionsgleichung^D:

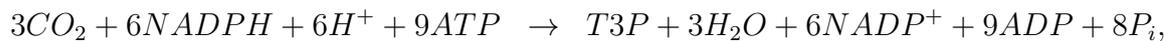


zu Kohlenhydraten (Glykose, also Traubenzucker) und Sauerstoff umgewandelt. Hierfür ist die Absorption von Licht der Energie $h\nu$ notwendig. Diese oxygene Form der Photosynthese wird von einer Vielzahl von Organismen wie Cyanobakterien, Algen und Pflanzen zur Energiegewinnung genutzt.

Im Gegensatz zur oxygenen Photosynthese, bei der Wasser reduziert wird, fungieren bei der anoxygenen Photosynthese einfache organische Verbindungen (z. B. Succinat) oder anorganische Verbindungen (z. B. Schwefelwasserstoff oder Wasserstoff) als Reduktionsmittel^E. Hieraus folgt, dass bei der anoxygenen Photosynthese kein Sauerstoff entsteht. So werden z. B. bei Schwefelbakterien als Endprodukte entweder Schwefelverbindungen oder sogar elementarer Schwefel gebildet.

Die oxygene Photosynthese lässt sich in zwei elementare Teilprozesse unterteilen: in die *Lichtreaktion* und in die *Dunkelreaktion*. Bei der Lichtreaktion werden Wassermoleküle in ihre Bestandteile: Protonen, Elektronen und Sauerstoff zerlegt.

Die Dunkelreaktion ist eine lichtunabhängige Reaktion, bei der Kohlendioxid CO_2 assimiliert wird. Die bei der Lichtreaktion entstandenen Produkte NADPH^F und ATP können Kohlendioxid (CO_2) assimilieren:



wobei mit P_i ein anorganisches Phosphat (Phosphorverbindung) bezeichnet ist, während die Abkürzung $T3P$ für Dihydroxyacetonphosphat steht, einer phosphorylierten Triose (einfachstes Monosaccharid).

Für den Ablauf der Reaktion ist beim Vorhandensein aller Ausgangsstoffe keine Aktivierung durch Licht nötig. Deshalb wird diese Reaktion auch Dunkelreaktion genannt. Da allerdings nicht nur die Erzeugung der Ausgangsstoffe Licht benötigt, sondern auch ein katalytisch wirkendes Enzym RuBisCO^G nur unter Lichteinwirkung aktiv wird, ist die Dunkelreaktion indirekt von der Lichtreaktion abhängig. Das Enzym leitet auch den Calvin-Zyklus ein, der eine zyklische Folge von chemischen Umsetzungen darstellt, und bei dem Kohlenstoffdioxid (CO_2) zu Glucose und Wasser reduziert wird.

Der Ladungstransfer bei der Photosynthese

Die beiden Multi-Protein-Komplexe PSI und PSII sind mit zwei weiteren Multiprotein-Komplexen, dem *Cytochrom b/f-Komplex* und der *ATP-Synthase*, in der sogenannten

^DBei der Brutto-Reaktionsgleichung stehen auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung die an der Photosynthese beteiligten Wassermoleküle. Dadurch wird berücksichtigt, dass der frei werdende Sauerstoff aus dem Wassermolekül und nicht aus dem Kohlendioxid stammt.

^EAllgemein: Reduktionsmittel geben Elektronen ab. Oxidationsmittel nehmen Elektronen auf.

^FNADPH: ein Derivat von Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat (NADP⁺)

^GEnzym: Ribulose-1,5-bisphosphat-carboxylase/-oxygenase (RuBisCO)

Thylakoidmembran^H integriert, wodurch auch die Ladungstransferprozesse entlang dieser Membran stattfinden. Diese Membran trennt das *Lumen*, das Innere des Thylakoidsystems, vom *Stroma*, dem Innern der Cyanobakterien. Dies ist in Abb.B.2 schematisch dargestellt.

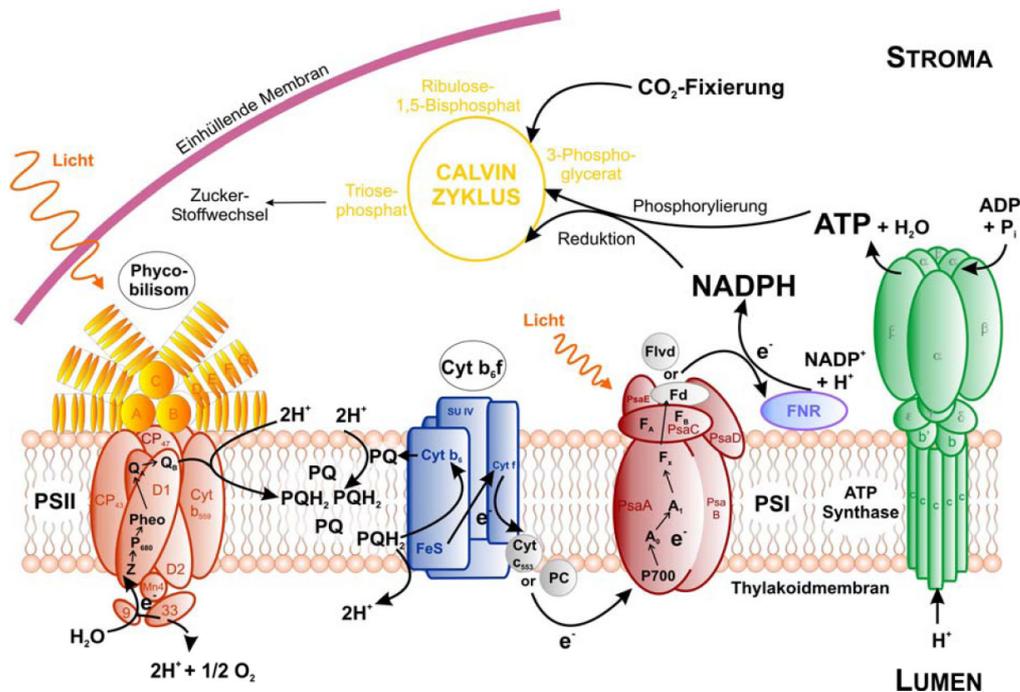


Abbildung B.2.: Der Photosyntheseprozess an einer Thylakoidmembran eines Cyanobakteriums unter Nutzung des PSI- und PSII-Multiproteinkomplexes[189].

In beiden Multi-Protein-Komplexen PSI und PSII sind jeweils Antennenkomplexe¹ enthalten, deren Pigmente Licht geeigneter Energie absorbieren können. Beim PSII wird die Anregungsenergie an das spezielle Chlorophyllpaar P680 des Reaktionszentrums geleitet, während die Anregungsenergie bei PSI an das spezielle Chlorophyllpaar P700 übergeführt wird. In den Reaktionszentren von PSI und PSII findet durch die Energie eine Ladungsseparation statt. Das Elektron wird in beiden Multi-Protein-Komplexen über mehrere Zwischenstationen weitergeleitet. Dieser Hoppingprozess, der einen durch Absorption von Licht ausgelösten Elektronentransfer darstellt und sich über mehrere energetisch tiefer liegende Zwischenstationen erstreckt, wird auch *Lichtkette* genannt. Der Elektronentransport am PSI folgt im Abschnitt B.3.3.

Der PSII-Proteinkomplex spaltet unter Lichtanregung Wassermoleküle in O_2 und $4H^+$, wodurch Wasser als Elektronenlieferant fungiert[191]. Das Elektron wird anschließend über das Plastochinon-Pool (PQ/PQH₂), dem Cytochrome (Cyt) b6f

^H *Thylakoid* kommt aus dem Griechischen und bedeutet „Sack“

¹englisch: Light harvesting complexe (LHC) [190]

Komplex und den löslichen Elektronenträgern Plastocyanin oder (Cyt) c6 zum PSI-Proteinkomplex geleitet.

Da das PSI durch Lichtanregung ebenfalls eine Ladungsseparation bewirkt hat, kann das Elektron, das ursprünglich vom PSII stammt, mit dem Loch des PSI rekombinieren. Das im PSI generierte Elektron wird über die Lichtkette zum Ferredoxin geleitet, von wo es mittels Ferredoxin-NADP⁺-Oxidoreduktase^J auf NADP⁺ übertragen wird.

In dieser Arbeit wurden Proteinkristalle hergestellt, die ausschließlich aus PSI bestehen. Das PSI wurde von Prof. Dr. Petra Fromme und ihren Mitarbeitern aus dem Cyanobakterium *Thermosynechococcus elongatus* (ältere Bezeichnung: *Synechococcus elongatus*) gewonnen und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Für Ihre Arbeiten am PSI wurde Prof. Dr. Petra Fromme 2001 mit dem Hill Preis ausgezeichnet [192].

B.3.2. Der Proteinkomplex des PSI

Der PSI-Komplex enthält 11 Polypeptide und Kofaktoren, die für die Photoabsorption als auch für den Ladungstransport benötigt werden. Ein detaillierter Überblick der Polypeptid-Untereinheiten des PSI und ihren Eigenschaften ist in [193] beschrieben.

Bei Proteinen bezeichnet der Begriff *Monomer* das Vorliegen einer einzigen Untereinheit. In manchen Systemen kann diese über Zwischenstufen (Dimer, Trimer (Terpolymer), Tetramer, Pentamer,...) oligomerisieren bzw. assoziieren oder aggregieren [194].

Der Multiproteinkomplex des PSI ist ein Trimer [195], der sich aufgrund seiner funktionellen Gruppen am Rand mit weiteren PSI-Trimeren zu einem Kristall vernetzen kann. In Abb. B.3 ist die Struktur des Trimers von der Stromal-Seite in (a) und von der Lumen-Seite in (b) dargestellt.

Eine Besonderheit des Cyanobakterien-PSI liegt im Auftreten der Monomer- und Trimer-Form, die in Abhängigkeit der Wachstumsbedingungen vorkommen [196]. Dies steht im Gegensatz zum pflanzlichen PSI, bei welchem lediglich die Monomer-Form beobachtet wurde.

Diese Struktur wurde mittels Strukturanalyseverfahren mit einer Auflösung von 2.5 Å gewonnen [180]. Ein Trimer besitzt die relative Molekülmasse von 3×356000 Da, wobei die Einheit *Dalton* Da gleichbedeutend mit der Einheit *Unit* [u] ist. Die Struktur des bei 2.5 Å Auflösung aufgenommenen PSI zeigt [191], dass jede monomere Untereinheit aus 12 Proteinen, 96 Chlorophyllen (Chl), 22 Carotenoiden, 3 [Fe_4S_4] Clustern, zwei Phylloquinon-Molekülen sowie vier Lipiden besteht.

Die in Abb. B.3 (a) eingezeichneten schwarzen Pfeile stellen die Orte dar, an denen das Ferredoxin andocken kann, das bei lebenden Zellen am Energieübertragungsprozess bei Lichteinfang beteiligt ist. Das Ferredoxin ist allerdings nicht Bestandteil des in dieser Arbeit untersuchten PSI-Multiproteinkomplexes. Ebenso besitzen Cyanobakterien lösliche Donator-Proteine (Elektronenlieferanten) wie das Plastocyanin in der

^JOxidoreduktasen sind Enzyme, die Redoxreaktionen katalysieren. Allgemein lautet die katalysierte Reaktion zweier Stoffe A und B: $A^- + B \rightarrow A + B^-$

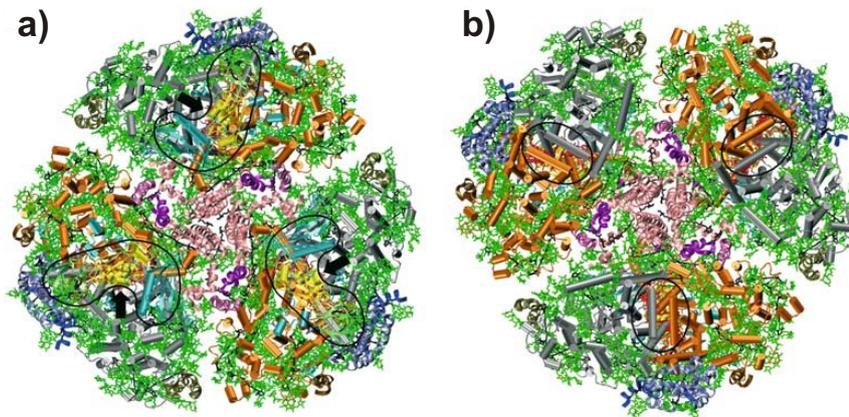


Abbildung B.3.: *Struktur des PSI-Trimers, die mittels Strukturanalyse mit einer Auflösung von 2.5 Å extrahiert wurde. In (a) ist die Aufsicht auf den Multiproteinkomplex von der Stromalseite und in (b) von der Lumenseite dargestellt.[195]*

Nähe des Pigments P700 auf der Lumen-Seite. Diese wasserlöslichen Donator-Proteine docken an den schwarz gekennzeichneten ovalen Markierungen der Abb.B.3 (b) an. Ein Bild hierzu ist in Abschnitt D.9 dargestellt. Der Lichteinfang selbst geschieht bei PSI durch ein raffiniertes Antennensystem, das aus 90 *Chla* Molekülen und 22 Karotenoiden besteht[180].

Das Strukturanalyseverfahren

Die exakte Kenntnis komplexer Molekularstrukturen, wie die von biologischen Makromolekülen, ist von grundlegender Bedeutung, um die Funktion auf atomarer Ebene zu verstehen. Dies ist nötig für das Moleküldesign sowohl für die Gentechnologie als auch für eine mögliche Nutzung innerhalb der Nanotechnologie.

Aus diesem Grunde werden große Anstrengungen[180, 197, 198] unternommen, um eine möglichst genaue Strukturanalyse an komplexen Molekül-Systemen durchführen zu können.

Das Verfahren der Röntgenstrahl-Strukturanalyse ist eine bewährte Methode, um die Struktur von komplexen Kristallen zu gewinnen. In Abb. B.4 ist dies dargestellt. Die exemplarisch aus einem Blatt gewonnenen Proteine werden kristallisiert. Mit Hilfe der Röntgenstrahlung wird ein Beugungsbild erstellt. Unter Austausch bestimmter Atome durch schwerere erhält man ein leicht abgewandeltes Beugungsbild. Wird dies mehrfach wiederholt, so lässt sich aus den Beugungsmustern die Struktur der Elektronendichte bestimmen.

Aus dieser kann auf eine passende Molekülstruktur geschlossen werden. Für diese wird ein Beugungsmuster berechnet und mit den Resultaten verglichen.

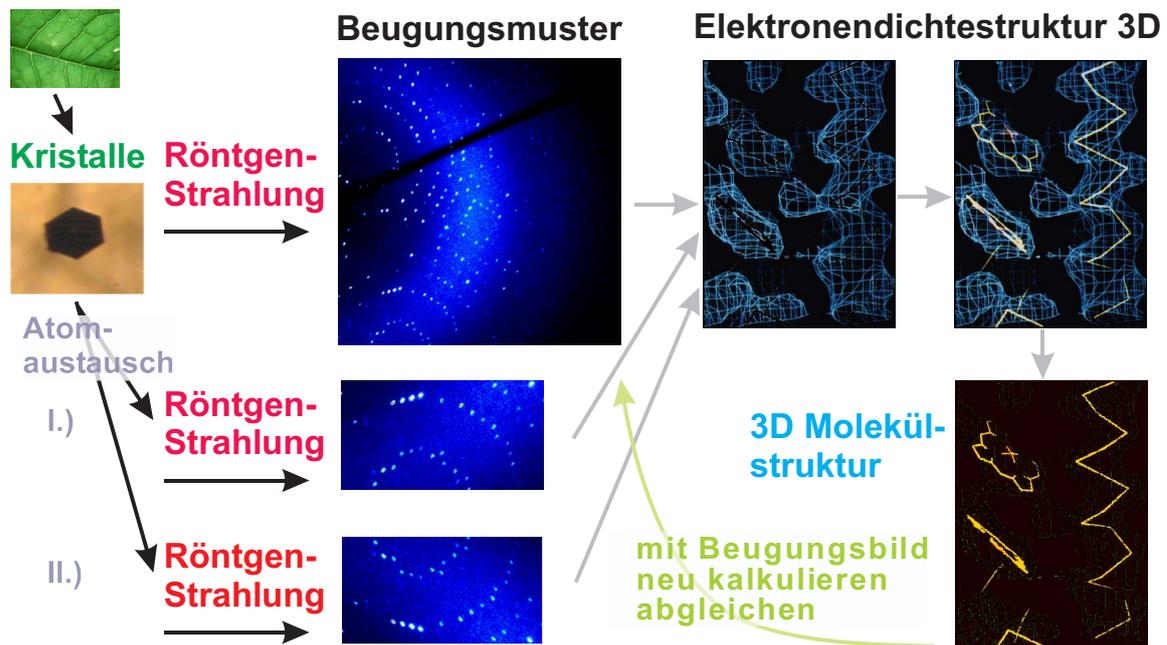


Abbildung B.4.: Prinzip der Kristallstrukturanalyse.

Proteinmatrix

Die funktionellen Gruppen, die die Vernetzung der Einheitszellen zu einem Multi-Proteinkristall ermöglichen, suggerieren, dass eine starre Kristallgeometrie vorliegt. Allerdings sind Proteine lineare Polymere[183], die sich unter natürlichen Bedingungen spontan in eine kompakte 3D-Struktur falten. Diese Faltung stellt eine energetisch günstigere Form dar, die dabei dennoch keineswegs als starr zu bezeichnen ist. Erst durch diese Faltung erhält eine Kette aus Aminosäuren ihre spezielle Funktionalität und wird zum biologisch aktiven Protein.

Die Analyse nach einem Zusammenhang zwischen Funktion und Struktur stellt eine wesentliche Aufgabenstellung der Proteinforschung dar, da insbesondere die Dynamik der Proteinstruktur die Funktion eines Proteins maßgeblich beeinflusst.

Im thermischen Gleichgewicht fluktuieren Proteine zwischen verschiedenen Strukturen und nehmen angeregte Zustände an, wenn Funktionsprozesse stattfinden. Ist ein Proteinmodell aus einer Strukturanalyse gegeben, so liefert es üblicherweise die Grundzustandsstruktur[183]. Die Struktur von Zwischenzuständen, in denen das Protein sich nicht im Gleichgewicht befindet, ist momentan nur bei sehr wenigen Systemen bekannt. Die natürliche Form eines Proteins ist nur in geeigneter Umgebung stabil. Das in wässriger Lösung befindliche Protein besitzt eine Hydrathülle, die gewissermaßen zur Proteinstruktur dazu gehört. Sie beeinflusst die Eigenschaften des Proteins maßgebend.

B.3.3. Das Elektronentransfersystem im PSI

Die Funktion des Multiproteinenkomplexes PSI liegt in der Ladungsträgertrennung mittels der eingebauten Chlorophylsequenzen, die als Absorberantennen fungieren. Die Ladungsträgertrennung erfolgt über einen Abstand von 90 Å von der Lumen-Seite zur Stroma-Seite[195]. Dieser Elektronentransfer geschieht über eine Kette von sechs Zwischenstationen, die sich der Transferfolge nach, mit ihren Bedeutungen, wie folgt gliedern:

P700 Das Pigment P700 ist ein Donator und bildet das Reaktionszentrum des Photosystems I. Es besteht aus zwei benachbarten Chlorophyllen, dem Chl a und einem ähnlichen Chl a'-Molekül.^K

A₀ ein Chlorophyll a - Monomer.

A₁ ist der zweite Akzeptor. Es handelt sich dabei um das Vitamin K₁ (engl. *Phylloquinone*). Dieses kann doppelt reduziert werden, wenn PSI in einer stark reduzierenden Umgebung ist, so dass P700+ zu P700 zurückreduziert wird, bevor A₁- sein Elektron verliert zum nächsten Cofaktor FX oder zurück zu P700+.

F_x ist ein Fe₄S₄-Cluster. Dieses ist einzigartig in seinen Redox-Eigenschaften und wird durch zwei unabhängige Proteine PsaA und PsaB koordiniert.

F_A und F_B jeweils ein Fe₄S₄-Cluster.

Ein *Cofaktor* ist ein (anorganisches) Ion oder Coenzym (oft ein Vitamin), das für Enzymaktivität erforderlich ist[194].

Zu Beginn der lichtinduzierten Redoxreaktion des PSI wird der primäre Elektronendonator P700 angeregt, wodurch sich der angeregte Singulett-Zustand P700* bildet. Das Elektron wird anschließend entlang der obig genannten *Elektronentransferkette* (ETC) übertragen, wie in Abb. B.5 dargestellt.

Die Röntgenstrahl-Struktur-Analyse einzelner PSI-Kristalle zeigt, dass der primäre Elektronen-Donator P700 ein Heterodimer ist, der sich aus einem Chlorophyll (Chl) a und einem Chlorophyll (Chl) a' bildet[180].

Um den Rahmen dieser Arbeit nicht zu sprengen, wird hier bei Bedarf einer exakteren Strukturanalyse des PSI auf die Doktorarbeit von S. Berry [199] verwiesen. Unterschiede zwischen dem pflanzlichen und dem in dieser Arbeit untersuchten PSI aus Cyano-Bakterien werden in der Arbeit von Petra Fromme et al. beschrieben[200].

^KDas zur Lichtabsorbtion zuständige Pigment P700 besteht aus zwei nahe beieinander stehenden Chlorophyl-Molekülen, wobei bisher nicht geklärt ist, ob ein gemeinsames Molekülorbital durch Überlagerung gebildet wird oder lediglich eine elektrostatische Wechselwirkung vorliegt.

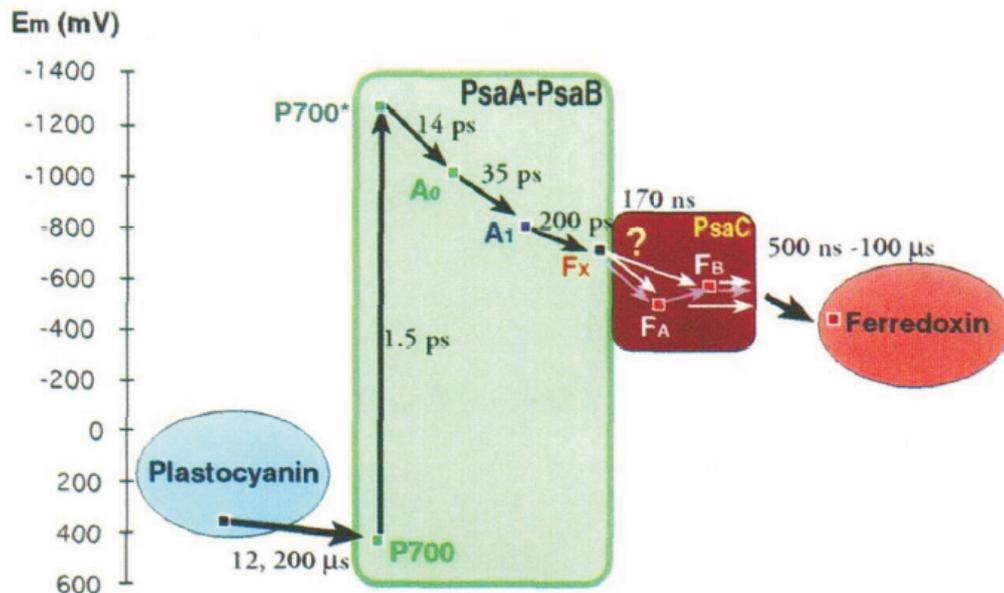


Abbildung B.5.: Der Elektronentransfermechanismus des PSI.[193]

B.4. Herstellung von Proteinkristallen

Proteinkristalle werden über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Bei dieser Bindung werden Elemente wie F, O und N über H^+ miteinander verbunden. Die Bindung ist allerdings sehr schwach und liegt in der Größenordnung von 0.1 eV.

Der Herstellungsprozess von Proteinkristallen geht stets mit einer Übersättigung der Proteinlösungen einher. Es gibt verschiedenste Methoden, um eine Übersättigung und eine damit verbundene Ausfällung der Proteine mit Keim- und Kristallbildung herbeizuführen[201].

B.4.1. Herstellung von PSI-Kristallen

Die Herstellung der PSI-Kristalle aus dem Multiproteinkomplex *Thermosynechococcus elongatus* für die Leitfähigkeitsmessungen wurde zuerst durch Dipl.Phys. Matthias Wiechmann^L (Biophysik, Hannover, Gruppe Prof. Kolb) vorgenommen. Aufgrund seines tragischen Todes^M wurde die Herstellung von PSI-Kristallen auch im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Die Herstellung wurde mittels Dialyseverfahren durchgeführt, welches durch die freundliche Unterstützung von Prof. Dr. Petra Fromme (Arizona State University) sowie der Biophysik der Universität Hannover (Arbeitsgruppe Prof. Kolb) ermöglicht wurde.

^L Seine Arbeit lag in der Herstellung und Charakterisierung von Proteinkristallen des PSI mittels AFM.

^MVerstorben am 18.4.2005.

Bei dem Kristallisationsprozess wurde sich an die Vorlagen[202] von Prof. Dr. Petra Fromme und H.T. Witt gehalten. Die dreidimensionale Struktur des Proteins wurde mittels Röntgenstrukturanalyse rekonstruiert[180]. Einen Überblick über die Unter-einheiten des PSI erhält man in diverser Literatur[195, 203]. PSI ist ein großer Membranproteinkomplex (Abschnitt D.9, Bild: D.7), bei dem unter Lichteinstrahlung ein Elektronentransfer vom Plastocyanin von der Lumen-Seite zum Ferredoxin auf der Stroma-Seite vollzogen wird.

Einheitszelle der PSI Einkristalle

Kristalle aus PSI gehören der Raumgruppe $P6_3$ an[204] und bilden eine hexagonale Struktur. Die Basisvektoren der Elementarzelle besitzen die Längen:

$$a = b = 286 \text{ \AA} \quad (\text{B.1})$$

$$c = 167 \text{ \AA} \quad (\text{B.2})$$

Eine Einheitszelle besteht aus zwei PSI-Trimeren (siehe Abb. B.6), die über funktionelle Gruppen mit benachbarten Einheitszellen verbunden sind.

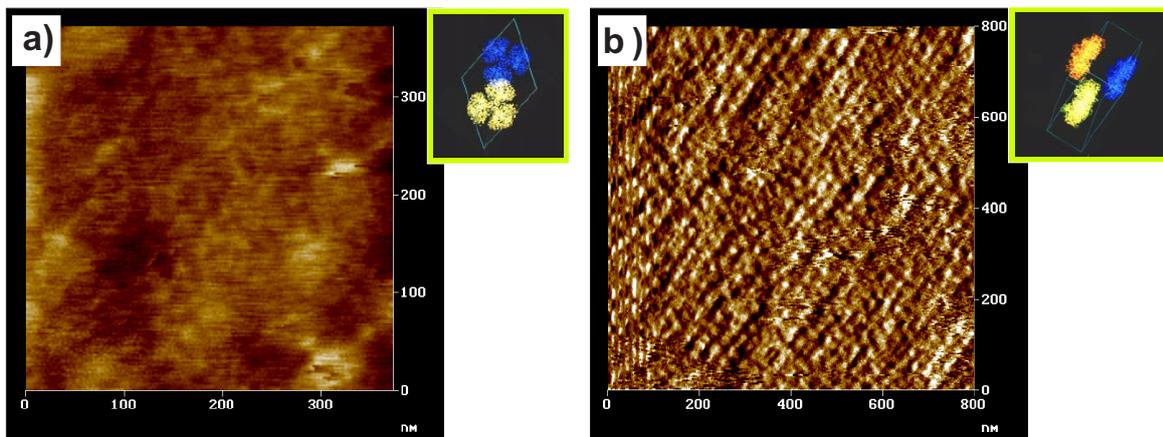


Abbildung B.6.: *AFM-Aufnahme des Kristallgitters des Photosystems I [205] von der Stroma-Seite (a) und der Lumen-Seite (b). Die Orientierung der Trimer-Stapelungen wird durch die Einheitszelle im Einsatz der Abbildungen (a) und (b) wiedergegeben.*

Die Trimere sind dabei derart gestapelt, dass kleine Zwischenräume zwischen den sich verbindenden Trimeren der jeweiligen Einheitszellen entstehen. Dies ist unter Betrachtung des Einsatzes von Abb.B.6 (b) zu beobachten. In diesen Zwischenräumen befindet sich Flüssigkeit und somit auch Ionen der Umgebungsflüssigkeit. Da Flüssigkeiten keine feste Molekül-Anordnung besitzen, lässt sich dieser Volumeninhalt nicht

mittels Röntgenbeugung der Kristallstrukturanalyse untersuchen. Diese Ionen können somit zur Leitfähigkeit entlang eines Proteinkristalls beitragen, sofern sie sich bewegen können.

Bestimmung der Proteinkonzentration

Die Konzentration der Proteine in einer Salzlösung wird über die Bestimmung des darin enthaltenen Chlorophyllanteils erreicht. Durch Belichtung mit einer bestimmten Intensität und Wellenlänge kann man aus dem absorbierten Intensitätsanteil gemäß dem Lambert-Beer-Gesetz die Konzentration c berechnen:

$$E_{ext} = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon_{ext}cd \quad (\text{B.3})$$

Dabei wird E_{ext} als *Extinktion* (optische Dichte) bezeichnet, die ein dichteabhängiges Maß des Absorptionsvermögens ist. Sie wird aus dem Quotienten der Lichtintensitäten des einfallenden Strahls I_0 und des durch die Lösung getretenen Strahls I gebildet. Dieses Gesetz lässt sich aus der exponentiell abnehmenden Intensität mit Zunahme der Probenschichtdicke d und der Konzentration herleiten

$$\frac{I}{I_0} \approx e^{-\epsilon_{ext}cd}, \quad (\text{B.4})$$

wobei ϵ_{ext} eine stoffspezifische Konstante ist und das Durchdringungsvermögen beschreibt. Sie wird als *molarer Extinktionskoeffizient* bezeichnet. Beim Photosystem I ist dieser molare Extinktionskoeffizient im Spektralbereich von 664 nm bis 700 nm gegeben durch $\epsilon_{ext} = 76780$. Durch Variation der Wellenlänge lassen sich Absorptionsspektren messen.

Zu dem in dieser Arbeit untersuchten PSI-Typ, welcher aus dem Cyanobakterium *Thermosynechococcus elongatus* gewonnen wurde, existiert in der Arbeit von Studier[183] ein Absorptionsspektrum (siehe Abb. B.7).

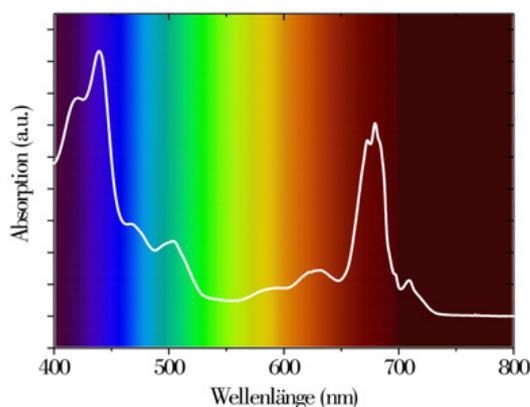


Abbildung B.7.: *Absorptionsspektrum[183] vom cyanobakteriellen PSI bei einer Temperatur von 5 K. Bei der Probe handelt es sich um isolierte Trimere von der Spezies *Thermosynechococcus elongatus* (Ensemble). Der Hintergrund spiegelt die entsprechenden Farben des sichtbaren Spektralbereichs wider.*

B.5. Dialyseverfahren

Für die Herstellung von Proteinkristallen ist entweder eine Änderung der Protein- oder der umgebenden Salzkonzentration nötig. Damit diese Konzentrationsänderung in einer Lösung kontrolliert werden kann, wird hierfür ein Dialyse-Verfahren verwendet. Indem hierbei eine mit Proteinen versetzte Lösung über eine Membran mit einer definierten Salzlösung in Kontakt gebracht wird, ist eine gleichmäßige und zeitlich kontrollierbare Änderung der Salzkonzentration der Protein-enthaltenden Lösung möglich. Dadurch lassen sich die PSI-Proteine in den Nukleationsbereich der Sättigungskurve überführen, wodurch eine Keimbildung resultiert. Die Kunst dabei liegt darin, eine homogene Keimbildung zu vermeiden, bei der alle Proteine der Lösung zur Bildung kleinster Kristalle verbraucht werden. Deshalb wird versucht die Kristallisation entlang des „metastabilen“ Bereichs (siehe Abb.B.8) zu betreiben, um eine Unterdrückung einer neuen Keimbildung zu bewirken und gleichzeitig bei schon gebildeten Kristallen ein weiteres Wachstum durch Anlagerung an bestehende Kleinkristalle zu ermöglichen. Die Beschreibung dieses Keimbildungsprozesses wurde wesentlich durch die Arbeit von V.K. Lamer und R.H. Dinedar (1950) geprägt[206].

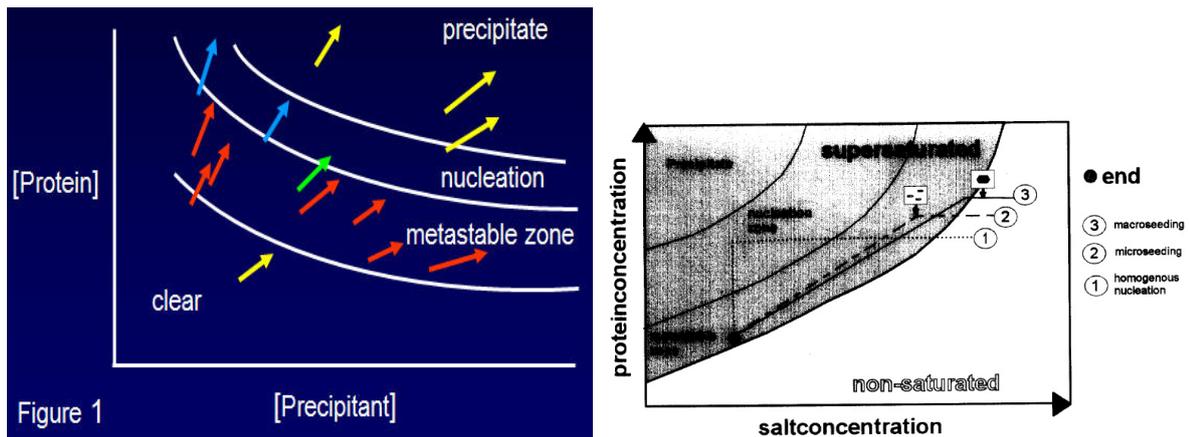


Abbildung B.8.: Darstellung der Sättigungskurve zur Erzeugung der PSI - Proteinkristalle. Die Art der Überführung, wie die Proteine aus der ungesättigten Lösung über den metastabilen Bereich zu einer niedrigeren Salzkonzentration überführt werden, entscheidet über die Anzahl und Größe der entstehenden Kristalle.

Der Kristallisationsprozess vollzieht sich nach folgendem Prinzip. Äußere geladene Gruppen an der Oberfläche der gelösten Proteine sind bei hoher Salzkonzentration von Ionen der Salzlösung gesättigt und werden dadurch neutralisiert. Auf diese Art und Weise können die PSI-Proteine als Multiproteinenkomplexe in Lösung unter Verwendung von Detergenz (Seife) einzeln koexistieren, da keine Bindungen zwischen den PSI-Proteinen gebildet werden können, die unter Raumtemperatur stabil wären.

Wird die Konzentration der Salzionen durch ein Dialyseverfahren gesenkt, indem

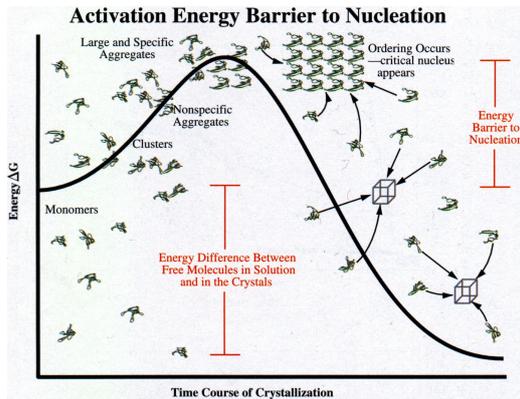


Abbildung B.9.: Die Darstellung des energetischen Ablaufs bei der Keimbildung als Funktion der Kristallisationszeit zeigt die nötige Überwindung der Aktivierungsenergie und freiwerdende Bindungsenergie [201].

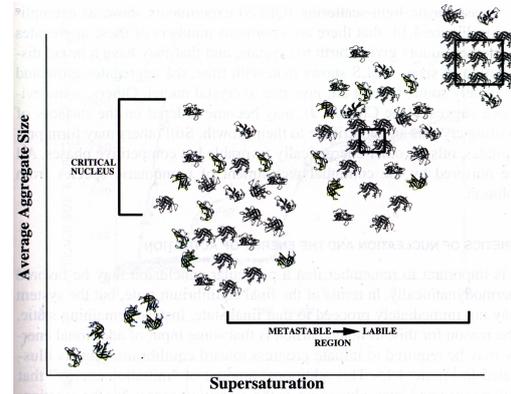


Abbildung B.10.: Schematische Darstellung der Durchschnittsgröße der im Wachstum befindlichen Kristalle als Funktion der übersättigten Lösungskonzentration [201].

zwei Lösungen unterschiedlicher Salzkonzentrationen durch Diffusion über eine Membran zu einem Gleichgewicht überführt werden, dann verlieren die an sich geladenen Gruppen an der Proteinoberfläche ihre Salzionen als Gegenpart. Dadurch ist eine Bindung zwischen mehreren PSI-Proteinen möglich unter Bildung von Proteinkristallen.

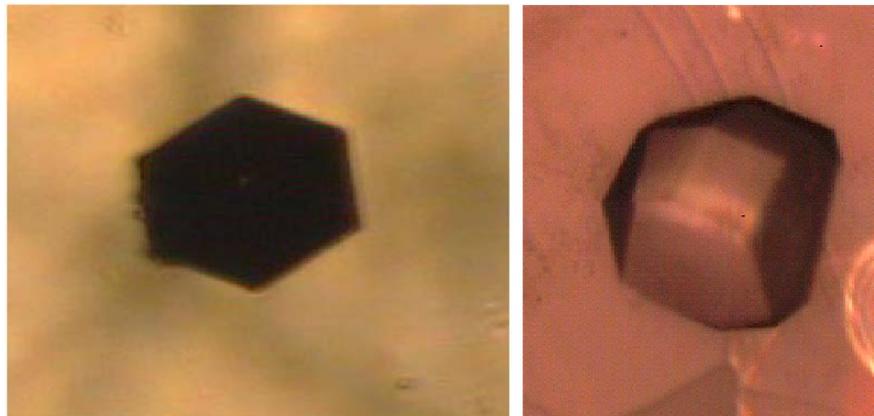


Abbildung B.11.: Ein hexagonaler Kristall aus Photosystem I-Proteinen (links) und ein tetragonaler Lysozyme-Kristall zum Vergleich auf der rechten Seite.[205]

Als Pendant zu herkömmlichen Kristallen aus der Festkörperphysik sind in Abbildung B.11 zwei Protein-Kristalle dargestellt mit unterschiedlicher Kristallstruktur. Im linken Bild ist der hexagonale Proteinkristall des PSI^N (dieser Arbeit) abgebildet

^NPSI aus *Synechococcus elongatus*

im Vergleich zum tetragonalen Lysozym-Kristall. Kristallisationsprozesse von Proteinkristallen sind von McPherson [201] hinreichend beschrieben.

B.6. Dialysezelle und Probengeometrie

Für die Herstellung von Proteinkristallen mittels Dialyse-Verfahren und zur Durchführung von frequenzabhängigen Leitfähigkeitsmessungen mit definierten elektrischen Kontakten wurde eine entsprechende Dialyse-Zelle entwickelt.

Die Elektroden wurden mit Hilfe der in Kapitel (siehe Anhang D.2) beschriebenen optischen Lithographie auf einem zurechtgeschnittenen p-dotierten *Si*-Wafer-Stück hergestellt. Dieser ist einseitig thermisch oxidiert mit einer Schichtdicke von $1\mu\text{m}$. Innerhalb der Dialyse-Zelle (siehe Abb. B.12) trennt eine Membran (in (a)) ein Volumen von $27\mu\text{l}$ von einem zweiten unterhalb der Membran befindlichen Volumen von $9.5\mu\text{l}$. Die Membran wird dabei von einem stempelartigen Plexiglassegment in eine Vertiefung eines zweiten Segments gedrückt.

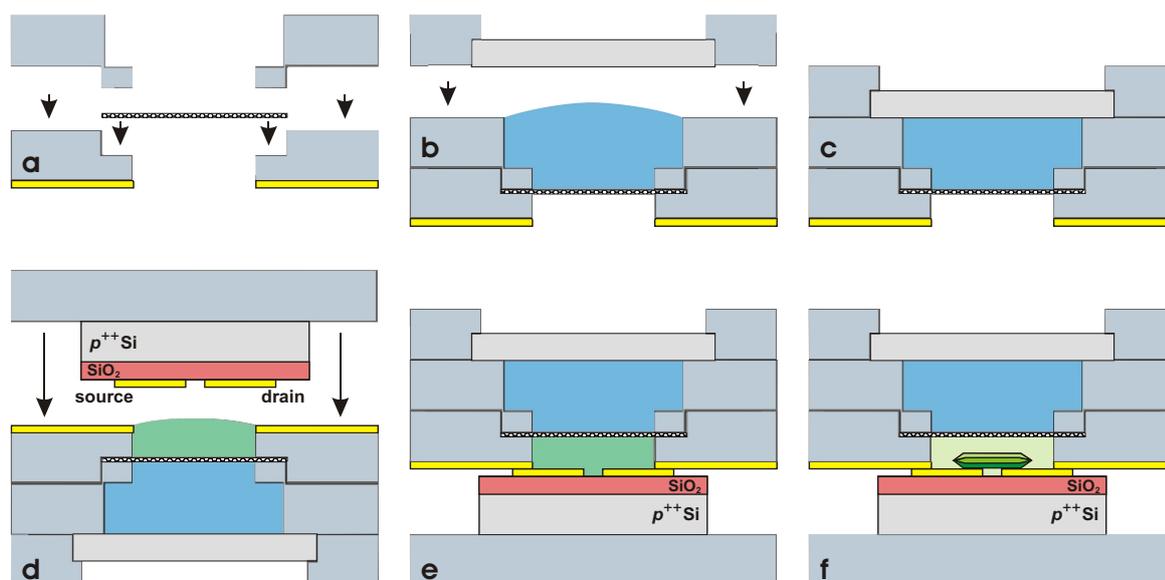


Abbildung B.12.: Aufbau der Dialysezelle mit integrierten Elektroden und Probe. In (a) sind zwei Plexiglassegmente dargestellt, die eine Membran einklemmen. Anschließend erfolgt die Füllung der oberen Kammer mit einer Salz-/Pufferlösung, die in (c) mit einem mit Glasfenster versehenen Deckel abgedeckt wird. Die Probe wird an einem Plexiglas-Bodensegment klebend auf die mit Proteinlösung gefüllte untere Kammer (d) gedrückt und befestigt (e). Nach erfolgter Dialyse sind Proteinkristalle in der unteren Kammer gebildet worden, die mit Hilfe der Elektroden untersucht werden können.

Im oberen Reservoir (vgl. Abb. B.12 (b)) wird eine Salz-/Pufferlösung ohne Proteine eingefüllt. Die Flüssigkeit muss dabei ein wenig überstehen, damit beim Einbau

des oberen Deckels keine Luftblasen im oberen Reservoir entstehen. Diese entstünden aufgrund der Kapilarkräfte, die dafür sorgen, dass kleine Flüssigkeitsmengen in den Spalt gezogen werden zwischen den sich schließenden Deckel und Stempelsegment. Ein Glasfenster ermöglicht die Sicht durch die mit Flüssigkeit umgebene Membran (c). Anschließend wird die untere Kammer mit Proteinlösung befüllt (d). Allerdings wird statt eines Deckels ein Bodensegment mit aufgeklebter Probe auf die untere Kammer gedrückt, die damit dicht verschlossen wird. Damit werden die Elektroden der *Si*-Probe mit den äußeren Elektroden, die sich auf der Dialysekammer befinden, kontaktiert. Da beim Zusammenbau der gesamten Dialysezelle noch keine Dialyse gestartet werden soll, wurde in der oberen wie unteren Kammer die gleiche Salz-Lösung verwendet, nur mit dem Unterschied, dass sich in der unteren zusätzlich Proteine befinden (e). Tauscht man lediglich die Salz-Lösung der oberen Kammer gegen eine mit niedrigerem bis keinem Salzgehalt, so wird eine Dialyse über die Membran gestartet. Auf diese Weise wachsen in der unteren Kammer Proteinkristalle, die bei geeigneter Lage mit den Elektroden untersucht werden können, siehe Abb.B.12(f).

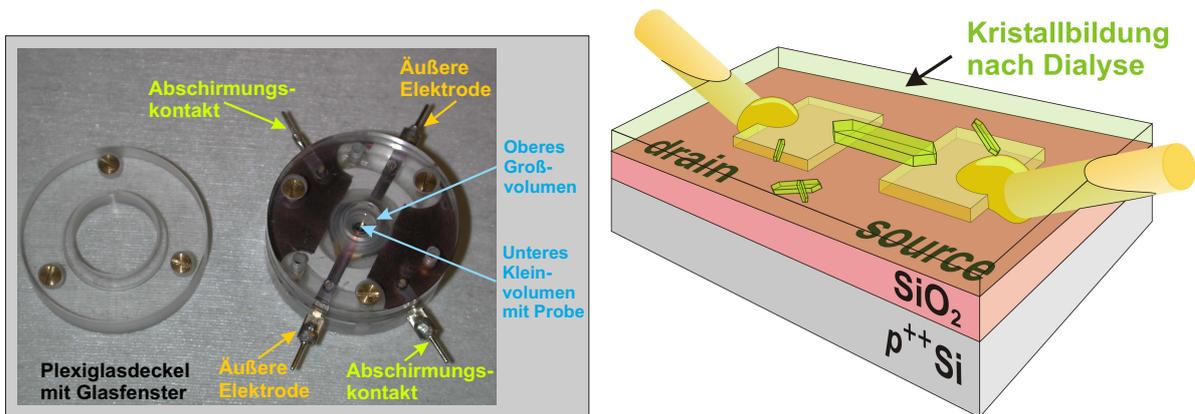


Abbildung B.13.: *Abbildung der Dialysezelle mit integrierten Elektroden und Probe (links). Schematische Darstellung eines kontaktierten Proteinkristalls zwischen zwei Elektroden in der dialysierten Proteinlösung (rechts).*

Zur Optimierung des Meßsignals wurden zwei zusätzliche Abschirmungen in die Dialysezelle integriert (Abb.B.13) und die gesamte Zelle in ein metallisches Gehäuse eingebaut, welches mit *BNC*-Buchsen versehen ist. Diese werden an einen Impedanz-Analyser angeschlossen, um eine frequenzabhängige Charakterisierung (Spektroskopie) der Leitfähigkeiten und des Dielektrikums durchzuführen.

B.7. Impedanz-Spektroskopie und dielektrische Eigenschaften

Die Impedanz-Spektroskopie stellt eine vielseitige Meßmethode dar, die eine frequenzabhängige Charakterisierung elektrischer Eigenschaften von Materialien und Grenzflächenübergängen ermöglicht[72]. In dieser Arbeit wird die Analyse dieser frequenzabhängigen Impedanzmessungen genutzt, um Lösungen innerhalb der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Dialysezelle zu charakterisieren.

B.7.1. Allgemein

Flüssige Medien lassen sich durch ihren Widerstand sowie die Kapazität der Flüssigkeit charakterisieren (siehe Abb. B.14). Die Kapazität der Flüssigkeit C^* ist abhängig von der Dielektrizitätskonstante ϵ^* des Mediums.

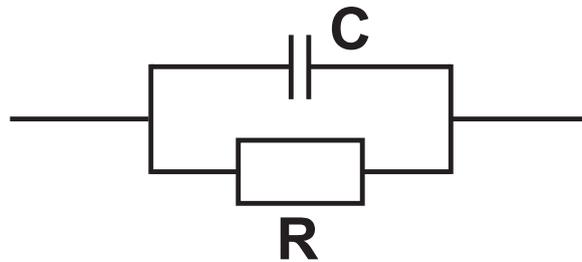


Abbildung B.14.: Ersatzschaltbild der Meßzelle.

Diese ergibt sich bei einem Plattenkondensator aus der Relation zwischen der komplexen Kapazität C^* des mit Flüssigkeit gefüllten Elektrodensystems und seiner Vakuumkapazität C_0 gemäß:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \frac{C^*}{C_0}. \quad (\text{B.5})$$

Die Dielektrizitätskonstante des Mediums ϵ^* ist im Vakuum per Definition eins. Die komplexe Kapazität eines Plattenkondensators für jedes Medium ist gegeben durch:

$$C^* = \frac{\epsilon_0 \epsilon^* A}{d}. \quad (\text{B.6})$$

Unter Verwendung eines sinusförmigen elektrischen Feldes $\mathcal{E}(\omega) = \mathcal{E}_0 \exp(i\omega t)$ lässt sich die komplexe dielektrische Funktion gewinnen durch[207]:

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{J^*(\omega)}{i\omega\epsilon_0\mathcal{E}(\omega)} = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)C_0} \quad (\text{B.7})$$

Da in dieser Arbeit Leitwerts-/Kapazitätsmessungen durchgeführt wurden, die mit Z^* in dem Zusammenhang stehen:

$$1/Z^* = G + i\omega C \quad (\text{B.8})$$

$$Z^* = \frac{G - i\omega C}{G^2 + \omega^2 C^2}, \quad (\text{B.9})$$

ist Gl. (B.7) durch diese Größen C und G zu beschreiben:

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega) C_0} = \frac{1}{i\omega C_0} (G + i\omega C) \quad (\text{B.10})$$

$$= \underbrace{\frac{C}{C_0}}_{\epsilon'(\omega)} - i \underbrace{\frac{G}{\omega C_0}}_{\epsilon''(\omega)} = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega). \quad (\text{B.11})$$

Hieran lässt sich erkennen, dass der komplexe Anteil des komplexen Leitwerts G^* in einer Kapazität zu messen ist und umgekehrt der komplexe Anteil der Kapazität C^* eine Leitwertsänderung bewirkt. Aufgrund dieser Abhängigkeiten misst man jeweils den realen Anteil der Kapazität $C = C'$ und des Leitwerts $G = G'$.

Häufig wird auch der dielektrische Verlust ϵ'' durch den realen Anteil σ' der komplexen Leitfähigkeit σ^* ausgedrückt. Dies ergibt sich aus dem Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit σ und Leitwert G mit $\sigma = \frac{d}{A} G$ und der Vakuumkapazität $C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d}$, so dass gilt:

$$\sigma' = \frac{d}{A} G' = \omega \epsilon_0 \epsilon''. \quad (\text{B.12})$$

Die komplexe dielektrische Funktion ist dann gegeben durch:

$$\epsilon^* = \frac{C}{C_0} - i \frac{\sigma'}{\omega \frac{d}{A} C_0} = \frac{C}{C_0} - i \frac{\sigma'}{\omega \epsilon_0}. \quad (\text{B.13})$$

B.7.2. Berücksichtigung der komplexen Probengeometrie

Die Elektroden auf der verwendeten Probe befinden sich auf einer Siliziumdioxidschicht (SiO_2), die die Elektroden von dem gut leitenden, dotierten Siliziumsubstrat trennt. Diese Anordnung der zwei Elektroden stellt ihrerseits zwei Kapazitäten zum Substrat hin dar. Sie sind durch das gut leitende Substrat in Serie geschaltet. Dies bedeutet, dass zusätzlich zur zu untersuchenden Flüssigkeit auch das Substrat einen komplexen Widerstand darstellt, der frequenzabhängig ist. Aufgrund dessen ist es notwendig die Vakuum-Kapazität C_0 aus Gl. (B.5) aus der gemessenen Gesamtkapazität zu bestimmen.

Demgegenüber können auch die Elektroden der aus Plexiglas bestehenden Dialysezelle, gegen die die Probe zur Kontaktierung gedrückt wird, ebenfalls einen komplexen Widerstandsanteil liefern. Dies liegt insbesondere auch an der Tendenz des Plexiglases, Wasser aufzusaugen.

Aufgrund dessen ist es erforderlich Eichmessungen an der Dialysezelle mit Probe ohne Füllung oder einer definierten Lösung durchzuführen.

B.8. Eichung der Dialysezelle durch frequenzabhängige CG-Messungen

Die in dieser Arbeit verwendete Elektrodengeometrie unterscheidet sich von einem Plattenkondensator, in dem das Verhältnis der Kapazitäten im gefüllten und ungefüllten (Vakuum) Zustand direkt die Dielektrizitätskonstante des Mediums wiedergibt. Die Elektroden auf dem thermisch oxidierten *Si*-Waferstück besitzen folglich noch zusätzliche Kapazitäten und Leitfähigkeiten, die nicht durch das gefüllte Medium bedingt sind.

Aufgrund dessen muss die Probe innerhalb der Dialyse-Zelle kalibriert werden, um eine dem Medium allein zuordbare Leitfähigkeit und Permittivität daraus zu kalkulieren.

Die Probe in dieser Arbeit wurde dadurch kalibriert, dass sowohl eine Kapazitäts-/Leitwertmessung^o an destilliertem Wasser als auch an Luft vorgenommen wurde. Die hohe Dielektrizität des Wassers ist zum Einen in der Literatur wohlbekannt, und zum Anderen ergibt sich dadurch ein gutes Messsignal.

Da die Relaxationszeit des Wassers bei 8.3 ps liegt[208], ist innerhalb des in dieser Arbeit verwendeten Frequenzbereichs (5 Hz-13 MHz) der dielektrische Verlust $\epsilon''(\omega)$ des destillierten Wassers vernachlässigbar (vgl. Anhang C.7). In Abb. B.15 ist eine Impedanzmessung von destilliertem Wasser innerhalb der Meßzelle dargestellt.

Die Eichung der Messzelle mit destilliertem Wasser ist deshalb vorteilhaft, da die Dielektrizitätskonstante des Wassers sehr hoch ist, verglichen mit den Dielektrizitätskonstanten der Salze. So hat die Salzkonzentration von $MgSO_4$ in einer wässrigen Lösung nur mäßigen Einfluss auf die Permittivität. Die theoretische Abhängigkeit lässt sich in Abb.B.16 beobachten und ist durch die im Abschnitt C.8 des Anhangs zu findenden Koeffizienten bestimmt. Das rot markierte Kurvensegment stellt den Arbeitsbereich der Dialyse dar, in dem die $MgSO_4$ -Konzentration variiert.

Bei der komplexen Probengeometrie müssen sowohl die Kapazitäten $C_{Subtrat}$ über die SiO_2 -Schicht zum hoch dotierten Silizium-Substrat berücksichtigt werden als auch die zwischen den Elektroden befindliche Kapazität, die mit C_{Probe} bezeichnet wird. Dabei entspricht C_{Probe} der auf das Vakuum bezogenen Probenkapazität C_0 aus Gl. (B.5),

^oKapazitäts-/Leitwertmessung wird auch häufig mit CG-Messung bezeichnet.

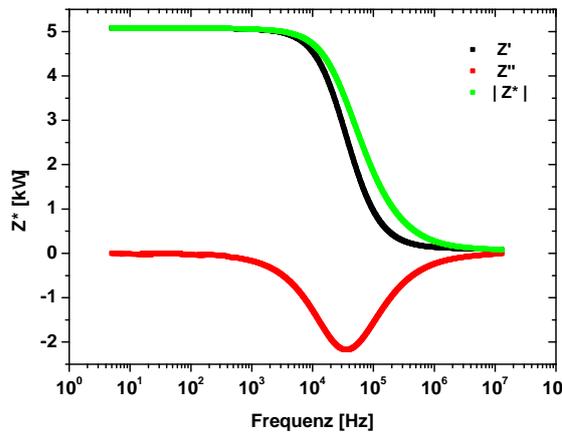


Abbildung B.15.: Darstellung der frequenzabhängigen Impedanz von destilliertem Wasser, die in der Dialysezelle mit einer Elektrodengeometrie mit $20\ \mu\text{m}$ Abstand gemessen wurde. Dies ist ein typischer Verlauf der Impedanz.

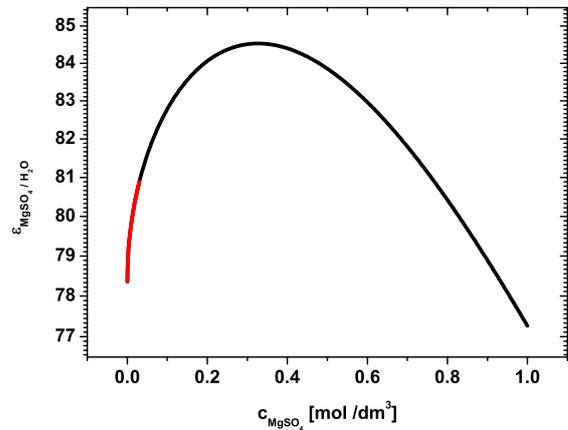


Abbildung B.16.: Theoretischer Verlauf der realen Dielektrizitätskonstante einer $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung in Abhängigkeit von der MgSO_4 -Salzkonzentration c_{MgSO_4} . Der rot gekennzeichnete Bereich stellt den Arbeitsbereich der Dialyse dar.

zwischen deren Leiter Flüssigkeit gefüllt werden kann. Durch die bekannte Dielektrizität des Wassers und die der Luft erhält man beide Kapazitäten, die im Folgenden berücksichtigt werden müssen und in Abb. B.17 dargestellt sind.

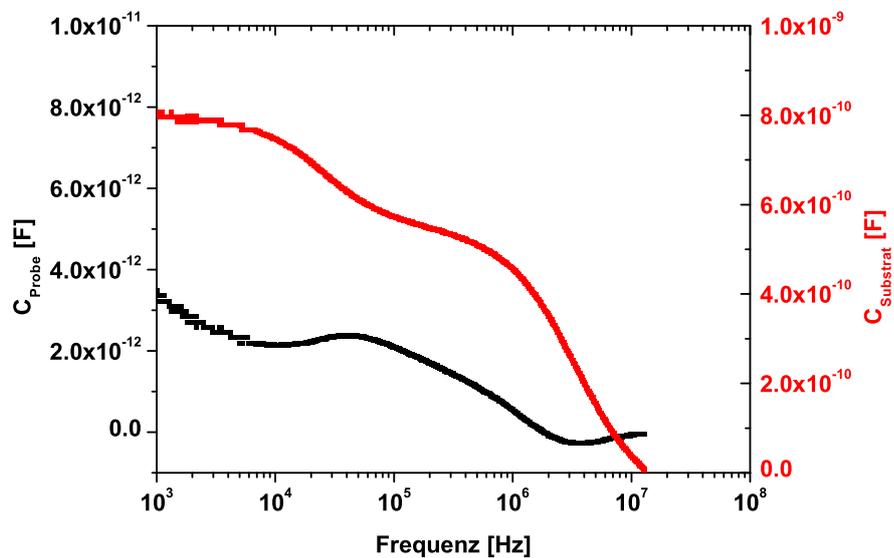


Abbildung B.17.: Darstellung der mittels destilliertem Wasser geichteten Kapazitäten des Substrats C_{Substrat} und der mit Flüssigkeit wechselwirkenden und auf die Elektroden bezogene Probenkapazität C_{Probe} .

Die gemessenen Kapazitäten der Probe, die zum Einen mit destilliertem Wasser $C_{mess,dest}$ und zum Anderen mit Luft $C_{mess,Luft}$ gefüllt ist, beinhalten zusätzlich die Kapazität bezüglich des Substrats $C_{Substrat}$. Letztere ist durch die durch SiO_2 getrennten Elektroden von dem hoch dotierten Substrat definiert. Dadurch ergeben sich die messbaren Kapazitäten zu:

$$C_{mess,dest} = C_{Probe}\epsilon'_{dest} + C_{Substrat} \quad (B.14)$$

$$C_{mess,Luft} = C_{Probe}\epsilon'_{Luft} + C_{Substrat} \quad (B.15)$$

Durch einfache Subtraktion und einer Dielektrizitätskonstanten der Luft $\epsilon'_{Luft} \approx 1$ erhält man:

$$C_{mess,dest} - C_{mess,Luft} = C_{Probe}(\epsilon'_{dest} - 1) \quad (B.16)$$

$$C_{Probe} = \frac{C_{mess,dest} - C_{mess,Luft}}{\epsilon'_{dest} - 1}. \quad (B.17)$$

Durch die Bestimmung der Probenkapazität C_{Probe} aus Gl.(B.17) lässt sich die Substratkapazität durch Gl.(B.14) berechnen:

$$C_{Substrat} = C_{mess,dest} - \epsilon'_{dest}C_{Probe}. \quad (B.18)$$

Der gemessene Leitwert einer mit destilliertem Wasser oder Luft gefüllten Probe $G_{mess,dest}$ und $G_{mess,Luft}$ setzt sich zusammen aus einem Leitwert des jeweiligen Mediums G_{Dest} und G_{Luft} sowie dem Leitwert des Substrats $G_{Substrat}$. Aufgrund der parallelen Anordnung dieser Teilwiderstände ergibt sich der messbare Leitwert jeweils zu:

$$G_{mess,dest} = G_{Dest} + G_{Substrat} \quad (B.19)$$

$$G_{mess,Luft} = G_{Luft} + G_{Substrat}. \quad (B.20)$$

Um den vom Medium unabhängigen Leitwert des Substrats $G_{Substrat}$ zu eliminieren, wird äquivalent zu Gl.(B.16) eine Subtraktion durchgeführt:

$$G_{mess,dest} - G_{mess,Luft} = G_{Dest} - G_{Luft} \approx G_{Dest} \quad (B.21)$$

$$G_{mess,liquid} - G_{mess,Luft} \approx G_{liquid}. \quad (B.22)$$

Für allgemeine Lösungen lassen sich mit Gl.(B.22) die rein auf die Lösung bezogenen Leitwerte G_{liquid} aus den gemessenen Leitwerten $G_{mess,liquid}$ bestimmen.

In den folgenden Messungen werden alle Leitwerte G_{liquid} sowie Kapazitäten C_{liquid} der zu untersuchenden Flüssigkeit der Einfachheit halber mit G und C bezeichnet. Für den realen Anteil der Dielektrizitätsfunktion ϵ'_{liquid} einer beliebigen Flüssigkeit in dieser Probengeometrie folgt somit aus Gl.(B.18):

$$\epsilon'_{liquid} = \frac{C_{mess} - C_{Subst}}{C_{Probe}}. \quad (B.23)$$

Der komplexe Anteil der Dielektrizitätsfunktion ϵ''_{liquid} ergibt sich gemäß Gl.(B.11) zu:

$$\epsilon''_{liquid} = \frac{G_{liquid}}{\omega C_{Probe}}. \quad (B.24)$$

Das Ergebnis der Leitwert-Differenzen gemäß Gl.(B.21) von destilliertem Wasser und der leeren luftgefüllten Probe lässt sich in Abb.B.18 sowohl in linearer als auch loga-

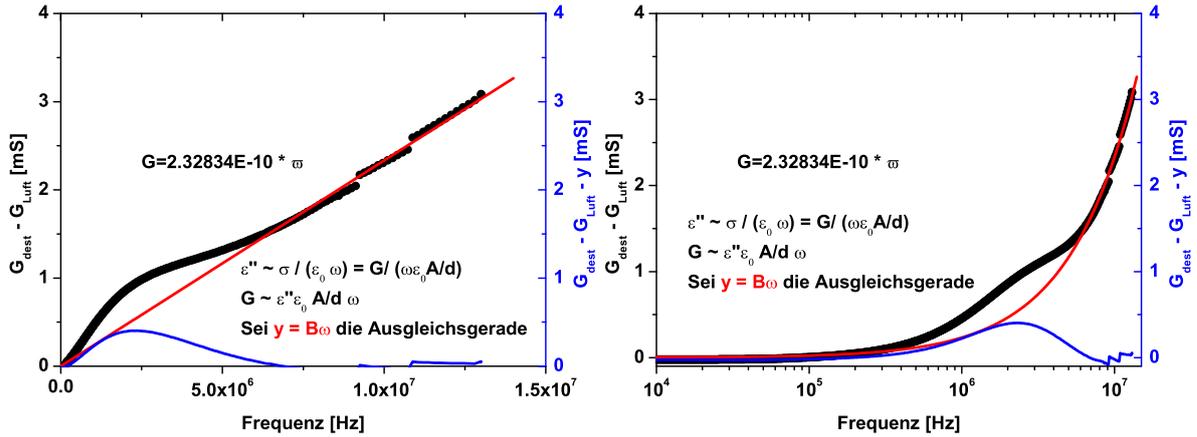


Abbildung B.18.: Die Differenz der Leitwerte von destilliertem Wasser und der leeren luftgefüllten Probe eliminiert den Leitwert über das Substrat. Es ist eine Addition aus Relaxationsfunktion im vorderen Frequenzbereich und linearem Anstieg zu erkennen.

rithmischer Frequenzaufrtragung beobachten. Während im vorderen Frequenzbereich eine Relaxationsfunktion zu beobachten ist, geht unter hohen Frequenzbereichen die Leitwertdifferenz als Funktion der Frequenz in einen linearen Anstieg über.

Dieser lineare Anstieg ist der DC-Leitfähigkeit zuzuordnen. Indem eine Ausgleichsgerade, die durch den Ursprung geht, im oberen Frequenzbereich (oberhalb von 7 MHz) bestimmt wird, lässt sich der lineare Anteil der Leitwertdifferenz $G_{Dest} - G_{Luft}$ durch Subtraktion eliminieren. Auf diese Weise erhält man die Relaxationsfunktion (blau dargestellte Kurve). Die Darstellung gegenüber der logarithmierten Frequenz zeigt das typische Verhalten des komplexen Anteils ϵ'' der Dielektrizitätsfunktion (vgl. dazu Abb. ?? aus Kapitel ??).

Die Deutung dieser Relaxation ist weitaus schwieriger, da aufgrund der kurzen Relaxationszeit von $\tau = 8.3$ ps bei Wasser und einem Frequenzbereich bis 13 MHz folglich auch $\omega\tau \approx 10^{-4} \ll 1$ ist und somit die Relaxation der Wassermoleküle vernachlässigbar ist.

Eine Möglichkeit, die Relaxation zu erklären, liegt zwar darin, dass durch die Differenz der Leitwerte die Eigenschaften des Substrates eliminiert wurden, aber die Existenz der Substratkapazität verändert auch das Frequenzverhalten des Leitwertes und

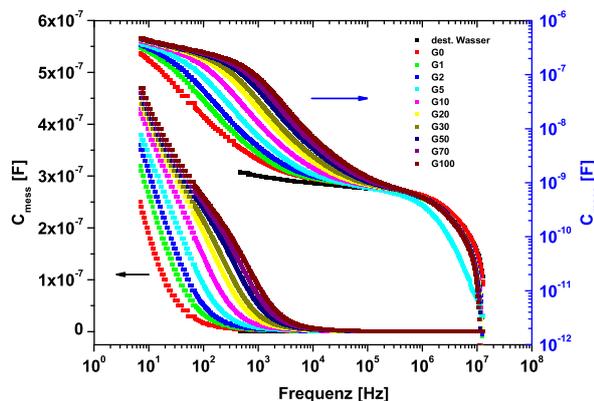


Abbildung B.19.: Die gemessene Kapazität der verschiedenen Gxx-Lösungen als Funktion der Frequenz.

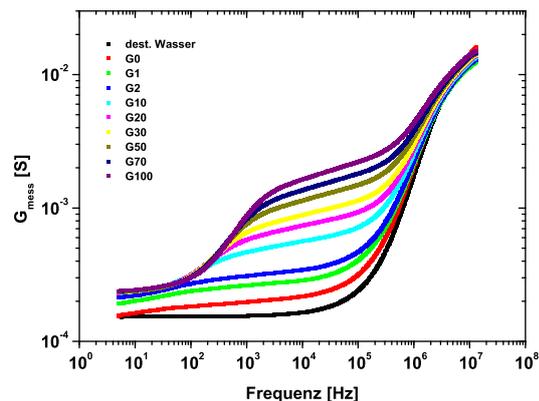


Abbildung B.20.: Der gemessene Leitwert der unterschiedlichen Gxx-Lösungen in Abhängigkeit der Frequenz.

damit das Widerstandsverhalten des Wassers in Bezug auf das Frequenzverhalten einer beobachtbaren Relaxation.

Da die Probenkapazität mit zunehmender Frequenz im oberen Frequenzbereich einen größeren Fehler enthält, nimmt man auch der Einfachheit halber eine konstante frequenzunabhängige Probenkapazität an. Diese allgemeingültige Probenkapazität wird bei niedriger Frequenz von 1000 Hz aus Abb.B.17 bestimmt und ist $3.5 \cdot 10^{-12}$ F. Entsprechend sei die Substratkapazität mit $8.0 \cdot 10^{-10}$ F für alle Frequenzen festgelegt.

B.9. Frequenzabhängige Leitfähigkeitsmessung an der Salz-/Puffer-Lösung

Um im Folgenden die Eigenschaften der Proteinkristalle untersuchen zu können, werden zunächst frequenzabhängige Leitfähigkeitsmessungen an Salz-/Puffer-Lösungen unternommen. Dies ist vor allen Dingen erforderlich, damit einerseits mögliche Unterschiede in der Messung an den in Lösung befindlichen Proteinkristallen den Kristallen zugeordnet werden können. Zum Anderen ist es eventuell möglich, die Messungen der reinen Lösung von der mit Proteinkristallen abseparieren zu können.

Die gemessenen Kapazitäten (in Abb.B.19) und Leitwerte (in Abb.B.20) der verschiedenen Gxx-Lösungen sind als Rohdaten dargestellt. Diese wurden mit einer Elektrodengeometrie mit 20 μm Abstand bei Raumtemperatur gemessen.

Es ist in Abb.B.19 zu erkennen, dass in linearer Auftragung die Kapazität unterhalb von 100 Hz nahezu linear mit Anstieg der logarithmierten Frequenz abfällt. Tendenziell weist die Kapazität einen exponentiell abfallenden Charakter auf, der unter logarithmischer Auftragung eine Stufenform offenbart.

In ähnlicher Weise ist der Leitwert für kleinen $MgSO_4$ -Konzentrationen exponentiell ansteigend und offenbart einen stufenförmigen Charakter mit zunehmender $MgSO_4$ -

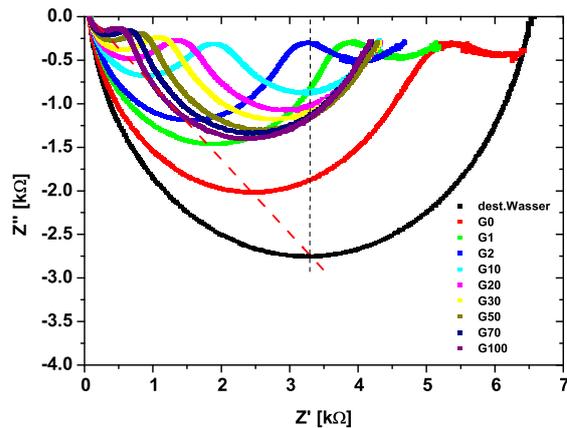


Abbildung B.21.: Das Impedanzspektrum unter Variation des $MgSO_4$ -Salzgehaltes (xx [mmol]) der Gxx-Lösungen unter Raumtemperatur.

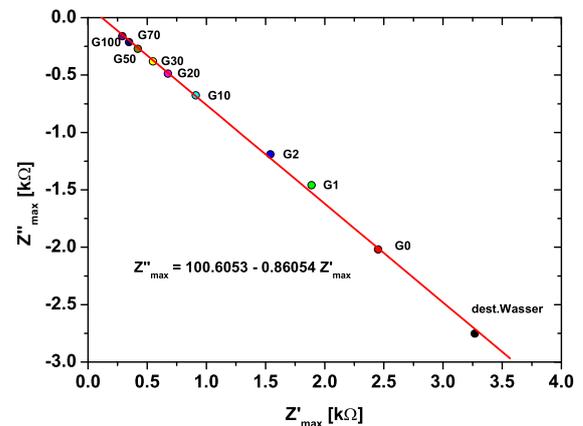


Abbildung B.22.: Darstellung der aus Abb.B.21 gewonnenen Impedanzmaxima des linken Halbkreises unter Variation des $MgSO_4$ -Salzgehaltes (xx [mmol]) der Gxx-Lösungen.

Konzentration innerhalb des Frequenzbereichs von 10^3 Hz bis 10^6 Hz.

B.9.1. Deutung und Ergebnis der Messungen an Gxx-Lösungen

Um diese Kennlinien der Gxx-Lösungen (Salz-/Puffer-/Seifen-Mischung) besser verstehen zu können, wurden die sich aus den Kapazitäts-Leitwertsmessungen ergebenden komplexen Widerstände $Z^* = Z' + iZ''$ bestimmt. In Abb.B.21 sind die realen Anteile der Impedanzen als Funktion des komplexen Anteils für die unterschiedlichen Gxx-Lösungen dargestellt. Dies bietet den Vorteil, das Widerstandsverhalten der Lösung phasenabhängig zu betrachten.

Als Referenz wurde der Datensatz der Messung an destilliertem Wasser aus Abb.B.15 mit schwarzer Kennlinie mit in diese Gegenüberstellung der Impedanzen der Gxx-Lösungen integriert. Während destilliertes Wasser einen einzigen Halbkreis bildet, sind bei den Messungen der Salz-/Puffer-Lösungen mehrere nebeneinander stehende Kreise zu beobachten.

Bestimmt man die Maxima des jeweils linken Halbkreises, so lässt sich in der Verschiebung der Maxima mit der Konzentration ein lineares Verhalten erkennen. Dies wird durch eine Ausgleichsgerade (rot gestrichelte Linie) verdeutlicht. Das bedeutet, dass die Maxima des jeweils linken Halbkreises (*Halbkreis I*) der unterschiedlichen Lösungen in linearem Zusammenhang mit dem Maximum des komplexen Widerstandes aus dem Halbkreis des destillierten Wassers zusammenhängen.

Aufgrund dessen werden die linken Halbkreise als jene Halbkreise der komplexen Impedanzen gedeutet, die jeweils durch den Wasseranteil innerhalb der wässrigen $MgSO_4$ -/Pufferlösungen hervorgerufen werden.

Der lineare Zusammenhang zwischen dem imaginären und realen Widerstandsanteil der Maxima aus Abb. B.21 in Abhängigkeit der Gxx-Lösungen mit unterschiedlichem Salzgehalt lässt sich in Abb.B.22 beobachten. Die Ausgleichsgerade des komplexen Widerstandes Z''_{max} als Funktion des realen Widerstandes Z'_{max} geht nicht durch Null, sondern ist um ca. 100 Ω verschoben. Nach Gl.(B.9) kann der komplexe Anteil für jede Frequenz allerdings keine positiven Werte annehmen, wodurch auch die in Form der Halbkreise (Abb. B.21) aufgetragenen Widerstände stets negative komplexe Anteile enthalten. Im Grenzfall unendlicher Frequenz strebt der komplexe Anteil gegen $Z''_{max}(\infty) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{-\omega C}{G^2 + \omega^2 C^2} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} -\frac{1}{\omega C} = 0$. Als erster Gedanke drängt sich auf, dass die ca. 100 Ω von zwei Innenwiderständen herrühren, die an die typischen 50 Ω angepasst sind. Dies ist allerdings falsch, da es sich nicht um den realen, sondern um den komplexen Widerstandsanteil handelt. Durch Umschreiben der Geradengleichung lässt sich auch zeigen:

$$Z''_{max} = 100.60 \Omega - 0.86 Z'_{max} \quad (\text{B.25})$$

$$= -0.86(Z'_{max} - 116.91 \Omega), \quad (\text{B.26})$$

dass es sich hierbei um den Probenwiderstand des SiO_2 -Substrates in der Dialysezelle handelt, der bei 116.91 Ω liegt und unabhängig von den Konzentrationen der Gxx-Lösungen ist.

Multipliziert man den realen und komplexen Widerstand mit der Konzentration des $MgSO_4$ -Anteils und trägt das Ergebnis gegen die Wurzel dieser Konzentration auf, entspricht dies der äquivalenten Leitfähigkeitsauftragung gemäß der Onsagerrelation aus Gl.(??). Dies ist in Abb. B.22 zu sehen und entspricht dem linearen Verhalten der Äquivalentleitfähigkeit in dieser Darstellung in Abhängigkeit der Salz- und damit Ionenkonzentration.

Die in Abb. B.22 dargestellten Widerstände des Maximums des Halbkreises I sind die des Wasseranteils, der sich nicht ändert mit der $MgSO_4$ -Konzentration. Dies lässt sich dadurch verstehen, dass die parallel verlaufenden Leitfähigkeiten der unterschiedlichen Ionensorten jeweils einen Anteil des Gesamtwiderstandes ausmachen. Mit Veränderung der $MgSO_4$ -Konzentration ändert sich somit auch der Widerstand des Wasseranteils.

Die Halbkreise rechts neben dem des Wasseranteils in Abb.B.21 verschieben und steigen stark mit der $MgSO_4$ -Konzentration an. Es ist davon auszugehen, dass es sich bei diesen Halbkreisen um mindestens eine Ionensorte Mg^{2+} oder SO_4^{4-} des $MgSO_4$ -Salzes handelt.

Die Darstellung der Impedanzanteile der Maxima dieser *Halbkreise II* ist in Abb. B.24 zu beobachten. Im Gegensatz zum linearen Verhalten des Halbkreises I verschieben die Impedanzen des Halbkreises II nichtlinear.

Im Folgenden wird die wohlbekanntes Äquivalentleitfähigkeit Λ der $MgSO_4$ -Lösung dafür genutzt, das Geometrieverhältnis des Elektrodensystems A/d zu gewinnen. Dabei wird zunächst die Substratkapazität vernachlässigt.

Die Wertigkeit z_e des starken Elektrolyts $MgSO_4$ ist aufgrund der zweifachen Ladung der Mg^{2+} - sowie SO_4^{2-} -Ionen gleich zwei. Dadurch lässt sich die äquivalente

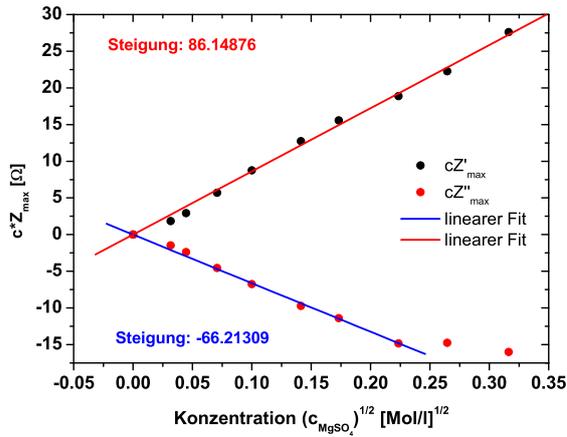


Abbildung B.23.: Darstellung des realen und komplexen Widerstandsanteils des linken Halbkreises als Funktion der Wurzel der $MgSO_4$ -Konzentration entsprechend der äquivalenten Leitfähigkeit.

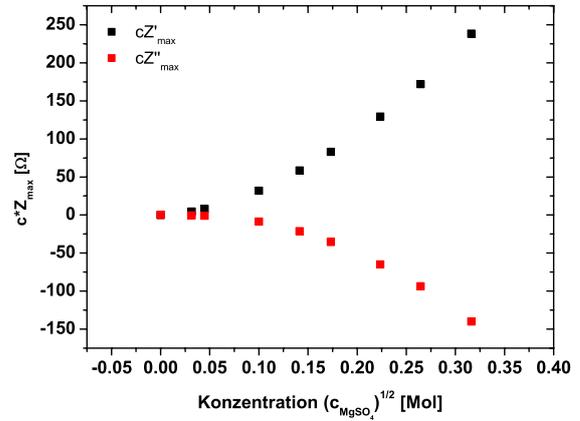


Abbildung B.24.: Darstellung des realen und komplexen Widerstandsanteils des zweiten Halbkreises gegen die Wurzel der $MgSO_4$ -Konzentration entsprechend der äquivalenten Leitfähigkeit.

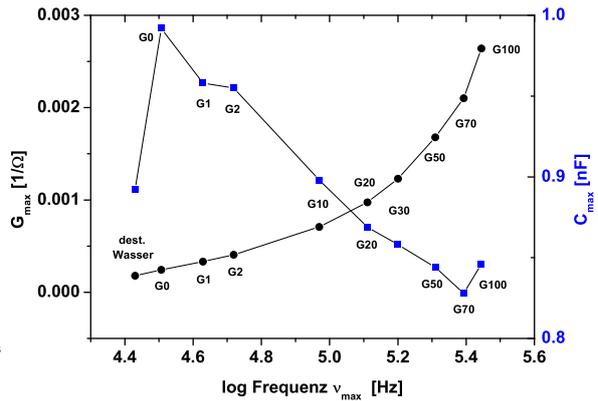
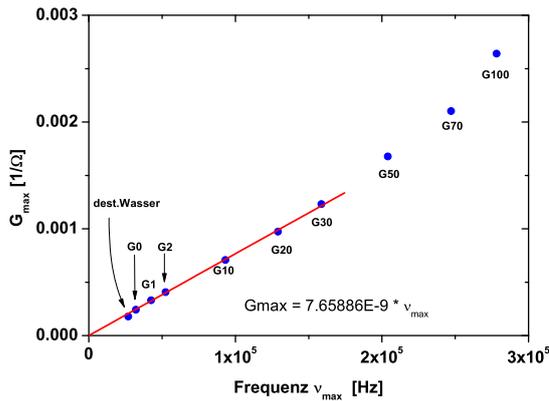


Abbildung B.25.: Links: Darstellung des gemessenen Leitwertes in Abhängigkeit der Frequenz an der Stelle der Maxima der linken Halbkreise aus Abb. B.21. Rechts: Der gemessene Leitwert und die Kapazität als Funktion der logarithmierten Frequenz an der Stelle der Halbkreismaxima.

Konzentration $c^* = z_e c = 2c$ bestimmen, die die Ladungsmenge der Ionen pro Volumeneinheit berücksichtigt.

Mittels der äquivalenten Konzentration c^* des $MgSO_4$ -Elektrolyts kann nun die ladungsbezogene Äquivalent-Leitfähigkeit berechnet werden, die sich durch $\Lambda^* = \Lambda/c^*$ ergibt. Die Äquivalent-Leitfähigkeit von $MgSO_4$ ist mit $\Lambda(1/2MgSO_4) = 113.5A/d$ gegeben.

Wird die äquivalente Leitfähigkeit Λ durch G/c ausgedrückt und gegen die Konzentration c aufgetragen, so erhält man die Darstellung der Abb. B.26.

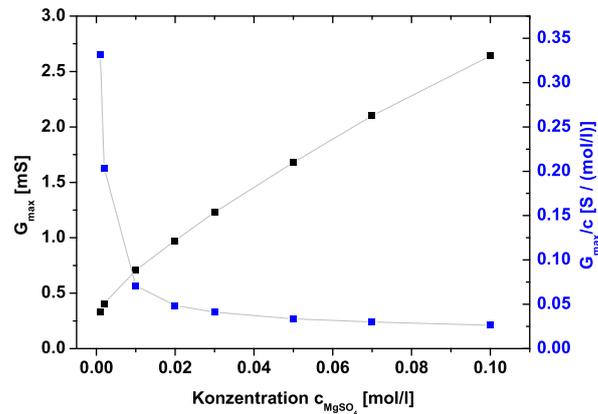


Abbildung B.26.: Darstellung des gemessenen Leitwertes und des auf die Konzentration normierten Leitwertes G/c in Abhängigkeit der Konzentration.

Die Phase gibt sowohl das Verhältnis zwischen komplexem und realem Widerstand als auch das Verhältnis zwischen komplexer und realer Permittivität wieder. Deshalb ist es eine interessante Größe, die in Abb.B.27 gegen die Frequenz aufgetragen ist. Die Maxima der zwei Halbkreise aus Abb.B.21 sind als Markierungspunkte eingetragen.

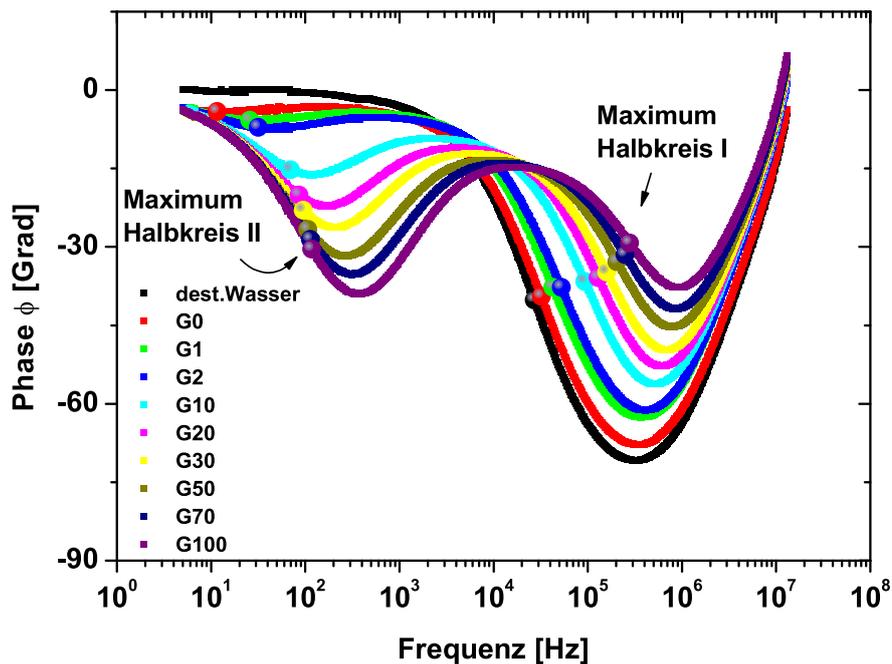


Abbildung B.27.: Die Phase zwischen realem und imaginärem Widerstandsanteil als Funktion der Frequenz der G_{xx} -Lösungen. Diese Phase ist dieselbe wie die zwischen dem realen und komplexen Anteil der Dielektrizitätskonstante.

Dieses Ergebnis der Phase wird später mit der Lösung mit Proteinen verglichen.

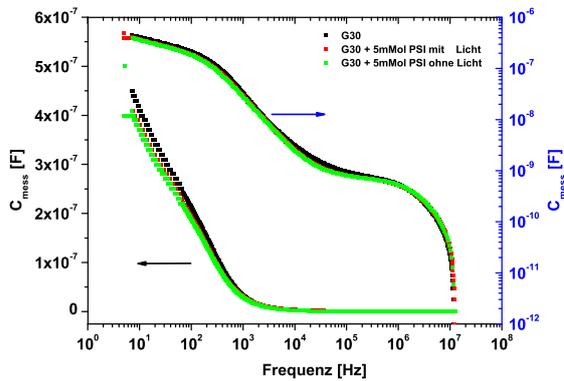


Abbildung B.28.: Lineare und logarithmische Darstellung des Frequenzverhaltens der gemessenen Kapazitäten C_{mess} einer G30-Lösung mit und ohne 5 mmol PSI unter Einfluss der Lichteinstrahlung.

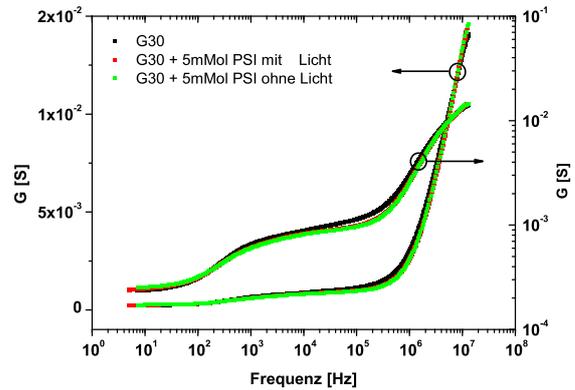


Abbildung B.29.: Das Frequenzverhalten der Leitfähigkeiten G einer reinen G30-Lösung und einer G30-Lösung mit 5 mmol PSI unter Einfluss von Lichteinstrahlung. Die Meßdaten sind sowohl linear als auch logarithmisch dargestellt.

B.10. Frequenzabhängige Leitfähigkeitsmessung an Proteinlösungen

In diesem Abschnitt werden der im vorherigen Abschnitt untersuchten Gxx-Lösung PSI-Proteinkomplexe hinzugefügt, um mögliche Unterschiede im elektrischen Verhalten zu ergründen. Da die $MgSO_4$ -Salz-Lösung den größten Anteil der Leitfähigkeit ausmacht, ist nur die Lösung mit dem geringsten $MgSO_4$ -Anteil interessant, in dem noch keine Kristallbildung einsetzt. Dies ist gleichzeitig die Lösung, die als Ansatz-Lösung der Dialyse verwendet wird, damit die Dialyse langsam abläuft, da die Diffusionsgeschwindigkeit gemäß Gl.(??) über die Membran vom Gradienten der sich gegenüberstehenden Salz-Konzentrationen abhängig ist.

In Abb.B.28 sind die gemessenen Kapazitäten der Salzlösungen des vorherigen Abschnitts mit der Kapazitätsmessung einer G30-Lösung, die mit 5 mmol PSI-Protein-Lösung versetzt ist, dargestellt.

Die Dielektrizitätskonstante von Lipiden ϵ_{lipide} ist sehr gering verglichen mit der des Wassers[43]. Sie liegt in etwa bei $\epsilon_{lipide} \simeq 2$ bei Membranproteinen. Somit liegt die Dielektrizitätskonstante von Lipiden unter der von Siliziumdioxid mit $\epsilon_{SiO_2} \simeq 4$.

B.10.1. unter Lichteinfluss

Unter energetisch ausreichender Lichteinwirkung auf den PSI - Multiproteinkomplex wird ein Ladungstrennung entlang der Elektronentransferkette des PSI-Trimers bewirkt, wodurch ein zusätzlicher Dipol erzeugt wird. Diese Dipoländerung einer PSI/Salz-Lösung, die einer Dielektrizitätsänderung gleichbedeutend ist, möge gemess-

sen werden. Zunächst wird diese Änderung der Dielektrizität abgeschätzt.

B.10.2. Bestimmung der theoretischen Relaxationszeit gelöster PSI-Trimere

In diesem Unterabschnitt wird die Relaxationszeit für die gelösten Proteine theoretisch abgeschätzt, um eine Vorstellung zu erhalten, in welchem Frequenzbereich diese zu erwarten ist.

Die Beschreibung eines permanenten Dipolmoments lässt sich am einfachsten durch die Annahme eines starren, kugelförmigen Moleküls beschreiben, das durch das elektrische Feld sich zu orientieren versucht. Dieser Rotation stehen die Reibungskräfte der viskosen umgebenden Flüssigkeit entgegen (Debye 1929).

Die Relaxationszeit für die Orientierung einer derartigen starren Kugel ist gegeben durch:

$$\tau = \frac{\chi}{2k_B T}, \quad (\text{B.27})$$

wobei χ den molekularen Reibungskoeffizient darstellt, der auf das Drehmoment wirkt. Unter Annahme einer starren Kugel für das zu drehende Molekül lässt sich dieser Koeffizient in einer hydrodynamischen Newtonschen Flüssigkeit durch die Stokes-Einstein-Beziehung $\chi = 8\pi r^3 \eta$ beschreiben. Hierbei ist r der Radius der Kugel und η die Viskosität der umgebenden Flüssigkeit. Dadurch ergibt sich für die Relaxationszeit:

$$\tau = \frac{4\pi r^3 \eta}{k_B T}. \quad (\text{B.28})$$

Wird als Näherung der Multiproteinkomplex PSI, der sich in Form des Trimers darstellt (vgl. Abb.D.7 im Anhang), als kugelförmig angesehen, so ist der Radius 125 \AA . Nach Gl.(B.28) ergibt sich hieraus eine Relaxationszeit von $\tau = 5.3 \cdot 10^{-6} \text{ s}$. Damit ist im Bereich der Frequenz von ca. $\nu = 2\pi/\tau \approx 1.2 \text{ MHz}$ mit einem Relaxationsverhalten zu rechnen.

Da das Trimer allerdings mit 90 \AA flach ist, kann eine etwas höhere Relaxationsfrequenz erwartet werden. Wird das eher zylindrische Volumen mit $\pi \cdot (125 \text{ \AA})^2 \cdot 90 \text{ \AA}$ einem Kugelradius zugeordnet, so ergäbe sich ein durchschnittlicher Kugelradius von 102 \AA und eine Relaxationszeit von $\tau = 2.9 \cdot 10^{-6} \text{ s}$. Dies ergibt eine Frequenz von ca. 2.2 MHz .

Die Impedanzmessungen, die bis zu einer Frequenz von 13 MHz durchgeführt wurden, erfassen damit den zur Analyse dieser Proteine interessanten Frequenzbereich.

B.11. Frequenzabhängige Leitfähigkeitsmessung an einzelnen Proteinkristallen

Die dielektrische Spektroskopie bietet die Möglichkeit einer sensitiven Analyse von Protein-Lösungen. Diese Methode wurde von Bonincontro et al. an Lysozym-Proteinen angewendet, um die Proteine in einer Wasser/Ethylen-Glycol-Lösung zu untersuchen[209]. Der Frequenzbereich des verwendeten Impedanz-Analysers erstreckte sich dabei von $10^5 - 10^8$ Hz. Es ließ sich zeigen, dass Glycol keine nachweisbare Änderung in der Konformation von Lysozym bewirkt.

In Abb.B.30 sind die zwei Elektroden-Geometrien abgebildet, mit welchen die elektrischen Messungen an Protein-Kristallen durchgeführt wurde. Die Elektrodenabstände lagen bei mindestens $20 \mu\text{m}$.

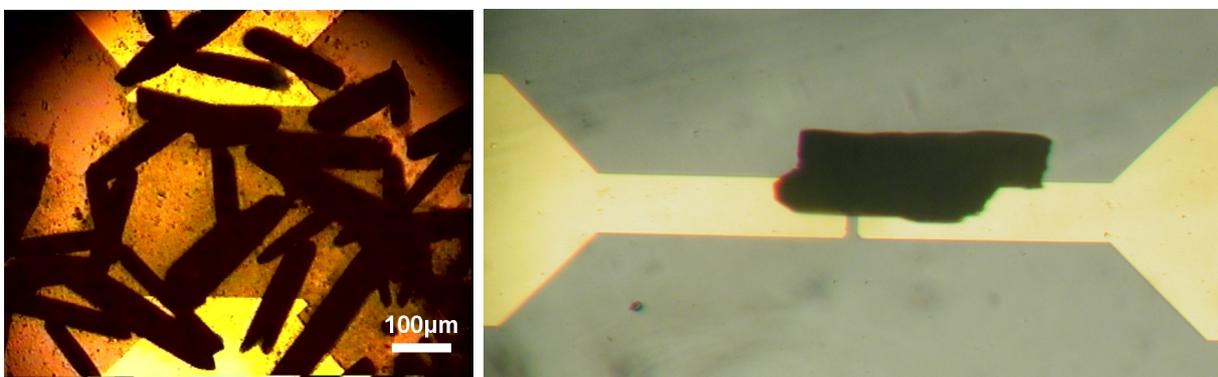


Abbildung B.30.: *Bei einer Dialyse entstehen in der Regel mehrere Kristalle (links), die sich dann zwischen den Elektroden befinden. Durch Öffnen der Dialysezelle, Selektion und Abpipettieren eines individuellen Kristalls aus der 9 ml großen Dialysezelle lässt sich dieser einzelne Kristall separat in der Dialysezelle platzieren (rechts).*

In Abb.B.32 ist der Leitwert eines individuellen Proteinkristalls sowohl mit als auch ohne elektrischen Kontakt zu den Elektroden dargestellt. Sobald der Proteinkristall den Kontakt verliert ergibt sich genau die gleiche elektrische Eigenschaft, wie wenn der Proteinkristall von den Elektroden entfernt wird. Es ist zu beobachten, dass die obere Leitwerts-Kennlinie das gleiche Verhalten bezüglich der Frequenz aufweist, wie eine typische Kennlinie einer reinen Salzlösung entsprechend Abb.B.29. Der Leitwert des Proteinkristalls zeigt ein deutlich zu unterscheidendes Verhalten. So entspricht der Leitwert nur bei einer Frequenz von 51167 Hz dem der umgebenden Salzlösung, während bei anderen Frequenzen der Leitwert des Proteinkristalls unterhalb dem der umgebenden Salzlösung liegt.

Dies spricht dafür, dass der Proteinkristall immer genau dann sich im Leitwert deutlich von der Kennlinienform der typischen Salz-Lösung unterscheidet, wenn der kristall an die Elektroden elektrisch koppelt. Andernfalls ist die Kennlinie nicht von der einer

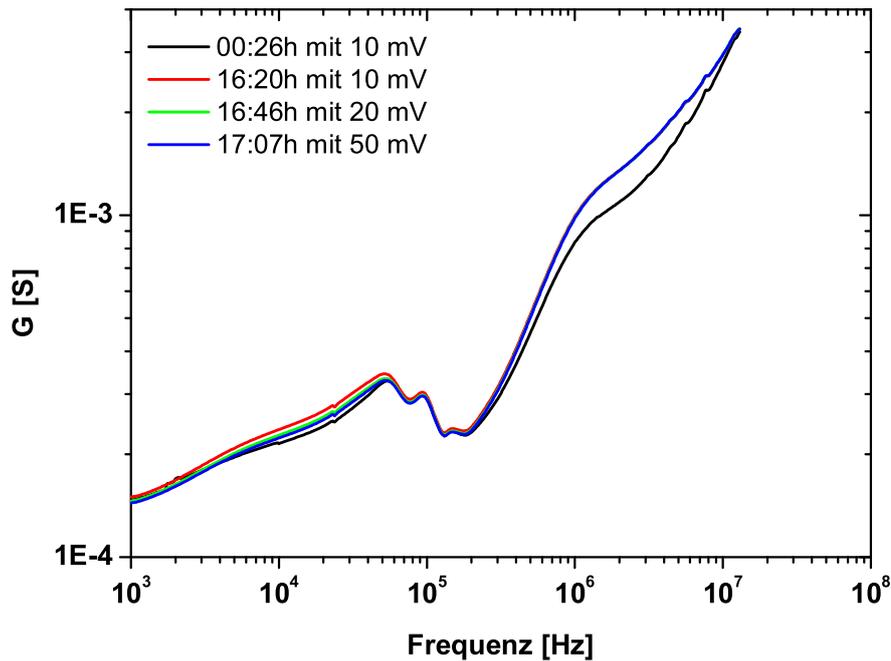


Abbildung B.31.: *Frequenzabhängige Leitfähigkeitsmessung an einem PSI-Proteinkristall. Diese Messungen unterscheiden sich deutlich sowohl von reinen Salzlösungsmessungen als auch von Protein-Lösungsmessungen. Nach Messung der schwarzen Kennlinie wurde die Kennlinienform wie folgt verifiziert: Ablösung und Wegbewegen des Einkristalls von den Elektroden, wodurch sich lediglich gewöhnliche Leitfähigkeitskurven von Salz-/Protein-Lösungen ergaben. Wiederholtes Bewegen des Proteinkristalls auf die Elektroden ergeben die weiteren Kennlinien, bei denen die Spannungsamplitude variiert wurde.*

Salzlösung zu unterscheiden. Die Salzlösung leitet dafür den Strom zu gut, so dass der geringe Widerstand des Proteinkristalls (ca. 80Ω) sich kaum im niedrigen Frequenz-Bereich von der Salzlösung unterscheiden lässt. Bei hohen Frequenzen ist die schnelle Bewegung der Ionen und das träge Verhalten des Kristalls dafür verantwortlich, dass auch hier die CG- Eigenschaften der Salzlösung dominiert.

Die mehrfachen Maxima aus Abb.B.32 könnten von Resonanzen stammen, die ein und dieselbe Ursache besitzen. Zur Untersuchung wird der interessante Bereich vergrößert dargestellt.

Die Auftragung in Abb.B.34 links legt durch vergleichbare Frequenzabstände der Leitwertmaxima nahe, dass die Resonanzen ein Vielfaches einer Resonanzfrequenz darstellen. In Abb.B.34 rechts sind die Frequenzen daher gegen eine fortwährende Nummer aufgetragen und es offenbart sich tatsächlich ein linearer Zusammenhang. Dies bedeutet, dass die Grundschwingung des Kristalls bei dem reziproken Wert der Geradensteigung von $1/3.97184 \cdot 10^{-5} = 25177.25 \text{ Hz}$ liegt.

Wird die Phasenbeziehung zwischen imaginärer und realer Komponente des kom-

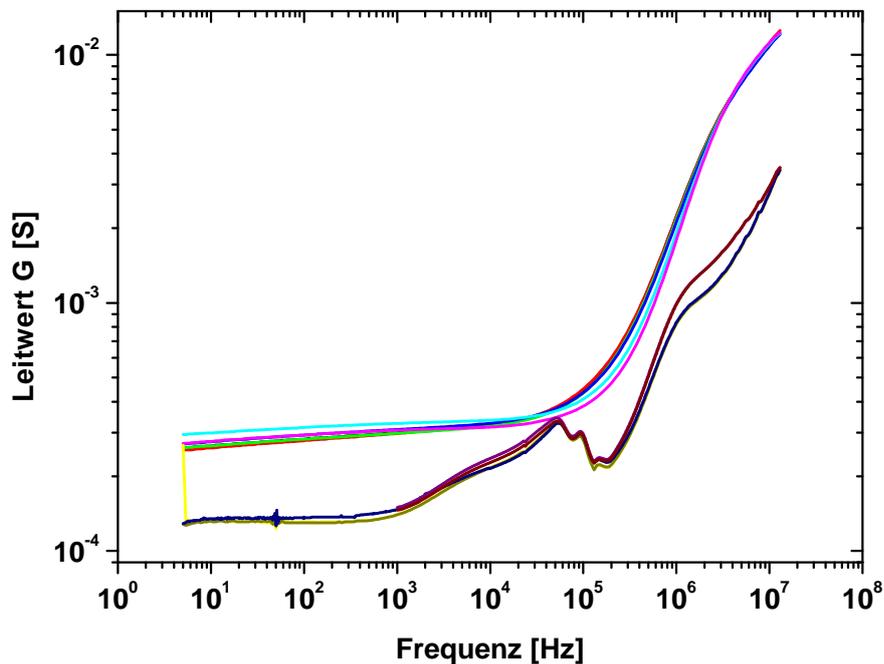


Abbildung B.32.: Darstellung der frequenzabhängigen Leitwertmessung mit (obere Kurven) und ohne Proteinkristall (untere Kurven) auf den Elektroden. Nach der Dialyse wurden einzelne Proteinkristalle in GO Lösung in die untere Kammer der Dialysezelle pipetiert.

plexen Widerstandes in Abhängigkeit der Frequenz aufgetragen, so lässt sich die in Abb.B.36 dargestellte Funktion gewinnen. Vergleicht man dieses Ergebnis der Phasenbeziehung der Messung an einem Proteinkristall mit denen an reinen Lösungen aus Abb.B.27, so lassen sich deutliche Unterschiede erkennen.

Es lassen sich reproduzierbar zwei stark ausgeprägte Schwankungen (Resonanzen) in der Phase sowie kleinere mit Pfeilen gekennzeichnete Resonanzen feststellen.

B.12. Verhalten des Messsignals

Das Verhalten der Flüssigkeit zwischen den Elektroden kann mittels eines reellen Widerstandes sowie einer dazu parallelen Kapazität beschrieben werden.

Eine Erhöhung der Kapazität der Flüssigkeit durch Veränderung der Salzkonzentration verschiebt die Amplitude des Strompeaks nach links, da der kapazitive Widerstand somit reduziert wird. Dabei nimmt die Amplitude aufgrund des verminderten komplexen Widerstandes zu.

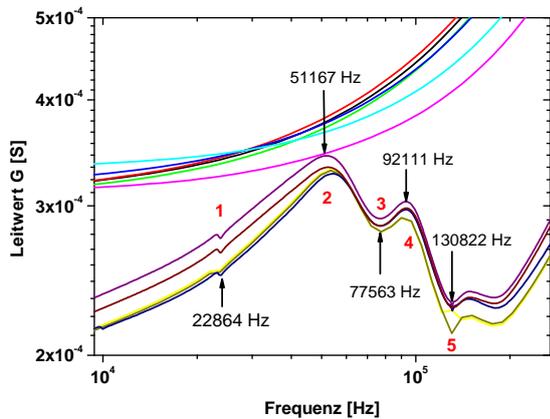


Abbildung B.33.: Die vergrößerte Darstellung erlaubt die Bestimmung der Resonanz-Frequenzen. Die an der Resonanz bestimmte Frequenz ist im Bild enthalten (links).

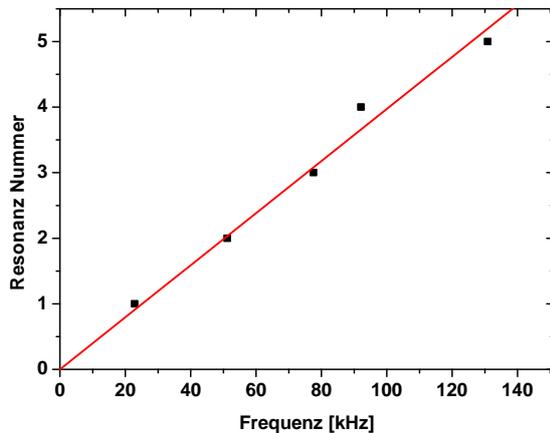


Abbildung B.34.: Werden diese gegen eine fortwährende Nummer aufgetragen, so ergibt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen der Position der Resonanzmaxima und einer fortlaufenden Nummer der Resonanz

B.13. Zusammenfassung

Die Kapazitäts-Leitwerts-Messungen zeigen in Salzlösungen stets eine typische Debye-Relaxation. Werden in die Salzlösung Multi-Protein-Komplexe in Form von Trimeren hinzugemischt, dann ändert sich die Leitfähigkeit nicht.

Mittels Dialyse-Verfahrens konnten die Multi-Protein-Komplexe kristallisiert werden. Befindet sich ein derartiger Kristall über den Kontaktenden zweier Elektroden, so kann eine Leitfähigkeitsänderung eintreten. Die dann zu messende Kapazitäts-/Leitwertsmessungen unterscheiden sich deutlich und reproduzierbar von den typischen CG-Messungen der Salzlösungen. Diese Änderungen der Leitfähigkeit sind nicht durch Lichteinflüsse zu erklären, da Licht keinen Auswirkung auf die Leitfähigkeit hatte^P. Die Veränderung des komplexen Widerstandes, der als Funktion des realen Widerstandes^Q für gewöhnlich die typischen Halbkreise der Impedanzspektroskopie hervorbringen, muss sich derart gewandelt haben, dass die Halbkreise ihrerseits in Schwingung geraten. Eine plausible Ursache hierfür wäre eine zusätzliche Induktivität, die in Kombination mit der Reihenschaltung aus Kapazität und Widerstand in Resonanz gerät. Eine physikalische Erklärung hierfür wäre, dass der Muli-Proteinen-Komplex spiralenförmige Transportwege entweder für Ladungen oder für Ionen besitzt, die in Abhängigkeit der Frequenz den Kristall in longitudinale Schwingungen (Vibrationen) versetzen.

^PLicht an oder Licht aus hatte keinen Effekt auf die Leitfähigkeit.

^QHerkunft:Reihenschaltung aus einem Widerstand und einer Kapazität.

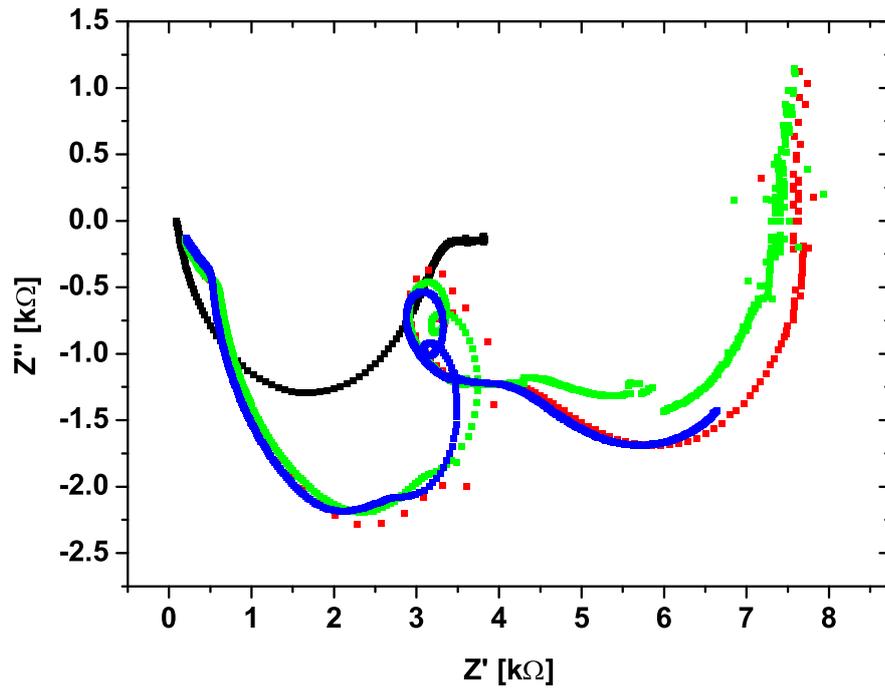


Abbildung B.35.: Darstellung des komplexen Widerstandes gegen den realen. Der Halbkreis (schwarz) zeigt den Einkristall ohne Kontakt zu den Elektroden und ist nicht zu unterscheiden von einer reinen Salzlösungsmessung. Sobald der Proteinkristall einen guten Kontakt zu den Elektroden eingeht, verändert sich die Kennlinie grundlegend. Der komplexe Widerstandsanteil bildet als Funktion des Realanteils ein Schleifenmuster.

Die Schwingung liegt bei 25177.25 Hz.

Die Relaxationszeit der Ladungen nach Lichteinfang liegt bei ca. 200 ms. Dies entspricht einer Schwingungsfrequenz $1/200 \text{ 1/(ms)} = 5 \text{ Hz}$. In diesem Bereich ist allerdings die Elektrodenpolarisation dominant, so dass eine Schwingung elektrisch nicht zu beobachten ist.

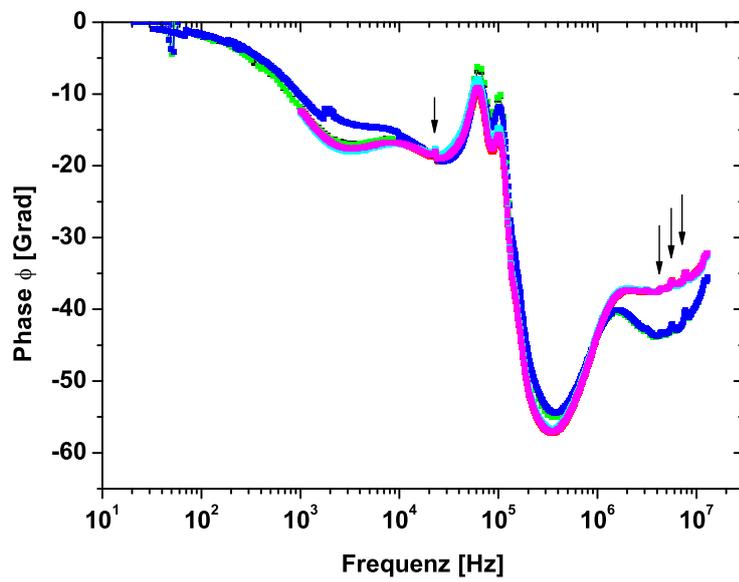


Abbildung B.36.: Die Phase als Funktion der Frequenz der dialysierten Lösungen mit einem auf den Elektroden liegenden PSI-Einkristall.

C. Materialien

C.1. SnO₂

Die Bandlücke von SnO₂ beträgt nach N. Koteleswara Reddy et al. 3.7 eV [210] bzw. nach Evandro A. Morais et al. [211] 3.5 – 4.0 eV. Die elektrischen Eigenschaften von undotiertem Zinndioxid offenbaren n-Leitung, die aufgrund von Sauerstoff-Fehlstellen und Zwischengitterplätzen mit Sn⁴⁺ Atomen verursacht wird [211]. Dieses Material wird als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Zinnsulfide verwendet.

C.2. Zinnsulfide

Die unterschiedlichen Varianten der Zinnsulfide (*SnS*, *SnS₂*, *Sn₂S₃*) lassen sich durch ihre Farben unterscheiden [80] her. Zusammen mit ihren Bandlücken und Kristallgittertypen sind sie in der Übersichtstabelle C.1 gegenübergestellt.

Halbleiter	Bandlücke [eV]	Halbleitertyp	Kristall Raumgruppe	Wertigkeit Sn	Farbe	CVD-Temp. [°C]	Ref.
SnS	1.2-1.28	d	orthorom. <i>GeS</i>	II	silber/ grau	≥ 500	[77, 80]
	1.35	d	orthorom.	IV		≈ 275	[81]
	1.35	d	orthorom.	IV			[103]
	1.13	i	orthorom.	IV			[81]
	1.38	i		IV			[14]
	1.4	d		IV			[14]
	1.15	i		IV			[212]
	1.087, 1.095	i	<i>GeS</i>				[97]
	1.07(\vec{b})	i				300	[98, 213]
	1.07($\perp\vec{c}$)	i				300	[214]
	1.08					300	[87, 109]
	1.076(\vec{a})	i	orthorom.	IV			[91]
	1.049(\vec{b})	i	orthorom.	IV			[91]
	1.296(\vec{b})	d	orthorom.	IV			[91]
	1.0-1.2	i	orthorom.	IV			[106]

Halbleiter	Bandlücke [eV]	Halbleitertyp	Kristall Raumgruppe	Wertigkeit Sn	Farbe	CVD-Temp. [°C]	Ref.
α -SnS	1.2-1.5	d	orthorom.	IV			[106]
	1.04	i		IV			[82]
SnS_2	2.14-2.24	d	hexagonal	IV	gelb	≈ 350	[77, 80]
SnS ₂ -2H	2.44						[210]
	2.17	i	CdI_2				[215]
Sn_2S_3	0.95(300 K)		orthorom.	II, IV	braun	400-450	[80, 85]
	0.85(≈ 0 K)		D_{2n}^{16} -Pnam				
				II, IV			[77]
Sn ₃ S ₄	1.9(< 300 K)						[210]
							[78, 79]
							[85]
SnO ₂	3.5-4.0				transparent		[211]
	3.7						[210]

Tabelle C.1.: Übersicht der Zinnsulfid-Verbindungshalbleiter im Vergleich zu Zinndioxid, aus welchem die Nanodrähte mittels CVD-Prozess hergestellt werden.

Bei der Herstellung der Verbindungshalbleiter ist häufig ein Überangebot einer Atomsorte notwendig, damit bei einer bestimmten Temperatur, bei der die verschiedenen Atomsorten an der Kristalloberfläche mobil genug sind, in definiertem Verhältnis in ein periodisches Kristallgitter eingebaut werden.

Halbleiter	Leitungsdotiert	Störstellen [cm ⁻³]	Mobilität [cm ² /Vs]	Dielektrizität	eff. Masse	Ref.
SnS	p	$5 \cdot 10^{17}$	$\mu_p = 350$	≈ 19	0.2	[108]
SnS	p	$10^{18} - 10^{19}$	$\mu_p = 65$		0.4	[214]
SnS	p	10^{18}	$\mu_p \approx 90$			[107]
SnS	p			≈ 14	0.2	[89]
α -SnS	n					[82]
SnS	n,p					[178]
SnS	n,p					[216]
SnS_2	n	$5.2 \cdot 10^{16}$	$\mu_n = 18.3$			[75]
SnS_2	n		$\mu_n = 18$			[74]
SnS_2	n		$\mu_n = 51.5$ für $\vec{E} \perp \vec{c}$	$\epsilon_\infty = 7.57$ ($\vec{E} \perp \vec{c}$) $\epsilon_\infty = 5.65$ ($\vec{E} \parallel \vec{c}$)		[76]
SnS_2	n					[178]

Tabelle C.2.: Übersicht elektrischer Größen der Zinnsulfid-Verbindungshalbleiter.

Aufgrund des Überangebots einer Atomsorte kann es zu Störstellen durch den Einbau der Atome in Zwischengitterplätze führen. Diese fungieren entsprechend einer Dotierung. Da auch ohne fremde Dotierung die Sn_xS_y -Halbleiter die Tendenz zum Vorzug einer Ladungsträgersorte besitzen, wurde eine Gegenüberstellung der beobachteten Formen angefertigt. In Tabelle C.2 sind wichtige Größen bezüglich des elektrischen Transports für die Zinnsulfid-Verbindungshalbleiter dargestellt sowie der beobachtete Ladungstyp mit seinen Mobilitäten.

C.2.1. SnS

Zinnmonosulfid SnS wird den IV-VI-Verbindungshalbleitern zugeordnet. Die Bezeichnung rührt grundsätzlich von der Gruppenkategorie der chemischen Elemente [212]. Formal liegt allerdings bei SnS eine Zweiwertigkeit der Sn -Atome vor. Neben der (II)-wertigen Form kann Zinn auch (IV)-wertig auftreten. In Abb. C.1 ist das Kristallgitter von SnS dargestellt, das entlang der eingezeichneten c -Achse eine Stapelung von Doppel-Schichten aufweist. Aufgrund der in dieser Arbeit gewählten Standardi-

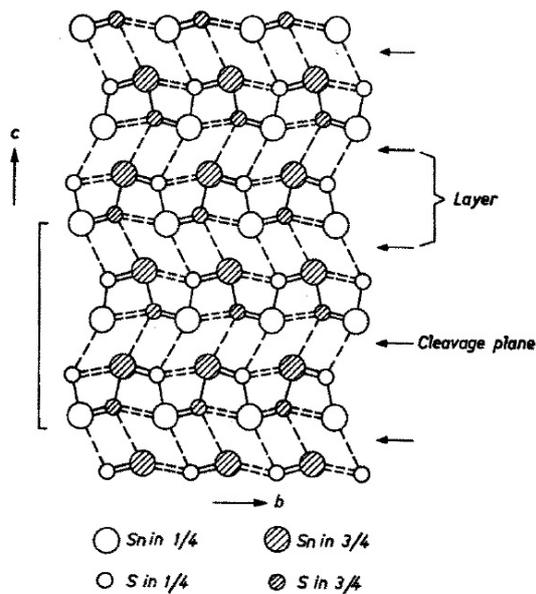


Abbildung C.1.: Das SnS -Kristallgitter nach W. Hofmann [217] zeigt die Stapelung der Doppel-Schichten aus Zinn- und Schwefel-Atomen entlang der c -Achse. Jedes Zinn-Atom ist von drei nah benachbarten Schwefelatomen umgeben.

sierung der Kristallachsen auf die JCPDS-Daten der Kristalle entspricht diese Achse der b -Achse. Im Gegensatz zu typischen IV-IV-Verbindungshalbleitern wie PbS , $PbSe$ oder GeS , die in einer Kristallstruktur kristallisieren, tritt Zinnmonosulfid in zwei Kristallkonfigurationen (Phasen) auf. Bei tieferen Temperaturen kommt SnS in Form der herkömmlichen orthorhombischen GeS -Kristallstruktur (Raumgruppe $Pnma - D_{2h}^{16}$, Nr. 62) vor (α -Phase) [82, 89, 218]. Der in dieser Phase vorliegende Halbleiter wird auch mit α - SnS bezeichnet und bildet ein Doppelschicht-System aus, wobei jedes Sn -Atom (Sn -Schicht) an zwei S -Atome (S -Schicht) grenzt. Die Einheitszelle für α - SnS ist nach A.R.H.F. Etema et al. [82] gegeben durch $a = 11.20 \text{ \AA}$, $b = 3.987 \text{ \AA}$

und $c = 4.334 \text{ \AA}$, womit eine Bandstruktur-Berechnung unter Berücksichtigung von Photoelektronenspektren durchgeführt wurde. Die indirekte Bandlücke von 1.05 eV des α - SnS -Substrats wurde in der Veröffentlichung in Übereinstimmung mit anderen experimentellen Ergebnissen mit $1.07 \pm 0.04 \text{ eV}$ [87] und 1.049 eV [91] angegeben.

Das bedeutet, dass **der in dieser Arbeit vorliegende Nanodraht der Probe B** (Kapitel 6.4) **ebenfalls aus α -SnS** besteht. Dies ist konsistent mit der Tatsache, dass sowohl die Herstellung des Ausgangspulvers (ca. 600 K) als auch die Messung (300 K) unterhalb einer kritischen Temperatur durchgeführt wurden. Denn ab einer Temperatur von 878 K vollzieht sich eine Transformation zum sogenannten β -SnS, das der Raumgruppe $Cmcm - D_{2h}^{17}$ (Nr. 63) zugeordnet ist [82].

In der Arbeit von A.R.H.F. Ettema et al. [82] wurde weiter die Fermi-Energie sowohl bei der Photoemissionsspektroskopie (PES) als auch bei der Röntgenstrahlen-Photoemissionsspektroskopie (XPS) an der Leitungsbandkante lokalisiert [82]. Dies bedeutet, dass die von dieser Gruppe untersuchten α - SnS -Halbleiter n-leitend waren.

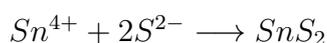
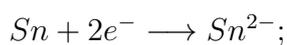
Im Gegensatz dazu wird in anderen Referenzen [107, 108, 214] von überwiegend p-leitenden, undotierten SnS -Halbleitern berichtet. Dies wird in [87, 107] auf einen Überschuss von Schwefel-Atomen zurückgeführt, während dies in der Arbeiten von B. Thangaraju et al. [178] sowie von C. Haas et al. [108] Zinn-Fehlstellen zugeschrieben wird.

In einer aktuelleren Arbeit von N. Koteeswara Reddy et al. [216], in der sowohl p- als auch n-Leitung an SnS -Schichten beobachtet wurde, wurde allerdings ebenfalls der Überschuss an Schwefel als Ursache einer n-Leitung gedeutet. Nach meiner Ansicht steht dies nur dann im Widerspruch zur obigen Aussage [87], wonach eine p-Leitung durch Schwefel-Überschuss entstünde, wenn man von den gleichen Probenherstellungsbedingungen ausgeht. In der Arbeit von N. Koteeswara Reddy et al. [216] wird eine p-Leitung an Proben beobachtet, die höhere Temperaturen bei der Herstellung erfahren haben. Die n-Leitung wird hingegen bei direkt abgeschiedenen Filmen festgestellt.

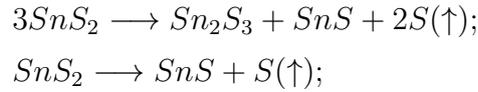
Nach I.Lefebvre et al. [77] können die verschiedenen Sn_xS_y -Phasen ineinander übergehen. Für den Herstellungsprozess definierter Zinnsulfid-Varianten (Phasen), bei dem die Substrat-Temperatur die Phase entscheidet, wurden von der Gruppe N. Koteeswara Reddy et al. [216] die Umwandlungsprozesse innerhalb der verschiedenen Temperaturschritte formuliert.

In einer noch aktuelleren Veröffentlichung von M. Devika, K. T. Ramakrishna Reddy und N. Koteeswara Reddy et al. [81] wurden die Übergangstemperaturen von 100 °C auf 50 °C gesenkt, so dass folgende Umwandlungsprozesse vermutet werden:

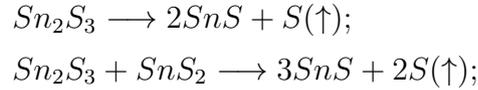
Schritt 1 ($T_S < 50 \text{ °C}$):



Schritt 2 ($50 \text{ °C} \leq T_S < 275 \text{ °C}$):



Schritt 3 ($T_S \geq 275 \text{ }^\circ\text{C}$):



Nach diesen Umwandlungsprozessen ergibt sich, dass das bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellte Ausgangspulver der Zinnsulfid-Nanodrähte dieser Arbeit vorwiegend aus Zinnmonosulfid besteht. Dies ist eine weitere Bestätigung dafür, dass es sich bei den gemessenen Nanodraht-Proben um SnS -Nanodrähte handelt.

Dass erhitzte SnS -Filme eine p-Leitung zeigen, wurde auch von B. Subramanian et al. [212] mittels elektrischer van der Pauw-Messungen beobachtet.

SnS -Schichten, die mit einer Temperatur von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ gewachsen wurden, zeigen eine hohe kristalline Reinheit[216]. Dies trifft auch für das in dieser Arbeit verwendete Zinnsulfidpulver zu, das bei einer Temperatur von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ mittels CVD-Verfahren hergestellt wurde. Neben der Möglichkeit, Zinnmonosulfid als p- oder n-Leiter nutzen zu können, bietet sich ein weiterer interessanter Aspekt. Durch Erhitzen des fertig gewachsenen SnS -Halbleitermaterials über $280 \text{ }^\circ\text{C}$ lässt sich ein Transfer von p- zu n-Leitung bewirken[178].

Aufgrund der Tatsache, dass die Bezeichnungen der Kristallachsen sich in diversen Referenzen unterscheiden, müssen die bezüglich dieser Achsen bestimmten Größen zugeordnet werden. Eine Übersicht der Achsenbezeichnungen, die dieselbe Einheitszelle von SnS beschreiben, ist daher in Tabelle C.3 dargestellt, sowie die bezüglich dieser Achsen bestimmten Größen innerhalb der jeweiligen Referenz.

\vec{a}	\vec{b}	\vec{c}	Ref.	zusätzl. Angaben
3.98 Å	4.33 Å	11.18 Å	[98]	ind.Gap: 1.142 eV ($\vec{E} \parallel \vec{a}$) ind.Gap: 1.095 eV ($\vec{E} \parallel \vec{b}$)
0.399 nm	0.434 nm	1.120 nm	[99, 100]	ind.Gap: 1.076 ($\vec{E} \parallel \vec{a}$) [91] ind.Gap: 1.049 ($\vec{E} \parallel \vec{b}$) [91] dir.Gap: 1.296 ($\vec{E} \parallel \vec{b}$) [91]
0.4329 nm	1.1193 nm	0.3984 nm	[106]	p: 10^{15} cm^{-3} , 30 Ωcm
4.329 Å	11.193 Å	3.984 Å	[14, 103, 106] JCPDS/ICDD ^A	
4.33 Å	3.98 Å	11.18 Å	[109]	$\epsilon_r(0)=32$ für $\vec{E} \parallel \vec{a}$ $\epsilon_r(0)=48$ für $\vec{E} \parallel \vec{b}$ $\epsilon_r(0)=32$ für $\vec{E} \parallel \vec{c}$

^AICDD Card No. 39-354

\vec{a}	\vec{b}	\vec{c}	Ref.	zusätzl. Angaben
11.20 Å	3.99 Å	4.34 Å	[102, 219]	
11.20 Å	3.987 Å	4.334 Å	[82]	α -SnS bei 295 K $Pnma - D_{2h}^{16}$, Nr. 62
4.148 Å	11.48 Å	4.117 Å	[82]	β -SnS bei 905 K $Dmcm - D_{2h}^{17}$, Nr.63

Tabelle C.3.: Übersicht der Kristallachsenbezeichnungen $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ der SnS-Einheitszelle aus verschiedenen Referenzen mit den bezüglich dieser Achsen bestimmten physikalischen Größen. Die grau hinterlegten Werte sind die in dieser Arbeit verwendeten.

Die Kristallachsen werden bei optischen Untersuchungen meist unter Ausnutzung des Dichroismus bestimmt[91, 98–100, 220], indem Absorbionsmessungen mit polarisiertem Licht am Kristall durchgeführt werden. Die herkömmliche Methode ist hingegen die Röntgenstrahl-Diffraktion (XRD)[178].

Die Bandlücke wird zumeist mit Hilfe optischer Absorbionsmessungen bestimmt[210, 221]. Hierbei wird der Transmissionskoeffizient T eines definierten Spektrums beim Durchqueren einer Probe der Dicke D' mit den jeweilig gemessenen Reflektionskoeffizienten R verglichen. Dabei lässt sich in Abhängigkeit der Frequenz ν der Absorbionskoeffizient α bestimmen, der in dem Zusammenhang steht:

$$T = (1 - R) \cdot e^{-\alpha D'}. \quad (\text{C.1})$$

Mit Hilfe des Absorbionskoeffizienten ergibt sich die zu bestimmende Bandlücke durch:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g), \quad (\text{C.2})$$

wobei A eine Konstante darstellt und n den Übergangsprozess beschreibt. So wurde $n = 2$ bzw. $n = 2/3$ als erlaubter bzw. verbotener direkter Übergang zugeordnet. Demgegenüber steht $n = 1/2$ bzw. $n = 1/3$ für einen erlaubten bzw. verbotenen indirekten Übergang.

Die Phononenergien im SnS-Halbleiter, die mit Hilfe einer Raman-Spektroskopie ermittelt wurden, betragen 11.8 meV bzw. 23.9 meV[91]. Damit liegen die Werte bei Raumtemperatur ($T = 300$ K) unterhalb der thermischen Verbreiterung von $k_B T = 25.86$ meV.

In Vakuum annealte SnS-Schichten zeigen eine bessere Leitfähigkeit und besitzen eine Aktivierungsenergie von 0.58 eV[212].

Im Gegensatz zu den für diese Arbeit hergestellten Zinnmonosulfid-Nanodrähten (SnS) mittels CVD-Technik wurden ebenfalls **Nanodrähte** von der Gruppe An Changhua et al. [122] mittels Flüssigphasen-Deposition in Ethylendiamine (En)

synthetisiert. Diese Nanodrähte mit einem Durchmesser von 60 – 200 nm und einer Länge von 1 – 3 μm wurden mittels flächenselektiver Elektronendiffraktion (SAED) untersucht. Es zeigten sich bevorzugte Wachstumsrichtungen senkrecht zur [010]-Ebene, unter Berücksichtigung der Kristallachsenbezeichnungen nach JCPDS.

Zinnmonosulfid-Schichten lassen sich hingegen mit Hilfe diverser Techniken erzeugen[221], wie mit dem Aufdampfverfahren im Vakuum, der Sprüh-Pyrolyse, der chemischen Deposition, der Elektro-Deposition sowie der Molekularstrahlepitaxie.

Die Gruppe H. Noguchi et al.[222] stellte **Heterostrukturen** bestehend aus $n - \text{CdS}/p - \text{SnS}$ mit Silberkontakten her und erhielt Löchermobilitäten von $\mu_p = 400 - 500 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ aus dem SnS . Die Ladungsträgerkonzentration lag bei $6.3 \cdot 10^{14} - 1.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Mit Hilfe einer Silber-Paste lassen sich Ohmsche Kontakte erzeugen[212].

Der Schmelzpunkt von SnS liegt bei 1153 K und die Dichte bei 5.08 gcm^{-3} [223] (300 K). Der Ausdehnungskoeffizient beträgt $2.8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (bei 300 K)[224].

Die bei Röntgenstrahldiffraktion (XRD) an auf Glas gewachsenem SnS auftretenden Beugungsreflexe bei $2\Theta=26.04^\circ$, 30.45° , 31.67° , 39.03° und 51.06° entsprechen nach M. Devika et al. [103] den Kristallorientierungen: (120), (101), (111), (131) und (112).

C.2.2. SnS_2

SnS_2 ist ein Schicht-Dichalcogenid, dessen Schichten durch Van der Waals-Bindungen verbunden sind[215]. Die Kristallstruktur von SnS_2 entspricht dem des CdI_2 -Typs und lässt sich, abhängig von der Schichtfolge, in drei Untergruppen aufteilen. Die erste Untergruppe besitzt eine Einheitszelle des Typs $(A\gamma B)_n$, wobei A und B (bei SnS_2) für Schwefel-Schichten und γ für Sn -Schichten stehen.

SnS_2 kommt in unterschiedlichen Kristallkonfigurationen vor. Dazu gehören die Gruppen 2H und 4H. Der Schmelzpunkt liegt bei 600°C . Oberhalb von 475 K treten irreversible Veränderungen des Kristallgittergefüges auf[177].

Zusätzlich wurden Aktivierungsenergien von 0.18 eV, 0.6 eV und 0.78 eV beobachtet[177]. Der Temperaturkoeffizient bezüglich der thermischen Bandlückenänderung beträgt $-1.02 \cdot 10^{-3} \text{ eV K}^{-1}$. Die Mobilität parallel zur c-Richtung verhält sich nach S.G. Patil et al. [177] gemäß: $\mu_{\parallel} = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$, wobei diese Richtung wahrscheinlich der b-Achse nach JCPDS entspricht.

Die Kristallgitterabstände der Einheitszelle von SnS_2 sind: 8.864 Å, 14.020 Å und 3.747 Å[225].

Es wurde zudem ein spezifischer DC-Widerstand von $0.6 \Omega\text{cm}$ (für $\vec{E} \perp \vec{c}$) bei einer Ladungsträgerkonzentration von $N = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ beobachtet[76].

C.2.3. Sn_2S_3

Die Bandlücke von Sn_2S_3 beträgt nach N. Koteleswara Reddy et al. 1.9 eV[210]. Dieser Halbleiter kann nach [77] als eine Kombination aus SnS und SnS_2 gesehen werden. Während Zinn in SnS in II-wertiger Form auftritt, liegt in SnS_2 eine IV-Wertigkeit vor. Das bedeutet, dass Sn_2S_3 ein Mischsystem beider Wertigkeiten (Oxidationszahlen) darstellt.

Die Dielektrizitätskonstanten von Sn_2S_3 sind nach [80, 85] gegeben durch:

$$\epsilon_r(\omega = 0) = 16.1 \text{ für } E \parallel a$$

$$\epsilon_r(\omega = 0) = 17.7 \text{ für } E \parallel b$$

$$\epsilon_r(\omega = 0) = 21.8 \text{ für } E \parallel c$$

C.2.4. Sn_3S_4

Zusätzlich zu den bisherigen Zinnsulfid-Verbindungen wird von der Bildung von Sn_3S_4 berichtet[78]. P. Baláz et al. [79] beschreibt diese Verbindung als Kombination aus SnS und Sn_2S_3 . Die Gruppe von P. Baláz et al. sieht keinen Beweis für die Existenz eines derartigen eigenständigen Halbleiters, da die Röntgenstrahl-Muster eine gemischte Phase aus SnS und Sn_2S_3 wiedergeben. Das Internationale Zentrum für Beugungsdaten betrachtet diese Substanz hingegen als eigenständigen Kristall, da Daten zu diesem Kristalltyp existieren: ICDD Card No. 27-0900.

C.3. AuS

Gold besitzt die Eigenschaft, zu Schwefel eine kovalente Bindung aufzubauen[226], daher ist es in dieser Arbeit als Elektrodenmaterial zur Kontaktierung der Zinnsulfide verwendet worden.

Unter Einwirkung von Wasser könnte es an der Oberfläche der Zinnsulfide ebenso zu einer Bildung von Thiolgruppen ($-\text{SH}$) bei den Schwefelatomen und einer Hydroxid-Gruppe ($-\text{OH}$) an den Zinnatomen führen. Die wäre insbesondere möglich, wenn dissoziierte Bestandteile (OH^- und H^+) des Wassers, das sich aus feuchter Luft auf dem Nanodraht abscheidet, chemisch mit den Schwefelbindungen der Zinnsulfide wechselwirken. Die Thiolgruppen ($-\text{SH}$) können dann zu einer direkten Schwefelbindung an den Goldatomen genutzt werden. Thiolgruppen werden häufig verwendet, um eine kovalente Bindungen an Goldelektroden zu erreichen[227], insbesondere unter Verwendung von Bruchkontakten^B[65]. Eine mögliche Schwefelbindung zu Gold stellt AuS^- dar, es sind aber auch Au_2S und AuS_2^- möglich. Es gibt allerdings auch noch andere chemische Gruppen, die Bindungen mit dem Edelmetall Gold eingehen können[228].

^Bengl. *Breakjunction*

C.4. ZnO

Materialkonstanten	Werte	Referenzen
Dielektrische Konstante ϵ	8	[229]
	8.12	[230]
Effektive Massen	$m_e^* = 0.26, m_h^* = 0.59$ $m_e^* = 0.318, m_h^* = 0.5$	[231]

Tabelle C.4.: Materialkonstanten von ZnO mit entsprechenden Referenzen

Zinkoxid ist in undotierter Form ein n-Leiter. Dies ist auf den Einbau von Donatoren oder Wasserstoffverunreinigungen beim Herstellungsprozess (Gasphasen-Epitaxy-Methoden) zurückzuführen. Die Bildungsenergie von donatorartigen intrinsischen Defekten wie Sauerstoffvakanzan bzw. Zinkatomen auf Zwischengitterplätzen (beides tiefe Störstellen in ZnO) ist deutlich geringer als die von akzeptorartigen intrinsischen Störstellen. Deshalb ist die Herstellung von dauerhaft p-leitendem ZnO bis jetzt noch nicht reproduzierbar gelungen.

ZnO ist ein ionischer Halbleiter [22], bei dem das Schottky-Mott Modell die Barrierenformation und -höhe ϕ_B beschreiben sollte. Der n-type Halbleiter ZnO mit (0001)-Orientierung besitzt eine Elektronenaffinität von $\chi_S = 1$ eV. In [22] sind die materialabhängigen Barrierenhöhen von Elektroden gegeben durch: $\phi_B(\text{Au})=1$ eV, $\phi_B(\text{Pd})=1.02$ eV, $\phi_B(\text{Ni})=1.05$ eV, und $\phi_B(\text{Ag})=0.16$ eV.

C.5. SiO₂

Dielektrizitätskonstante:

$$\epsilon_r = 1.0099 \text{ bei } 0 \text{ }^\circ\text{C} [37]$$

$$\epsilon_r = 2.5 [41]$$

$$\epsilon_r = 3.9 \simeq 4 [26, 43]$$

Die flächennormierte Kapazität über SiO₂:

Die Kapazität pro Fläche bei einer Dicke von 300 nm ist gegeben durch [40, 232]: $C_{\text{SiO}_2, 300 \text{ nm}} / (1 \text{ cm}^2) = 1.2 \cdot 10^{-8} \text{ F/cm}^2$ ^c. Für das in dieser Arbeit verwendete Substrat ist die isolierende SiO₂-Schicht 1000 nm dick, womit sich unter Berücksichtigung

^cDer in [40] dargestellte Wert für die flächenbezogene Kapazität entspricht nicht dem der dort zitierten Originalquelle [232]. Durch die Wahl von $\epsilon_r = 4$ ergibt sich: $C / (1 \text{ cm}^2) = \epsilon_0 \epsilon_r / (300 \text{ nm}) = 1.18 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 / (\text{Vs}) = 1.18 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$. Damit ist der in der Originalquelle angegebene Wert der korrekte. Unter der Voraussetzung, dass der angegebene Wert der Kapazität eingesetzt wurde, wäre die berechnete Mobilität für den V₂O₅-Nanodraht [40] um den Faktor 10⁴ kleiner: $1.63 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$

der Beziehung der Plattenkapazität[233]:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (\text{C.3})$$

eine Kapazität pro Einheitsfläche 1 cm^2 von:

$$C_{SiO_2, 1000 \text{ nm}} / (1 \text{ cm}^2) = 0.36 \cdot 10^{-8} \text{ F/cm}^2 \quad (\text{C.4})$$

$$=: C_{SiO_2} \quad (\text{C.5})$$

ergibt. In dieser Arbeit wird die Kapazität pro Flächeneinheit über eine 1000 nm dicke SiO_2 -Schicht mit C_{SiO_2} abgekürzt.

C.6. PS I

Die Lösungen zur Herstellung von Proteinkristallen mittels Dialyse wurden so eingestellt, dass $20 \mu\text{mol/L}$ Proteine in der unteren Dialysekammer vorhanden sind.

C.7. Dipoleigenschaften von Wasser

Aufgrund seiner polaren Struktur des Wassermoleküls hat Wasser eine große relative Dielektrizitätskonstante, die bei einer Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $\epsilon_s = 78.5$ liegt[208]. Unter Berücksichtigung, dass die Dielektrizitätskonstante frequenzabhängig ist und eine komplexe Größe darstellt (vgl. Gl.B.5), sind zur vollständigen Charakterisierung sowohl das Dielektrizitätslimit für hohe Frequenzen ϵ_∞ sowie die die Relaxationszeit τ nötig. Diese sind bei Wasser bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ gegeben durch $\epsilon_\infty = 5.3$ und $\tau = 8.3 \text{ ps}$. Innerhalb des Messbereichs von 5 Hz bis 13 MHz variiert der komplexe Anteil der Dielektrizitätskonstante ϵ'' von Wasser zwischen ca. 0 und $-0,05$. Aufgrund dessen lässt sich dieser Anteil und damit die Relaxation der Wassermoleküle vernachlässigen.

C.8. Konzentrationabhängige Dielektrizitätseigenschaften von $MgSO_4$ -Elektrolytlösungen

Eine vollständig dissoziierte Lösung unterscheidet sich von einer nur teilweise aufgelösten Elektrolyt-Lösung in der Dielektrizitätskonstante, die zudem konzentrationsabhängig ist[208]. Die Dielektrizitätskonstante eines vollständig dissoziierten Elektrolyts in einem Lösungsmittel verhält sich gemäß:

$$\delta\epsilon = \epsilon_s(c) - \epsilon_s(0) = -\delta_\epsilon c + \beta_\epsilon c^n, \quad (\text{C.6})$$

wobei der Exponent die Werte $n = 3/2$ oder $n = 2$ annehmen kann. Dabei ist die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels Wasser (H_2O) bei einer Temperatur von 298.15 K durch $\epsilon_s = \epsilon_s(0) = 78.36$ gegeben. Die Koeffizienten einer $MgSO_4$ -Elektrolytlösung sind $\delta_\epsilon = 34 \pm 1$, $\beta_\epsilon = 10 \pm 1$ und $n = 1.5$.

Die konzentrationsabhängige statische Dielektrizitätskonstante $\epsilon(c)$ in eines unvollständig gelösten Elektrolytes ist nach[208] gegeben durch:

$$\epsilon(c) = \epsilon(0) + a_1 c^{1/2} + a_2 c + a_3 c^{3/2} + a_4 c^2 + a_5 c^{5/2} + a_6 c^3. \quad (C.7)$$

Dabei sind in einer wässrigen Lösungen mit einem Elektrolyt aus $MgSO_4$ die Koeffizienten $a_1 = 14.7 \pm 1.4$, $a_4 = -23.4 \pm 5.8$ und $a_6 = 7.6 \pm 4.5$, während $a_2 = a_3 = a_5 = 0$ sind. Die Salz-Konzentration c hat dabei die Einheit mol/dm^3 .

C.9. Glimmer

Glimmer (engl. Mica) ist ein Schichtsilikat und kommt in zwei Formen vor, wobei die hier verwendete Form dem Muskovit entspricht. Dieser ist silberweiss und ein Kaliumsilicat der Strukturformel: $KAl_2[(OH, F)_2(AlSi_3O_{10})]$.

Dieser hat die Härte: 3 und eine Leitfähigkeit von $3.3 \cdot 10^{-16} (\Omega\text{cm})^{-1}$ bei $T = 293$ K (andere Referenz: $5 \cdot 10^{-16} (\Omega\text{cm})^{-1}$, was einem gutem Isolator entspricht).

Die Durchschlagfestigkeit liegt bei 60 kV/mm.

Die Dichte liegt bei $2.8 - 3.2 \text{ g}/\text{cm}^3$. Bis 600 °C ist Glimmer verwendbar.

Die Dielektrizitätskonstante liegt bei $\epsilon = 5 \dots 8$.

C.10. Austrittsarbeiten

Die Tabelle enthält eine Übersicht wichtiger Austrittsarbeiten[234]:

Metall	Austrittsarbeit ϕ_m [eV]
Ni	5.15
Au	5.1
Cr	4.5
Sn	4.42
Ga	4.2
Al	4.26
Ti	4.33

Tabelle C.5.: Übersicht wichtiger Austrittsarbeiten unterschiedlicher Materialien

D. Technologisches

D.1. Elektronenmikroskop

Das Elektronenmikroskop wird sowohl als Mikroskop verwendet als auch zur Herstellung von Strukturen. Die zur Herstellung der elektronischen Strukturen nötigen Lacke und Entwickler für die Elektronenstrahl-Lithographie werden mitsamt den auftretenden Effekten dargestellt und beschrieben.

D.1.1. Auflösung

Die Wellenlänge der Elektronen ist nicht-relativistisch gegeben durch: $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e q U}}$ und mit relativistischer Berücksichtigung: $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e q U (1 + \frac{qU}{2m_e c^2})}}$. Bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV des in dieser Arbeit verwendeten Elektronenmikroskops ergeben sich somit Wellenlängen von $\lambda = 7.081 \cdot 10^{-12}$ m (klassisch) und $\lambda = 6.979 \cdot 10^{-12}$ m (relativistisch). Bei der Herstellung von Proben mittels Elektronenstrahlolithographie ist die eigentliche Auflösung des Elektronenstrahls allerdings anderen Effekten unterworfen, wie dem Proximity-Effekt. Dieser ist, wie später beschrieben, vom Lack und damit vom Medium der durchquerenden Elektronen abhängig. Die exakte Bezeichnung, sowie die Beschaffenheit des Lacks wird daher zunächst dargestellt.

D.1.2. Lacke

Die in dieser Arbeit verwendeten Lacke und Entwickler sind im Folgenden mit ihren exakten Bezeichnungen aufgelistet.

Copolymer: Copolymer 10% : MMA(8,5) MAA EL 10
Mischung der Originalflasche: 10% in Ethyl Lactate
Firma: MicroChem

PMMA 950K PMMA 950K 2% :950 PMMA A8
PMMA ist die Abkürzung für PolyMethylMethAcrylate.
Mischung der Originalflasche (MicroChem): 8% in Anisole
Diese Mischung muss auf 2% runterverdünnt werden:
30 ml PMMA-Lack = 7.5 ml 8% PMMA 950K + 22.5 ml Anisole

PMMA 200K äquivalent zu PMMA 950K. Da die Bezeichnung 200K das Molekulargewicht der Polymerketten von PMMA ($[C_5H_8O_2]_n$) darstellt[235], bedeutet dies, dass die Polymerketten des PMMA 200K deutlich weniger wiegen als jene des 950K. Dies hat zur Folge, dass in der Zentrifuge bei gleicher Umdrehungsgeschwindigkeit das PMMA 200K eine dickere Schichtdicke aufweist als das PMMA 950K, da die Molekülketten des 950K durch das höhere Gewicht auch eine höhere Zentrifugalkraft erfahren.

D.1.3. Entwickler

MIBK: Methyl Isobutyl Ketone

im Verhältnis 1:3 mit Isopropanol verdünnen

250 ml Entwickler = 62.5 ml MIBK + 187.5 ml Isopropanol

D.1.4. Schichtdickenmessung der Lacke

Messung der Schichtdicke von MMA (8.5) MAA Copolymer 10% in Ethyllactat							
Drehzahl (tatsächl.) [U/min]	Proben					Durchschnitt Ø [µm]	Standard- abweichung [µm]
	1 [µm]	2 [µm]	3 [µm]	4 [µm]	5 [µm]		
2000	0.57	0.5	0.5	0.49	0.49	0.51	0.034
3000	0.37	0.38	0.4	0.43	0.41	0.40	0.024
4000	0.35	0.36	0.35	0.38	0.34	0.36	0.015
5000	0.32	0.31	0.33	0.33	0.3	0.32	0.013
6000	0.26	0.3	0.32	0.29	0.3	0.29	0.022
7000	0.27	0.29	0.26	0.3	0.24	0.27	0.024
8000	0.25	0.27	0.21	0.21	0.24	0.24	0.026

Tabelle D.1.: Lackdickenbestimmung mit dem Dektak für den Copolymer-Lack auf fünf Proben der Größe 4x4 mm

Messung der Schichtdicke von PMMA 200K 4% in Ethyllactat Ar-P 649.04							
Drehzahl (tatsächl.) [U/min]	Proben					Durchschnitt Ø [µm]	Standard- abweichung [µm]
	1 [µm]	2 [µm]	3 [µm]	4 [µm]	5 [µm]		
2000	0.34	0.36	0.42	0.5	0.51	0.43	0.078
3000	0.17	0.18	0.16	0.15	0.23	0.18	0.031
4000	0.15	0.13	0.14	0.16	0.13	0.14	0.013
5000	0.16	0.12	0.13	0.13	0.14	0.14	0.015
6000	0.14	0.11	0.13	0.12	0.13	0.13	0.011

Messung der Schichtdicke von PMMA 200K 4% in Ethyllactat Ar-P 649.04							
Drehzahl (tatsächl.) [U/min]	Proben					Durchschnitt Ø [µm]	Standard- abweichung [µm]
	1 [µm]	2 [µm]	3 [µm]	4 [µm]	5 [µm]		
7000	0.12	0.12	0.12	0.1	0.11	0.11	0.009
8000	0.12	0.11	0.1	0.1	0.09	0.10	0.011

Tabelle D.2.: Lackdickenbestimmung mit dem Dektak für den PMMA 200K-Lack auf fünf Proben der Größe 4x4 mm

Messung der Schichtdicke von PMMA 950K 2% in Anisol							
Drehzahl (tatsächl.) [U/min]	Proben					Durchschnitt Ø [nm]	Standard- abweichung [nm]
	1 [nm]	2 [nm]	3 [nm]	4 [nm]	5 [nm]		
2000	90	72	94	93	80	85.80	9.497
3000	56	74	52	73	55	62.00	10.607
4000	44	58	52	67	61	56.40	8.792
5000	58	54	65	47	60	56.80	6.760
6000	46	57	48	52	47	50.00	4.528
7000	35	35	43	60	33	41.20	11.189
8000	34	40	22	33	35	32.80	6.611

Tabelle D.3.: Lackdickenbestimmung mit dem Dektak für den PMMA 950K-Lack auf fünf Proben der Größe 4x4 mm

D.1.5. Proximityeffekt beim SEM

Die Zunahme des Elektronenstrahldurchmessers mit der Lacktiefe lässt sich gemäß der Referenzen [62, 236] errechnen mit:

$$d_f = 0.9 \left(\frac{R_t}{V_b} \right)^{1.5} . \quad (\text{D.1})$$

Dabei stellt d_f den Elektronenstrahldurchmesser in der Einheit [nm], R_t die Dicke des Lacks in [nm], und V_b die Beschleunigungsspannung in [kV] dar. Die Dicke von 416 nm des CoPolymer/PMMA - Zweischichtenlacks ergibt nach Gl.(D.1) somit eine Strahlaufweitung von 242 nm. Dies entspricht dem mittels Schrägbedampfung ermittelten Wert von ca. 250 nm.

Der Undercut ist das Resultat des Streuprozesses der Strahlelektronen, die im Lack streuen. Während die Vorwärtsstreuung aufgrund der hohen Elektronenenergie nur eine kleine Strahlaufweitung ergibt, ist die Rückstreuung von der Substratoberfläche durch den Energieverlust stark aufgeweitet. Dies bedeutet, dass zwei unabhängige

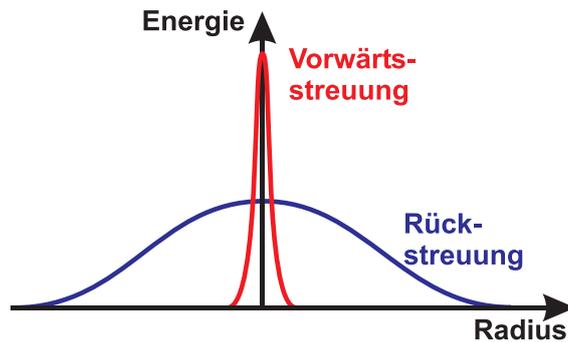


Abbildung D.1.: Die absorbierte Energie des Elektronenstrahls im Lack ist eine Überlagerung der Gaussprofile von Vorwärts- und Rückwärtsstreuung.

Gaussprofile für die beiden Streuungen zur Belichtung beitragen (siehe Abb. D.1). Die Energie wird zum Aufspalten der langen Polymerketten benötigt, die durch einen Entwicklungsprozess chemisch herausgelöst werden können. Die Reduktion der Undercutbreite d.h. des Strahldurchmessers im Lack lässt sich nach Gl.(D.1) durch Erhöhung der Beschleunigungsspannung oder durch Reduktion der Lackdicke erreichen. Es werden Anstrengungen unternommen [236], die Substratoberfläche durch geeignete Beschichtung derart zu verändern, dass der durch Rückstreuung verbreiterte Undercut reduziert wird.

D.2. Optische Lithographie

D.2.1. Lack

Bei der optischen Lithographie wurde der Lack mit der Bezeichnung *ARU 4040* der Firma *Allresist* verwendet. Dieser Positivlack lässt sich mittels doppelter Belichtung mit zwischenzeitlichem Ausback-Prozess in einen Negativlack umwandeln.

D.2.2. Entwickler

Der Entwickler trägt die Bezeichnung *AR 300-49* und ist ebenfalls von der Firma *Allresist*.

D.2.3. Belichtungsprozedur

Der Lack wird auf die saubere Probe geträufelt. Die Belichtungsprozedur verläuft dabei entsprechend der Tabelle D.4. Das Backen des Lacks (in Schritt 5.) nach der Belichtung bewirkt eine neue Vernetzung der Molekülketten des Lacks.

Das anschließende Flutbelichten ohne Maske ist folglich die erste Belichtung des durch die Maske vorher verdeckten Bereichs. Der Entwickler löst nur die einmal belichteten Lackbereiche heraus. Bei der optischen Lithographie war nicht der Undercut ein

Reihenfolge	Technologische Umsetzung
1.	Spin: 4000 Umdrehungen/min
2.	5 Min. mit 92° C backen
3.	Probe an Maske anpressen
4.	Belichten 5 Sekunden
5.	Backen für 5 Minuten bei 115° C
6.	Flutbelichten 10 Sekunden ohne Maske
7.	Entwickeln 75 Sekunden
8.	Entwicklungsstopp durch 60 Sekunden in H ₂ O Spülen

Tabelle D.4.: *Übersicht der Prozedur für das optische Belichten*

limitierender Faktor bei der Herstellung möglichst kleiner Elektrodenabstände sondern auftretende Beugungseffekte. Das zur Belichtung verwendete Gerät, der Maskaligner, ist in Abb.D.2 dargestellt. Mit diesem Gerät wird die mit Lack versehene und zu be-



Abbildung D.2.: *Der Maskaligner.*

lichtende Probe an der Maske ausgerichtet und an die Maske zur optischen Belichtung gepreßt.

D.2.4. Technik zur Verringerung der Beugungseffekte

An den Kanten der optischen Belichtungsmaske treten Beugungseffekte auf, die sich genau dann als störend erweisen, wenn sie sich ungünstig überlagern. Dies ist immer dann der Fall, wenn die Beugung sich räumlich ändert, wie an Ecken und Verwinkelungen, an denen sich die Abstände der Beugungsmaxima ändern. Dies führt an Ecken der Maske, entsprechend Abb.D.3(a), zu unerwünschten Ausbuchtungen (b), die nach erfolgter Lithographie bei nahe beieinanderstehenden Elektroden entweder die kleinsten Abstände definieren und damit das elektronische Verhalten der Elektroden nicht unerheblich beeinflussen oder im schlimmsten Fall sogar Kurzschlüsse erzeugen

können.

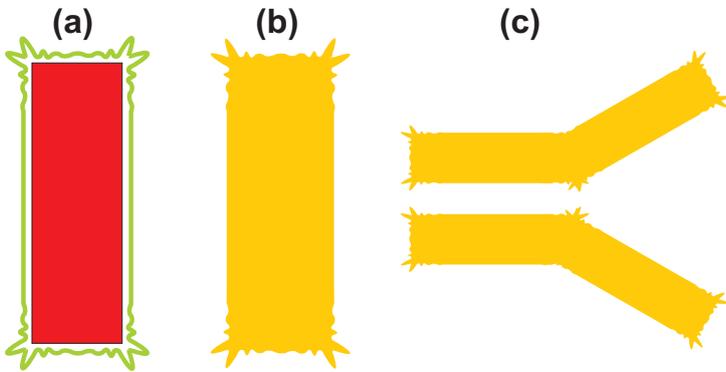


Abbildung D.3.: *An den Ecken einer rechteckigen Maske (rot) erzeugen Beugungseffekte (grün) Beugungsmaxima in Form von Ausbuchtungen, siehe (a). Diese Ausbuchtungen bleiben nach erfolgter Lithographie (b) erhalten und können in einem eng beieinanderstehenden Elektrodennenpaar (c) Kurzschlüsse bewirken.*

Die Beugungseffekte entsprechend Abb.D.3(a), die an den Ecken rechteckiger Masken herausstehende Beugungsmaxima erzeugen, lassen sich auf elegante Weise minimieren. An den Kanten der Maske brechen sich überlagernde Wellen der Wellenlänge λ einer UV-Lichtquelle gemäß $\sin \alpha_{\text{Brechung}} = \frac{m_{\text{Ordnung}} \lambda}{d_{\text{Lack}}}$. Dabei ist α_{Brechung} der Brechungswinkel zwischen der Richtung des Lichtstrahls und der Richtung des von der Undercutspitze beginnenden und senkrecht in die Substratoberfläche (Normalenvektor) zeigenden Vektors. Die Ordnung der Beugungsmaxima wurde mit m_{Ordnung} bezeichnet und die Diche des Lacks (Abstand zwischen Undercutspitze und Substratoberfläche) mit d_{Lack} . Da der Abstand der Beugungsmaxima einer bestimmten Ordnung m_{Ordnung} mit dem Abstand d_{Lack} zwischen Maske und Substratoberfläche nach dem Strahlensatz proportional zunimmt, lassen sich umgekehrt durch Minimierung des Abstandes d_{Lack} auch die Ausmaße der an Ecken abstehenden Beugungsmaxima reduzieren.

In dieser Arbeit wurde deshalb eine Technik entwickelt um die Probe näher an die optische Maske zu führen. Die verwendeten Substrate wurden stets zu quadratischen Proben geschnitten. Werden die Proben mit Photolack versehen und bei hoher Umdrehungszahl (≥ 4000 Umdrehungen/min) in der Lackschleuder behandelt, um den Lack auf eine definierte Schichtdicke zu bringen, entstehen unweigerlich Lackansammlungen in den Ecken des Substrats. Diese Lackansammlungen oder auch Lackschwulste erheben sich deutlich über die definierte Lackdicke der Substratmitte. Diese Lackschwulste werden in der Regel dazu genutzt, den Kontakt der Probe mit der Maske zu überprüfen, da Newtonsche Interferenz-Ringe entstehen, sobald beide in Kontakt treten. Indem ein zusätzlicher Lithographieschritt eingeführt wird, in welchem die Probe bis auf die Lackschwulste mittels Maske abdeckt wird, lassen sich die Lackschwulste mittels Entwicklungsprozess beseitigen. Damit hat die vollständige Probe direkten Kontakt mit der Maske, wodurch der Abstand wesentlich minimiert wird. In dem Lack der direkt anliegenden Probe sind ebenfalls Newton-Ringe zu beobachten, so dass kein Nachteil entsteht. Die Beugungseffekte lassen sich auf diese Weise nahezu eliminieren.

D.3. Veraschen

Das Entfernen von Lackresten auf den Substraten wurde mit Hilfe des Veraschers (Abb.D.4) der Firma *TePla*, Typ: *100-E* umgesetzt. Dazu wird ein Sauerstoff-Plasma bei einer Leistung von 200 W erzeugt, das die Lackreste oxidiert und vergast.



Abbildung D.4.: *Der Verascher.*

Das Vakuum, das zur Erzeugung des Plasmas notwendig ist, dient gleichzeitig dem Abtransport der Gase. Zur Entfernung der Lackreste wurden die Substrate 64 Sekunden (vier Sekunden Vorlaufzeit zur Zündung des Plasmas) dem Sauerstoffplasma ausgesetzt.

D.4. Vertikalkontaktierung der Nandrähte

Neben den in Kapitel4 dargestellten Methoden der elektronischen Kontaktierung von Nanodrähten sind in diesem und im Folgenden Teilabschnitt weitere Kontaktierungstechniken beschrieben.

Die Vertikalkontaktierung bietet sich bei einem Ausgangssubstrat an, bei dem Nanodrähte rasenartig aufgewachsen wurden. Unter Wahl eines leitfähigen Substratuntergrunds lässt sich auf diese Weise ein lithographisch zu erzeugender elektrischer Kontakt einsparen. In dieser Arbeit wurden unter anderem auch *ZnO*-Nanodrähte lateral kontaktiert. Dies kann zu lithographischen Schwierigkeiten führen, wenn die Nanodrähte

hygroskopisch sind, wie es bei ZnO der Fall ist. Das oxidierte Zink bildet unter Einwirkung von Feuchtigkeit ein doppeltes Hydroxid gemäß $ZnO + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2$ [170]. Da der Lack der Elektronenstrahlolithographie unpolar und somit wasserabweisend ist, besitzt er keinen wohldefinierten direkten Kontakt zum Nanodraht. Die Lithographie ist daher problematisch, solange keine trockenen Nanodrähte verwendet werden. Selbst bei Ausheizzschritten ist nicht vollständig klar, ob das Hydroxid vollständig verschwunden ist und welche Auswirkungen Ausheizzschritte auf ZnO -Nanodrähte mit Hydroxid (an der Oberfläche und eventuell auch innen) bewirken. Durch das Hydroxid könnten Verspannungen am Nanodraht auftreten, die beim raschen Ausheizen die Nanodrahtgitterstruktur schädigen und damit die elektrischen Eigenschaften ändern. Aus diesem Grunde wurde zunächst auf das Ausheizen verzichtet.

D.5. Idee zur Seitenkontaktierung von Nanodrähten

Innerhalb dieser Arbeit wurde beobachtet, dass bei der lithographischen Herstellung der Elektroden aufgrund der Halbschattenwirkung jeder Maske kleine Nanometerpartikel miterzeugt werden, die um die Elektroden verteilt sind. Dies ließe sich nutzen, indem diese Partikel dazu verwendet werden mittels CVD-Technik (chemisches Gasphasen-Abschideverfahren) Nanodrähte genau zwischen den Elektroden wachsen zulassen. Optimal wäre hierbei, wenn einzelne Nanodrähte genau zwischen zwei Elektroden wachsen, so dass eine Seitenverbindung von Draht zu Elektroden entsteht (siehe Abb. D.5).

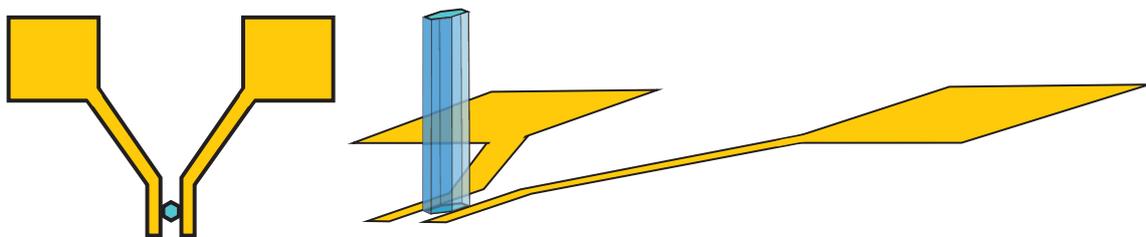


Abbildung D.5.: *Prinzip der Seitenkontaktierung des Nanodrahtes*

Durch die Seitenkontaktierung ist nicht mehr die Länge des Nanodrahtes für den Stromtransport entscheidend sondern die Breite. Diese bildet aufgrund der geringen Ausdehnung die Möglichkeit einer Quantisierung der Energieeigenzustände in zwei Raumrichtungen. Ist ein derartiges Energieniveau durch geeignete Verkippung des Emitterniveaus unter Einwirkung eines elektrischen Feldes für Ladungsträger zugänglich und besetzbar, so ist es möglich, dies über Transportmessungen zu beobachten. Dies ist zusätzlich von Dotierung, Reinheit sowie Verspannung des Drahtes abhängig.

D.6. Nanodrahtbewegung in Lösungen mit elektrischen Feldern

Die Herstellung von elektrisch kontaktierten Nanodraht-Strukturen ist sowohl mit der *Draht-auf-Metall*-Technik als auch mit der *Metall-auf-Draht*-Technik sehr aufwendig. Wie in Kapitel 4.3 beschrieben ist bei der *Draht-auf-Metall*-Technik der Erfolg, wie und ob sich die Nanodrähte auf die Struktur ablegen, vom Zufall abhängig. Bei der *Metall-auf-Draht*-Technik wiederum muss man jede Struktur für einzelne auf der Oberfläche liegende Nanodrähte zeichnen und schreiben.

Deshalb gibt es in den letzten Jahren Bestrebungen, die Nanodrähte in einer Lösung mittels elektrischer Felder den elektrischen Kontakten entsprechend auszurichten, was eine erhebliche Vereinfachung der Probenherstellung bedeutet und eine Massenproduktion aus der Nanodrahtlösung prinzipiell ermöglicht.

Bisher ist es gelungen, z. B. einwandige Kohlenstoffnanoröhren (SWCNT)[58, 59] und Gold-Nanodrähte[60] mit Hilfe von Wechselspannung auf die Elektroden derart zu ziehen, dass einzelne ausgerichtete Drähte auf den Elektroden liegen. Da die SWCNT's sowohl als Metalle als auch als Halbleiter mit einer kleinen Bandlücke von wenigen meV auftreten können, sind sie bei Raumtemperatur quasi-metallisch. Dies bedeutet, dass SWCNT- und auch Gold-Nanodrähte bei Raumtemperatur als Metalldrähte die mit Wechselspannung versehenen Elektroden kurzschließen und eine weitere Ausrichtung weiterer Nanodrähte auf diesen Elektroden nicht möglich ist. Dies ist ein klarer Vorteil von metallischen Nanodrähten bei dem elektrischen Ausrichten. Im Falle großer Bandlücken lässt sich diese Methode nicht verwenden, um einzelne Nanodrähte zu kontaktieren.

D.6.1. LockIn - Messung

Zur Messung wurde zunächst ein LockIn (*EG&G* 7260) verwendet, mit welchem sich frequenzabhängige Strom-/Spannungsmessungen im Frequenzbereich bis hin zu 250 kHz durchführen ließen.

Die RC-Impedanz (Abb. D.6) des LockIn-Eingangs im Spannungs-Modus ist mit 10 k Ω und 30 pF zu groß im Vergleich zum Widerstand von ca. 82 Ω der *MgSO₄*-Lösungen unter höheren Konzentrationen. Trotz Herausrechnens der Eingangsimpedanz ergeben sich dadurch zu große Messungenauigkeiten. Zudem stellt sich das Gerät bei Frequenzen oberhalb von 60 kHz der interne Verstärker selbstständig (*Low Noise* < 60 kHz auf *Highbandwidth* > 60 kHz) um, wodurch sich zusätzliche Messungenauigkeiten ergeben.

Da die Proteinkonzentrationen mit ca. 5 mmol/l zudem noch klein gegen die gut leitenden *MgSO₄*-Lösungen mit maximal 100 mmol/l sind, wurde auf diese Messmethode verzichtet. Mit der Verwendung des Impedanz-Analysers HP4192A ließ sich zudem ein breiterer Frequenzbereich erschließen.

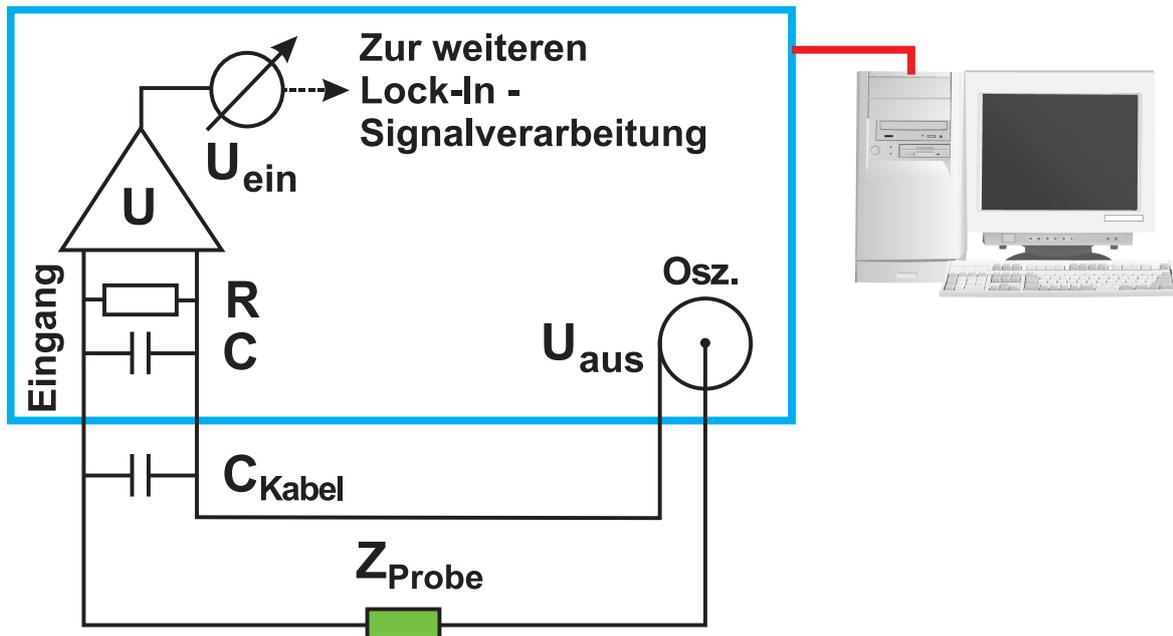


Abbildung D.6.: Prinzip des AC-Messaufbaus für die frequenzabhängige Messung des komplexen Probenwiderstandes.

Bestimmung der Impedanz

Die Wechselspannung mit der Amplitude U_{ein} , die das Gerät ausgibt, fällt über das interne RC-Glied und der parallel geschalteten Flüssigkeitszelle ab. Der Widerstand der Flüssigkeitszelle ist als komplexer Widerstand Z_{Probe} in Abb. D.6 dargestellt.

Der Probenwiderstand Z_{Probe} ergibt sich dann unter Berücksichtigung des Zusammenhangs zwischen Eingangsspannung U_{ein} und der gemessenen Ausgangsspannung U_{aus} :

$$U_{ein} = \frac{Z_{RC}}{Z_{RC} + Z_{Probe}} \cdot U_{aus} \quad (D.2)$$

zu der Beziehung:

$$Z_{Probe} = \frac{\frac{U_{aus}}{U_{ein}} - 1}{\frac{1}{R} + i\omega C} \quad (D.3)$$

$$= \frac{\frac{U_{aus}}{U_{ein}} - 1}{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (\omega C)^2} \left(\frac{1}{R} - i\omega C\right). \quad (D.4)$$

D.7. Die Membran der Dialysezelle

Die Membrane der Dialysezelle besitzen eine Porengröße von 20 kDalton. Diese Angabe der Porengröße wird deshalb in Masseneinheiten angegeben, da Makromoleküle wie

die Multi-Protein-Komplexe sich durch die Poren quetschen können und somit keinen festen Radius besitzen, sondern eine der Masse proportionale Verformbarkeit.

D.8. Frequenzmessungen

Die experimentellen Daten können mittels der Cole-Cole-Relation (Hasted 1973):

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + i(f/f^*)^{1-\alpha}} \quad (\text{D.5})$$

gefittet werden, wobei $f^* = 1/(2\pi\tau)$ die Relaxationsfrequenz, $\Delta\epsilon$ die dielektrische Änderung und ϵ_{∞} die genäherte Dielektrizität für unendliche Frequenzen ist [209].
siehe auch [72]

D.9. Photosystem I

Das Trimer des PSI ist mit seinen Abmessungen in Abb.D.7 dargestellt.

D.9.1. Reaktionszentrum und Elektronentransferkette

D.10. Herstellung der Proteinlösungen

Eine detaillierte Beschreibung der Kristallisationstechnik ist in der der Literatur [202] von Petra Fromme nachzulesen.

Die Herstellung der Lösungen, die zunächst von Matthias Wiechmann aus der Biophysik Hannover angefertigt wurden, folgendem nach dem Rezept:

Stocklösungen:

Lösung (B): 2 ml 5% β -DM ansetzen und in 500 μ l Portionen in E-Caps einfrieren also 4x 25 mg β -DM mit H_2O auffüllen (W/W)

Lösung (M): 10 ml MES 400 mMolar ansetzen und in 1ml Portionen einfrieren mit NaOH auf 6.4 pH einstellen

Lösung (S): 4 ml 1 molar $MgSO_4$ in 1 ml Portionen in E-Caps also 0.242 g/ml mit H_2O auffüllen

Dialyse-Lösungen:

Lösung (G0) = 80 μ l (B) + 250 μ l (M) + 19670 H_2O \Rightarrow 20ml 0.02% β -DM

Lösung (G30) = 80 μ l (B) + 250 μ l (M) + 600 μ l (S) + 19070 μ l H_2O \Rightarrow 20ml 0.02% β -DM 30mM $MgSO_4$

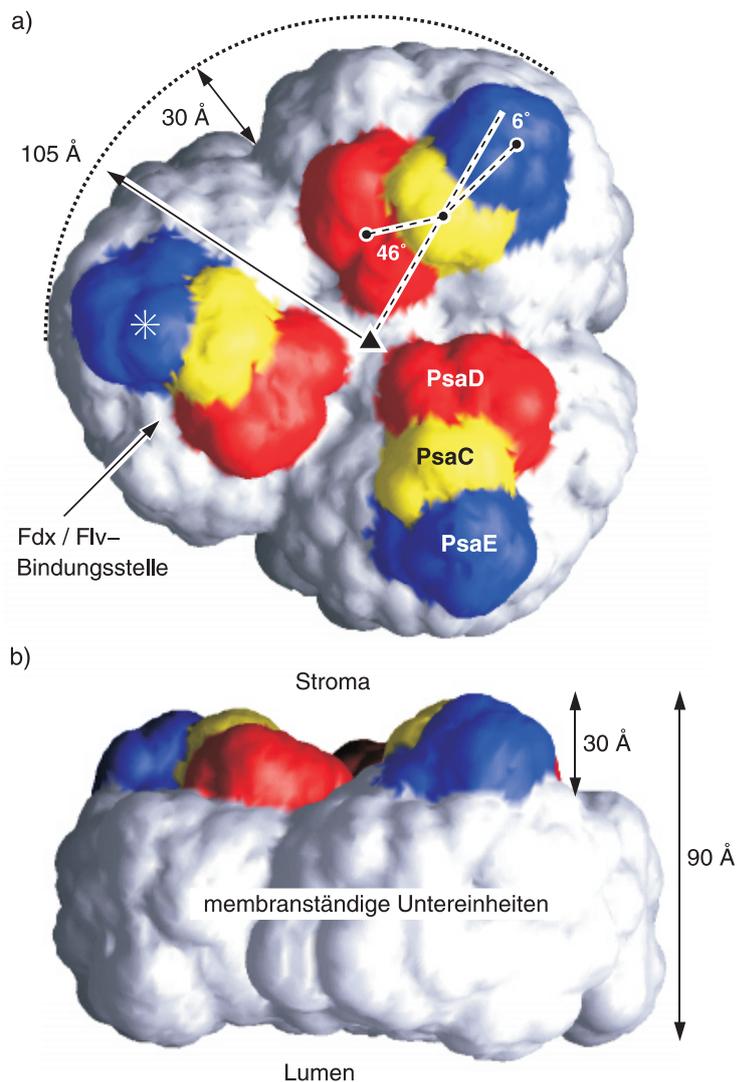


Abbildung D.7.: *Trimer des Photosystem I*

D.11. Recycling von PSI-Proteinen

Proteine sind sehr empfindlich und in Lösung nicht lange stabil. Wenn die PSI-Lösung von Bakterien befallen ist haben diese höchstwahrscheinlich schon angefangen das PS I abzubauen und man kann diese Lösung nicht mehr zum kristallisieren verwenden. Die einzige Möglichkeit wäre eine re-Kristallisation, dabei bliebe zerfressenes PS I im Überstand. Die Kristalle werden in 100 μ l der folgenden Lösung aufgelöst: 5 mM MES pH 6.4, 0.02 % β -docedylmaltosid, 50 mM $MgSO_4$ und durch einen 0.2 micrometer Filter steril filtriert. Dann wird die Probe gegen 10 ml Puffer ohne Salz 5 mM MES pH 6.4, 0.02 % β -docylmaltoside dialysiert (Ausschlussgröße der Membran 20 kDa) bei 4°C für 48 Stunden dialysiert. Bei guter Qualität der Proteine sollten nach 2 tägiger

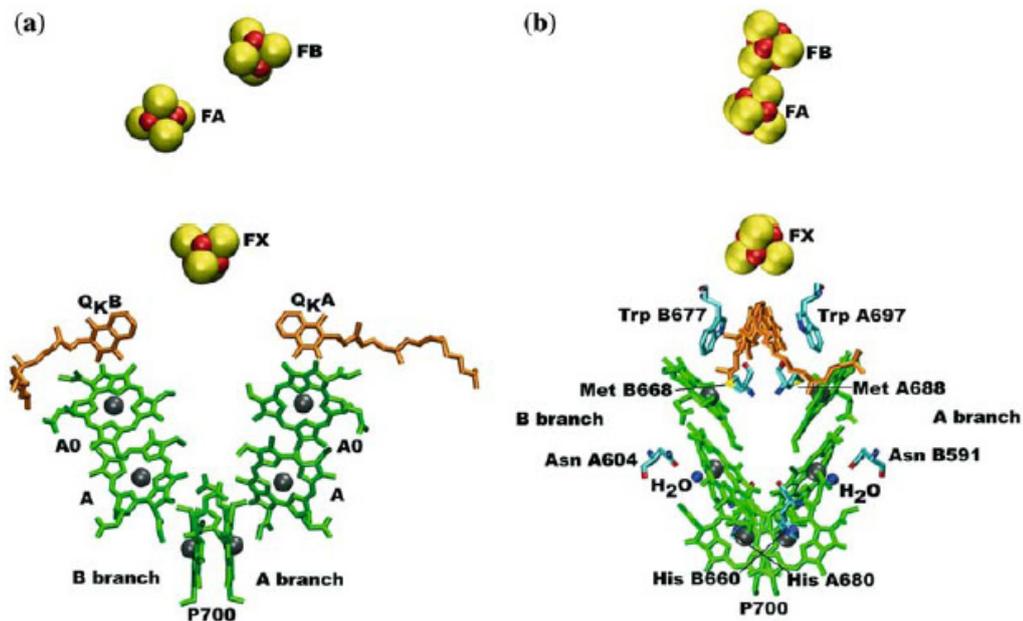


Abbildung D.8.: Das Reaktionszentrum des PSI aus zwei verschiedenen Seiten betrachtet lässt den Weg des Elektrons nachvollziehen.

Dialyse kleine Kristalle wachsen.

D.12. Desinfektion der Dialysezelle

Die in dieser Arbeit verwendete Dialysezelle besteht aus Plexiglas, um mittels optischen Mikroskops das mit Elektroden versehene Substrat untersuchen zu können. Zur Kontaktierung dieses Substrats sind zudem Zuleitungen versehen. Damit ist allerdings Vorsicht geboten, um die Funktionalität der Dialysezelle bei der gewählten Desinfektion nicht zu beschädigen.

kochendes Wasser Die Verwendung kochendes Wassers ist nicht unproblematisch, da sich Plexiglas in Wasser ausdehnt und aufgeklebte Dichtungen sowie elektrische Zuleitungen geschädigt werden können.

Alkohol Unter Verwendung von Alkohol wird die Oberfläche von Plexiglas angegriffen, wodurch dieses undurchsichtig wird. Diese Methode kann deshalb nur wenige Male verwendet werden, ehe die Dialyse-Bestandteile unbrauchbar werden.

Gift Um eine ausreichende Desinfektion der verwendeten Plexiglasbestandteile der Dialysezelle zu gewährleisten, wurde das hoch toxische *Natriumzyanid NaCN* als Salz der Blausäure in verdünnter Form (0.1 % in Wasser) verwendet.

Diese Methode bietet den Vorteil, das die Dialysezellen nicht angegriffen werden. Da es allerdings selbst nach sorgfältigem Spülen mit destilliertem Wasser nicht

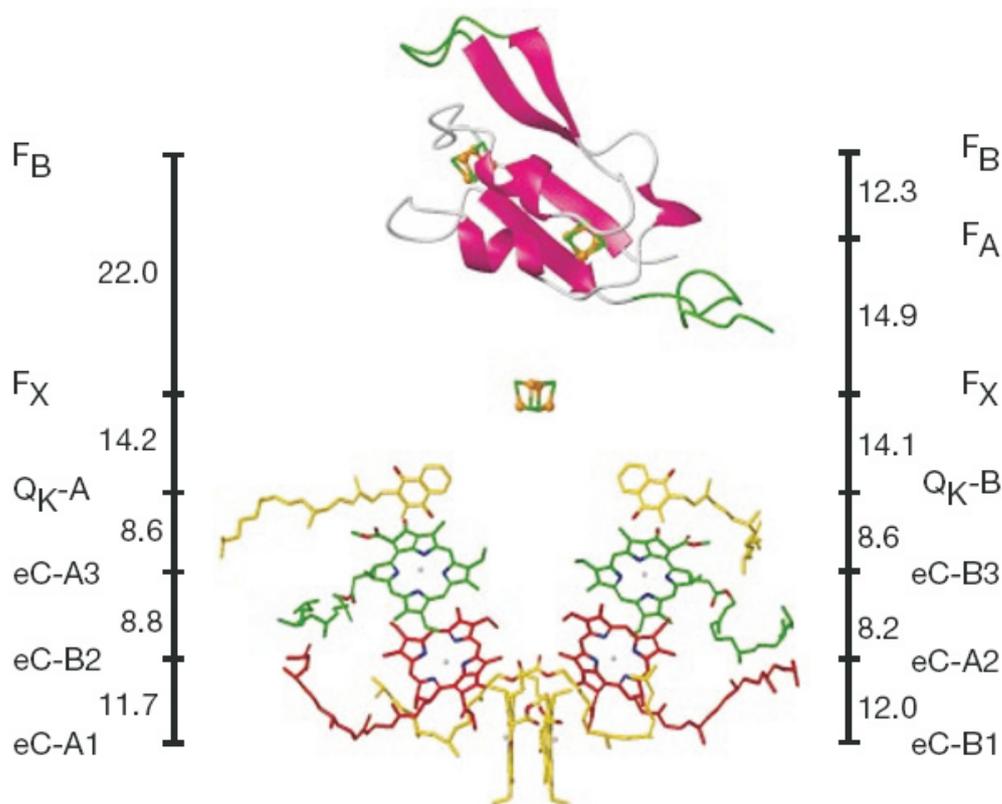


Abbildung D.9.: Darstellung der Elektronentransferkette (ETC) und Protein-Untereinheit PsaC (genaue Beschreibung aller Bezeichnungen siehe [180]). Für diese Arbeit sind vor allen Dingen die Abstände der Zentren der Kofaktoren interessant, da diese meistens Mg^{2+} -Ionen enthalten. Diese könnten zum elektrischen Transport beitragen.

auszuschließen ist, dass Reste des Gifts (als Salz) nicht aus der Dialysezelle entfernt werden können, und die elektrischen Messungen beeinflussen, wurde eine weitere Methode entwickelt.

Plasma-Veraschen Diese entwickelte Reinigungsmethode stellte sich als äußerst wirksam heraus. Das Sauerstoff-Plasma, das in dieser Arbeit verwendet wurde, bietet den Vorteil, das biologische Zellen, die vorwiegend aus Kohlenstoff bestehen, oxidiert und nahezu rückstandslos vergasen. Bakterien, die hartnäckig auf der Oberfläche kleben können auf diese Weise zerstört werden, da ihre Zellmembrane durch die freien Radikale oxidieren und zerplatzen. Die Leistung beim Erzeugen des Sauerstoff-Plasmas betrug in dieser Arbeit 200 W. Die Behandlung fand ca. 10 Sekunden statt.

Das die Plasmaveraschung eine effektive Methode ist um Oberflächen zu desinfizieren, wurde auch von anderen Gruppen erkannt. So wurde die plasmagestütz-

te Oberflächenmodifizierung mittels modularer selektiver Plasmaquelle als Verbundprojekt mit 3,9 Mio. Euro vom BMBF seit 2004 gefördert[237]. Jörg Ehlbeck (Uni Greifswald) verwendete allerdings ein Argon-Plasma und führte die Sterilisation mehr auf das Vorhandensein der Ionen als auf UV-Strahlung zurück.

Da das Plasma-Veraschen die meisten Vorteile mit sich bringt, wurde diese Methode favorisiert.

D.13. Desinfektion der Membran

Die verwendete Membran für die Dialysezelle (Ausschlussgröße der Membran 20 kDa) wurde mit 70% -tigem Ethanol desinfiziert und anschließend in destilliertem Wasser gespült. Vor Beginn der Dialyse wurde die Membran in eine der Proteinlösung entsprechenden Salzlösung gelegt, um keine Dialyse durch Einbau der Membran in die Dialysezelle zu starten.

D.14. Auflösung von Metallionen

Die in dieser Arbeit hergestellten Cr/Au - Elektroden bestehen oberflächlich aus Gold. Das metallische Gold besitzt ein Grundgitter aus Au^+ -Ionen umgeben von Leitungselektronen. Beim Eintauchen ungeladener Elektroden in eine Lösung können sich Metallionen aus den Elektroden lösen und in die Lösung übergehen, während die Elektronen in der Elektrode zurück bleiben. Dadurch bildet sich ein elektrisches Feld, das diesen Vorgang in ein Gleichgewicht überführt.

Die Ionen bilden selbst innerhalb der umgebenden Lösung einen Potentialtopf deren Tiefe durch die Solvatationsenergie definiert ist. Da die freien Metallelektronen viel attraktiver auf die Metallionen wirken als die Möglichkeit in Lösung überzugehen, um von H_2O -Dipolen umgeben zu werden, sind Metalle schwerer löslich.

Dies lässt sich auch aus der Nernst-Gleichung bzw. der daraus resultierenden Boltzmann-Nernst-Gleichung entnehmen.

Grenzen zwei verschiedene Konzentrationen ($c_{Konz,1}$ und $c_{Konz,2}$) eines bestimmten Ions aneinander, so ergibt sich ein Potentialsprung ΔU . Dieser ergibt sich aus der Boltzmann-Verteilung:

$$\frac{c_{Konz,1}}{c_{Konz,2}} = e^{\frac{-q\Delta U}{k_B T}} \quad (\text{D.6})$$

Hieraus ergibt sich die *Nernst-Gleichung*:

$$\Delta U = -\frac{k_B T}{q} \ln \frac{c_{Konz,1}}{c_{Konz,2}} \quad (\text{D.7})$$

. Durch Ersetzen von $c_{Konz,1}$ durch c_{Metall} und $c_{Konz,2}$ durch c_{Konz} erhält ergibt sich die *Boltzmann-Nernst-Gleichung*[37]:

$$\Delta U = -\frac{k_B T}{q} \ln \frac{c_{Metall}}{c_{Konz}}, \quad (D.8)$$

wobei die Konzentration der Metallionen an der Metalloberfläche mit c_{Metall} und in Lösung mit c_{Konz} bezeichnet wird. Da die Konzentration der Metallionen an der Metalloberfläche deutlich höher ist als in Lösung, lässt sich nachvollziehen, weshalb Metalle in der *Spannungsreihe* (Aufstufung der metallischen Elemente gegen die Spannung ΔU) bezüglich der Wasserstoff-Elektrode (Referenz) mit negativem Vorzeichen auftauchen.

D.15. Oberflächenladungen an diversen Substanzen

TiO₂-Oberflächen können aufgrund ihres amphoteren Charakters positiv oder negativ geladen sein.

Ist die Umgebung sauer so bilden sich gemäß:



positive Oberflächenladungen, während in basischem Milieu negative gebildet werden.



Als *isoelektrischen Punkt* (IEP) wird der pH-Wert bezeichnet, bei dem die Oberflächenladung neutral ist. Dieser liegt bei TiO₂ bei einem pH-Wert von 6.2.

Proteine koagulieren am isoelektrischen Punkt, da die elektrostatischen Abstoßungskräfte, die die Proteine in Lösung auf Distanz voneinander halten, minimiert werden. Daher lassen sich stabile Lösungen nur oberhalb und unterhalb des IEP erhalten. Da der IEP vom pH-Wert abhängig ist, wird also durch die Verschiebung des pH-Wertes die Koagulation ausgelöst. Eine Reaktion ist dafür nicht verantwortlich.

D.16. Debye- Länge

Die Debye-Länge[238] bezeichnet eine charakteristische Länge, auf der elektrische Felder, die in ein bestimmtes Medium treten abgeschirmt werden. Dies geschieht durch den Abfall der Konzentration n von Bildladungen oder Ladungen an diesen Oberflächen auf einen Anteil von $1/e$. Damit ist die Eindringtiefe der Felder begrenzt und wird durch diese charakteristische Größe angegeben. Die Debye-Länge ist gegeben durch:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{q^2 n}}, \quad (D.11)$$

wobei die Dielektrizitätskonstante $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ abhängig vom Medium ist. Dabei ist ϵ_r die relative Dielektrizitätskonstante des Mediums.

Während im Halbleiter diese an einem pn-Übergang den jeweiligen Raumladungszonen gebieten im n- und im p-Halbleiter entspricht, ist in Elektrolyt-Lösungen eine Modifizierung nötig. In Flüssigkeiten werden die elektrischen Feldlinien der Ionen durch sich anlagernde Ionen entgegengesetzter Ladung kompensiert, so dass die Feldlinien mit dem Radius dieser Ionenwolke abfällt. Zur Berechnung der Debye-Länge muss obige Ladungsträgerkonzentration n ersetzt werden durch die Menge der Ladungsträger (Ionen) pro Volumeneinheit. Da die Ionen auch mehrfache Ladungen aufweisen können, wird anstelle der Dichte der Ionen eine Konzentration verwendet, die ihre Ionen nach ihren verfügbaren Ladungen gewichtet. Dies geschieht über die Ionenstärke I_{Ion} , die eine Funktion der Konzentration aller in einer Lösung vorhandenen Ionen und der Anzahl der je nach Ionensorte eingebrachten Ladungsträgermenge darstellt:

$$I_{Ion} = \frac{1}{2} \sum_{Typ=1}^{Anzahl_{Ionen}} c_{Typ} z_{Typ}^2, \quad (D.12)$$

wobei c_{Typ} die molare Konzentration eines Ionentyps (z. B. Mg^{+2}) in $[mol\ dm^{-3}]$ darstellt und z_{Typ} die Anzahl der Ladungen eines Ionentyps sind (Mg: +2). Die Anzahl der verschiedenen Ionentypen wurde mit $Anzahl_{Ionen}$ bezeichnet. Bei 30 mmol $MgSO_4$ ist die Ionenstärke durch die Ionen Mg^{+2} und SO_4^{-2} gegeben durch:

$$I_{Ion} = \frac{1}{2} (0.03 \cdot (+2)^2 + 0.03 \cdot (-2)^2) [mol\ dm^{-3}] \quad (D.13)$$

$$= 0.12 [mol\ dm^{-3}]. \quad (D.14)$$

Für die Debye-Länge in Flüssigkeiten[239] ergibt sich somit bei einer Temperatur von 300 K und einer Dielektrizitätskonstanten von ungefähr $\epsilon_r \approx 80$ folgenden Zusammenhang:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2 N_A q^2 I_{Ion}}} \quad (D.15)$$

$$\approx 28.1\ nm. \quad (D.16)$$

Hierbei bezeichnet N_A wieder die Avogadrozahl und I_{Ion} die Ionenstärke. Im Falle für die Proteinlösung verwendeten Lösung mit der maximalen Konzentration von 30 mmol $MgSO_4$ ergibt sich folglich eine Debye-Länge bei Raumtemperatur von ungefähr 28 nm. Zum Vergleich ist bei einer Konzentration von 5 mmol $MgSO_4$ die Debye-Länge 68.9 nm.

Geringe Flüssigkeitsbewegungen, die zu einer Anhebung des auf den Metallkontakten ruhenden Proteinkristalls über diese Debye-Länge führen, bewirken somit einem Verlust der elektrischen Leitfähigkeit über den Proteinkristall.

Es ist zu vermuten, dass sich bei elektrischen Messungen trotz niedriger Frequenz die Bildung und die Bewegung von Ionenwolken nicht verhindern lassen.

Um so bewerkenswerter ist daher, dass sich reproduzierbare Messungen durchführen ließen, die sowohl in den frequenzabhängigen Leitwert-Messungen (Abb. B.31) als auch in $Z''(Z')$ -Darstellung (Abb. B.35) sich widerspiegeln.

D.17. Defekte in Proteinkristallen

Das Auftreten von Defekten in gewöhnlichen Festkörpern lässt sich in äquivalenter Weise auch in Proteinkristallen beobachten. In Abb.D.10 ist die Entwicklung von Defekten gemäß McPherson[201] beim Einschuss in den wachsenden Proteinkristall dargestellt.

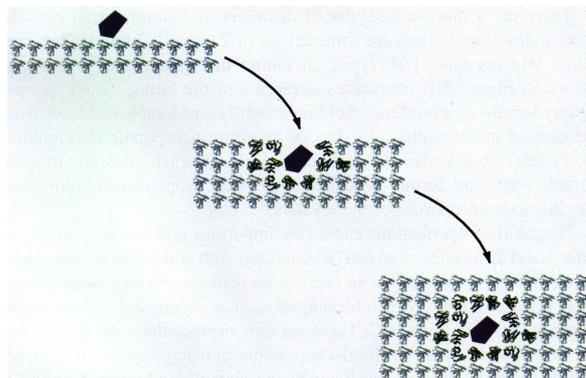


Abbildung D.10.: Defekte in Proteinkristallen

Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einführung auf Seite
\mathbb{N}	Natürliche Zahlen	65
α	Vorfaktor der Spannung für effektiv wirkende Spannung	169
α_{Brechung}	Brechungswinkel	282
χ_i	Slater-Orbitale	185
χ_S	Halbleiteraffinität	8
$\langle \tau \rangle$	mittlere Stoßzeit	43
Δ_O	gesamte Aufspaltung in einem Oktaederfeld	52
$\Delta E_{c,t}$	energetischer Abstand zwischen Leitungsband und Fallenniveau	129
$\Delta E_{t,V}$	energetischer Abstand zwischen Fallenniveau und Valenzband	129
ϵ^*	Dielektrizitätskonstante des Mediums	246
ϵ_{ext}	molarer Extinktionskoeffizient	241
$\epsilon''_{\text{liquid}}$	komplexer Anteil der Dielektrizitätsfunktion einer zu untersuchenden Flüssigkeit	251
$\epsilon'_{\text{liquid}}$	realer Anteil der Dielektrizitätsfunktion einer zu untersuchenden Flüssigkeit	250
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum	41
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante	41
ϵ_s	Dielektrizitätskonstante des Halbleiters	11
η	Viskosität	258
γ	Hebelfaktor	102
Γ	Parameter für kürzere Schreibweise	32
γ_L	Bruchteil der Kontaktausdehnung in Bezug zur Gesamtlänge	136
γ_U	Bruchteil des Spannungsabfalls in Bezug zur Gesamtspannung	136
κ	Wärmeleitfähigkeit	43
λ	Wellenlänge	277
\hat{H}	Hamilton-Operator	50

Symbol	Beschreibung	Einführung auf Seite
\vec{b}	Gittervektor \vec{b} einer Referenz	124
\vec{a}	Gittervektor des Kristalls	106
\vec{b}	Gittervektor des Kristalls	106
\vec{L}	Gesamtbahndrehimpuls	53
\vec{S}	Gesamtspin	53
\mathcal{E}	Betrag der elektrischen Feldstärke	20
\mathcal{E}_{in}	\mathcal{E} -Feld der Built-In-Spannung U_{bi}	14
\mathcal{E}_0	Konstante, die die Barrierenhöhe bezüglich der Energie berücksichtigt	11
\mathcal{L}_{Zyl}	Länge des Zylindermantels einer Elektrode	35
$\mathcal{N}_t(E)$	Zustandsdichte / Fallenverteilungsfunktion	31
$\mathcal{U}(x)$	ortsabhängiger Anteil der Gesamtspannung U am Ort x	28
\mathcal{W}	Verarmungszone	173
\mathbf{a}	Kristallachse a einer Referenz	124
\mathbf{b}	Kristallachse b einer Referenz	124
\mathbf{c}	Kristallachse c einer Referenz	124
μ'	Mobilität des Nanodrahtsegments ohne Kontaktbereiche	137
μ	Mobilität des Ladungsträgers	20
μ_{eff}	effektive Mobilität	29
μ_1	Mobilität im semi-kristallinen Material	11
μ_2	Mobilität im amorphen Material	11
μ_p	Mobilität der Löcher im Halbleiter	14
ν	Frequenz	270
ϕ_{Bn}	Leitungsbanddiskontinuität eines n-Halbleiters	8
ϕ_{Bp}	Potential der Barrierenhöhe eines p-Halbleiters (Valenzbanddiskontinuität)	8
ϕ_B	Barrierenhöhe	11
ρ_{Ptsalz}	spezifischen Widerstand des Platinsalzdrahtes	165
σ'	realer Anteil der komplexen Leitfähigkeit	247
σ	Leitfähigkeit	43
σ^*	komplexe Leitfähigkeit	247
σ_R	Rekombinationswirkungsquerschnitt	38
τ_{ee}	Streuzeit von Elektron an Elektronen	43
τ_{eP}	Streuzeit von Elektron an Phononen	43
θ	Verhältnis zwischen freien Ladungsträgern und den in Fallen befindlichen	28

Symbol	Beschreibung	Einführung auf Seite
$\theta_f(x)$	Heaviside-Funktion $\theta_f(x) = \{0 : x < 0; 1 : x \geq 0\}$	97
θ_n	θ in einem n-Halbleiter	28
$\tilde{f}_{\text{Bol}z}(E, E_{QFE}(U))$	In dieser Arbeit eingeführte <i>Quasi-Boltzmann-Verteilung</i>	141
$\tilde{f}_n(E, E_{QFE}(U))$	In dieser Arbeit eingeführte <i>Quasi-Fermi-Verteilung</i>	141
\mathcal{E}_0	Amplitude des elektrischen Feldes	246
\mathcal{E}	elektrisches Feld	246
A	Fläche	42
A^*	Richardsonkonstante	9
A_\emptyset	Querschnittfläche des Nanodrahts	87
a_0	Bohrscher Radius	182
$\text{Anzahl}_{\text{Ionen}}$	Anzahl der verschiedenen Ionentypen	293
B	Platzhalter zur Erfüllung einer Nebenbedingung	223
B_{Ohm}	Steigung der Ohmschen Geraden	127
C^*	komplexe Kapazität	246
c_{Konz}	Konzentration der Metallionen in Lösung	292
c_{Metall}	Konzentration der Metallionen an der Metalloberfläche	292
$C_{\text{SiO}_2, 1000 \text{ nm}}$	Kapazität über eine 1000 nm dicke SiO_2 -Schicht	274
C_{SiO_2}	flächenbezogene Kapazität über eine 1000 nm dicke SiO_2 -Schicht in F/cm^2	274
c_{Typ}	molare Konzentration eines Ionentyps in $[\text{mol dm}^{-3}]$	293
C_{Zyl}	Kapazität eines Zylinderkondensators	40
C_0	Kapazität im Vakuum	246
c'_1	Kontraktionskoeffizient	186
c'_2	Kontraktionskoeffizient	186
C_i	Backgate-Kapazität über den Isolator	39
c_v	Wärmekapazität	43
D'	Probendicke	270
d	Probenschichtdicke	241
d_{Bar}	Barrierenbreite	13
d_{Draht}	Drahtdurchmesser	203
d_{End}	Durchmesser an der Position $z = L$	203

Symbol	Beschreibung	Einführung auf Seite
d_{Huelle}	Dicke der Hülle	202
d_{Pt-C}	Abstand zwischen Platinatom und nächstem Kohlenstoffatom	184
d_{Pt-N}	Abstand zwischen Platinatom und nächstem Stickstoffatom	184
D_{SEM}	Dosis	65
d_{SiO_2}	Dicke einer Isolationsschicht	41
$d_{Zunahme}$	Konstante	203
d_f	Elektronenstrahldurchmesser in [nm]	279
D_p	Diffusionskonstante der Löcher	14
dx	Streckenabschnitt	35
E_{00}	Konstante; mit Einheit [eV]	11
E_{CF}	$E_{CF} = E_C - E_{Fn}$ Differenz zwischen der Energie der Leitungsbandkante und der entsprechenden Quasi-Fermi-Energie E_{Fn}	25
E_{ext}	Extinktion (optische Dichte)	241
$E_{Fn,p}$	Platzhalter für die Quasi-Fermi-Energie E_{Fn} oder E_{Fp}	19
E_{Fn}	Quasi-Fermi-Energie in Bezug auf die Elektronen-Konzentration	19
E_{Fp}	Quasi-Fermi-Energie in Bezug auf die Löcher-Konzentration	19
$E_{QFE}(U)$	spannungsverschobene Quasi-Fermi-Energie	141
$E_{t,F}$	Energiedifferenz zwischen der diskreten Energie der Fallenzustände und der entsprechenden Quasi-Fermi-Energie	25
E_{VF}	$E_{VF} = E_V - E_{Fp}$ Differenz zwischen der Energie der Valenzbandkante und der Quasi-Fermi-Energie E_{Fp}	25
E_0	Nenner des Exponenten	12
E_C	Energie der Leitungsbandkante	25
E_F	Fermi-Energie	18
E_g	Bandlücke des Halbleiters	8
E_i	intrinsische Energie	18
E_t	energetische Lage der Störstellen einer Energie	27
$F(\mathcal{E})$	Absolutwert des elektrischen Feldes	10
$f(E)$	Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion	25
$f_{Elektron}(E)$	Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion für Elektronen	27

Symbol	Beschreibung	Einführung auf Seite
$f_{F,Verschieb.,oben}(U)$	Funktion zur Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie im Transport der oberen Stromdichte-Kennlinie	148
$f_{F,Verschieb.,unten}(U)$	Funktion zur Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie im Transport der unteren Stromdichte-Kennlinie	148
$f_{F,Verschieb.}(U)$	Funktion zur Verschiebung der Quasi-Fermi-Energie	146
$f_{L\ddot{o}cher}(E)$	Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion für Löcher bei gleicher Energieachse, wie die der Elektronen	27
$F_{MS}(\mathcal{E})$	\mathcal{E} -Feld-abhängige Funktion am Metall-Halbleiter-Übergang	11
f_n	zur Fermi-Verteilung äquivalente Verteilungsfunktion bezogen auf die Quasi-Fermi-Energie	97
g	statistischer Gewichtungsfaktor von Fallenzuständen	25
G_{Dest}	Leitwert einer mit dest. Wasser gefüllten Probe	250
G_{liquid}	Leitwert einer zu untersuchenden Flüssigkeit	250
G_{Luft}	Leitwert einer mit Luft gefüllten Probe	250
$G_{mess,dest}$	gemessener Leitwert einer Probe mit dest. Wasser	250
$G_{mess,liquid}$	gemessener Leitwert einer Probe mit Flüssigkeit	250
$G_{mess,Luft}$	gemessener Leitwert einer Probe an Luft	250
$g_{sd} = \frac{I_{sd}}{U_{sd}}$	Source-Drain-Leitwert	40
$G_{Substrat}$	Leitwert des Substrats	250
$g_m = \frac{\partial I_{sd}}{\partial U_g}$	differentieller Trans-Leitwert oder auch Trans-Leitwert aus engl. <i>Transconductance</i>	39
h	Planck'sche Wirkungsquantum; $h = 6.6260755 * 10^{-34}$ Js	10
H_{ii}	Ionisationspotential der Valenzschale	185
h_{Ligand,NH_3}	Beitrag des NH_3 -Liganden zur $e^- - e^-$ -Abstoßung	182
h_{Ligand}	Beitrag des Liganden zur $e^- - e^-$ -Abstoßung	182
I	Lichtintensität des durch die Proteinlösung getretenen Strahls	241
I_{Ion}	Ionenstärke	293
$I_{sd,sat}$	Source-Drain-Strom im Sättigungsbereich	39

Symbol	Beschreibung	Einführung auf Seite
I_{sd}	Source-Drain-Strom	39
I_0	Lichtintensität des auf eine Proteinelösung einfallenden Strahls	241
I_r	umgekehrte Stromrichtung	35
J_{diff}	Differenz der Stromdichten aus Doppelinjektion und der einfachen Injektion	216
J_{oben}	Stromdichte der oberen Kennlinie	100
J_{Ohm}	Strom im Ohmschen Bereich	20
J_{unten}	Stromdichte der unteren Kennlinie	100
J_0	Vorfaktor der Stromdichte; Sättigungsstromdichte	12
J_c	Stromdichte der Minoritätsladungsträger am Kontaktbereich	14
$k_{Metall, Pt^{2+}}$	Beitrag des Pt -Metallatoms zur $e^- - e^-$ -Abstoßung	182
$k_{Metall, Pt^{4+}}$	Beitrag des Pt -Metallatoms zur $e^- - e^-$ -Abstoßung	182
k_{Metall}	Beitrag des Metallatoms zur $e^- - e^-$ -Abstoßung	182
k_B	Boltzmann-Konstante; $k_B = 1.3806504 * 10^{-23}$ J/K	10
L	Länge eines zwischen zwei Elektroden befindlichen Nanodrahtes / entspricht der Kanalbreite	22
L'	reduzierte Länge des Nanodrahtes ohne Kontaktbereiche	136
l_{Schale}	Nebenquantenzahl l_{Schale} mit $l_{Schale} = 0, 1, \dots, n_{Schale} - 1$	47
L_p	Diffusionslänge für Löcher	14
m^*	effektive Masse	10
$m_{Ordnung}$	Beugungsordnung	282
m_{Schale}	magnetische Quantenzahl	47
m_e	Ruhemasse eines Elektrons $9.1095 * 10^{-31}$ kg	10
m_e^*	effektive Masse eines Elektrons	273
m_h^*	effektive Masse eines Lochs	273
N	Ableitung der Zustandsdichte bezüglich der Energie, der an der Emission beteiligten Zustände pro Einheitsvolumen und pro Einheitsenergie	11
n	Konzentration freier Elektronen unter Einbeziehung der Injektion	24

Symbol	Beschreibung	Einführung auf Seite
$n_{0,oben}$	Ladungsträgerdichte der oberen Stromdichtekennlinie	128
$n_{0,unten}$	Ladungsträgerdichte der unteren Stromdichtekennlinie	128
n_{2D}	zweidimensionale Ladungsträgerdichte	42
n_{3D}	dreidimensionale, homogene Ladungsträgerdichte	42
n_{Diode}	Idealitätsfaktor einer Diode	12
n_{n0}	Elektronenkonzentration im n-Halbleiter	18
n_{Schale}	Hauptquantenzahl	47
$n_{t,0}$	Konzentration der Fallen mit gebundenen Elektronen, die im thermischen Gleichgewicht von den intrinsischen Elektronen stammen	24
$n_{t,i}$	Konzentration der Fallen mit gebundenen Elektronen, die injiziert wurden	24
n_0	Konzentration freier Elektronen im thermischen Gleichgewicht ohne Injektion (intrinsische Elektronenkonzentration)	20
n'_0	Ladungsträgerdichte des Nanodrahtsegments ohne Kontaktbereiche	137
N_A	Akzeptor-Konzentration	18
N_C	effektive Zustandsdichte bzw. Ladungsträgerkonzentration an der Leitungsbandkante; $N_C = 2(2\pi m_n k_B T / h^2)^{3/2}$	18
N_D	Donorkonzentration im n-Halbleiter	14
n_i	durchschnittlich injizierte freie Elektronenkonzentration	24
n_i	intrinsische Ladungsträgerkonzentration	18
N_t	Gesamtkonzentration der Fallen	25
n_t	Konzentration der Fallen mit gebundenen Elektronen	24
N_V	effektive Zustandsdichte bzw. Ladungsträgerkonzentration an der Valenzbandkante; $N_V = 2(2\pi m_p^* k_B T / h^2)^{3/2}$	18
N_V	Ladungsträgerkonzentration der Valenzbandkante	25
p	Konzentration freier Löcher unter Einbeziehung der Injektion	24
p_{p0}	Löcherkonzentration im p-Halbleiter	18

Symbol	Beschreibung	Einführung auf Seite
$p_{t,0}$	Konzentration der Fallen mit gebundenen Löchern, die im thermischen Gleichgewicht von den intrinsischen Löchern stammen	24
$p_{t,i}$	Konzentration der Fallen mit gebundenen Löchern, die injiziert wurden	24
p_0	Konzentration freier Löcher im thermischen Gleichgewicht ohne Injektion (intrinsische Löcherkonzentration)	24
p_i	durchschnittlich injizierte Löcher-Konzentration	24
p_t	Konzentration der Fallen mit gebundenen Löchern	24
pix	Pixel-Multiplikator mit $[1, 2, 4, \dots, 2^n]$ mit $n \in \mathbb{N}$	65
q	Betrag der Elementarladung des Elektrons bzw. des Lochs, $q = 1.6902 \cdot 10^{-19}$ C	8
Q	Ladungsmenge	23
$q\phi_{Bar}$	Barrierrhöhe mit der Potentialdifferenz ϕ_{Bar}	12
$q\phi_m$	Austrittsarbeit von Metallelektronen	8
q^*	Ladung des Ladungsträgers; Elektronen: $q^* = -q$; Löcher $q^* = q$	27
Q_A	flächenbezogene Gesamtladung	24
R	Reflektionskoeffizient	270
r_{Kern}	Radius des Nanodrahtkerns	202
R_{SEM}	Belichtungskapazität pro Fläche; engl.: <i>Resistivity</i>	65
R_1	Radius vom Nanodraht	41
R_2	Radius der Zylinderkapazität des äußeren Leiters	41
r_a	Radius einer Elektrode um einen Nanodraht	34
r_c	Radius der Nanodraht-Kathode	34
R_s	serieller Widerstand	40
R_t	Dicke des Lacks in [nm]	279
S_{SEM}	Schrittweite; engl.: <i>Stepsize</i>	65
T	Transmissionskoeffizient	270
$T_{D,min}$	minimale Belichtungszeit	66
$t_{Relax,\Omega}$	Ohmsche Relaxationszeit	36
$t_{Transit}$	Transitzeit	35
T_D	Belichtungszeit	65

Symbol	Beschreibung	Einführung auf Seite
T_t	charakteristische Größe der Fallen-Verteilung in der Zustandsdichte der Fallen $\mathcal{N}_t(E)$	31
U'	reduzierte Spannung des Nanodrahtes ohne Kontaktbereiche	136
$U_{0,-}$	Einsatzspannung der oberen Stromdichte-Kennlinie	118
$U_{0,+}$	Einsatzspannung der unteren Stromdichte-Kennlinie	118
$U_{1,real}$	Bereichsgrenzspannung ohne Berücksichtigung der Kontakte	104
U_{Bg}	Backgatespannung	42
U_{max}	maximaler Spannungswert	101
U_{max}	Maximalwert der angelegten Spannung	97
U_{now}	momentaner Spannungswert	100
$U_{Ohm-SCLC}$	Übergangsspannung zwischen Ohmschen und SCLC-Bereich	23
U_{sd}	Source-Drain- Spannung	39
U_0	nötige Source-Drain-Spannung für den Flachbandfall	39
U_1	Spannung	16
U_2	Spannung	16
U_g	Backgate-Spannung	39
v	Relativgeschwindigkeit zwischen Elektronen und Löchern	37
V_{Vol}	Volumen des Nanodrahtes	42
V_b	Beschleunigungsspannung in [kV]	279
Vol	Volumen	21
W	Abstand zwischen Elektroden in Bezug auf Verarmungszonen	14
W_{SEM}	Breite des SEM-Arbeitsbereichs	65
W_1	Breite einer Verarmungszone	16
W_2	Breite einer Verarmungszone	16
Z	Kanallänge	39
Z_{Atom}	Ordnungszahl	185
Z_{eff}	effektive Kernladung	185
z_{Typ}	Anzahl der Ladungen eines Ionentyps	293
Z_1	komplexer Widerstand	80
Z_2	komplexer Widerstand	80
Z_3	komplexer Widerstand	80

Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einführung auf Seite
Z_4	komplexer Widerstand	80

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung	Einführung auf Seite
<i>ADP</i>	Adenosindiphosphat	231
<i>AFM</i>	Rasterkraftmikroskop; engl.: <i>atomic force microscope</i>	232
<i>AO</i>	Atomorbital	52
<i>ARUPS</i>	winkelaufgelöste ultra-violette Elektronenspektroskopie, engl.: <i>angle-resolved ultraviolet photoelectron spectra</i>	109
<i>ATP</i>	Adenosintriphosphat	231
<i>CG</i>	Kapazitäts-/Leitwertmessung	248
<i>Chl</i>	Chlorophyll	235
<i>(Cyt)b6f</i>	ein Cytochrome Komplex	235
<i>(Cyt)c6</i>	ein Cytochrome Komplex	235
<i>CVD</i>	chemische Gasphasenabscheidung, engl. <i>chemical vapour deposition</i>	84
<i>CVD</i>	chemisches Gasphasen-Abscheidungsverfahren; engl.: <i>chemical vapour deposition</i>	284
<i>DOS</i>	Zustandsdichte	186
<i>FN</i>	Fowler-Nordheim (FN) Tunneln	11
<i>FP</i>	Frenkel-Poole (FP) Emission	11
<i>HRTEM</i>	hochauflösendes TEM, engl. <i>high resolution TEM</i>	200
<i>ICDD</i>	„International Centre for Diffraction Data“	107
<i>IEP</i>	Isoelektrischer Punkt	72
<i>JCPDS</i>	„Joint Committee for Powder Diffraction Studies“	107
<i>LED</i>	Leuchtdiode; engl.: <i>Light-Emitting Diode</i>	1
<i>LS</i>	Spin-Bahn-Kopplung	53
<i>Lumen</i>	Innere des Thylakoidsystems	234
<i>MBE</i>	Molekularstrahlepitaxie	72
<i>MMA</i>	MMA(8,5) MAA EL 10; 10% in Ethyl Lactate; MicroChem	277
<i>MO</i>	Molekülorbital	49
<i>MO</i>	Molekülorbitale	52
<i>MOe</i>	Molekülorbitale	52

Abkürzung	Beschreibung	Einführung auf Seite
<i>MWCNT</i>	mehrwandiger Kohlenstoff-Nanodraht	58
<i>NADP⁺</i>	Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat	233
<i>NADPH</i>	ein Derivat von Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat (<i>NADP⁺</i>)	233
<i>OLED</i>	organische Leuchtdiode; engl.: <i>Organic Light-Emitting Diode</i>	1
<i>P_i</i>	anorganisches Phosphat	233
<i>PCI</i>	Institut der Physikalischen Chemie	84
<i>PMMA</i>	polymethylmethacrylate; genauer: Poly(methyl-2-methylpropenoat)	277
<i>PSII</i>	Photosystem II	229
<i>RT</i>	Raumtemperatur	226
<i>SAD</i>	flächenselektive Diffraktion, engl.: <i>selective area diffraction</i>	199
<i>SCLC</i>	raumladungsbegrenzter Strom	20
<i>Sn₂S₃</i>	Dizinntrisulfid	83
<i>Sn₃S₄</i>	Trizinntetrasulfid (<i>SnS + Sn₂S₃</i>)	83
<i>SnS</i>	Zinnmonosulfid	83
<i>SnS₂</i>	Zinndisulfid	83
<i>Stroma</i>	das Innere der Cyanobakterien	234
<i>SWCNT</i>	einwandige Kohlenstoff-Nanoröhre	59
<i>SWCNT</i>	einwandige Kohlenstoffnanoröhren; engl.: <i>single wall carbon nanotube</i>	285
<i>T3P</i>	Dihydroxyacetonphosphat	233
<i>TDOS</i>	totale Zustandsdichte	186
<i>TEM</i>	Transmissionselektronenmikroskop	199
<i>VB</i>	Valenzband	49
<i>WW.</i>	Wechselwirkung	53
<i>XRD</i>	Röntgenstrahldiffraktion	162
<i>LCAO</i>	Linearkombination von Atomorbitalen	52
<i>Probe A</i>	Probe A: exakte Bezeichnung: Probe 031109_033033, Pad 4, Struktur 1	86
<i>Probe B</i>	Probe B: exakte Bezeichnung: Probe 030512_161659, Pad 2, Struktur 2	91
<i>Probe C</i>	Probe C: exakte Bezeichnung: Probe 040311_201627, Pad 2, Struktur 2	114
<i>Probe D</i>	Probe D: exakte Bezeichnung: Probe 030724, Pad2, Struktur 1	217

Abkürzung	Beschreibung	Einführung auf Seite
Da	Ein Dalton ist eine andere Bezeichnung für die atomare Masseneinheit $1 \text{ Da} = 1 \text{ u} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	235
u	atomare Masseneinheit (engl.: <i>unified atomic mass unit</i>), gleichbedeutend mit der Einheit Dalton [Da]	235

Literaturverzeichnis

- [1] SANDER J. TANS, ALWIN R. M. VERSCHUEREN AND CEES DEKKER: *Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube*. In: **Nature** 393 (1998), May, S. 49 1
- [2] ZHIYONG FAN, DAWEI WANG, PAI-CHUN CHANG, WEI-YU TSENG, AND JIA G.LU: *ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property*. In: **Appl. Phys. Lett.** 85 (2004), Oct, S. 5923 1, 199
- [3] JOSH GOLDBERGER, DONALD J. SIRBULY, MATT LAW, AND PEIDONG YANG: *ZnO Nanowire Transistors*. In: **J. Phys. Chem. B Letters** 109 (2005), Jan, S. 9 1, 199
- [4] W. WONGWIRIYAPAN, S.-I. HONDA, H. KONISHI, T. MIZUTA, T. IKUNO, T. ITO, T. MAEKAWA, K. SUZUKI, H. ISHIKAWA, K. OURA AND M. KATAYAMA: *Single-Walled Carbon Nanotube Thin-Film Sensor for Ultrasensitive Gas Detection*. In: **Japanese Journal of Applied Physics** 44 (2005), S. 482 1
- [5] Q. WAN, Q. H. LI, Y. J. CHEN, T. H. WANG AND X. L. HE, J. P. LI AND C. L. LIN: *Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors*. In: **Appl. Phys. Lett.** 84 (2004), May, S. 3654 1
- [6] YI CUI, QINGQIAO WEI, HONGKUN PARK, CHARLES M. LIEBER: *Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species*. In: **Science** 293 (2001), Aug, S. 1289 1
- [7] XIANGFENG DUAN, YU HUANG, RITESH AGARWAL AND CHARLES M.LIEBER: *Single-nanowire electrically driven lasers*. In: **Nature** 421 (2003), Jan, S. 241 1
- [8] RITESH AGARWAL, CARL J. BARRELET, AND CHARLES M. LIEBER: *Lasing in Single Cadmium Sulfide Nanowire Optical Cavities*. In: **Nano Letters** 292 (2005), S. 917 1
- [9] C.J.LEE, T.J.LEE, S.C.LYU, Y.ZHANG, AND H.RUH, H.J.LEE: *Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature*. In: **Appl. Phys. Lett.** 81 (2002), Nov, S. 3648 1

- [10] PHILIP KIM, AND CHARLES M. LIEBER: *Nanotube Nanotweezers*. In: **science** 286 (1999), Dec, S. 2148 1
- [11] B.DUBERTRET, M.CALAME, AND A.J.LIBCHABER: *Single-mismatch detection using gold-quenched fluorescent oligonucleotides*. In: **Nature Biotechnology** 19 (2001), Jan, S. 365 1
- [12] D. CHEN, G.-Z. SHEN, K.-B. TANG, Y.-K. LIU, Y.-T. QIAN: *Aligned SnS₂ nanotubes fabricated via a template-assisted solvent-relief process*. In: **Applied Physics A: Materials Science and Processing** 77 (2003), Nov, S. 747 2, 83, 84, 85
- [13] N. KOTESWARA REDDY AND K.T. RAMAKRISHNA REDDY: *SnS films for photovoltaic applications: Physical investigations on sprayed Sn_xS_y*. In: **Physica B** 368 (2005), Jun, S. 25 2, 107
- [14] M.M. EL-NAHASS, H.M. ZEYADA, M.S. AZIZ, N.A. EL-GHAMAZ: *Optical properties of thermally evaporated SnS thin films*. In: **Optical Materials** 20 (2002), S. 159 2, 83, 85, 109, 265, 269
- [15] KASUMOV AY, DEBLOCK R, KOCIK M, REULET B, BOUCHIAT H, KHODOS II II, GORBATOV YB, VOLKOV VT, JOURNET C, BURGHARD M.: *Super-currents through single-walled carbon nanotubes*. In: **Science** 284 (1999), May, S. 1508 7
- [16] MARC BOCKRATH, DAVID H. COBDEN, PAUL L. MCEUEN, NASREEN G. CHOPRA, A. ZETTL, AND ANDREAS THESS, AND R.E. SMALLEY: *Single Electron Transport in Ropes of Carbon Nanotubes*. In: **Science** 275 (1997), Mar, S. 1922 7
- [17] WENJIE LIANG, MARC BOCKRATH, DOLORES BOZOVLIC, JASON H. HAFNER, M. TINKHAM AND HONKUN PARK: *Fabry-Perot interference in a nanotube electron waveguide*. In: **Nature** 411 (2001), June, S. 665 7
- [18] HUANG M.H., MAO S., FEICK H., YAN H., WU Y.: *Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers*. In: **Science** 292 (2001), S. 1897 7
- [19] KIND H., YAN H., MESSER B., LAW M., YANG P.: *Nanowire UV photodetector and optical switches*. In: **Adv. Materials** 14 (2002), S. 158 7
- [20] LAW M., SIRBURLY D.J., JOHNSON J.C., GOLDBERGER J., SAYKALLY R.J., YANG P.D.: *Nanoribbon Waveguides for Subwavelength Photonics Integration*. In: **Science** 305 (2004), S. 1269 7
- [21] LAW M., GREENE L. E., KADNIKOVA K.: *Nanowire dye-sensitized solar cells*. In: **J. Am. Chem. Soc.** 227 (2004), S. 455–459 7

-
- [22] H. VON WENCKSTERN, E. M. KAIKASHEV, M. LORENZ, H. HOCHMUTH, G. BIEHNE, J. LENZNER, V. GOTTSCHALCH, R. PICKENHAIN, AND M. GRUNDMANN: *Lateral homogeneity of Schottky contacts on n-type ZnO*. In: **Appl. Phys. Lett.** 84 (2004), Jan, S. 79 7, 273
- [23] S.M. SZE: *Physics of Semiconductor Devices*. 2. Wiley: New York, 1981 8, 11, 13, 18, 19, 93, 101, 125
- [24] DAVID BRAUN: *Electronic Injection and Conduction Processes for Polymer Devices*. In: **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics** 41 (2003), Mar, S. 2622 8, 11, 13, 93, 120, 121
- [25] CROWELL, C.R.: *Richardson constant and tunneling effective mass for thermionic and thermionic-field emission in Schottky barrier diodes*. In: **Solid-State Electronics** 12 (1969), Jan, S. 55 10, 11
- [26] S.M. SZE: *Semiconductor devices - Physics and Technology*. Wiley, 1985 11, 25, 41, 86, 173, 273
- [27] YONGSHIK KIM, Kazuo T. ; IWAI, Hiroshi: *Space-Charge-Limited Currents in La₂O₃ Thin Films Deposited by E-Beam Evaporation after Low Temperature Dry-Nitrogen Annealing*. In: **Jpn. J. Appl. Phys.** 44 (2005), Jun, S. 4032 13
- [28] LENZLINGER, M. ; SNOW, E. H.: *Fowler-Nordheim Tunneling into Thermally Grown SiO₂*. In: **J. Appl. Phys.** 40 (1969), Jan, S. 278 13
- [29] E. ETTEDGUI, H. RAZAFITRIMO, Y. GAO, AND B. R. HSIEH: *Band bending modified tunneling at metal/conjugated polymer interfaces*. In: **Appl. Phys. Lett.** 67 (1995), Aug, S. 2705 13
- [30] S.M. SZE: *Physics of Semiconductor Devices*. 2. Wiley: New York, 1981. – 613–619 S 14, 20
- [31] MURRAY A. LAMPERT, PETER MARK: *Current injection in solids*. Academic Press: New York, 1970 20, 21, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 97
- [32] ROSE, A.: *Concepts in Photoconductivity and Applied Problems*. New York:Wiley-Interscience, 1963 21
- [33] MOTT, N. F. ; GURNEY, R. W.: *Electronic Processes in Ionic Crystals*. Second Edition. Dover Publications, Inc., New York, New York, U.S.A., 1964 22
- [34] CHANDRA, W. ; ANG, L. K. ; ZHOU, X.: *Shot noise reduction of space charge limited electron injection through a Schottky contact for a GaN diode*. In: **Phys. Rev. B** 81 (2010), Mar, Nr. 12, S. 125321 22

- [35] D.S.SHANG, Q.WANG, L.D.CHEN, R.DONG, X.M.LI AND W.Q.ZHANG: *Effect of carrier trapping on the hysteretic current-voltage characteristics in Ag/La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ /Pt heterostructures.* In: **Phys. Rev. B** 73 (2006), Jun, S. 245427 31, 100, 122
- [36] DAEHA JOUNG, A. CHUNDER, LEI ZHAI, AND SAIFUL I. KHONDAKER: *Space charge limited conduction with exponential trap distribution in reduced graphene oxide sheets.* In: **Appl. Phys. Lett.** 97 (2010), S. 093105 32
- [37] GERTHSEN · VOGEL: *Physik.* 17. Springer, 1993 36, 273, 292
- [38] KAO, Kwan C.: *Dielectric Phenomena in Solids.* Elsevier, 2004 37
- [39] GILLES HOROWITZ, RIADH HAJLAOUI, DENIS FICHOU, AND AHMED EL KASSMI: *Gate voltage dependent mobility of oligothiophene field-effect transistors.* In: **Appl. Phys. Lett.** 85 (1999), Mar, S. 3202 39
- [40] G. T. KIM, J. MUSTER, AND V. KRSTIC, J. G. PARK AND Y. W. PARK, S. ROTH AND M. BURGHARD: *Field-effect transistor made of individual V₂O₅ nanofibers.* In: **Appl. Phys. Lett.** 76 (2000), Apr, S. 1875 39, 111, 273
- [41] R. MARTEL, T. SCHMIDT, H. R. SHEA, T. HERTEL, AND PH. AVOURIS: *Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors.* In: **Appl. Phys. Lett.** 73 (1998), Oct, S. 2447 40, 273
- [42] WOLFGANG NOLTING: *Theoretische Physik.* Vieweg, 1997 40
- [43] J. ZHANG, A. KAMENEV, B.I. SHKLOVSKII: *Conductance of Ion Channels and Nanopores with Charged Walls: A Toy Model.* In: **Phys. Rev. Lett.** 95 (2005), Sep, S. 148101 41, 257, 273
- [44] DRESSEL, Martin ; SCHEFFLER, Marc: *Verifying the Drude response.* In: **Ann. Phys. (Leipzig)** 15 (2006), Nov, S. 535 43
- [45] CZYCHOLL, Gerd: *Elektronischer Transport in Festkörpern.* In: *Theoretische Festkörperphysik.* Springer Berlin Heidelberg, 2008 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 978-3-540-74790-1, S. 253-309 43
- [46] FIGGIS, B. N.: *Introduction to ligand fields.* Interscience Publ., 1967 45, 183
- [47] C. JANIAK, H.-J. M.: *E. Riedel (Herausgeber), Moderne Anorganische Chemie.* de Gruyter, 2003 45, 46, 49, 50, 51, 178, 179, 180, 181, 182
- [48] SCHMIDT, H.-H.: *Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung in der Ligandenfeldtheorie.* In: **Fortschritte der Physik** 13 (1965), S. 211 48

- [49] PLEY, Martin: *Zur Umsetzung von Platin und Platinverbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure bei hohen Temperaturen - Mit einem Anhang zur Struktur von $(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)(\text{HSO}_4)_2$* , Universität zu Köln, Diss., Dec 2004 48
- [50] KITTEL, Ch.: *Einführung in die Festkörperphysik*. 10. Oldenburg, 1996 49
- [51] HEITLER, W. ; LONDON, F.: *Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik*. In: **Zeitschrift für Physik** 44 (1927), S. 455 49
- [52] BETHE, H.: *Termaufspaltung in Kristallen*. In: **Annalen der Physik, Fünfte Folge** 3 (1929), S. 133 49
- [53] PHILIP W. ANDERSON, John H. van V.: *The Nobel Prize in Physics 1977: for their fundamental theoretical investigations of the electronic structure of magnetic and disordered systems*. In: **Nobelprize.org** (1977), Aug 50
- [54] MILDRED S. DRESSELHAUS, Ado J.: *Group Theory*. Springer, 2008 53
- [55] UND DR. ACHIM MARX, Prof. Dr. Rudolf G.: *Vorlesungsskript zur Vorlesung im WS 1998/1999 und SS 1999, aktualisiert im WS 2004/2005 und SS 2005 sowie im WS 2008/2009 und SS 2009* / Walther-Meissner-Institut, Lehrstuhl für Technische Physik (E23), Garching. 2009. – Forschungsbericht 53
- [56] NYGÅRT, Jesper: *Experiments on Mesoscopic Electron Transport in Carbon Nanotubes*, Faculty of Science, University of Copenhagen, Diss., 2000 56, 58
- [57] M. LIEBAU, E. UNGER, G.S. DUESBERG, A.P. GRAHAM, R. SEIDEL, F. KREUPL, W. HOENLEIN: *Contact improvement of carbon nanotubes via electroless nickel deposition*. In: **Appl. Phys. A** 77 (2003), Jun, S. 731 58
- [58] MICHAEL R. DIEHL, SOPHIA N. YALIRAKI, ROBERT A. BECKMAN, MAURICIO BARAHONA, AND JAMES R. HEATH: *Self-Assembled, Deterministic Carbon Nanotube Wiring Networks*. In: **Angew. Chem. Int. Ed. / WILEY-VCH Verlag GmbH** 41 (2002), Nov, S. 353 59, 285
- [59] X. Q. CHEN AND T. SAITO AND H. YAMADA AND K. MATSUSHIGE: *Aligning single-wall carbon nanotubes with an alternating-current electric field*. In: **Appl. Phys. Lett.** 78 (2001), Jun, S. 3714 59, 285
- [60] D.L.FAN, F.Q.ZHU, R.C.CAMMARATA AND C.L.CHIEN: *Manipulation of nanowires in suspension by ac electric fields*. In: **Appl. Phys. Lett.** 85 (2004), Nov, S. 4175 59, 285

- [61] ONGI ENGLANDER, DANE CHRISTENSEN, JONGBAEG KIM, LIWEI LIN, AND STEPHEN J. S. MORRIS: *Electric-Field Assisted Growth and Self-Assembly of Intrinsic Silicon Nanowires*. In: **Nano Letters** 5 (2005), Feb, S. 705 59
- [62] V. V. ARISTOV, B. N. GAIFULLIN, A. A. SVINTSOV, S. I. ZAITSEV, H. F. RAITH AND R. JEDE: *Accuracy of proximity correction in electron lithography after development*. In: **Journal of Vacuum Science and Technology B** 10 (1992), Aug, S. 2459 66, 279
- [63] A. BEZRYADIN, C. DEKKER AND G. SCHMID: *Electrostatic trapping of single conducting nanoparticles between nanoelectrodes*. In: **Appl. Phys. Lett.** 71 (1997), Sep, S. 1273 70
- [64] N. J. TAO: *Electron transport in molecular junctions*. In: **Nature Nanotechnology** 1 (2006), Oct, S. 173 70
- [65] GRÜTER, Lucia: *Mechanical Controllable Break Junction in Liquid Environment: A Tool to Measure Single Molecules*, Universität Basel, Diss., May 2005 70, 272
- [66] R. H. M. SMIT, Y. NOAT, C. UNTIEDT, N. D. LANG, M. C. VAN HEMERT AND J. M. VAN RUITENBEEK: *Measurement of the conductance of a hydrogen molecule*. In: **Nature** 419 (2002), Oct, S. 906 70
- [67] BINGQIAN XU AND NONGJIAN J. TAO: *Measurement of Single-Molecule Resistance by Repeated Formation of Molecular Junctions*. In: **Science** 301 (2003), Jul, S. 1221 70
- [68] TAE-HO KIM, KYUNG-SANG CHO, EUN KYUNG LEE, SANG JIN LEE, JUNGSEOK CHAE, JUNG WOO KIM, DO HWAN KIM, JANG-YEON KWON, GEHAN AMARATUNGA, SANG YOON LEE, BYOUNG LYONG CHOI, YOUNG KUK, JONG MIN KIM AND KINAM KIM: *Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing*. In: **Nature Photonics** 5 (2011), Feb, S. 1 72
- [69] KYUNG-SANG CHO, EUN KYUNG LEE, WON-JAE JOO, EUNJOO JANG, TAE-HO KIM, SANG JIN LEE, SOON-JAE KWON, JAI YONG HAN, BYUNG-KI KIM, BYOUNG LYONG CHOI AND JONG MIN KIM: *High-performance crosslinked colloidal quantum-dot light-emitting diodes*. In: **Nature Photonics** 3 (2009), Jun, S. 341 72
- [70] SHIMAMURA, Aki: *Herstellung, Charakterisierung und elektrische Eigenschaften von modifizierten SiO₂ Sol-Gel-Schichten für die Elektrotechnik/Elektronik*, Universität Ilmenau, Diss., Jan 2004 72

- [71] HELMUT KARL SCHMIDT: *Anorganische Synthesemethoden: Das Sol-Gel-Verfahren*. In: **Chemie in unserer Zeit** 35 (2001), S. 176 72
- [72] ALMEIDA, Rui M.: *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Bd. Volume II: Characterisation of Sol-Gel Materials and Products. Kluwer, 2004 73, 246, 287
- [73] PACKARD, Hewlett: *Handbuch um Impedanzanalysator HP 4192 A*. : 79
- [74] DAVID B. MITZI, LAURA L. KOSBAR, CONAL E. MURRAY, MATTHEW COPPEL AND ALI AFZALI: *High-mobility ultrathin semiconducting films prepared by spin coating*. In: **Nature** 428 (2004), Mar, S. 299 83, 266
- [75] T. SHIBATA, Y. MURANUSHI, T. MIURA AND T. KISHI: *Electrical characterization of 2H-SnS₂ single crystals synthesized by the low temperature chemical vapor transport method*. In: **J. Phys. Chem. Solids** 52 (1991), Sep, S. 551 83, 266
- [76] G.LUCOVSKY, J.C.MIKKELSEN, JR. AND W.Y.LIANG AND R.M.WHITE R.M.MARTIN: *Optical phonon anisotropies in the layer crystals of SnS₂ and SnSe₂*. In: **Phys. Rev. B** 14 (1976), Aug, S. 1663 83, 266, 271
- [77] I.LEFEBVRE, M.LANNOO AND J.OLIVER-FOURCADE AND J.C.JUMAS: *Tin oxidation number and the electronic structure of SNS-In₂S₃-SnS₂ systems*. In: **Phys. Rev. B** 44 (1991), Jul, S. 1004 83, 85, 265, 266, 268, 272
- [78] HONGLIANG ZHU, DEREN YANG, YUJIE JI, HUI ZHANG AND XIAOFEI SHEN: *Two-dimensional SnS nanosheets fabricated by a novel hydrothermal method*. In: **J. Materials Science** 40 (2005), S. 591 83, 84, 151, 266, 272
- [79] P. BALÁŽ, T. OHTANI, Z. BASTL, AND E. BOLDIŽÁROVÁ: *Properties and Reactivity of Mechanochemically Synthesized Tin Sulfides*. In: **J. Solid State Chemistry** 144 (1999), S. 1 83, 84, 266, 272
- [80] K.C. MOLLOY AND I.P. PARKIN: *New Precursors for the Chemical Vapour Deposition of Tin Sulphide Semiconductors and Related Materials*. In: **Joint Review Report** GR/L56442/01 and GR/L54721/01 (2001) 83, 85, 91, 265, 266, 272
- [81] M. DEVIKA AND K. T. RAMAKRISHNA REDDY, N. KOTEESWARA REDDY, K. RAMESH, R. GANESAN, E. S. R. GOPAL, AND K. R. GUNASEKHAR: *Microstructure dependent physical properties of evaporated tin sulfide films*. In: **JAP** 100 (2006), Jul, S. 023518 83, 106, 107, 108, 109, 111, 154, 265, 268

- [82] A. R. H. F. ETTEMA, R. A. DE GROOT, C. HAAS AND T. S. TURNER: *Electronic structure of SnS deduced from photoelectron spectra and band-structure calculations*. In: **Phys. Rev. B** 46 (1992), Sep, S. 7363 83, 85, 109, 266, 267, 268, 270
- [83] D. L. GREENAWAY AND R. NITSCHKE: *Preparation and Optical Properties of Group IV-VI₂ Chalcogenides having the CdI₂ Structure*. In: **J. Phys. Chem. Solids** 26 (1965), Mar, S. 1445 83
- [84] M. MOHAN RAO, M. JAYALAKSHMI AND R. SUDARSHAN REDDY: *Time-selective Hydrothermal Synthesis of SnS Nanorods and Nanoparticles by Thiourea Hydrolysis*. In: **Chemistry letters** 33 (2004), Mar, S. 1044 85
- [85] DIETRICH MOOTZ UND HUBERT PUHL: *Die Kristallstruktur von Sn₂S₃*. In: **Acta Cryst.** 23 (1967), Okt, S. 471 85, 266, 272
- [86] SUNG YOU HONG, RONIT POPOVITZ-BIRO, YEHIAM PRIOR, AND RESHEF TENNE: *Synthesis of SnS₂/SnS Fullerene-like Nanoparticles: A Superlattice with Polyhedral Shape*. In: **J. Am. Chem. Soc.** 125 (2003), Jul, S. 10470 85
- [87] W. ALBERS, C. HAAS, H. I. VINK AND I. D. WASSER: *Investigations on SnS*. In: **J. Appl. Phys.** 32 (1961), Oct, S. 2220 85, 107, 265, 268
- [88] M. JAYACHANDRAN, S. MOHAN, B. SUBRAMANIAN, C. SANJEEVIRAJA AND V. GANESAN: *Studies on the brush plated SnS thin films*. In: **JMSL** 20 (2000), Jun, S. 381 85
- [89] MEHMET ŞAHINA, HALUK ŞAFAK, NİHAT TUĞLUOĞLU, SERDAR KARADENİZ: *Temperature dependence of current-voltage characteristics of Ag/p Schottky barrier diodes*. In: **Applied Surface Science** 242 (2005), Sep, S. 412 85, 266, 267
- [90] M. RISTOV, G. SINADINOVSKI, I. GROZDANOV AND M. MITRESKI: *Chemical deposition of tin(II) sulphide thin films*. In: **Thin Solid Films** 173 (1989), S. 53 85
- [91] PARENTEAU, M. ; CARLONE, C.: *Influence of temperature and pressure on the electronic transitions in SnS and SnSe semiconductors*. In: **Phys. Rev. B** 41 (1990), Mar, Nr. 8, S. 5227–5234 85, 106, 107, 113, 124, 265, 268, 269, 270
- [92] R.TARKIAINEN, M.AHLSKOG, J.PENTTILÄ, L.ROSCHIER, P.HAKONEN, M.PAALANEN, AND E.SONIN: *Multiwalled carbon nanotube: Luttinger versus Fermi liquid*. In: **Phys. Rev. B** 64 (2001), Oct, S. 195412 87, 93

- [93] MARC BOCKRATH, DAVID H. COBDEN, JIA LU, ANDREW RINZLER, RICHARD.E. SMALLEY, LEON BALENTS AND PAUL L. MCEUEN: *Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes*. In: **Nature** 397 (1999), Feb, S. 598 87, 93
- [94] J.KIM, K.KANG, J.O.LEE, K.H.YOO, J.R.KIM, J.W.PARK, H.M.SO, J.J.KIM: *Experimental evidences of Luttinger liquid behavior in crossed multi-wall carbon nanotubes*. In: **J. Phys. : Condens. Matter** 5083 (2002), Jun 87, 93
- [95] YU. N. GARTSTEIN AND P. S. RAMESH: *Hysteresis and self-sustained oscillations in space charge limited currents*. In: **Journal of Appl. Phys.** 83 (1998), Dez, S. 2958 92, 133
- [96] YU. N. GARTSTEIN AND P. S. RAMESH: *Self-sustained oscillations and chaos in space charge limited currents*. In: **Phys. Rev. E** 60 (1999), Feb, S. 1069 92, 133
- [97] Kap. Tin sulfide (SnS) band structure, energy gaps In: MATTER, Landolt-Börnstein Group III C.: *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I*. Bd. 41. Springer-Verlag GmbH, 1998 106, 265
- [98] A. P. LAMBROS. D. GERALEAS AND N. A. ECONOMOU: *Optical Absorption Edge In SnS*. In: **J. Phys. Chem. Solids.** 35 (1974), S. 537 106, 107, 265, 269, 270
- [99] HALUK S,ŞAFAK, MUSTAFA MERDAN, Ö. FARUK YÜKSEL: *Dispersion Analysis of SnS and SnSe*. In: **Turk. J. Phys.** 26 (2002), Sep, S. 341 107, 124, 269, 270
- [100] J. M. CHAMBERLAIN, P.M. NIKOLIC, M. MERDAN AND P. MIHAILOVIC: *Far-infrared optical properties of SnS*. In: **J. Phys. C: Solid State Phys.** 9 (1976), Nov, S. L637 107, 124, 269, 270
- [101] S. LOPEZ AND A. ORTIZ: *Spray pyrolysis deposition of Sn_xS_y thin films*. In: **Semicond. Sci. Technol.** 9 (1994), Nov, S. 2130 107
- [102] Kap. IV-VI compounds, general tables crystal structure, chemical bond of GeS, GeSe, SnS, SnSe In: MATTER, Landolt-Börnstein Group III C.: *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I*. Bd. 41/Subvolume C / 1998. Springer-Verlag GmbH, 1998 108, 270
- [103] M. DEVIKA, N. KOTEESWARA REDDY, K. RAMESH, H.R. SUMANA, K.R. GUNASEKHAR, E.S.R. GOPAL AND K.T. RAMAKRISHNA REDDY: *The effect of substrate surface physical properties of SnS films*. In: **Semicond. Sci. Technol.** 21 (2006), Oct, S. 1495 108, 265, 269, 271

- [104] P.A. HU, Y.Q. LIU, L. FU, X.B.WANG, D.B. ZHU: *Controllable morphologies of ZnO nanocrystals: nanowire attracted nanosheets, nanocartridges and hexagonal nanotowers*. In: **Appl. Phys. A** 80 (2005), Jul, S. 35 108, 199, 200, 207
- [105] A. JESS, C. KERN, K. SCHRÖGEL, A. JUNG, W. SCHÜTZ: *Herstellung von Kohlenstoff-Nanotubes und -fasern durch Gasphasenabscheidung*. In: **Chemie Ingenieur Technik** 78 (2006), Feb, S. 94 108
- [106] M. DEVIKA, N. KOTEESWARA REDDY, K. RAMESH, K. R. GUNASEKHAR, E. S. R. GOPAL, AND K. T. RAMAKRISHNA REDDY: *Low Resistive Micrometer-Thick SnS:Ag Films for Optoelectronic Applications*. In: **J. Electrochem. Soc.** 153 (2006), Jun, S. G727–G733 109, 265, 266, 269
- [107] Kap. Tin sulfide (SnS) transport properties In: MATTER, Landolt-Börnstein Group III C.: *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I*. Bd. 41/Subvolume C / 1998. Springer-Verlag GmbH, 1998 109, 113, 266, 268
- [108] C. HAAS AND M.M.G. CORBEY: *Measurement and analysis of the infrared reflection spectrum of semiconducting SnS*. In: **J. Phys. Chem. Solids** 20 (1961), Feb, S. 197 109, 266, 268
- [109] H. R. CHANDRASEKHAR, U. Z. ; CARDONA, M.: *Infrared and Raman spectra of the IV-VI compounds SnS and SnSe*. In: **Phys. Rev. B** 15 (1977), Feb, Nr. 4, S. 2177–2183 110, 154, 265, 269
- [110] Kap. Tin sulfide (SnS) optical properties, dielectric constants In: MATTER, Landolt-Börnstein Group III C.: *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I*. Bd. 41. Springer-Verlag GmbH, 1998 110, 113
- [111] R. MEAUDRE AND M. MEAUDRE: *Method for the determination of the capture cross sections of electrons from space-charge-limited conduction in the dark and under illumination in amorphous semiconductors*. In: **Appl. Phys. Lett.** 85 (2004), Jul, S. 245 111
- [112] PAI-CHUN CHANG, ZHIYONG FAN, CHUNG-JEN CHIEN, DANIEL STICHTENOTH, CARSTEN RONNING AND JIA GRACE LU: *High-performance ZnO nanowire field effect transistors*. In: **Appl. Phys. Lett.** 89 (2006), Sep, S. 133113 111
- [113] Q. H. LI, Y. X. LIANG, Q. WAN, AND T. H. WANG: *Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors*. In: **Appl. Phys. Lett.** 85 (2004), Dez, S. 6389 111, 199, 227

-
- [114] J.G.SIMMONS: *Richardson-Schottky Effect in Solids*. In: **Phys. Rev. Lett.** 15 (1965), Dez, S. 967–123
- [115] J.L. HARTKE: *Drift Mobilities of Electrons and Holes and Space-Charge-Limited Currents in Amorphous Selenium Films*. In: **Phys. Rev.** 125 (1962), Feb, S. 1177–123
- [116] H. T. NICOLAI, G. A. H. WETZELAER, M. KUIK, A. J. KRONEMEIJER, B. DE BOER, AND P. W. M. BLOM: *Space-charge-limited hole current in poly(9,9-dioctylfluorene) diodes*. In: **Appl. Phys. Lett.** 96 (2010), Apr, S. 172107–123
- [117] KOZUB, V. I. ; ZUZIN, A. A.: *Theory of hopping transport through a constriction dominated by a single hop*. In: **Phys. Rev. B** 69 (2004), Mar, Nr. 11, S. 115306–131
- [118] J.FRENKEL: *On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semiconductors*. In: **Phys. Rev.** 54 (1938), Oct, S. 647–131
- [119] PAUL W. M. BLOM, MARC J. M. DE JONG AND COEN T.H.F. LIEDENBAUM: *Device Physics of Polymer Light-emitting Diodes*. In: **Polym. Adv. Technol.** 9 (1998), Jul, S. 390–131
- [120] BECKEN, W. ; SCHMELCHER, P.: *The analytic continuation of the Gaussian hypergeometric function ${}_2F_1(a, b; c; z)$ for arbitrary parameters*. In: **J. Comput. Appl. Math.** 126 (2000), December, S. 449–478. – ISSN 0377–0427 142
- [121] J.G.SIMMONS AND G.W.TAYLOR: *Nonequilibrium Steady-State Statistics and Associated Effects for Insulators and Semiconductors Containing an Arbitrary Distribution of Traps*. In: **Phys. Rev. B** 4 (1971), Jul, S. 502–144
- [122] CHANGHUA AN, KAIBIN TANG, YING JIN, QIANGCHUN LIU, XIANGYING CHEN AND YITAI QIAN: *Shape-selected synthesis of nanocrystalline SnS in different alkaline media*. In: **J. Cryst. Growth** 252 (2003), Feb, S. 581–154, 270
- [123] KROGMANN, K.: *Planare Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen*. In: **Angew. Chem.** 81 (1969), Feb, S. 10–161, 163, 174
- [124] BREMI-FRIEDRICH, Juliane: *Synthese und Charakterisierung von eindimensionalen supramolekularen Platin-Komplexen und deren Einbau und Orientierung in Polymeren*, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Diss., 1999 161, 166, 175
- [125] REN, Lirong: *Inorganic Salt Nanofibers as Templates for the Formation of Oxide Nanotubes*, Universität Hannover, Diss., Oct 2004 162, 164

- [126] A. BONDI: *van der Waals Volumes and Radii*. In: **J. Phys. Chem.** 68 (1964), Mar, S. 441 166
- [127] P. MONCEAU: *Electric Properties of Inorganic quasi-one-dimensional Compounds, Part II: Experimental*. D.Reidel Publishing Company, 1985 166, 174, 175, 178
- [128] UNDERHILL, A. E.: *One-dimensional metals based on platinum complexes*. In: **Phil. Trans. R. Soc. Lond.** 314 (1985), S. 125 166
- [129] ODINTSOV, Arkadi A.: *Schottky Barriers in Carbon Nanotube Heterojunctions*. In: **Phys. Rev. Lett.** 85 (2000), Jul, Nr. 1, S. 150–153 169
- [130] WANG, Shidong ; GRIFONI, Milena: *Schottky-barrier double-walled carbon nanotube field-effect transistors*. In: **Phys. Rev. B.** 76 (2007), S. 033413 169
- [131] CUNIBERTI, Gianaurelio ; FAGAS, Giorgos ; RICHTER, Klaus: *Introducing Molecular Electronics: A Brief Overview*. In: CUNIBERTI, Gianaurelio (Hrsg.): *Introducing molecular electronics* Bd. 680. Berlin : Springer, 2005, S. 1–12 169
- [132] JULIANE BREMI, MARGHERITA FONTANA, WALTER CASERI AND PAUL SMITH: *Polymeric Quasi-one-dimensional Platinum Compounds*. In: **Macromol. Symp.** 235 (2006), Mar, S. 80 171, 175
- [133] SEIICHI KAGOSHIMA: *Peierls Phase Transition*. In: **Jpn. J. Appl. Phys.** 20 (1981), Sep, S. 1617 174, 175
- [134] S.KAGOSHIMA, T.Sambongi: *One-Dimensional Conductors*. Solid State Sciences, 1988 174, 175
- [135] M. TANAKA, N. KOJIMA, Y. AJIRO, T. BAN AND I. TSUJIKAWA: *Synthesis and electrical conductivity of a new family of Pt mixed valence complexes: $Pt_6(NH_3)_{14}Cl_{10}X_4$ ($X = ClO_4, BF_4$ and PF_6)*. In: **Synthetic Metals** 19 (1987), S. 967 175
- [136] FRANK N. LECRONE, MICHAEL J. MINOT AND JEROME H. PERLSTEIN: *Long-range metal-metal bonding in mixed-valence square planar complexes*. In: **Inorg. Nucl. Chem. Lett.** 8 (1972), Feb, S. 173 175
- [137] M. MIZUNO, A.E. U. ; CARNEIRO, K: *Electrical conduction properties of $Mg_{0.82}(Pt(C_2O_4)_2) \cdot 6H_2O$* . In: **Journal of Physics C: Solid State Physics** 16 (1983), S. 2105 175
- [138] MINOT, Michael J. ; PERLSTEIN, Jerome H.: *Mixed-Valence Square Planar Complexes: A New Class of Solids with High Electrical Conductivity in One Dimension*. In: **Phys. Rev. Lett.** 26 (1971), Feb, Nr. 7, S. 371–373 175

- [139] K. KROGMANN, H.-D. HAUSEN: *Strukturen mit Pt-Ketten, I. lduorVioletesrdquor Kaliumtetracyanoplatinat, $K_2[Pt(CN)_4]X_{0.3} \cdot 2.5H_2O$ ($X = Cl, Br$).* In: **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie** 358 (1968), Apr, S. 67 175
- [140] M. J. MINOT, J. H. PERLSTEIN AND T. J. KISTENMACHER: *Identification of a mixed-valence triclinic product formed by the partial bromination of $K_2Pt(CN)_4$.* In: **Solid State Communications** 13 (1973), Nov, S. 1319 175
- [141] K. KROGMANN, D. HAUSEN: . In: **Naturforsch. B** 23 (1968), S. 1111 175
- [142] T. W. THOMAS, CHE-HSIUNG HSU, M. M. LABES, P. S. GOMM, A. E. UNDERHILL AND D. M. WATKINS: *Temperature dependence of conductivity of some partly-oxidised platinum complexes.* In: **J. Chem. Sec. Dalton Trans.** 2050 (1972) 175
- [143] P. CASSOUX, L. VALADE, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI, R. A. CLARK AND A. E. UNDERHILL: *Molecular metals and superconductors derived from metal complexes of 1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate (dmit).* In: **Coord. Chem. Rev.** 110 (1991), S. 115 175
- [144] K. HONDA, K. CHIBA, E. TSUCHIDA, A. J. FRANK: . In: **J. Mater Sci. Lett.** 24 (1989), S. 4004 175
- [145] L. V. INTERRANTE: *Electron delocalization in metal chain complexes. Evidence for extrinsic conductivity in $Pt(NH_3)_4PtCl_4$.* In: **J. Chem. Soc. Chem. Commun.** 302 (1972), S. 4004 175
- [146] L. ATKINSON, P. DAY AND R.J.P. WILLIAMS: *Semiconductivity of Magnus' Green Salt Analogues.* In: **Nature** 218 (1968), May, S. 668 175
- [147] M.L. RODGERS AND D.S. MARTIN: *Single-crystal optical absorption spectra for magnus-type salts of palladium and platinum.* In: **Polyhedron** 6 (1987), S. 225 175
- [148] J.R. MILLER: *Metal-metal interactions in square-planar complexes.* In: **J. Chem. Soc.** (1961), Apr, S. 4452 175
- [149] MOREAU-COLIN, M.L.: *Electronic spectra and structural properties of complex tetracyanides of platinum, palladium and nickel.* In: **Bull. Soc. Roy. Sci., Liege** 34 (1965), Feb, S. 778 175
- [150] AHMAD, M. M. ; TURNER, D. J. ; UNDERHILL, A. E. ; JACOBSEN, C. S. ; MORTENSEN, K. ; CARNEIRO, K.: *Physical properties and the Peierls instability of $Li_{0.82}[Pt(S_2C_2(CN)_2)_2] \cdot 2H_2O$.* In: **Phys. Rev. B** 29 (1984), Apr, S. 4796 175

- [151] A. E. UNDERHILL, M. M. AHMAD, D. J. TURNER, P. I. CLEMENSON, K. CARNEIRO, Y. SHEN, K. MORTENSEN: *Conducting Metal Dithiolate Complexes*. In: **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** 120 (1985), Mar, S. 369 175
- [152] SHOICHI KUTSUMIZU, Toshiro B.; TSUJIKAWA, Ikuji: *Study of One-Dimensional Metal Complexes: $K[Ni(mnt)_2] \cdot H_2O$ and $K[Pt(mnt)_2] \cdot H_2O$* . In: **Bulletin of the Chemical Society of Japan** 60 (1987), S. 2547 175
- [153] FRITSCHÉ, Lothar; RAFAT-MEHR, Mohammad: *Band structure of $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3H_2O$* . In: SCHUSTER, H. (Hrsg.): *One-Dimensional Conductors* Bd. 34. Springer Berlin / Heidelberg, 1975. – 10.1007/BFb0113382, S. 97 175, 178
- [154] MYUNG-HWAN WHANGBO, Roald H.: *The band structure of the tetracyanoplatinate chain*. In: **Journal of the American Chemical Society** 100 (1978), S. 6093 175, 178
- [155] SCHMITT, Dietmar: *Präparation, funktionelle und strukturelle Charakterisierung von Oxidationkatalysatoren zur Nachbehandlung von Abgasen dieselmotorbetriebener Fahrzeuge*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 1999 176
- [156] PROF. DR. HERMANN HARTMANN UND PRIV.-DOZ. DR. H. L. SCHLÄFER: *Zur Frage der Bindungsverhältnisse bei Komplexverbindungen*. In: **Angewandte Chemie** 70 (1985), S. 155 179
- [157] GIULIO RACAH: *Theory of Complex Spectra. II*. In: **Phys. Rev.** 62 (1942), Nov, S. 438 182
- [158] A. MÜLLER, P. CHRISTOPHLIEMK AND I. TOSSIDIS: *Struktur thermisches Verhalten und Eigenschaften von Tetramminkobalt(II)-Perrhenat $[CO(NH_3)_4](ReO_4)_2$; Elektronen- und Schwingungsspektren sowie magnetische Eigenschaften des $CO(NH_3)_4^{2+}$ -Kations*. In: **Journal of Molecular Structure** 15 (1973), Feb, S. 289 183
- [159] K.-S. LEE, D. Dai J. R.; WHANGBO, M.-H.: *Electron Counting Scheme Relevant for Late Transition Metal Compounds with Weakly Electronegative Ligands. Electronic Band Structure Study of Phosphosilicides $PtSi_3P_2$ and $NiSi_2P_3$* . In: **Inorg. Chem.** 38 (1999), Dec, S. 340 185, 186
- [160] PERRIER, Ch.; KIRSCHEN, M.; VINCENT, H.; GOTTLIEB, U.; CHENEVIER, B.; MADAR, R.: *Synthesis and Crystal Structures of Two New Platinum Phosphosilicides, $PtSi_3P_2$ and $PtSi_2P_2$; Electrical Resistivity of $PtSi_3P_2$* . In: **Journal of Solid State Chemistry** 133 (1997), Nr. 2, S. 473 – 478. – ISSN 0022–4596 185

-
- [161] REINHOLD, Joachim: *Allvalenzelektronensysteme*. In: *Quantentheorie der Moleküle*. Vieweg+Teubner, 2006. – ISBN 978-3-8351-9049-8, S. 163–194 186, 189
- [162] TH. GRUBER, C. KIRCHNER, R. KLING, AND F. REUSS AND A. WAAG: *ZnMgO epilayers and ZnO-ZnMgO quantum wells for optoelectronic applications in the blue and UV spectral region*. In: **Appl. Phys. Lett.** 84 (2004), Jun, S. 5359 198
- [163] C.A.MEAD: *Surface Barriers on Zinc Oxide*. In: **Phys. Lett.** 18 (1965), S. 218 198
- [164] R.C. NEVILLE AND C.A.MEAD: *Surface Barriers on Zinc Oxide*. In: **J. Appl. Phys.** 41 (1970), Apr, S. 3795 198
- [165] LISHENG WANG, XIAOZHONG ZHANG, SONGQING ZHAO, GUOYUAN ZHOU, YUELIANG ZHOU AND JUNJIE QI: *Synthesis of well-aligned ZnO nanowires by simple physical vapor deposition on c-oriented ZnO thin films without catalysis or additives*. In: **Appl. Phys. Lett.** 86 (2005), Dec, S. 024108–1 198
- [166] R. KÖNENKAMP, ROBERT C. WORD, AND C. SCHLEGEL: *Vertical nanowire light-emitting diode*. In: **Appl. Phys. Lett.** 85 (2004), Dec, S. 6004 198
- [167] HOU TEE NG, BIN CHEN, JUN LI, JIE HAN, AND M. MEYYPAPPAN, J. WU, S. X. LI, AND E. E. HALLER: *Optical properties of single-crystalline ZnO nanowires on m-sapphire*. In: **Appl. Phys. Lett.** 82 (2003), March, S. 2023 198
- [168] Q.H. LI, Y.X. LIANG, Q.WAN, AND T.H.WANG: *Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistor*. In: **Appl. Phys. Lett.** 85 (2004), Dec, S. 6389 199
- [169] Y. WANG, B. MEYER, X. YIN, M. KUNAT, D. LANGENBERG, F. TRAEGER, A. BIRKNER, AND CH. WÖLL: *Hydrogen Induced Metallicity on the ZnO(10 $\bar{1}$ 0) Surface*. In: **Phys. Rev. Lett.** 95 (2005), Dez, S. 266104 199
- [170] QUANG LE HONG, SOO JIN CHUA, KIAN PING LOH, CHEN ZHEN, CARL V.THOMPSON, EUGENE FITZGERALD: *Growth of ZnO Nanorods on GaN using aqueous solution method*. In: **Advanced Materials for Micro- and Nano-Systems (AMMNS)** (2005), Jan 199, 284
- [171] MOHAMED AID MANSUR AL-SULEIMAN. *Persönliche Mitteilung*. mündlich. Jul 2010 199

- [172] M. KREYE, B. POSTELS, H.-H. WEHMANN, D. FUHRMANN, A. HANGLEITER, AND A. WAAG: *Aqueous chemical growth and patterning of ZnO nanopillars on different substrate materials*. In: **phys. stat. sol. (c)** 3 (2005), Sep, S. 992–999
- [173] J. PLATEAU: *Statique Expérimentale et Théorique des Liquides Soumis aux Seules Forces Moléculaires (Gaitier-Villars, Paris, 1873)*. In: **Acad. Sci. Bruxelles Mém.** 5 (1849), S. 23–201
- [174] LORD RAYLEIGH: *On the instability of jets*. In: **Proc. London Math. Soc.** 10 (1878), S. 4–201
- [175] F. A. NICHOLS UND W. W. MULLINS: *Surface- (interface-) and volume-diffusion contributions to morphological changes driven by capillarity*. In: **Trans. Met. Soc. AIME** 233 (1965), S. 1840–201
- [176] KOLB, Florian M.: *Wachstum und Charakterisierung von Siliziumnanodrähten*, Halle, Diss., Jun 2005 202, 207
- [177] S.G.PATIL AND R.H.TREDGOLD: *Electrical and photoconductive properties of SnS₂ crystals*. In: **Appl. Phys.** 4 (1971), Jan, S. 718–719, 771
- [178] B. THANGARAJU AND P. KALIANNAN: *Spray pyrolytic deposition and characterization of SnS and SnS₂ thin films*. In: **J. Phys. D: Appl. Phys.** 33 (2000), Nr. 9, S. 1054–1059 220, 266, 268, 269, 270
- [179] E.MONROY, F. OMNÈS AND F. CALLE: *Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetectors*. In: **Semicond. Sci. Technol.** 18 (2003), S. R33–227
- [180] PATRICK JORDAN, PETRA FROMME, HORST TOBIAS WITT, OLAF KLUKAS, WOLFRAM SAENGER AND NORBERT KRAUSS: *Three-dimensional structure of cyanobacterial photosystem I at 2.5 Å resolution*. In: **Nature** 411 (2001), Jun, S. 909–929, 230, 235, 236, 238, 240, 290
- [181] BARNETT ROSENBERG: *Electrical Conductivity of Proteins*. In: **Nature** 193 (1962), Jan, S. 364–229, 231
- [182] BARNETT ROSENBERG: *Electrical Conductivity of Proteins. II. Semiconduction in Crystalline Bovine Hemoglobin*. In: **J. Chem. Phys.** 36 (1961), Jun, S. 816–229, 232
- [183] HAUKE STUDIER: *Einzelmolekül-Spektroskopie am Photosystem I*, Freie Universität Berlin, Diss., 2007 230, 237, 241

- [184] NAO TERASAKI, NORITAKA YAMAMOTO, MINEYUKI HATTORI, NOBUTAKA TANIGAKI, TAKASHI HIRAGA, KOHSUKE ITO, MASAE KONNO, MASAKO IWAI, YASUNORI INOUE, SIGEYASU UNO, AND KAZUO NAKAZATO: *Photosensor Based on an FET Utilizing a Biocomponent of Photosystem I for Use in Imaging Devices*. In: **Langmuir** 25 (2009), Apr, S. 11969 229
- [185] NAO TERASAKI, NORITAKA YAMAMOTO, KAORU TAMADA, MINEYUKI HATTORI, TAKASHI HIRAGA, AKIHIKO TOHRI, IKUTARO SATO, MASAKO IWAI, MICHINAO IWAI, SHUNPEI TAGUCHI, ISAO ENAMI, YASUNORI INOUE, YOSHINORI YAMANOI, TETSU YONEZAWA, KATSUYA MIZUNO, MASAKI MURATA, HIROSHI NISHIHARA, SATOSHI YONEYAMA, MAKOTO MINAKATA, TSUTOMU OHMORI, MAKOTO SAKAI, MASAOKI FUJII: *Bio-photosensor: Cyanobacterial photosystem I coupled with transistor via molecular wire*. In: **Biochimica et Biophysica Acta** 1767 (2007), Nov, S. 653 229
- [186] MARIO KRAUSE, PETRA RÖSCH, BENNO RADT, JÜRGEN POPP: *Localizing and Identifying Living Bacteria in an Abiotic Environment by a Combination of Raman and Fluorescence Microscopy*. In: **Analytical Chemistry** 80 (2008), Nov, S. 8568 231
- [187] KENNETH R. SEDDON: *Ionic liquids: A taste of the future*. In: **Nature materials** 2 (2003), Jun, S. 363 231
- [188] DEGAO XU, GERALD D. WATT, JOHN N. HARB, AND ROBERT C. DAVIS: *Electrical Conductivity of Ferritin Proteins by Conductive AFM*. In: **Nano Letters** 5 (2005), Mar, S. 571 232
- [189] ELLI, Alexandra F.: *Spektroskopische Untersuchungen an einzelnen Photosystem I-Komplexen aus Cyanobakterien*, Physikalisches Institut der Universität Stuttgart, Diss., 2007 232, 234
- [190] R.GREEN, Beverly ; W.PARSON, William: *Advances in Photosynthesis and Respiration: Light-Harvesting Antennas in Photosynthesis*. Bd. 13. Kluwer Academic Publishers, 2003 234
- [191] PETRA FROMME, ALEXANDER MELKOZERNOV, PATRICK JORDAN, NORBERT KRAUSS: *Structure and function of photosystem I: interaction with its soluble electron carriers and external antenna systems*. In: **FEBS** 555 (2003), Oct, S. 40 234, 235
- [192] PETRA FROMME, AND PAUL MATHIS: *Unraveling the Photosystem I reaction center: a history, or the sum of many efforts*. In: **Photosynthesis Research** 80 (2004), Dez, S. 109 235

- [193] PARAG R. CHITNIS: *Photosystem I*. In: **Plant Physiol.** 111 (1996), S. 661 235, 239
- [194] U. LÜTTGE, G. B.: *Botanik*. Wiley, 1997 235, 238
- [195] INGO GROTJOHANN AND PETRA FROMME: *Structure of cyanobacterial Photosystem I*. In: **Photosynthesis Research** 85 (2005), Jan, S. 51. – Recht gute Beschreibung der PSI- Bestandteile 235, 236, 238, 240
- [196] MELIH K. ŞENER, SANGHYUN PARK, DEYU LU, ANA DAMJANOVIĆ, THORSTEN RITZ, PETRA FROMME AND KLAUS SCHULTEN: *Excitation migration in trimeric cyanobacterial photosystem I*. In: **J. Chem. Phys.** 120 (2004), Mar, S. 11183 235
- [197] ORA SCHUELER-FURMAN, CHU WANG, PHIL BRADLEY, KIRA MISURA, DAVID BAKER: *Progress in Modeling of Protein Structures and Interactions*. In: **Science** 310 (2005), Oct, S. 638 236
- [198] PABLO CHACÓN, J. FERNANDO DÍAZ, FEDERICO MORÁN AND JOSÉ M. ANDREU: *Reconstruction of Protein Form with X-ray Solution Scattering and a Genetic Algorithm*. In: **J. Mol. Biol.** 299 (2000), Apr, S. 1289 236
- [199] BERRY, Stephan: *Die Lichtreaktionen der Photosynthese-Kopplung von Elektronentransport und Protonentranslokation*, Technische Universität Berlin, Diss., 1996 238
- [200] MELIH K. ŞENER, CRAIG JOLLEY ADAM BEN-SHEM PETRA FROMME, NATHAN NELSON, ROBERTA CROCE, AND KLAUS SCHULTEN: *Comparison of the Light-Harvesting Networks of Plant and Cyanobacterial Photosystem I*. In: **Biophysical Journal** 89 (2005), Sep, S. 1630 238
- [201] A.MCPHERSON: *Crystallization of biological macromolecules*. Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1999 239, 243, 244, 294
- [202] FROMME, P. AND WITT, H. T.: *Improved Isolation and Crystallization of Photosystem I for Structural Analysis*. In: **Biochim. Biophys. Acta** 1365 (1998), Feb, S. 175 240, 287
- [203] WOLF-DIETER SCHUBERT, OLAF KLUKAS, NORBERT KRAUSS, WOLFRAM SAENGER, PETRA FROMME AND HORST TOBIAS WITT: *Photosystem I of Synechococcus elongatus at 4 Å resolution: comprehensive structure analysis*. In: **J. Mol. Biol.** 272 (1997), Oct, S. 741 240
- [204] KAMLOWSKI, Andreas: *Lichtinduzierte funktionelle Zustände in den Reaktionszentren der oxygenen Photosynthese: Elektronenspinresonanz-Untersuchungen*, Technische Universität Berlin, Diss., 1997 240

- [205] MATTHIAS WIECHMANN, Oliver E. ; HANS-ALBERT KOLB, Zur Verfügung gestellter Vortrag aus dem Institut der Biophysik der Universität Hannover. *Investigations on Protein Crystals in their mother liquor* 240, 243
- [206] VICTOR K. LAMER AND ROBERT H. DINEGAR: *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*. In: **J. of the American Chemical Society** 72 (1950), Nov, S. 697 242
- [207] KREMER, Friedrich ; SCHÖNHALS, Andreas: *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer, 2003 246
- [208] J.M.G.BARTHEL, H.Krienke ; W.KUNZ: *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions: Modern Aspects*. New York: Springer, 1998 248, 274, 275
- [209] A. BONINCONTRO, S. CINELLI, G. ONORI, AND A. STRAVATO: *Dielectric Behavior of Lysozyme and Ferricytochrome-c in Water/Ethylene-Glycol Solutions*. In: **Biophys J.** 86 (2004), Feb, S. 1118 259, 287
- [210] N. KOTEESWARA REDDY, K.T. RAMAKRISHNA REDDY: *Optical behaviour of sprayed tin sulphide thin films*. In: **Materials Research Bulletin** 41 (2006), Aug, S. 424 265, 266, 270, 272
- [211] EVANDRO A. MORAIS, LUIS V. A. SCALVI, SIDNEY J. L. RIBEIRO, AND VIVIANY GERALDO: *Poole-Frenkel effect in Er doped SnO₂ thin films deposited by sol-gel-dip-coating*. In: **Phys. stat. sol. (a)** 202 (2005), Jan, S. 301 265, 266
- [212] B. SUBRAMANIAN, M. J.: *Cathodic electrodeposition and analysis of SnS films for photoelectrochemical cells*. In: **Mat. Chem. and Phys.** 71 (2001), Aug, S. 40–46(7) 265, 267, 269, 270, 271
- [213] K. DERAMAN, S. B. SAKRANI, AND MOSTAFA S. ISMAIL: *Evaporated SnS semiconducting thin films*. In: **SPIE** 2364 (1994), S. 357 265
- [214] W. ALBERS, C. HAAS AND F. VAN DER MAESEN: *The preparation and the optical properties of electrical and SnS crystals*. In: **J. Phys. Chem. Solids** 20 (1960), Dec, S. 306 265, 266, 268
- [215] TAKASHI SHIBATA, NOBUYUKI KAMBE, YOSHIHISA MURANUSHI, TAKASHI MIURA AND TOMIYA KISHI: *Optical characterisation of single crystal 2H-SnS₂ synthesised by the chemical vapour transport method at low temperatures*. In: **J. Phys. D: Appl. Phys** 23 (1990), Aug, S. 719 266, 271
- [216] N. KOTEESWARA REDDY, K. RAMESH, R. GANESAN, K.T. RAMAKRISHNA REDDY, K.R. GUNASEKHAR, E.S.R. GOPAL: *Synthesis and characterisation of co-evaporated tin sulphide thin films*. In: **Appl. Phys. A** 83 (2006), Jan, S. 133 266, 268, 269

- [217] W. HOFMANN: *Ergebnisse der Strukturbestimmung komplexer Sulfide*. In: **Z. Kristallogr.** 92 (1935), S. 161 267
- [218] W. TREMEL AND R. HOFFMANN: *Tin Sulfide, $(Te_2)_2I_2$, and Related Compounds: Symmetry-Controlled Deformations in Solid-state Materials*. In: **Inorg. Chem.** 26 (1987), Jun, S. 118 267
- [219] LEVY, F.: *Structural Chemistry of Layer Type Phases*. Reidel Publishing Comp., 1976 270
- [220] LOGOTHETIDIS, S. ; POLATOGLU, H.M.: *Ellipsometric studies of the dielectric function of SnSe and a simple model of the electronic structure and the bonds of the orthorhombic IV-VI compounds*. In: **Phys. Rev. B** 36 (1987), Nov, Nr. 14, S. 7491–7499 270
- [221] SHUYING CHENG, YANQING CHEN, CICHANG HUANG AND GUONAN CHEN: *Characterization of SnS films prepared by constant-current electro-deposition*. In: **Thin Solid Films** 500 (2006), Jan, S. 96 270, 271
- [222] H. NOGUCHI, A. SETIYADI, H. TANAMURA, T. NAGATOMO ,O. OMOTO: *Characterization of vacuum-evaporated tin sulfide film for solar cell materials*. In: **Sol. energy mater. sol. cells** 35 (1994), S. 325 271
- [223] Kap. Tin sulfide (SnS) Debye temperature, heat capacity, density, melting point
In: MATTER, Landolt-Börnstein Group III C.: *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I*. Bd. 41/Subvolume C / 1998. Springer-Verlag GmbH, 1998 271
- [224] Kap. Tin sulfide (SnS) crystal structure, lattice parameters, thermal expansion
In: MATTER, Landolt-Börnstein Group III C.: *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I*. Bd. 41/Subvolume C / 1998. Springer-Verlag GmbH, 1998 271
- [225] Kap. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter; Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology
In: AUTHORS, Collaboration: ; EDITORS OF THE VOLUMES III/17E-17F-41C: *Sn₂S₃, PbSnS₃, SnGeS₃, PbGeS₃ crystal structure, chemical bond of Sn₂S₃, PbSnS₃*. Bd. 41C. Springer-Verlag GmbH, 1998 271
- [226] WANG, Lai-Sheng: *Covalent gold*. In: **Phys. Chem. Chem. Phys.** 12 (2010), S. 8694–8705 272
- [227] ARNOLD, Ralf: *Struktur und Ordnung selbstordnender Monolagen aliphatischer und aromatischer Thiole auf Goldoberflächen*, Ruhr-Universität Bochum, Diss., Aug 2001 272

- [228] M. WIECHMANN, O. ENDERS, F. LEISTEN, J.M. BECKER, R.J. HAUG AND H.-A. KOLB: *Nanoscale lines of supported nanogold particles and lysozyme-nanogold conjugates generated by atomic force microscopy in aqueous solution*. In: **Surface and Interface Analysis** 38 (2006), Apr, S. 1004 272
- [229] JIAPING HAN, MINGRONG SHEN, AND WENWU CAO. A.M.R. SENOS AND P.Q. MANTAS: *Hopping conduction in Mn-doped ZnO*. In: **Appl. Phys. Lett.** 82 (2003), Sep, S. 67 273
- [230] FARUQUE M. HOSSAIN, J. NISHII, S. TAKAGI, A. OHTOMO, T. FUKUMURA, H. FUJIOKA, H. OHNO, H. KOINUMA, AND M. KAWASAKI: *Modeling and simulation of polycrystalline ZnO thin-film transistors*. In: **J. Appl. Phys.** 94 (2003), Dec, S. 7768 273
- [231] GERKO OSKAM, ZESHAN PENN, NOSHIR PESIKA, AND PETER C.SERSON: *Coarsening of metal oxide nanopartikeles*. In: **Phys. Rev. E** 66 (2002), Jul, S. 11403 273
- [232] R. C. HADDON, A. S. PEREL, R. C. MORRIS, T. T. M. PALSTRA, A. F. HEBARD, AND R. M. FLEMING: *C₆₀ thin film transistors*. In: **Appl. Phys. Lett.** 67 (1995), Jul, S. 121 273
- [233] HONERKAMP · RÖMER: *Klassische Theoretische Physik*. 3. Springer, 1993 274
- [234] E.H. RHODERICK AND R.H. WILLIAMS: *Metal-Semiconductor Contacts*. 2. Oxford science publications, 1987 275
- [235] ELIZABETH A. DOBISZ, SUSAN L. BRANDOW, ROBERT BASS, AND JEFFREY MITTERENDER: *Effects of molecular properties on nanolithography in polymethyl methacrylate*. In: **J. Vac. Sci. Technol. B** 18 (1999), Dec, S. 107 278
- [236] C.T. PAN AND M.F. CHEN: *An efficient method to improve the proximity effect for electron beam optical disc mastering*. In: **Nanotechnology** 16 (2005), Feb, S. 410 279, 280
- [237] RAINER SCHARF: *Plasmen, Quantensprünge, Zellen*. In: **Physik Journal** 8/9 (2007), Aug/Sep, S. 99 291
- [238] V. KYTIN AND TH. DITTRICH, J. BISQUERT, E. A. LEBEDEV, F. KOCH: *Limitation of the mobility of charge carriers in a nanoscaled heterogeneous system by dynamical Coulomb screening*. In: **Phys. Rev. B** 68 (2003), Nov, S. 195308 292
- [239] ALEXANDER G.VOLKOV, DAVID W.DEAMER, DARRELL L.TANELIAN, VLADISLAV S.MARKIN: *Liquid Interfaces in Chemistry and Biology*. Wiley, 1998 293

Lebenslauf

von

Jörg Michael Meyer, geb. am 09.06.1972 in Pfarrkirchen

- 2010-2011 Fertigstellung dieser Doktorarbeit an der Leibniz Universität Hannover
- 2009-2010 Lehrer in Mathematik und Physik am Bernstorff-Gymnasium in Satrup
- 2008 Leiter der Qualitätssicherung / Angestellter in Forschung und Entwicklung
Produktion von Solar-Silicium bei der Joint Solar Silicon GmbH & Co. KG.
- 2002-2007 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
am Institut für Festkörperphysik / Abteilung Nanostrukturen der Leibniz
Universität Hannover, Forschungsarbeit zur elektrischen Charakterisierung
von Zinnsulfid-, Zinkoxyd- und Platinsalz-Nanodrähten sowie von Protein-
kristallen
- 2001-2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
am Institut für Festkörperphysik / Abteilung Nanostrukturen der Leibniz
Universität Hannover; Untersuchung von Kohlenstoff-Nanodrähten
- 12/2000 Hochschulstudium, Abschluss Diplom-Physiker, Diplom: **gut**
Diplomarbeit bei Prof. Dr. R.J. Haug, Titel: „Resonantes Tunneln durch
InAs-Quantenpunkte: Winkelabhängigkeiten bezüglich des Magnetfeldes“
Diplomarbeit: **Sehr gut**
- 1993-2000 Studium der Physik an der Universität Hannover
- 1992-1993 Grundwehrdienst in Hamburg und Erding
- 1988-1992 Theodor-Storm-Gymnasium in Husum (Schleswig-Holstein)
Abitur (Allgemeine Hochschulreife)
- 1983-1988 Naturwissenschaftlich-technologisches und sprachliches Gymnasium in
Pfarrkirchen

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Prof. Dr. Rolf J. Haug danke ich für die spannenden physikalischen und technologisch herausfordernden Themen sowie seiner Betreuung und der Möglichkeit mir mit der Nutzung *der optischen und Elektronenstrahlmikroskopie und Lithographie, des Reinraums, des Bonders, PVD, AFMs, der AC/DC-Messungen, hohen Magnetfeldern und Tieftemperaturen, etc.* einen wertvollen Fundus in Forschung und Entwicklung angeeignet zu haben.

Prof. Dr. Michael Wark danke ich für die Übernahme des Korreferats ebenso wie für die Unterstützung bei chemischen Fragestellungen und Diskussionen während der gemeinsamen Projekte.

Prof. Dr. Petra Fromme danke ich für die Bereitstellung der Proteine des PS I, sowie für die Unterstützung bei all meinen Fragen rund um die Struktur des Proteins und das Kristallisationsverfahren.

Meinen Kollegen der Abteilung Nanostrukturen sei herzlich für das nette Arbeitsklima und die spannenden Diskussionen an Tafeln gedankt.

Bei Dr. Maximilian Rogge und Dr. Niels Maire bedanke ich mich für unermüdliches Korrekturlesen dieser Arbeit.

Dr. Kai-Martin Haendel und seiner Familie danke ich für den vielen Spaß. Insbesondere die pädagogischen Fähigkeiten technologischer Vorführungen sind sehr einprägsam.

Sehr herzlich bedanke ich mich bei Yvonne Griep für die Unterstützung in bürokratischen Gefilden, dem lyrischen Austausch, sowie den schönen Mensa-Gängen. Besonders bedanke ich mich bei Klara Wernecke für die Organisation benötigter Reinraum-Utensilien und für den exzellenten Spezial-Tee (leckere Suspension mit Ingwer-Knollen-Ablagerung).

Ich danke allen Angestellten der Feinmechanik-Werkstatt des Instituts für die sehr konstruktive und exzellente Umsetzung meiner zahlreichen Entwicklungen. Besonders bedanke ich mich bei meiner Familie für die Geduld und Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit.

Vielen Dank auch dem Glaubensbekenntnis:

*„Zu den Menschen zu gehören,
die ihre besten Kräfte der Betrachtung,
der Erforschung objektiver,
nicht zeitgebundener Dinge
widmen dürfen und können,
bedeutet eine besondere Gnade.“*

(Albert Einstein)