

Fakultät für Physik
Universität Bielefeld

Diplomarbeit

***I/V*-Spektroskopie an organischen
Polymeren im Temperaturbereich
von 10 - 300 K**

**Messung der Temperaturabhängigkeit der
Leitfähigkeit von Poly(3-octylthiophen)**

zur Erlangung des Grades eines

Diplom-Physikers

vorgelegt von

Ralf Wilke

Bielefeld, Mai 2004

In dieser Arbeit werden eingetragene Warenzeichen, Handelsnamen und Gebrauchsnamen verwendet. Auch wenn diese nicht als solche gekennzeichnet sind, unterliegen sie den gesetzlichen Bestimmungen.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst habe.
Bielefeld, den 11. Mai 2004

Ralf Wilke

Gutachter:

Prof. Dr. Dario Anselmetti

Prof. Dr. Günter Reiss

Abgabedatum der Arbeit: 12. Mai 2004

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Kältetechnik	3
2.1.1 Gaskältemaschinen	6
2.1.2 Temperaturbestimmung	9
2.2 Rastersondenmikroskopie	11
2.2.1 Rasterkraftmikroskopie	12
2.3 Elektrische Leitfähigkeit	13
2.3.1 Metalle	15
2.3.2 Halbleiter	17
2.3.3 Supraleiter	19
2.3.4 Leitfähige Polymere	23
2.4 Messung der Leitfähigkeit	28
2.4.1 Konstantspannung-Methode	28
2.4.2 Konstantstrom-Methode	29
2.4.3 Möglichkeiten zur Vermeidung von Messfehlern	32
3 Materialien und Methoden	36
3.1 Aufbau der Messapparatur	36
3.1.1 Der Kryostat	36
3.1.2 <i>I/V</i> -Spektroskopie	37
3.1.3 Instrumentensteuerung und Datenerfassung	38
3.2 Präparation und Charakterisierung der Proben	39
3.2.1 Herstellung der Anschlussstrukturen	40
3.2.2 AFM	42
3.2.3 UV-vis Spektrometer	43
3.2.4 P3OT	43
3.2.5 Dotieren mit Goldchlorid	44
3.3 Datenanalyse	44
3.3.1 Lineare Regression	45
3.3.2 Fit	46

4 Experimente und Resultate	47
4.1 Testmessung an einer YBCO-Dünnschicht Probe	47
4.2 UV-vis Spektren von P3OT	49
4.3 P3OT auf Oberflächen	51
4.4 Leitfähigkeitsmessungen an P3OT-Filmen	56
4.5 Leitfähigkeitsmessungen an dotierten P3OT-Filmen	58
5 Zusammenfassung und Ausblick	62
Literaturverzeichnis	64
Danksagung	69

Abbildungsverzeichnis

2.1	Gaskältemaschine	3
2.2	Kaltdampfmaschine	4
2.3	Mischkryostat	5
2.4	Stirling-Maschine	6
2.5	Gifford-McMahon-Refrigerator	8
2.6	Gifford-McMahon-Refrigerator in zweistufiger Ausführung	8
2.7	U/T -Charakteristik von Si-Dioden-Temperatursensoren	10
2.8	Funktionsprinzip eines Rastersondenmikroskopes	11
2.9	Kraft-Distanz-Kurve nach dem Lennard-Jones-Potential	13
2.10	Bändermodell und Fermi-Verteilung	14
2.11	Temperaturabhängigkeit des Widerstands von Metallen	17
2.12	Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Halbleitern	19
2.13	Einheitszelle der Kristallstruktur von $YBa_2Cu_3O_7$	22
2.14	Widerstand als Funktion der Temperatur einer YBCO-Dünnschicht Probe	22
2.15	Solitonen in Polyacetylen (PA)	24
2.16	Aromatische und chinoidale Form des Polythiophen (PT)	25
2.17	Doppelt geladenes Bipolaron auf einer PT-Kette	25
2.18	Position der Energie-Niveaus in leitfähigen Polymeren	25
2.19	Kopplungstypen des P3AT	27
2.20	Poly(3-octylthiophen-2,5-diyl) (P3OT) regioregular	27
2.21	Konstantspannung-Methode	29
2.22	Konstantstrom-Methode	29
2.23	Ersatzschaltbild einer Vier-Kontakt Messung	30
2.24	Messanordnungen nach van der Pauw	31
2.25	Cloverleaf-Geometrie	32
2.26	Guarding	34
2.27	Baseline-Suppression	34
3.1	Messplatz mit Kryostat und Kompressor	36
3.2	Schema Cryophysics Cryo-Express	37
3.3	Benutzeroberfläche des Messprogramms	39
3.4	Anschlusstruktur	40
3.5	Herstellung leitfähiger Platin-Strukturen (schematisch)	41
3.6	Profil einer Anschlussstruktur	42
4.1	I/V -Messungen an YBCO-Probe	47
4.2	Messungen mit vertauschten Kontakten	48
4.3	Temperaturabhängigkeit des Widerstands einer YBCO-Probe	49

4.4	UV-vis Spektren von in Chloroform gelöstem P3OT	50
4.5	UV-vis Spektren von undotierten und dotierte P3OT-Filmen	50
4.6	Anhäufung von Polymeren auf Glimmer	52
4.7	Anhäufung von Polymeren auf Glimmer und daraus herausragende, ausgerichtete Molekülstränge	53
4.8	Abbildung der Oberfläche einer unbeschichteten Anschlussstruktur	54
4.9	Abbildung der Oberfläche einer mit P3OT beschichteten Anschlussstruktur	55
4.10	I/V -Messungen an Kontakt e der P3OT-Probe	56
4.11	Leitfähigkeit einer undotierten P3OT-Probe in Abhängigkeit von der Temperatur	57
4.12	I/V -Messungen an Kontakt e der mit AuCl_3 dotierten P3OT-Probe	58
4.13	Leitfähigkeit der dotierten P3OT-Probe in Abhängigkeit von der Temperatur (Kontakt a)	59
4.14	Leitfähigkeit der dotierten P3OT-Probe in Abhängigkeit von der Temperatur (Kontakt e)	60

1 Einleitung

Kunststoffe sind allgemein als gute Isolatoren bekannt und werden aufgrund ihrer guten Verarbeitbarkeit und Haltbarkeit in vielen Bereichen des täglichen Lebens verwendet. Sie sind aus polymerisierten organischen Verbindungen aufgebaut und werden daher als Polymere bezeichnet.

Im Jahr 1977 entdeckten Heeger, MacDiarmid und Shirakawa die Leitfähigkeit von Polymeren und die Möglichkeit, diese durch geeignete Dotierung vom Isolator bis zum metallischen Leiter zu steuern [14]. Seitdem wurden zahlreiche neue leitfähige Polymere entwickelt.

Zu den wichtigsten leitfähigen Polymeren zählen Polyacetylen, Polyanilin, Polyphe-nylen, Polypyrrol und Polythiophen. Viele dieser Verbindungen lassen sich im dotierten Zustand schlecht verarbeiten. Zudem ist die Dotierung oftmals nicht stabil gegen äußere Einflüsse. Daher wird an der Entwicklung leitfähiger Polymere mit neuen, geeigneteren Strukturen gearbeitet. Die Anwendungsmöglichkeiten leitfähiger Polymere reichen von Antistatik- oder Korrosionsschutz-Beschichtungen über organische Transistoren und die Verwendung als Kathodenmaterial in Kondensatoren bis hin zu organischen Leuchtdi-oden.

Leitfähige Polymere können auch zur Herstellung von Biosensoren eingesetzt werden. Dabei wird die Änderung der elektronischen Struktur der Moleküle durch Anlagerung von Fremdmolekülen und die daraus resultierende Änderung der elektrischen oder op-tischen Eigenschaften ausgenutzt, um ein messbares Signal zu erhalten. Die Polymere können dazu so funktionalisiert werden, dass ein bestimmtes Molekül selektiv erkannt wird. Dabei fungiert das leitfähige Polymer als Überträger des Signals vom Rezeptor zur Messelektronik. Der Vorteil dieser Methode ist die mögliche Miniaturisierung des Auf-baus und die hohe Spezifität und Effizienz.

Ein weiteres aktuelles Forschungsgebiet ist die Molekulare Elektronik. Diese befasst sich mit der Untersuchung organischer molekularer Materialien im Hinblick auf ihre Eignung für Speicherung, Weiterleitung und Verarbeitung von Informationen. Das Ziel der Mikroelektronik, immer kleinere Strukturen zu erhalten, kann mit den klassischen Ver-fahren mit denen man elektronische Bauteile strukturiert, nicht beliebig fortgesetzt wer-den. Daher ist man bestrebt Materialien und Techniken für eine Strukturierung auf mole-kularer Basis zu entwickeln.

Um die Eigenschaften neuer Polymere gezielt modifizieren zu können, müssen die physikalischen Mechanismen identifiziert und charakterisiert werden, die die Einzelmolekülprozesse in polymeren Systemen steuern.

Diese Arbeit soll rasterkraftmikroskopische Untersuchungen zur Darstellung einzelner Polythiophenmoleküle und erste Leitfähigkeitsmessungen an Polythiophen-Netzwerken auf mikrofabrizierten Metall-Isolator-Metall Strukturen vorstellen. Es wird der Aufbau eines Messsystems zur I/V -Spektroskopie an Einzelmolekülen bei tiefen Temperaturen beschrieben. Dabei werden in einem ersten Teil die Erzeugung tiefer Temperaturen und

die Rasterkraftmikroskopie zur Charakterisierung einzelner Moleküle erläutert. Desweiteren werden die generellen Leitungsmechanismen in Metallen, Halbleitern, Supraleitern und Polymeren dargestellt. In dem zweiten Teil wird der realisierte Aufbau und die Herstellung und Charakterisierung der Proben beschrieben. Im Anschluss folgen Darstellungen der rasterkraftmikroskopischen Abbildungen und eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der I/V -Spektroskopie an undotierten und dotierten Proben. Die durchgeführten Experimente und erhaltenen Resultate werden stets im Zusammenhang diskutiert. Dabei werden verschiedene Modelle zum Leitungsmechanismus in leitfähigen Polymeren mit den experimentellen Daten verglichen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Kältetechnik

Um Temperaturen unterhalb der Umgebungstemperatur zu erzeugen, wird einem Teilsystem Wärme entzogen. Da hierbei die Entropie des Teilsystems abgesenkt werden muss, werden als Kältemittel Stoffe verwendet, deren Entropie nicht nur von der Temperatur, sondern auch von einem extern veränderbaren Parameter wie z. B. Druck, Konzentration oder Magnetfeld abhängt. Daher unterscheidet man die verschiedenen Möglichkeiten zur Erzeugung tiefer Temperaturen nach den veränderbaren Parametern.

Im folgenden werden die verschiedenen Methoden zur Kälteerzeugung in unterschiedlichen Temperaturbereichen beschrieben.

Gaskreislaufkühlung

In Gaskältemaschinen (Abb. 2.1) verwendet man Gas bei verschiedenen Drücken als Kältemittel. Beim Komprimieren eines Gases entsteht Wärme, die dem Gas in einem (luft- oder wassergekühlten) Wärmetauscher entzogen werden kann (a). Folgt in einem anschließenden Prozessschritt (b) ein Gegenstrom-Wärmetauscher, gibt das Gas dort Wärme an das entgegenströmende kalte Gas ab. In einer Expansionsmaschine kühlt sich das Gas unter Arbeitsleistung weiter ab und entzieht dem thermisch angekoppelten Kaltkopf die Wärmemenge Q (c). Das kalte Gas strömt durch den Gegenstrom-Wärmetauscher zurück zum Kompressor, der im Gegensatz zu der Expansionsmaschine angetrieben werden muss.

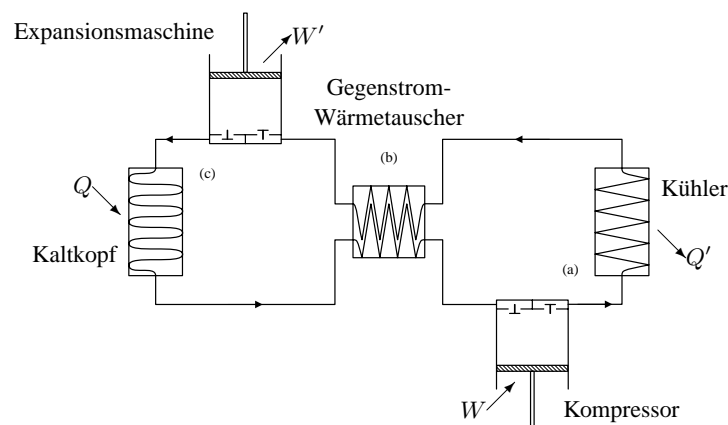


Abbildung 2.1: Gaskältemaschine

Mit mehrstufigen Systemen, die auf diese Weise arbeiten, lassen sich Temperaturen von 4.5 K erreichen [7].

Verdampfungskühlung

In Kaltdampfmaschinen (Abb. 2.2) liegt das Kältemittel im Kühlkreislauf in zwei Phasen (flüssig und gasförmig) vor. Die Abkühlung erfolgt, da beim Übergang der Teilchen in die Gasphase Arbeit gegen die Bindungskräfte zu den Nachbarpartikeln in der Flüssigkeit geleistet werden muss. Daher kühlt sich eine Flüssigkeit ab, wenn man sie unter vermindertem Druck verdampfen lässt (a). Das flüssige Kältemittel entzieht dabei dem thermisch angekoppelten Kaltkopf, und damit dem Kühlgut, Wärme. Das Gas wird mit einem Kompressor abgepumpt und verdichtet (b) und gibt die aufgenommene Wärme bei der Verflüssigung im Kondensator ab (c). Der notwendige Druckunterschied zwischen Kondensator und Verdampfer wird durch ein Drosselventil aufrechterhalten.

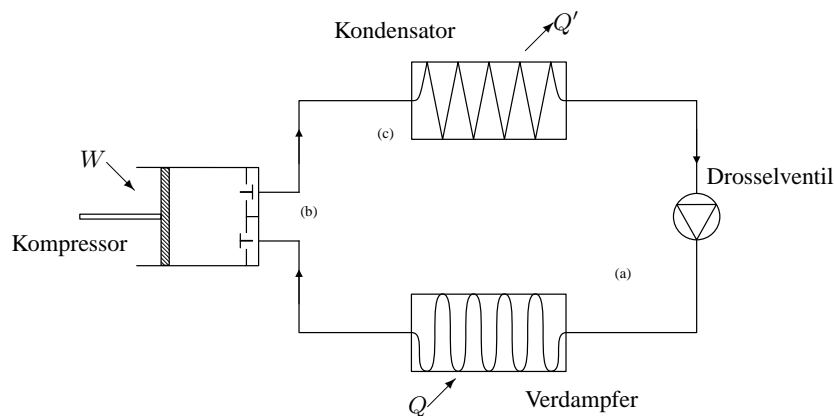


Abbildung 2.2: Kaltdampfmaschine

Die meisten Haushaltskühlschränke funktionieren nach diesem Prinzip, wobei als Kältemittel Propan/Butan-Gemische zum Einsatz kommen. Nutzt man als Kältemittel flüssiges ^3He , können in ^3He -Kryostaten, die nach dieser Methode arbeiten, im kontinuierlichen Betrieb Temperaturen bis etwa 0.3 K erreicht werden [7].

Entmischungskühlung

Für die Kälteerzeugung durch adiabate Mischung und Entmischung von He-Isotopen ist entscheidend, dass bei gegebener Temperatur die molare spezifische Wärmekapazität der $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischung größer ist, als die des reinen ^3He . Daher tritt eine Mischungsenthalpie auf, die bei adiabater Mischung zur Abkühlung führt. Bei Temperaturen unter 0.8 K bilden sich aus $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischungen zwei Phasen. Entsprechend den unterschiedlichen Dichten besteht die obere Phase vorwiegend aus ^3He , während in der unteren ^4He -Phase auch bei einer Temperatur von annähernd 0 K noch 6.4 % ^3He gelöst sind.

Das in der hauptsächlich aus suprafluidem ^4He bestehenden unteren Phase gelöste ^3He ist sehr frei beweglich und kann daher als Quasigas bezeichnet werden. Die ^3He -reiche Phase als Quasiflüssigkeit liegt über der ^3He -armen Phase. Verringert man nun die Konzentration des ^3He in der unteren Phase, wird analog zur Verdampfungskühlung dem Kühlgut die zum Wiedererreichen des Gleichgewichts nötige Wärme entzogen.

Um ständig ^3He -Atome aus der oberen in die untere Phase übertreten zu lassen ist ein kontinuierlicher Kreislauf nötig (Abb. 2.3). Dabei wird die suprafluide Phase durch einen

Wärmetauscher in eine Destillationskammer geführt, die sich auf einem Temperaturniveau von 0.7 K befindet, sodass ^3He verdampft. In der Destillationskammer ist wegen der höheren Temperatur die ^3He -Konzentration in der flüssigen ^3He -Phase geringer als in der Mischkammer. In der Gasphase liegt die ^3He -Konzentration jedoch bei etwa 99 %. Dieses ^3He wird abgepumpt und dann nach Vorkühlung in der Destillationskammer im Wärmetauscher gekühlt und der ^3He -Phase hinzugefügt.

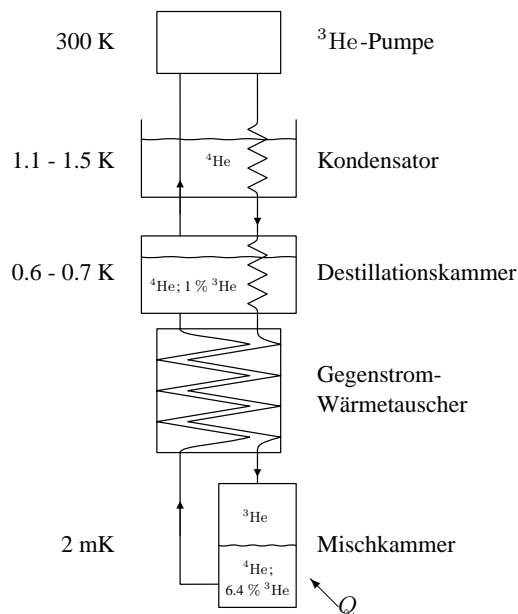


Abbildung 2.3: Mischkryostat

Das Kühlgut wird an der Mischkammer thermisch angekoppelt. Durch geeignete Wärmetauscher können mit dieser Methode Temperaturen bis etwa 2 mK erreicht werden [7].

Entmagnetisierungskühlung

Lokalisierte magnetische Momente im Festkörper können zur Kühlung verwendet werden. Dabei kann es sich entweder um Momente der Elektronenhülle oder des Kerns handeln.

Im äußeren Magnetfeld richten sich magnetische Dipole parallel zum Feld aus und minimieren so ihre Energie. Die parallele Ausrichtung im Feld wird durch die Wärmebewegung gestört. Wird das äußere Magnetfeld groß gegen die Wärmeenergie, werden die höheren Energieniveaus entvölkert und geben ihre Energie an die Leitungselektronen oder das Gitter ab. Die entstehende Wärme wird in ein Wärmebad abgeführt, die Temperatur bleibt konstant. Trennt man nun die Probe vom Wärmebad und fährt das Magnetfeld langsam herunter, bevölkern sich die höheren Niveaus und nehmen dabei Energie auf. Die Energie wird dem Gitter bzw. den Leitungselektronen entzogen, die Probe kühlt ab.

Mit diesem Verfahren können mit paramagnetischen Salzen Temperaturen bis etwa 10^{-3} K erreicht werden, da sich die Dipole dann ohne äußeres Magnetfeld parallel aus-

richten. Bei kleinerem Dipolmoment und damit kleinerer Wechselwirkung der Dipole untereinander tritt diese spontane Ausrichtung erst bei einer tieferen Temperatur ein. Die magnetischen Momente der Kerne, die Kernspins, sind viel kleiner als die der Elektronenhülle, sodass die Wechselwirkung der Kernspins untereinander verschwindend gering ist. Durch Verwendung der Kernspins lassen sich so Temperaturen bis zu 10^{-6} K erreichen [7].

2.1.1 Gaskältemaschinen

Gaskältemaschinen, auch Refrigeratoren genannt, erzeugen tiefe Temperaturen durch adiabate Entspannung von Gasen unter Verrichtung von Arbeit. Die wichtigsten Verfahren sind die Kreisprozesse nach Stirling, Vuilleumier und Ericsson. Charakteristisch für die nach diesen Prozessen arbeitenden Refrigeratoren ist ein Aufbau (vgl. Abb. 2.4) mit einem in einem Zylinder frei beweglichen Verdränger. Dieser teilt zwei Arbeitsräume mit den Volumina V_c und V_w unterschiedlicher Temperatur, die über einen Regenerator miteinander verbunden sind. Ein Regenerator ist ein Wärmeaustauscher, den das Gas wechselweise in beiden Richtungen passiert. Er besteht aus einem Material mit großer Oberfläche, hoher Wärmekapazität und niedriger Wärmeleitfähigkeit (z. B. feinem Blei-Granulat). Im Regenerator besteht ein Temperaturgradient zwischen T_c und T_w . Wird der Verdränger zum warmen Ende bewegt, strömt Gas hoher Temperatur nach V_c und kühlt sich dabei im Regenerator ab, sodass der Druck p im isochoren Gesamtsystem fällt. Wird der Verdränger nun in die entgegengesetzte Richtung bewegt, strömt das Gas von V_c nach V_w und wird im Regenerator auf T_w erwärmt. Dabei steigt der Druck im System.

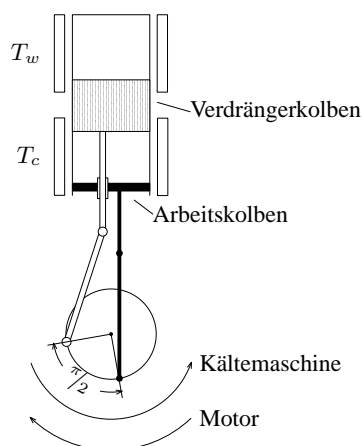


Abbildung 2.4: Stirling-Maschine mit einem Verdrängerkolben und beweglichem Regenerator

Wird der Verdränger über eine Kurbel angetrieben, so ändern sich die Volumina und der Druck periodisch mit dem Drehwinkel φ :

$$V_c = \frac{1}{2}V_0(1 + \cos \varphi), \quad V_w = \frac{1}{2}V_0(1 - \cos \varphi) \quad (2.1)$$

und

$$p = p_0(1 - c \cos \varphi) \quad (2.2)$$

mit $V_0 = V_c + V_w$: Gesamtvolumen, p_0 : mittlerer Druck und c : Konstante.

Die Kälteleistung \dot{Q} ergibt sich bei einer Kurbelfrequenz f aus:

$$\dot{Q} = f \int_0^{2\pi} p dV_c \quad (2.3)$$

Da sich Volumen V_c und Druck p gegenphasig ändern, erhält man $\dot{Q} = 0$. Variiert man den Druck von außen, mit einer Phasenverschiebung von $\Delta\varphi = \pi/2$ zu der Änderung der Verdrängerposition, so erhält man eine Kälteleistung $\dot{Q} \neq 0$.

Bei den drei oben genannten Kreisprozessen wird die Druckveränderung auf verschiedenen Wegen erreicht.

- Beim Stirling-Prozess wird in einem Teilvolumen ein Kompressionskolben angeordnet, der zum Verdränger eine Phasenverschiebung von $\Delta\varphi = \pi/2$ hat.
- Beim Vuilleumier-Prozess werden die für die Kälteerzeugung benötigten periodischen Druckänderungen durch einen zweiten größeren Zylinder, ebenfalls mit Verdränger und Regenerator, erzeugt. Dieses System arbeitet zwischen den Temperaturen T_h (geheizt) und T_a (Umgebungstemperatur), das System zur Kälteerzeugung zwischen den Temperaturen T_a und T_c , wobei die auf Umgebungstemperatur liegenden Volumina beider Systeme verbunden sind. Die Bewegung der Verdränger wird dabei so gesteuert, dass der Verdränger des Systems zur Kälteerzeugung dem des thermischen Kompressors mit einer Phasenverschiebung von $\Delta\varphi = \pi/2$ nach-eilt.
- Beim Ericsson-Prozess wird die Druckvariation durch periodisches Verbinden mit der Hoch- und Niederdruckseite eines Kompressors erzeugt. Hierbei wird ein mit $\Delta\varphi = \pi/2$ Phasenverschiebung zum Regenerator synchronisiertes, rotierendes Umschaltventil verwendet.

Gifford-McMahon-Refrigerator

Der Gifford-McMahon-Refrigerator, dessen Aufbau schematisch in Abb. 2.5 gezeigt ist, arbeitet nach dem Prinzip des Ericsson-Prozesses. Der Kühlzyklus verläuft wie folgt:

- Mit dem Verdränger am unteren Anschlag, strömt komprimiertes Gas nach Wasserkühlung durch das Ventil in den Zylinder.
- Während der Verdränger angehoben wird, passiert das Gas den Regenerator. Die Regeneratormatrix nimmt Wärme aus dem Gas auf und das Gas kühlt ab.
- Immer noch komprimiert, füllt das abgekühlte Gas den Raum unter dem Verdränger. Die Temperatur des Gases ist ungefähr gleich der des Kühlguts.
- Das Ventil dreht sich und der Zylinder wird mit der Unterdruckseite des Kompressors verbunden. So kann das Gas expandieren und weiter abkühlen. Dieser Temperaturabfall ist für die Kühlung verantwortlich.

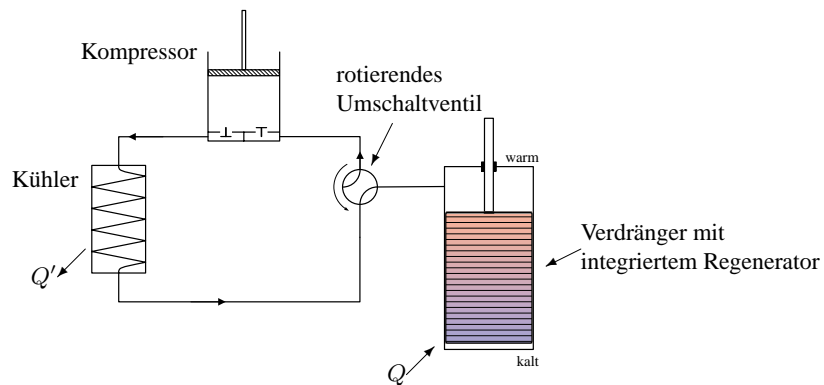


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau eines Gifford-McMahon-Refrigerators

- e) Ein Wärmefluss von dem Kühlgut durch die Zylinderwände erwärmt das Gas bis zu einer Temperatur etwas unter der Temperatur vor der Expansion.
- f) Während das Gas den Regenerator passiert, nimmt es Wärme aus der Regeneratormatrix auf. Dadurch wird die Matrix abgekühlt und das Gas erwärmt.
- g) Der Verdränger wird abgesenkt und drückt das restliche, kalte Gas durch den Regenerator aus dem Zylinder heraus. Da der Regenerator jedoch nicht ideal leistungsfähig ist, gibt es immer einen Temperaturunterschied zwischen dem Gas und der Matrix, das expandierte Gas bleibt etwas kühler als das eingeleitete.
- h) Das expandierte Gas verlässt ungefähr bei Raumtemperatur durch das Ventil den Zylinder.

Gegenüber anderen Kältemaschinen hat die Gifford-McMahon-Maschine den Vorteil, dass Antriebs- und Verdrängersystem getrennt werden können. Dadurch hat man weniger Vibrationen an der Kühlstelle und außer einem langsam bewegten Verdränger keine beweglichen Teile bei tiefen Temperaturen.

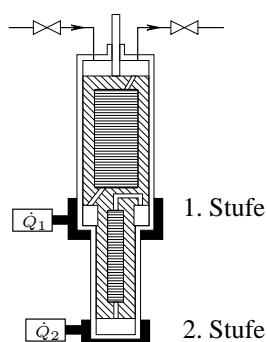


Abbildung 2.6: Gifford-McMahon-Refrigerator in zweistufiger Ausführung vom Typ Cryodyne von CTI

Durch Reihenschaltung von Regeneratoren und Verwendung von Verdrängern unterschiedlichen Durchmessers aber gleichen Hubes lassen sich zwei- (Abb. 2.6) und dreistufige Gifford-McMahon-Refrigeratoren aufbauen. Dabei werden die ersten Stufen als Strahlungsschilde für die letzte Stufe, die an das Kühlgut gekoppelt ist, verwendet.

2.1.2 Temperaturbestimmung

Die absolute Temperatur T ist durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik definiert. Dieser besagt, dass die Entropie S nur vom augenblicklichen Zustand eines Körpers abhängt und nicht vom Verlauf der Zustandsänderung, die zu diesem geführt hat. Bei jedem Vorgang ohne Wärmezufuhr oder -entzug von außen nimmt die Entropie zu oder bleibt, bei reversibler Zustandsänderung, konstant. Die Entropie wird definiert durch

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad \text{bzw.} \quad dS = \frac{dQ_r}{T} \quad (2.4)$$

mit dS : Zunahme der Entropie, $dQ_{(r)}$: einem Körper (reversibel) zugeführte Wärme und T : absolute Temperatur des Körpers.

Damit ergibt sich für reversible Kreisprozesse mit beliebiger Arbeitssubstanz, dass die Summe der reduzierten Wärmemengen gleich Null ist:

$$\frac{Q_{r,1}}{T_1} + \frac{Q_{r,2}}{T_2} = 0 \quad (2.5)$$

wobei nach Clausius der Quotient $\frac{Q}{T}$ als reduzierte Wärmemenge bezeichnet wird.

Ersetzt man in dieser Gleichung die aufgenommene Wärme $Q_{r,1}$ durch die geleistete Arbeit W_1 und den Austausch der Wärmemenge $Q_{r,1} + Q_{r,2}$ durch die nach außen abgegebene Arbeit W , dann folgt:

$$T_2 = T_1 \left(1 - \frac{W}{W_1} \right) \quad (2.6)$$

Man kann also die Temperatur T_2 bestimmen, wenn die Temperatur T_1 gegeben ist und die Arbeiten W_1 und W gemessen werden können. Zur Festlegung einer Temperaturskala muss daher ein Fixpunkt für T_1 definiert werden. Nutzt man dazu den Tripelpunkt des Wassers und legt $T_1 = 273.16$ K fest, stimmt diese thermodynamische Temperaturskala mit der Internationalen Temperatur Skala von 1990 (ITS-90) weitgehend überein, die auf einigen Fixpunkten und für bestimmte Messbereiche vorgegebenen Mess- und Interpolationsprozeduren beruht.

Zur Realisierung der thermodynamischen Temperaturskala verwendet man primäre Thermometer, wie z. B. Gasthermometer, die eine Bestimmung der thermodynamischen Temperatur ohne Kalibrierung ermöglichen. Ihre Funktion beruht auf der Tatsache, dass sich für einige spezielle Materialien oder physikalische Anordnungen die thermodynamische Zustandsgleichung direkt angeben lässt. Bei einem Gasthermometer z. B. wird die Temperatur anhand der Gasgleichung über eine Messung des Gasdrucks in einem vorgegebenen Volumen bestimmt. Bei tiefen Temperaturen wird der zu messende Gasdruck sehr klein und die systematischen Messfehler und damit die anzuwendenden Korrekturen sehr viel größer als der zu messende Druck. Daher können mit Gasdruckthermometern

keine Temperaturen unter 1 K bestimmt werden. Solche primären Thermometer erfordern in der Regel einen erheblichen experimentellen Aufwand zur Bestimmung der Temperatur. Daher werden meist sekundäre Thermometer, die entweder mit einem primären Thermometer oder nach in der ITS-90 festgelegten Fixpunkten kalibriert werden, verwendet. Der Vorteil von sekundären Thermometern ist, dass sie einfacher anzuwenden und meist erheblich empfindlicher als primäre Thermometer sind.

Zwischen 13.80 K (Tripelpunkt von Wasserstoff) und 961.78 °C (Eispunkt von Silber) ist die ITS-90 durch Messungen mit Platin-Widerstandsthermometern definiert. Diese werden an vorgegebenen Fixpunkten kalibriert, zwischen denen spezielle Interpolationsroutinen gelten. Bei solchen Thermometern wird die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands, wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, ausgenutzt.

Für den Temperaturbereich von 1.4 K bis 475 K können Halbleiter-Dioden als sekundäre Thermometer eingesetzt werden. Im Gegensatz zu Metallen sinkt der elektrische Widerstand von Halbleitern mit steigender Temperatur. Daher erhöht sich die Empfindlichkeit mit fallender Temperatur.

Temperatursensoren in Form von Si-Halbleiterdioden beruhen auf der Temperaturabhängigkeit der Durchlassspannung U_d bei konstantem Strom I .

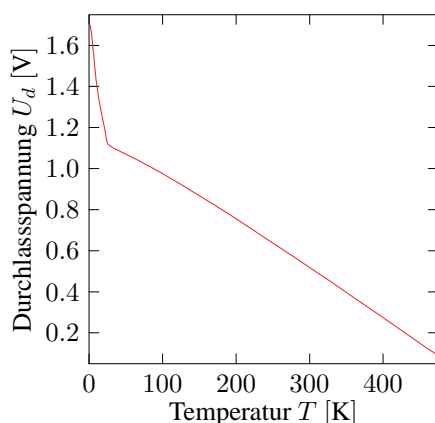


Abbildung 2.7: U/T -Charakteristik von Si-Dioden-Temperatursensoren des Typs Lake Shore Cryotronics DT-470

Si-Dioden-Temperatursensoren werden mit Durchlassströmen von 10 μA betrieben und es ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der Durchlassspannung U_d nach Abb. 2.7. Die Empfindlichkeit der Si-Dioden liegt oberhalb von 30 K bei etwa 2.3 mV/K und unterhalb von 30 K bei etwa 26 mV/K. Die Reproduzierbarkeit der Temperaturbestimmung mit diesen Dioden liegt bei etwa ± 10 mK.

2.2 Rastersondenmikroskopie

Die Entwicklung der Rastersondenmikroskopie begann 1981 mit dem Bau eines Rastertunnelmikroskops (STM¹) durch Binnig und Rohrer² [9]. Die Rastersondenmikroskopie ist ein bildgebendes Verfahren, das neben der Lichtmikroskopie und der Elektronenmikroskopie zur Abbildung von Oberflächen verwendet wird. Rastersondenmikroskope (SPM³) werden verwendet, um elektrische, topographische, optische und viele andere Oberflächeneigenschaften mit atomarer Auflösung zu beobachten. Ein SPM funktioniert nach folgendem Prinzip (Abb. 2.8): Eine Sonde wird in geringem Abstand oder in Kontakt so über eine Oberfläche geführt (gerastert), dass sie mit der Oberfläche wechselwirkt. Diese Wechselwirkung (z. B. elektrische, mechanische oder optische) erzeugt ein messbares Signal (Tunnelstrom, Kraft, Lichtintensität). Aus diesem Signal und der xy -Position der Spitze ergibt sich dann ein „Abbild“ der Oberflächentopographie.

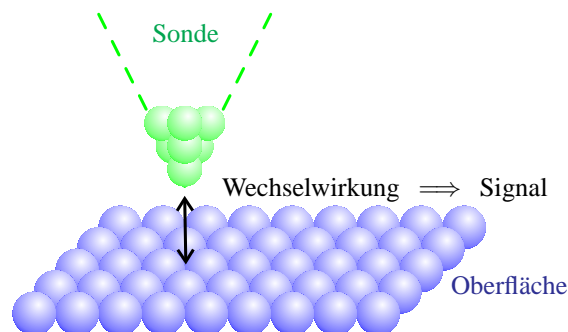


Abbildung 2.8: Funktionsprinzip eines Rastersondenmikroskops (schematisch)

Bei der Rastertunnelmikroskopie wird als Sensor eine leitfähige Spitze verwendet. Diese wird der Oberfläche solange angenähert, bis ein Tunnelstrom fließt, wobei eine Spannung zwischen Spitze und Oberfläche fest vorgegeben ist. Bei Entfernungen der Größenordnung von 1 nm kann ein solcher, auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt basierender, Strom zwischen Spitze und Oberfläche fließen. Wenn ein geeigneter Stromfluss erreicht ist, wird die Spitze mit Stallelementen aus piezoelektrischen Keramiken relativ zur Oberfläche bewegt. Dabei kann die Spitze entweder in konstanter Höhe gehalten und dabei die Veränderung des Tunnelstromes aufgenommen werden, oder es wird der Tunnelstrom konstant gehalten indem die Spitze entsprechend nachgeregelt wird. In beiden Fällen ergibt sich dann die Topographie der Oberfläche aus der Auslenkung der Spitze.

Bei metallischer Spitze und Probe kann, unter Annahme einer symmetrischen Tunnelbarriere der Höhe ϕ , eine exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms I_t vom Abstand d zwischen Spitze und Probe angenommen werden.

$$I_t \propto U \exp \left[- \left(d \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} \phi} \right) \right] \quad (2.7)$$

¹engl.: scanning tunneling microscope

²Binnig und Rohrer erhielten den Nobelpreis in Physik 1986 für ihre Konzeption und Realisierung des Rastertunnelmikroskops

³engl.: scanning probe microscope

mit U : angelegte Spannung, m_e : Elektronenmasse und $h = 2\pi\hbar$: Planck Konstante.

Die Tunnelbarriere ist die Energiedifferenz, die ein Elektron überwinden muss, um aus einem Material in ein anderes zu tunneln. Die Barrierenhöhe $\phi \approx \frac{1}{2} (\phi_{tip} + \phi_{sample})$ ergibt sich aus den Austrittsarbeiten der Spitze ϕ_{tip} und der Probe ϕ_{sample} .

Experimentell verzehnfacht sich der Tunnelstrom, wenn man den Abstand zwischen Spitze und Oberfläche um 0.1 nm verringert. Dieses Verhalten ist der Grund für die gute räumliche Auflösung, die mit einem STM erreichbar ist.

Diese Methode ist nur auf leitfähigen Oberflächen einsetzbar, da zur Bestimmung der Oberflächentopographie ein Tunnelstrom notwendig ist. Um diese Einschränkung aufzuheben, wurde vier Jahre nach der Entwicklung des STM das Rasterkraftmikroskop (AFM⁴) entwickelt. Dieses ermöglicht auch die Untersuchung von nichtleitenden Proben, da es auf atomaren Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze beruht. Beim optischen Rasternahfeldmikroskop (SNOM⁵) wird die Nahfeld-Wechselwirkung von Lichtwellen, die beispielsweise aus einer Glasfaser mit einer Apertur von 10 - 100 nm austreten, mit der Oberfläche detektiert (Prinzip der evaneszenten Wellen). Durch diese Anordnung können laterale optische Auflösungen im Bereich der Aperturgröße erzielt werden, weil im Nahfeld keine Beugungserscheinungen auftreten. Dabei kann gleichzeitig die Topographie der Probe vermessen werden.

2.2.1 Rasterkraftmikroskopie

Die zentrale Komponente eines AFM ist wie beim STM eine feine Spitze, die in geringem Abstand, reguliert durch piezoelektronische Stellelemente, über einer Oberfläche positioniert wird. Die Spitze ist an einer Blattfeder, dem so genannten Cantilever so positioniert, dass die Änderung der Kraft auf die Spitze zu einer Verbiegung des Cantilever führt. Diese Verbiegung kann mit der Lichtzeigermethode nachgewiesen werden. Dabei wird ein Laserstrahl, der auf der Cantileveroberfläche reflektiert wird, von einem Quadrantendetektor registriert. Die Positionsänderung des Laserstrahls auf dem Detektor korreliert mit der Verbiegung des Cantilevers.

Im einfachsten Fall kann die Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze näherungsweise durch das Lennard-Jones-Potential (Abb. 2.9) beschrieben werden. Abhängig von dem Bereich der Potentialkurve in dem das AFM betrieben wird unterscheidet man verschiedene Abbildungsmodi. Im Kontaktmodus⁶ befinden sich Probe und Spitze im direkten Kontakt und es herrschen repulsive Kräfte (aus dem Pauli-Prinzip resultierende Abstoßung) vor. Im Kontaktmodus lassen sich Auflösungen bis in den atomaren Bereich erzielen. Er ist jedoch nur für harte Proben geeignet, da weiche durch die Spitze zerstört werden können. Im Nichtkontaktmodus⁷ werden vorwiegend attraktive Kräfte (anziehende Kapillarkräfte und van der Waals Wechselwirkungen) zwischen Spitze und Probe in einiger Entfernung von der Oberfläche gemessen. Zur Messung dieser Kräfte kann der Cantilever durch ein piezoelektrisches Element in Schwingungen versetzt werden. Durch das Kraftfeld zwischen Probe und Spitze ändern sich dann die Schwingungsfrequenz und

⁴engl.: atomic force microscope

⁵engl.: scanning near-field optical microscope

⁶engl.: contact mode

⁷engl.: non contact mode

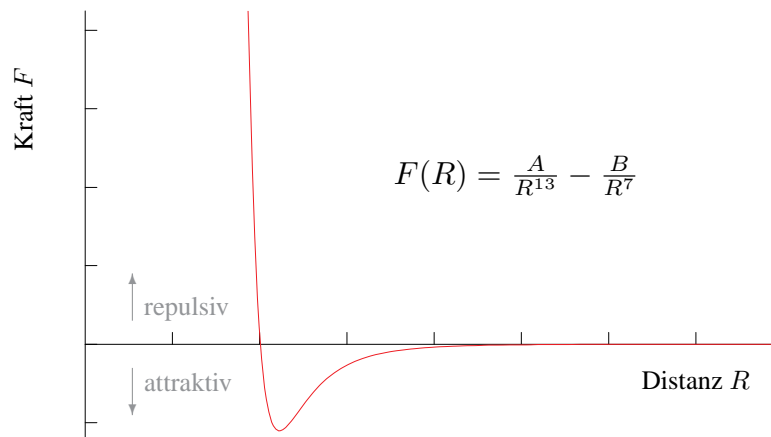


Abbildung 2.9: Kraft-Distanz-Kurve nach dem Lennard-Jones-Potential

die Schwingungsamplitude des Cantilevers. Im Nichtkontaktmodus sind die Kräfte, die auf die Probe wirken, sehr klein, sodass auch weiche (z. B. biologische) Proben vermessen werden können.

2.3 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit σ verknüpft die Stromdichte \vec{j} mit dem elektrischen Feld \vec{E} :

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (2.8)$$

Die in einem isotropen Material skalare Größe σ ist materialspezifisch. Die Geometrie der Probe bestimmt den Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit σ des Probenmaterials und dem Leitwert L der Probe.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt über eine Messung des Leitwerts L (bzw. des elektrischen Widerstands $R = 1/L$). Der Leitwert L ist nach dem Ohmschen Gesetz der Faktor, der die Proportionalität zwischen dem durch den Leiter fließenden Strom I und der angelegten Spannung U beschreibt:

$$I = LU = \frac{U}{R} \quad (2.9)$$

Die Leitfähigkeit wird durch die Konzentration der freien Ladungsträger, deren Beweglichkeit und der von ihnen getragenen Ladung bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit kann sowohl durch eine temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentration im Material, als auch durch eine temperaturabhängige Beweglichkeit der Ladungsträger hervorgerufen werden.

In Atomen besetzen Elektronen wohldefinierte Energieniveaus. Um von einem Niveau in ein anderes zu gelangen, emittiert oder absorbiert das Elektron Energie in Form eines

Photons. Da die Frequenz ν des Photons nach $\nu = \Delta E/h$ mit der emittierten oder absorbierten Energie ΔE verbunden ist, kann aus der Frequenz der Photonen der Abstand der Energieniveaus errechnet werden. Da, aufgrund des Pauli-Verbots, die Elektronen nicht alle das niedrigste Energieniveau besetzen können, werden sukzessive die höheren Energieniveaus besetzt.

Im Festkörper kombinieren die diskreten Energieniveaus der Atome nun zu Energiebändern aus vielen, nahe beieinander liegenden Niveaus. Die Bandlücken zwischen den Energiebändern bezeichnen den Energiebereich, in dem keine erlaubten Energieniveaus existieren. Bei einer Änderung des Gitterabstandes (z. B. durch eine elastische Verformung) variiert auch die Bandstruktur. Die elektrischen Eigenschaften werden durch das höchstgelegene voll besetzte Band (Valenzband), und das darauf folgende nicht oder teilweise besetzte Band (Leitungsband) bestimmt (Abb. 2.10).

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron bei einer Temperatur T ein Niveau der Energie E besetzt, ergibt sich aus der Fermi-Dirac-Verteilung:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E-\mu}{k_B T}\right] + 1} \quad (2.10)$$

mit μ : chemisches Potential und k_B : Boltzmann-Konstante.

Das chemische Potential ist die Energie, für die die Wahrscheinlichkeit der Besetzung des Zustands $1/2$ ist. Das chemische Potential bei $T = 0$ K ist gleich der Fermi-Energie E_F , der Energie des höchsten, bei dieser Temperatur besetzten Niveaus.

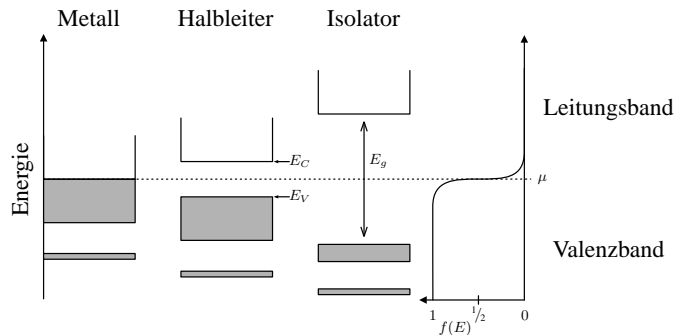


Abbildung 2.10: Bändermodell und Fermi-Verteilung

Metalle zeichnen sich durch ein teilweise besetztes Leitungsband aus, daher haben die Elektronen genügend Energie, um in unbesetzte Zustände zu gelangen und durch ein angelegtes Feld beschleunigt zu werden. Das Potential der Ionen im Gitter erzeugt einen Widerstand gegen die Bewegung der Elektronen, stoppt sie aber nicht. Im Isolator ist das höchste besetzte Band komplett mit Elektronen gefüllt, das Leitungsband ist also unbesetzt. Da die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband groß ist (> 3 eV), können die Elektronen im Isolator nicht in das Leitungsband angeregt werden. Im Halbleiter ist das Leitungsband ebenfalls unbesetzt, die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband jedoch kleiner (< 3 eV). Die kleinere Bandlücke erlaubt es, einige Elektronen aus

dem voll besetzten Valenzband thermisch oder photonisch in das leere Leitungsband anzuregen. Diese Elektronen können sich im elektrischen Feld frei bewegen, sodass sich für Halbleiter, im Gegensatz zu Isolatoren, ein endlicher Widerstand ergibt.

In den folgenden Unterkapiteln sollen die grundlegenden Prinzipien der Leitfähigkeit von Metallen, Halbleitern, Supraleitern und leitfähigen Polymeren und deren Temperaturabhängigkeit kurz erläutert werden.

2.3.1 Metalle

Das Modell des freien Elektronengases von Sommerfeld behandelt Elektronen als nicht-wechselwirkende, unabhängige Teilchen, die der Fermi-Statistik unterliegen. Durch Berücksichtigung des periodischen Gitterpotentials (Bloch-Theorem) und der Korrelation der Elektronen untereinander entwickelte Landau das Konzept der Fermi-Flüssigkeit. Durch die Einführung von Quasiteilchen werden Anregungen der wechselwirkenden Fermionen auf Anregungen der Teilchen des nichtwechselwirkenden Fermi-Gases zurückgeführt. Dabei hängen die makroskopischen Eigenschaften des Systems von einigen wenigen Parametern, wie der effektiven Masse m^* der Quasiteilchen, ab.

Beim elektrischen Transport in Metallen konkurrieren treibende äußere Felder mit hemmenden Stößen der Ladungsträger. Die Veränderung der Gleichgewichtsverteilung $f_0(\vec{k})$ (Fermi-Verteilung) der Ladungsträger durch diese Einflüsse wird von der Boltzmann-Gleichung beschrieben. Im Relaxationszeitansatz werden die Auswirkungen der Streuprozesse mit einer Relaxationszeit $\tau(\vec{k})$ erfasst, mit der der Gleichgewichtszustand nach einer Störung wiederhergestellt wird. Es ergibt sich die stationäre Nichtgleichgewichtsverteilung:

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + \frac{e}{\hbar} \tau(\vec{k}) \vec{E} \cdot \nabla_{\vec{k}} f_0(\vec{k}) \quad (2.11)$$

mit \vec{k} : Wellenzahl-Vektor der sich als Quantenzahl, die den Bloch-Zustand beschreibt, betrachten lässt und \vec{E} : äußeres elektrisches Feld. Für ein kleines elektrisches Feld \vec{E} ist der zweite Term auf der rechten Seite eine kleine Korrektur zu f_0 .

Für die elektrische Leitfähigkeit σ erhält man daraus unter der vereinfachenden Annahme konstanter effektiver Massen m^* und sphärischer Fermi-Flächen:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau(E_F)}{m^*} \quad (2.12)$$

mit n : Ladungsträgerdichte und $\tau(E_F)$: Relaxationszeit von Elektronen auf der Fermi-Fläche.

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit folgt nun aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten. Nach der Matthiessen-Regel tragen unabhängige Streuprozesse additiv zur Streurrate τ^{-1} und damit zum elektrischen Widerstand $\rho = \sigma^{-1} \propto \tau^{-1}$ bei:

$$\rho = \rho_{ei} + \rho_{ep} + \rho_{ee} + \dots \quad (2.13)$$

mit Widerständen ρ_{ei} , ρ_{ep} , ρ_{ee} : aus Streuung zwischen Elektronen und Verunreinigungen, zwischen Elektronen und Phononen und zwischen Elektronen und Elektronen.

Da die Streuung zwischen Elektronen und Verunreinigungen abhängig von der Reinheit des Metalls und nahezu temperaturunabhängig ist, dominiert sie den Widerstand für Temperaturen $T \rightarrow 0$ K.

$$\rho_{ei}(T) = \text{const.} \quad (2.14)$$

Bei höheren Temperaturen dominiert der Anteil der Elektron-Phonon-Streuung. Die Streurrate τ_{ep}^{-1} ist proportional abhängig von der Anzahl der Phononen, die absorbiert oder emittiert werden können. Die Besetzung der Phononen-Moden ist nach dem Debye-Modell gegeben durch:

$$N_p = \frac{9Nl}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^2}{e^x - 1} dx \quad (2.15)$$

mit N_p : Anzahl der bei einer Temperatur T angeregten Phononen-Moden, $3Nl$: Anzahl möglicher Moden nach dem Debye-Modell, ω_D : Debye-Frequenz (höchste mögliche Frequenz) der Phononen und der Ersetzung $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$.

Für Temperaturen $T \gtrsim \theta_D$ kann e^x durch $1 + x$ approximiert werden. Daraus ergibt sich $N_p = \frac{9NlT}{2\theta_D} \propto T$. Für den Widerstand gilt dann:

$$\rho \propto T \quad (2.16)$$

Für Temperaturen $T \ll \theta_D$ kann von 0 bis ∞ integriert werden und es ergibt sich $N_p \propto T^3$. Wegen der kleinen Impulsüberträge findet vorwiegend Vorwärtsstreuung statt, die den elektrischen Strom nicht ändert. Daher enthält die Streurrate einen Gewichtungsfaktor $(1 - \cos \vartheta)$, wobei ϑ den Streuwinkel angibt. Für kleine Streuwinkel ϑ gilt:

$$1 - \cos \vartheta \simeq \frac{q^2}{2k_F^2} \propto T^2 \quad (2.17)$$

mit q : Wellenzahl der Phononen, k_F : Wellenzahl für Elektronen auf der Fermi-Fläche.

Damit ergibt sich insgesamt:

$$\rho \propto T^5 \quad (2.18)$$

Insgesamt lässt sich die Temperaturabhängigkeit des aus Elektron-Phonon-Streuung resultierenden Widerstands mit der empirischen Bloch-Grüneisen-Formel beschreiben:

$$\rho_{ep}(T) = A \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (2.19)$$

mit θ_D : Debye-Temperatur.

Diese T^5 -Abhängigkeit gilt nicht mehr, wenn Umklapp-Streuung wesentlich ist. Dabei können, wegen der aus dem Kristallgitter resultierenden Periodizität des \vec{k} -Raumes, Phononen, mit kleiner Wellenzahl q , Elektronen an der Fermi-Fläche in leere Zustände

in einer angrenzenden Brillouin-Zone streuen. Diese Zustände haben meist entgegengesetzte Geschwindigkeiten und damit können kleine Impulsüberträge zu einer schnellen Zerstörung des Stroms führen. Bei komplizierteren Fermi-Flächen können Phononen mit kleinem q Streuung von Elektronen zwischen Teilen der Fermi-Fläche mit unterschiedlichen charakteristischen Geschwindigkeiten bewirken. In diesen Fällen besteht eine exponentielle Abhängigkeit der Streurrate von der Temperatur:

$$\tau^{-1} \propto e^{-\frac{\theta_F}{T}} \quad (2.20)$$

wobei θ_F : eine von der Geometrie der Fermi-Fläche abhängige, charakteristische Temperatur ist.

Der Beitrag zum elektrischen Widerstand durch Elektron-Elektron-Streuung verläuft quadratisch mit der Temperatur. In Metallen mit einfachen Fermi-Flächen ist Elektron-Elektron-Streuung recht unwahrscheinlich, da Anfangs- und Endzustände beider Elektronen Energien nahe der Fermi-Energie E_F und Wellenvektoren von mit k_F vergleichbarer Größe haben und Energie- und Impulserhaltung gelten müssen.

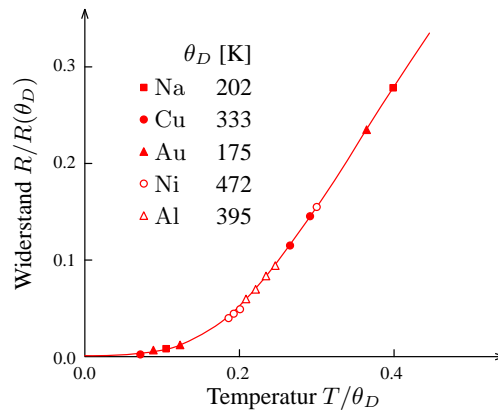


Abbildung 2.11: Reduzierte Temperaturabhängigkeit des Widerstands von Metallen (Grüneisen-Kurve) nach [23]

Es ergibt sich insgesamt ein Verlauf des elektrischen Widerstands mit der Temperatur wie in Abb. 2.11 dargestellt.

2.3.2 Halbleiter

Über große Temperaturbereiche ist der dominierende Beitrag zur Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Halbleitern die sich verändernde Zahl freier Ladungsträger. Unter der Annahme parabolischer Bänder betragen die Zustandsdichten im Leitungs- und Valenzband bezogen auf ein Einheitsvolumen:

$$n_c(E) = \frac{(2m_e^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E - E_c}, \quad n_v(E) = \frac{(2m_h^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E_v - E} \quad (2.21)$$

mit E_c : niedrigste Energie eines Zustands aus dem Leitungsband und E_v : höchstes Energieniveau im Valenzband.

Die Anzahl der besetzten Zustände im jeweiligen Band ist gegeben durch $n = \int n(E)f(E)dE$, mit $n(E)$: Zustandsdichte der Ladungsträger und $f(E)$: Fermi-Dirac-Verteilung. Damit wird die Anzahldichte der Ladungsträger in ihren Bändern:

$$n_c = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left[\frac{\mu - E_c}{k_B T} \right] =: n \quad (2.22)$$

$$n_v = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left[\frac{E_v - \mu}{k_B T} \right] =: p \quad (2.23)$$

wobei die Vorfaktoren der Exponentialfunktionen $N_c = 2(m_e^* k_B T)^{3/2}/(2\pi\hbar^2)^{3/2}$ und $N_v = 2(m_h^* k_B T)^{3/2}/(2\pi\hbar^2)^{3/2}$ die effektive Anzahldichte der zugänglichen Zustände an der Leitungsbandkante bzw. der Valenzbandkante darstellen.

Durch Kombination folgt das Massenwirkungsgesetz für Halbleiter:

$$np = N_c N_v \exp \left[\frac{-E_g}{k_B T} \right] = WT^3 \exp \left[\frac{-E_g}{k_B T} \right] \quad (2.24)$$

mit $E_g = E_c - E_v$: Energie-Lücke und W : von der Bandstruktur abhängige Konstante.

Unter der Voraussetzung, dass nur die Elektronen und die Löcher zur Leitfähigkeit beitragen, ergibt sich:

$$\sigma = ne\mu_e + p e\mu_h \quad (2.25)$$

wobei μ_e und μ_h die Beweglichkeit der Elektronen und Löcher beschreiben.

Die Beweglichkeiten sind definiert als Driftgeschwindigkeiten der Ladungsträger pro elektrischem Feld. Mit der Relaxationszeit-Näherung sind sie gegeben durch:

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e^*} \quad \text{und} \quad \mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h^*} \quad (2.26)$$

mit τ_e^{-1} und τ_h^{-1} : Streuraten der Ladungsträger in ihren Bändern.

Die Temperaturabhängigkeit der Streuraten wird für Halbleiter hauptsächlich durch Verunreinigungen ($T \ll \theta_D$) und durch Phononen ($T \gtrsim \theta_D$) beeinflusst.

Bei der Streuung an geladenen Verunreinigungen variiert der Streuquerschnitt wie bei der Rutherford-Streuung mit E^{-2} . Im nichtentarteten Fall gilt: $E \approx k_B T$, sodass der Streuquerschnitt proportional zu T^{-2} ist. Die Geschwindigkeit der Ladungsträger ist proportional zu $E^{1/2}$ und damit zu $T^{1/2}$ und es ergibt sich für die Streuraten:

$$\tau^{-1} \propto \frac{T^{-2}}{T^{-1/2}} = T^{-3/2} \quad (2.27)$$

Im Gegensatz zu Metallen, bei denen nur Ladungsträger von der Fermi-Fläche und damit konstanter Energie stoßen, variiert die mittlere Energie der Ladungsträger in Halbleitern mit der Temperatur.

Die Anzahl der Phononen die zur Streuung beitragen ist für Temperaturen $T \gtrsim \theta_D$, wie bereits gezeigt, proportional zu T , sodass mit einer zu $T^{1/2}$ proportionalen Geschwindigkeit der Ladungsträger für die Streuraten folgt:

$$\tau^{-1} \propto \frac{T^{1/2}}{T^{-1}} = T^{3/2} \quad (2.28)$$

Der Anstieg der Leitfähigkeit der Halbleiter mit der Temperatur ist also hauptsächlich durch den Anstieg der verfügbaren Ladungsträger, mit der $\exp[-E_g/2k_B T]$ Abhängigkeit, bestimmt (Abb. 2.12).

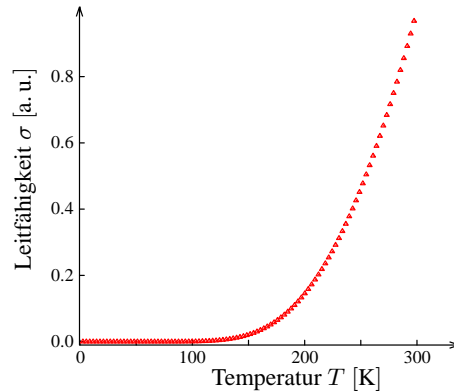


Abbildung 2.12: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Halbleitern

2.3.3 Supraleiter

Der elektrische Widerstand vieler Metalle und verschiedener anderer Materialien verschwindet bei tiefen Temperaturen. Dieses Fehlen eines messbaren elektrischen Widerstands unterhalb einer kritischen Temperatur T_c heißt Supraleitung.

Nachdem Kamerlingh Onnes 1908 die Verflüssigung von Helium gelungen war, entdeckte er 1911 den Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand von Quecksilber bei einer Sprungtemperatur von 4.2 K. 1933 erkannten Meissner und Ochsenfeld, dass magnetische Felder bis zu einem maximalen kritischen Wert nicht in einen Supraleiter eindringen können (perfekter Diamagnet). Damit wurde klar, dass die Supraleitung ein thermodynamisch stabiler Zustand ist und nicht die unendliche Leitfähigkeit eines Metalls.

Man kann zwischen Supraleitern I. und II. Art unterscheiden. Im Supraleiter I. Art gibt es eine kritische Magnetfeldstärke B_c , unterhalb der alle Magnetfelder aus dem Supraleiter verdrängt werden. Der supraleitende Zustand eines Supraleiters I. Art wird auch als Meissner-Phase bezeichnet. Supraleiter II. Art gehen unterhalb der Sprungtemperatur T_c mit steigender äußerer magnetischer Feldstärke B nicht sofort aus der Meissner-Phase in die normalleitende Phase über, sondern bilden eine so genannte Shubnikov-Phase aus. In der Shubnikov-Phase liegen sowohl normalleitende Bereiche als auch supraleitende Bereiche vor. In den normalleitenden Bereichen kann das Magnetfeld in das Innere des Supraleiters eindringen und magnetische Flussschläuche bilden, in den supraleitenden Bereichen kann ein widerstandsloser Stromtransport erfolgen.

Bardeen-Cooper-Schrieffer-Theorie

Supraleitung ist ein kollektives Phänomen der Elektronen im Festkörper. Nach der BCS⁸-Theorie ist eine anziehende Wechselwirkung zwischen jeweils zwei Elektronen, die durch den Austausch eines virtuellen Phonons vermittelt wird, entscheidend für supraleitende Effekte. Klassisch betrachtet durchläuft ein Elektron das Metallgitter und zieht durch die Coulomb-Kraft die positiven Ionenrümpfe aus ihrer Ruhelage. Dadurch ergibt sich eine lokale Polarisation des Gitters (Gitterverzerrung). Bewegt sich das Elektron schneller als die Ionenrümpfe in ihre Ruhelage zurückschwingen, dann wirkt die lokale Polarisation des Gitters wie eine positive Ladung und kann ein weiteres Elektron anziehen. Es erfolgt also eine gegenseitige Anziehung der Elektronen über eine Gitterschwingung also ein Phonon. Diese Austauschphononen heißen virtuell, da sie sich nicht in das Gitter ausbreiten, sondern nur während der kurzen Korrelationszeit zwischen den beiden Elektronen auftreten.

Cooper zeigte, dass eine beliebig schwache attraktive Wechselwirkung ausreicht, um zwei Elektronen aneinander zu binden. Unter den Bedingungen, dass die Energie des Phonons auf $\hbar\omega_D$ begrenzt ist, und dass eine Streuung der Elektronen nur in unbesetzte Zustände erfolgen kann (Pauli-Prinzip), ergibt sich der größte Energiegewinn für entgegengesetzt gleich große Impulse $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2$ und entgegengesetzten Spin:

$$\text{Cooper-Paar: } \{\vec{k} \uparrow, -\vec{k} \downarrow\}$$

Die Energie E des Cooper-Paares lässt sich abschätzen, wenn man berücksichtigt, dass die Elektron-Phonon-Kopplung V schwach ist:

$$E \approx 2E_F - 2\hbar\omega_D \exp\left[\frac{2}{Vn(E_F)}\right] \quad (2.29)$$

mit $n(E_F)$: elektronische Zustandsdichte an der Fermi-Kante.

Da E_F die Energie des nicht gebundenen Elektronen-Paares ist folgt, dass eine attraktive Wechselwirkung $V < 0$ zu einer Absenkung der Energie des Cooper-Paares führt:

$$\Delta E = -2\hbar\omega_D \exp\left[\frac{2}{Vn(E_F)}\right] \quad (2.30)$$

Zusätzlich zu dieser Energieabsenkung hat dieses neue Quasiteilchen nicht mehr einen halbzahligen, sondern einen ganzzahligen Spin und genügt damit der Bose-Einstein-Statistik. Die Elektronen, die Cooper-Paare bilden, können als Bosonen alle den tiefsten, um ΔE abgesenkten Zustand besetzen. Damit entsteht eine Energielücke der Größe ΔE an der Fermi-Kante in der Elektronenzustandsdichte.

Der Supraleiter-Ordnungsparameter⁹ Δ gibt an, in welchem Bereich um das Fermi-Niveau die Elektronenzustände in Cooper-Paare umgewandelt wurden, und wird durch die Energieabsenkung durch die Paarbildung bestimmt. Es ergibt sich:

$$\Delta = \sum_{\vec{k}} \frac{\Delta V}{\sqrt{\epsilon_k^2 + |\Delta|^2}} \left[\frac{1}{2} - f\left(\sqrt{\epsilon_k^2 + |\Delta|^2}\right) \right] \quad (2.31)$$

⁸Bardeen, Cooper und Schrieffer erhielten den Nobelpreis in Physik 1972 für ihre gemeinsam entwickelte, üblicherweise BCS-Theorie genannte Theorie der Supraleitung

⁹Der Ordnungsparameter Δ lässt sich experimentell aus dem Tunneleffekt zwischen zwei supraleitenden Schichten, die durch eine Oxidschicht getrennt sind, bestimmen.

mit ϵ_k : Einzelelektron-Energie, relativ zum Fermi-Niveau E_F und $f(E)$: Fermi-Verteilung.

Für Temperaturen $T \rightarrow \infty$ gibt es keine Lösung, für $T = 0$ K ergibt sich:

$$\Delta_0 := \Delta(T = 0 \text{ K}) = 2\hbar\omega_D \exp\left[-\frac{1}{Vn(E_F)}\right] \quad (2.32)$$

Es gibt also eine kritische Temperatur T_c , unterhalb der $\Delta > 0$ existiert. Die kritische Temperatur T_c lässt sich abschätzen:

$$T_c = 1.136 \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \exp\left[-\frac{1}{Vn(E_F)}\right] \quad (2.33)$$

Die aus der linearen Abhängigkeit der kritischen Temperatur T_c von der Debye-Frequenz $\omega_D \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$ folgende ($M^{-1/2}$)-Abhängigkeit der kritischen Temperatur T_c von der Ionenmasse M bezeichnet man als Isotopeneffekt.

Die Energielücke $\Delta(T)$, die den Grundzustand des Vielteilchenelektronensystems vom ersten angeregten Zustand trennt, ist nach der BCS-Theorie für $T = 0$ K durch die kritische Temperatur bestimmt:

$$\frac{2\Delta_0}{k_B T_c} = 3.52 \quad (2.34)$$

Die experimentellen Werte für das Verhältnis $\frac{2\Delta_0}{k_B T_c}$ liegen zwischen 3.2 und 4.6 für normale Supraleiter und zwischen 2 und 10 für Hochtemperatursupraleiter.

Nach der BCS-Theorie ist die Energielücke im \vec{k} -Raum isotrop, also in alle \vec{k} -Richtungen gleich. In Analogie zu den chemischen Orbitalen spricht man von einem Supraleiter mit einer s -Wellen-Symmetrie, der keine oder nur sehr wenig Anisotropie besitzt. Diese Symmetrie ist die einfachste, die man in der Natur finden kann und scheint für alle klassischen Supraleiter realisiert zu sein.

Hochtemperatursupraleiter

Während die BCS-Theorie Sprungtemperaturen größer als ca. 30 K für die sogenannten konventionellen Supraleiter ausschloß, wurden Ende der achtziger Jahre Verbindungen entdeckt, deren Sprungtemperaturen sich der 100 K-Grenze näherten und diese teilweise auch überschritten. Diese Verbindungen gehören zu den sogenannten Kupraten, deren supraleitende Eigenschaften 1986 von Bednorz und Müller¹⁰ bei der IBM in Zürich an LBCO¹¹ entdeckt wurden.

Die Kristallstruktur der Kuprate ist eine modifizierte Perovskitstruktur mit Sauerstoff-Defekt, wobei etwa ein Drittel der Sauerstoff-Gitterplätze nicht besetzt ist. Die Einheitszelle von YBCO¹² ist in Abb. 2.13 dargestellt. Kennzeichnend für diese Supraleiter ist

¹⁰Bednorz und Müller erhielten den Nobelpreis in Physik 1987 für ihren wichtigen Durchbruch in der Entdeckung der Supraleitfähigkeit in keramischen Materialien.

¹¹La_{2-x}Ba_xCuO₄ mit einer kritischen Temperatur $T_c \approx 30$ K

¹²YBa₂Cu₃O_{7-δ} mit einer kritischen Temperatur $T_c \approx 93$ K

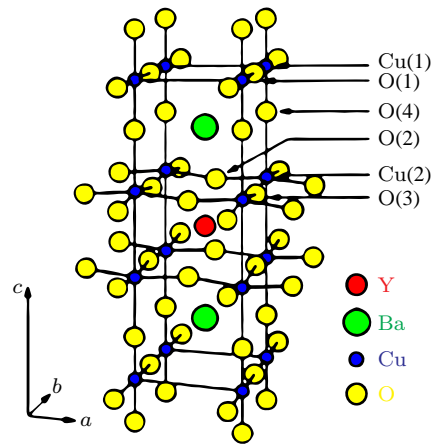


Abbildung 2.13: Einheitszelle der Kristallstruktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

die Existenz von CuO_2 -Ebenen, in denen die Supraleitung stattfindet. Die CuO_2 -Ebenen sind durch eine BaO -Schicht von den CuO -Ketten getrennt, die als Ladungsträger-Reservoir des Supraleiters dienen.

Die quasitragonalen bzw. orthorhombischen Zellendimensionen sind $a = 0.388 \text{ nm}$, $b = 0.384 \text{ nm}$ und $c = 1.163 \text{ nm}$. Ladungsträgerdotiert werden die Kuprate über den Sauerstoffgehalt, sodass ein Supraleiter wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mit $\delta = 0$ optimal dotiert ist mit einer kritischen Temperatur $T_c = 93 \text{ K}$. Durch eine Änderung des Sauerstoffgehalts der Einheitszelle ergeben sich niedrigere kritische Temperaturen. Dünne YBCO-Schichten haben in der Regel eine kritische Temperatur $T_c = 90 - 91 \text{ K}$ (Abb. 2.14).

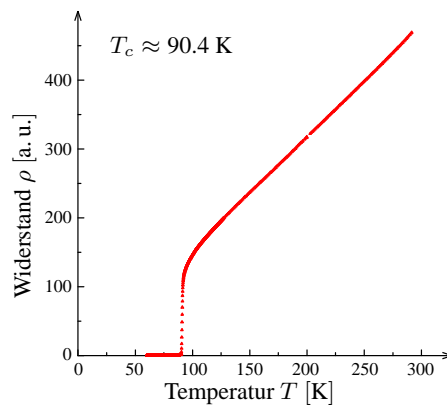


Abbildung 2.14: Widerstand als Funktion der Temperatur einer YBCO-Dünnschichtprobe

Der supraleitende Grundzustand der Kuprat-Supraleiter weicht von dem konventioneller Supraleiter ab. Typisch für konventionelle Supraleiter ist eine isotrope s-Wellen-Symmetrie, die einer Kugel im dreidimensionalen k -Raum entspricht. Das heißt, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines gepaarten Ladungsträgers relativ zum anderen fällt in alle Richtungen des Raumes exponentiell ab. Die Kuprat-Supraleiter hingegen besitzen einen $d_{x^2-y^2}$ -Grundzustand, d. h. es kommt zu einem Vorzeichenwechsel bei Drehung um

$\pi/2$ im k -Raum. Bei d -Wellen-Symmetrie sind die Partner nicht so eng beisammen, sodass die gegenseitige Abstoßung ihre Kopplung nicht stört.

Das Konzept der Elektronen-Paarung und eines resultierenden Quantenzustandes von kondensierten Paaren bleibt ein wesentlicher Bestandteil fast aller Theorien für die Hochtemperatursupraleitung. Der Ursprung der Paarung ist allerdings umstritten, wobei Spinfluktuationen oder nicht-phononische Mechanismen diskutiert werden.

Nach der BCS-Theorie (Abschnitt 2.3.3), welche die Tieftemperatursupraleitung gut zu erklären vermag, ruft ein sich bewegendes Elektron Verschiebungen der positiv geladenen Ionenrümpfe hervor, und diese virtuellen Phononen wechselwirken nun ihrerseits mit einem zweiten Elektron. Nach dem Spinwellen-Modell, beeinflusst ein Ladungsträger, der sich durch das Gitter bewegt, den Spin eines Gitter-Ions. Dadurch wiederum kippt der Spin des Nachbar-Ions und ein zweiter Ladungsträger mit entgegengesetztem Spin wird angezogen.

2.3.4 Leitfähige Polymere

Die meisten bekannten Kunststoffe sind Isolatoren. Der erste Schritt zu leitfähigen Polymeren gelang Shirakawa 1974 bei der Synthese von Polyacetylen (PA), das metallischen Glanz zeigte. Der Durchbruch gelang Heeger, MacDiarmid und Shirakawa¹³ 1977 durch Oxidation des PA mit Halogenen, wodurch die Leitfähigkeit gegenüber dem Ausgangsmaterial um neun Größenordnungen erhöht werden konnte.

Alle leitfähigen, organischen Polymere zeichnen sich molekular durch eine lange Kette konjugierter Doppelbindungen aus. Das einfachste leitfähige organische Polymer ist das Polyacetylen. Die PA-Kette ist aus alternierenden C-C-Einfach- und C-C-Doppelbindungen aufgebaut. Daher werden drei Valenzelektronen in ebenen sp^2 -Bindungen abgesättigt, wobei sie stabile σ -Bindungen bilden, da die Wellenfunktionen aufeinander ausgerichtet sind. Das Orbital des vierten Valenzelektrons steht senkrecht zu der durch die C-Kette gebildeten Ebene und diese ungepaarten p_z -Elektronen bilden kovalente π -Bindungen, die etwas schwächer als die σ -Bindungen sind.

Ein solches System sollte metallische Eigenschaften aufweisen, da, wie in einem metallischen Leiter, jedes Atom ein Elektron zum Leitungsband beisteuert. Wie Peierls gezeigt hat, ist ein solches eindimensionales Metall in adiabatischer Näherung instabil gegenüber einer statischen Gitterdeformation, deren Wellenvektor q mit dem doppelten Fermi-Wellenvektor $2k_F$ zusammenfällt (Peierls-Instabilität). Für ein eindimensionales elektronisches System mit teilweise gefülltem Band ist es energetisch günstiger, die Symmetrie des Kristallgitters zu reduzieren und an der Fermi-Kante (die in einer Dimension nur aus zwei Punkten besteht) eine Energielücke zu öffnen. Die Erhöhung der elastischen Energie des Gitters infolge der Deformation wird durch Öffnen der Lücke im elektronischen Band überkompensiert. Dieser Effekt ist bei halber Bandfüllung am stärksten und führt dann zu einer Dimerisierung des Systems. Das bedeutet, dass sich im Polymer lange Einfach- und kurze Doppelbindungen abwechseln (Konjugation) und sich halbleitende Eigenschaften ergeben.

¹³Heeger, MacDiarmid und Shirakawa erhielten den Nobelpreis in Chemie 2000 für die Entdeckung und Entwicklung leitfähiger Polymere

Es macht im PA energetisch keinen Unterschied, ob die Deformation des Moleküls in die eine oder die andere Richtung erfolgt, daher ergibt sich ein entarteter Grundzustand. Während der Bildung der Polymerketten kann es deshalb dazu kommen, dass zwei Einfachbindungen aufeinanderfolgen, womit die Bindungsalternanz zwischen Doppel- und Einfachbindung unterbrochen ist (Abb. 2.15). Dieses ungepaarte Elektron (Radikal) ist durch die benachbarten Doppelbindungen stabilisiert und wird, da es keine Ladung trägt, als neutrales Soliton bezeichnet. Solitonen sind stabile, lokalisierte Anregungszustände, die mit konstanter Geschwindigkeit ohne strukturelle und energetische Änderung wandern können und insofern Teilchencharakter besitzen.



Abbildung 2.15: Solitonen in Polyacetylen (PA)

Im Bändermodell besetzen diese Solitonen Zustände in der Mitte der Bandlücke. Somit benötigt das Radikal-Elektron nur noch die halbe Anregungsenergie, um in das Leitungsband angehoben zu werden. Daraus ergibt sich die bereits im undotierten Zustand vorhandene Leitfähigkeit des PA bei Raumtemperatur.

Treffen zwei neutrale Solitonen während ihrer Driftbewegung durch die Polymerkette aufeinander, vernichten sie sich gegenseitig unter Ausbildung einer π -Bindung, da diese einen energetisch günstigeren Zustand darstellt. Demnach kann die Konzentration neutraler Solitonen im PA nicht groß werden und dementsprechend gering ist die durch Solitonen vermittelte Leitfähigkeit.

Da das nicht-bindende Elektron reaktiv ist, kann das Soliton sein Elektron an ein Oxidationsmittel abgeben oder ein Elektron von einem Reduktionsmittel aufnehmen. Dabei entsteht ein positives (bzw. negatives) Soliton als ionische Struktur auf der Polymerkette. Auch diese sind durch die benachbarten Segmente der Kette stabilisiert und analog zu neutralen Solitonen entlang der Polymerkette beweglich. Im Gegensatz zu neutralen Solitonen können sie sich beim Aufeinandertreffen nicht gegenseitig auslöschen, da entweder alle Solitonen im Polymer positive Ladungen tragen (durch Oxidation) oder alle Solitonen negative Ladung tragen (durch Reduktion). Diese Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration durch Oxidation oder Reduktion und das Hinzufügen der jeweiligen Gegenionen nennt man Dotieren.

In Polyaromaten wie dem Polythiophen (PT) existiert kein entarteter Grundzustand, da die chinoide Form einen Zustand höherer Energie darstellt als der Grundzustand mit der aromatischen Form (Abb. 2.16). Daher kann kein Ladungstransport über Solitonen erfolgen.

Die als Ladungsträger fungierenden Quasiteilchen in leitfähigen Polyaromaten sind Polaronen und Bipolaronen. Ein Polaron ist eine Einheit aus einem Elektron und der durch das Elektron bewirkten Polarisation im Gitter. Die Wechselwirkung eines Polarons mit Spin $1/2$ mit einem identischen Teilchen führt zur Bildung eines spinlosen, doppelt geladenen Bipolarons. Im Polythiophen ist die Bildung von doppelt geladenen Bipolaronen energetisch günstiger als die Bildung von zwei einfach geladenen Polaronen.

Die Polaronen und Bipolaronen werden in Polyaromaten durch chinoide Strukturen innerhalb der aromatischen Ketten gebildet (Abb. 2.17). Neutrale Polaronen sind nicht sta-

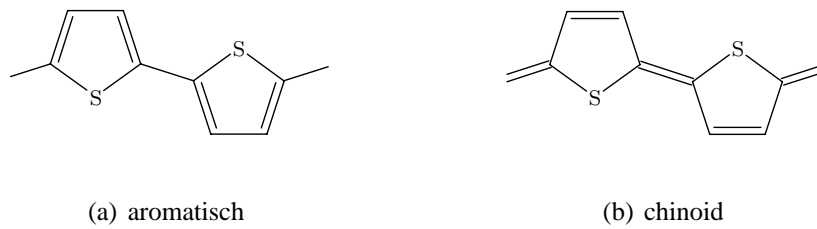


Abbildung 2.16: Aromatische und chinoide Form des Polythiophen (PT)

bil, da ihr diradikalischer Charakter eine schnelle Rückreaktion in den energetisch niedrigeren, aromatischen Zustand fördert. Polaronen und Bipolaronen werden daher vorrangig durch Dotieren erzeugt, wobei das Oxidations- bzw. Reduktionsmittel den Energieunterschied zwischen der aromatischen und der chinoiden Form überwinden muss.

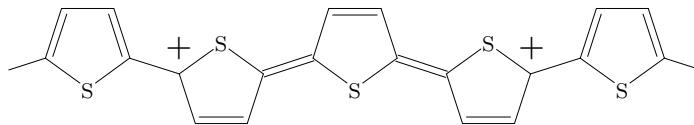


Abbildung 2.17: Doppelt geladenes Bipolaron auf einer PT-Kette

Im Bandstrukturmodell erzeugt das Soliton (Abb. 2.18(a)) ein Energieniveau in der Mitte zwischen Leitungs- und Valenzbandkante. Dieses Niveau ist einfach besetzt, wenn das Soliton neutral ist, daraus resultiert ungepaarter Spin und Paramagnetismus. Durch dotieren mit Donatoren oder Akzeptoren wird das Soliton negativ oder positiv geladen, wobei beide geladenen Solitonen Spin Null tragen. Das Polaron (Abb. 2.18(b)) dagegen bildet zwei Niveaus in der Energielücke, an zur Mitte der Lücke symmetrischen Positionen. Das untere Niveau eines positiv geladenen Polarons ist einfach besetzt, das obere Niveau ist unbesetzt. Bei einem negativ geladenen Polaron ist das untere Niveau von zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin und das obere Niveau einfach besetzt. Sowohl das negative wie das positive Polaron tragen ungepaarten Spin und verursachen Paramagnetismus. Die Länge des deformierten Kettenabschnitts ist von der Größe einiger Wiederholungseinheiten, beispielsweise etwa vier Thiophenringe beim Polythiophen.

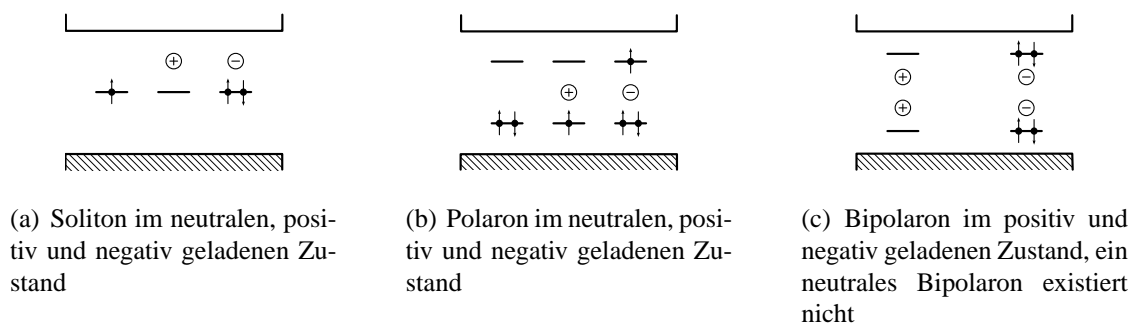


Abbildung 2.18: Position der Energie-Niveaus in leitfähigen Polymeren (nach [15])

In ungeordneten Halbleitern mit lokalisierten Zuständen in der Bandlücke ergibt sich die Leitfähigkeit nach dem Hopping-Modell aus Hüpfprozessen (d. h. aus durch Phononen vermitteltem Tunneln zwischen lokalisierten elektronischen Zuständen an verschiedenen Stellen). Die Anzahl der benachbarten Zustände mit erreichbarer Energie sinkt mit der Temperatur, da die thermische Energie $k_B T$ kleiner wird. Dadurch vergrößert sich die mittlere Weite der Hüpfprozesse und es ergibt sich für die Leitfähigkeit das Gesetz von Mott:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right] \quad (2.35)$$

mit

$$T_0 = \frac{24}{\pi r_0^3 k_B N(E_F)} \quad \text{und} \quad \sigma_0 = \frac{9}{4} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} e^2 \omega_0 \sqrt{\frac{r_0 N(E_F)}{k_B T}}$$

wobei $\gamma = \frac{1}{d+1}$ die Abhängigkeit von der Dimensionalität d des Hüpfprozesses beschreibt, r_0 : die Länge der Lokalisierung (bzw. Abklinglänge der Wellenfunktion), ω_0 : eine Frequenz der Größenordnung einer Molekularschwingung (d.h. $\omega_0 \approx 10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$) und $N(E_F)$: Dichte der lokalisierten Zustände am Fermi-Niveau.

Die Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors σ_0 wird in den meisten Fällen vernachlässigbar gegenüber der stärkeren Temperaturabhängigkeit des Exponentialterms. Betrachtet man nicht nur Einzel-Phonon-Prozesse sondern auch Multi-Phonon-Prozesse und bezieht auch Coulomb-Wechselwirkungen mit ein, ergibt sich für den Exponent γ ein Wert zwischen $1/4$ und 1 [15].

Ein anderes Modell zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ist das TFIT¹⁴-Modell von Sheng [49]. Es beschreibt $\sigma(T)$ unter der Annahme hochleitfähiger Regionen, die durch Potentialbarrieren der Breite w und der Höhe ΔE getrennt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ergibt sich nach der Formel von Sheng zu:

$$\sigma(T) = \sigma_\infty \exp \left[\frac{-T_1}{T_0 + T} \right] \quad (2.36)$$

mit

$$\Delta E = k_B T_1 \quad \text{und} \quad w = \frac{T_1}{T_0} \frac{\hbar}{2\sqrt{2m\Delta E}}$$

Der Ladungstransport findet durch Tunnelprozesse zwischen den leitfähigen Regionen statt. Die Tunnelprozesse sind dabei abhängig von thermisch aktivierten Spannungsfluktuationen über den isolierenden Lücken zwischen den hoch-leitfähigen Bereichen.

Polythiophen

Polythiophene sind leitfähige Polymere mit einer Grundstruktur wie in Abb. 2.16(a) dargestellt. Durch verschiedene Substituenten lassen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften modifizieren. Durch Substitution von Alkyl-Seitenketten beispielsweise kann die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erhöht werden. Dabei ergeben

¹⁴thermal fluctuation induced tunneling

sich vier verschiedenen Kopplungsmöglichkeiten der Alkylreste an die Polythiophen-Grundkette: HT-HT¹⁵, TT-HT, HT-HH und TT-HH (Abb. 2.19).

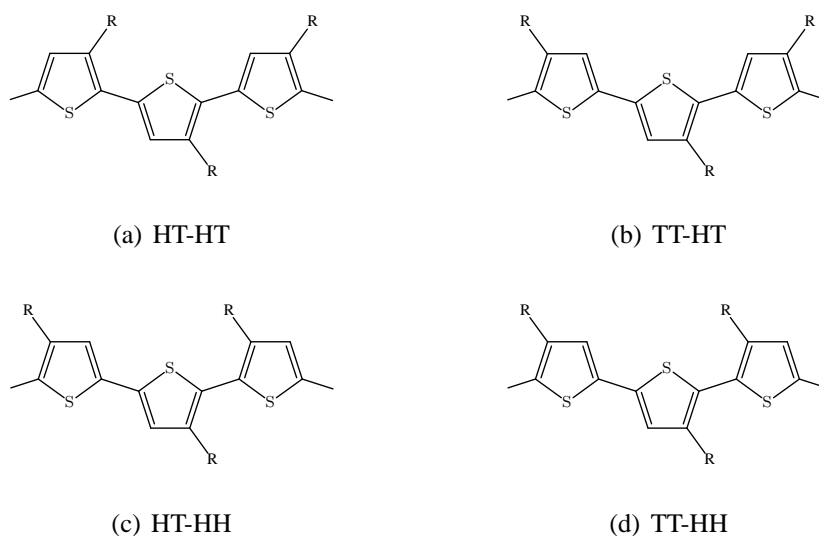


Abbildung 2.19: Kopplungstypen des P3AT [44]

Die als regioregular bezeichneten, nur (>90 %) aus HT-HT Verbindungen bestehenden Strukturen zeichnen sich durch erhöhte Leitfähigkeit sowohl im undotierten wie auch im dotierten Zustand aus.

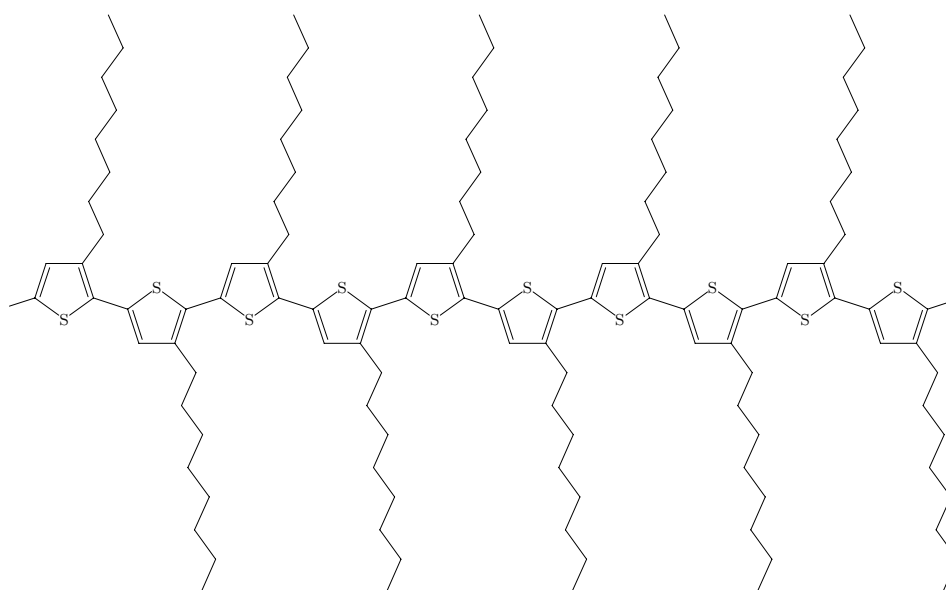


Abbildung 2.20: Poly(3-octylthiophen-2,5-diyl) (P3OT) regioregular

Durch die geordnete Abfolge der Seitenketten kommt es nicht zu sterischen Behinderungen entlang der Kette und damit entlang eines größeren Teils der Kette zu einem

¹⁵head-to-tail–head-to-tail

Überlapp der π -Bindungen. Durch das vermehrte Überlappen der π -Bindungen ergeben sich breitere Bänder mit kleineren Bandlücken und so die erhöhte Leitfähigkeit der regioregulären Strukturen [29].

Das in Abb. 2.20 dargestellte regioregulare Poly(3-octylthiophen) (P3OT) zeichnet sich durch gute Löslichkeit und Verarbeitbarkeit bei gleichzeitig hoher elektrischer Leitfähigkeit aus.

Die Leitfähigkeit kann bei höheren Temperaturen durch erhöhte Unordnung oder Dedotierung ein Maximum erreichen. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit stark dotierter P3AT¹⁶-Proben ändert sich bei Temperaturen über 300 K. Bei niedrigen Temperaturen steigt die Leitfähigkeit mit der Temperatur, erreicht dann jedoch ein Maximum zwischen 300 K und 370 K und sinkt dann mit weiter steigender Temperatur. Da das Maximum auch beim Abkühlen auftritt, lässt sich dieser Effekt bei P3AT nicht durch Dedotierung, sondern nur durch thermisch erhöhte Unordnung erklären [56].

2.4 Messung der Leitfähigkeit

Widerstände werden häufig mit Digital-Multimetern gemessen, die Messungen bis etwa 200 M Ω durchführen können. In einigen Fällen müssen Widerstände jedoch im Gigaohm-Bereich und darüber genau gemessen werden. Diese Messungen werden durchgeführt, indem man ein Elektrometer verwendet, das sowohl sehr kleine Ströme als auch mit hohem Innenwiderstand Spannungen messen kann. Durch den Einsatz eines Elektrometers können, abhängig von der angewendeten Methode, Widerstände bis zu 10^{18} Ω gemessen werden. Eine Möglichkeit ist, eine bekannte Spannung anzulegen und den resultierenden Strom mit einem Amperemeter zu messen. Bei der anderen Methode wird dem unbekanntem Widerstand ein konstanter Strom aufgezwungen und der Spannungsabfall über den Widerstand mit einem Voltmeter nachgewiesen.

2.4.1 Konstantspannung-Methode

Der grundsätzliche Aufbau für diese Messmethode ist in Abb. 2.21 dargestellt. Dabei wird eine Konstantspannungsquelle U mit dem unbekanntem Widerstand R und einem Elektrometer zur Strommessung in Reihe geschaltet.

Im Idealfall, d.h. mit idealer Spannungsquelle und idealem Amperemeter, fällt die gesamte Spannung über dem Widerstand R ab. Reale Spannungsquellen lassen sich meist als eine Reihenanzahl einer idealen Quelle ohne Innenwiderstand und eines seriell auftretenden Widerstands beschreiben. Um eine möglichst konstante Spannung anlegen zu können, muss der Innenwiderstand möglichst gross sein, insbesondere sehr viel größer als der zu messende Widerstand. Der Innenwiderstand des Elektrometers hingegen sollte sehr viel kleiner als der zu messende Widerstand sein, um den Stromfluss nicht zu verringern.

Mit dieser Methode werden vorwiegend hochohmige Widerstände, wie z. B. der Widerstand von Isolationsmaterialien oder der Leckwiderstand von Kondensatoren, ermittelt.

¹⁶Poly(3-alkylthiophen)

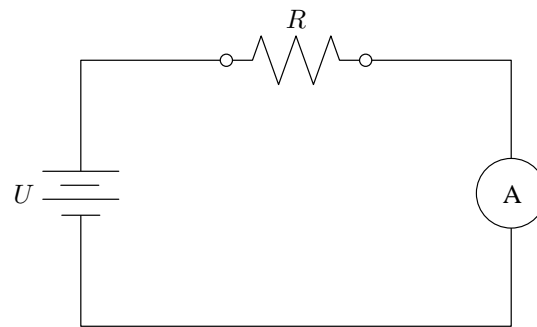


Abbildung 2.21: Konstantspannung-Methode

2.4.2 Konstantstrom-Methode

Prinzipiell erfolgt die Messung nach dieser Methode mit einem Aufbau wie in Abb. 2.22 skizziert.

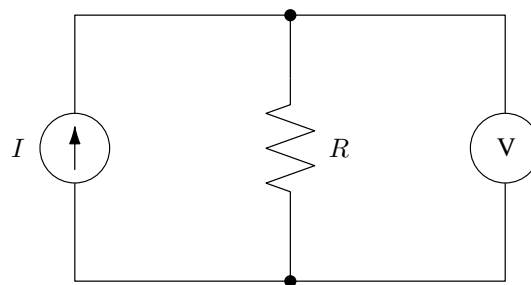


Abbildung 2.22: Konstantstrom-Methode

Der Strom I , der von einer Konstantstromquelle eingespeist wird, fließt durch den unbekanntem Widerstand R und der Spannungsabfall wird mit einem Voltmeter gemessen.

Der Vorteil der Messung nach dieser Methode ist die Möglichkeit, die Vier-Kontakt Technik oder die van der Pauw Technik anzuwenden.

Vier-Kontakt und van der Pauw Technik

Der Vorteil der Vier-Kontakt Messung liegt in der besonders bei kleinen Probenwiderständen wichtigen Tatsache, dass Leitungs- und Kontaktwiderstände (und damit auch deren Temperaturabhängigkeit) nicht mit gemessen werden. Es werden an der Probe vier Kontakte angebracht, wobei die äußeren der Stromzufuhr, und die inneren der Spannungsmessung dienen. Der Spannungsabfall zwischen den inneren Kontakten wird bestimmt.

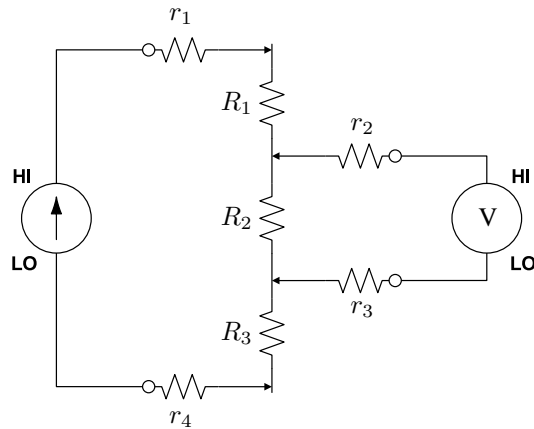


Abbildung 2.23: Ersatzschaltbild einer Vier-Kontakt Messung

Die Abb. 2.23 zeigt das Ersatzschaltbild der Anordnung. Die Probe wird mittels einer Stromquelle mit einem konstanten Strom versorgt. Neben dem Probenwiderstand $R = R_1 + R_2 + R_3$ existieren im Stromkreis die parasitären Kontakt- und Zuleitungswiderstände r_i . An all diesen Widerständen fallen Spannungen ab. Die Spannungsmessung erfolgt über den in der Abbildung rechten Kreis. Auch in diesem Kreis befinden sich parasitäre Widerstände der Kontaktierung bzw. der Zuleitung. Da das Voltmeter einen hohen Innenwiderstand hat, sodass in diesem Kreis praktisch kein Strom fließt, treten hier an den Kontakt- und Zuleitungswiderständen auch keine Spannungsabfälle auf und das Voltmeter misst nur den Spannungsabfall über R_2 . Die Widerstände in dem in der Abbildung linken Kreis, beeinflussen die Messung nicht, da sie im Stromkreis mit dem zu messenden Widerstand in Reihe geschaltet sind.

Bringt man die Kontakte in gleichem Abstand in der Mitte einer planaren Probe an, so lässt sich mit dieser Methode der spezifische Widerstand des Probenmaterials ermitteln. Der Widerstand ergibt sich zu:

$$\rho = \frac{\pi t k U}{\ln 2 I} \quad (2.37)$$

mit U : gemessene Spannung, I : aufgezwingener Strom, t : Dicke der Probe und k : Korrekturfaktor.

Bei der van der Pauw Methode [55, 54] nutzt man auch vier Kontakte auf der Probe, diese können aber in beliebigem Abstand voneinander angebracht werden. Um Messungen durchzuführen, müssen Probe und Kontakte einige Voraussetzungen erfüllen:

- Die Probe muss zusammenhängend sein, d.h. sie darf keine Löcher aufweisen. Außerdem muss sie homogen sein und es ist eine gleichmäßige Dicke der Probe erforderlich.
- Die Kontakte müssen am Rand der Probe liegen, möglichst klein und möglichst weit voneinander entfernt sein.

Es sind insgesamt zwei Messungen, mit einer Verschaltung wie in Abb. 2.24 dargestellt, notwendig. Dabei ergeben sich die Widerstände $R_{AB,CD}$ und $R_{BC,DA}$ aus den angelegten Strömen und gemessenen Spannungen nach dem Gesetz von Ohm. Zusätzlich lassen sich die Widerstände $R_{CD,AB}$ und $R_{DA,BC}$ bestimmen.

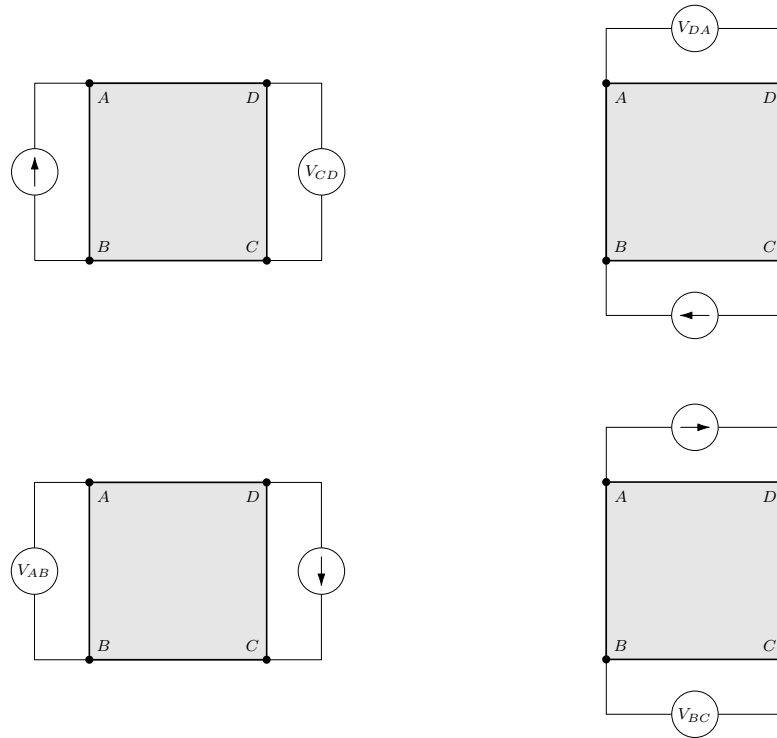


Abbildung 2.24: Messanordnungen nach van der Pauw

Der spezifische Widerstand ρ der Probe ergibt sich dann aus:

$$\rho_1 = \frac{\pi t}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f_1 \quad (2.38)$$

der Korrekturfaktor f_1 ist dabei eine Funktion, die nur von dem Verhältniss $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$ der Widerstände abhängt und folgende Gleichung erfüllt:

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = f_1 \operatorname{arccosh} \left[\frac{\exp \left[\frac{\ln 2}{f_1} \right]}{2} \right] \quad (2.39)$$

Wenn die Widerstände $R_{AB,CD}$ und $R_{BC,DA}$ sich nicht zu stark voneinander unterscheiden, kann f_1 wie folgt angenähert werden:

$$f_1 \approx 1 - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^4 \left(\frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right) \quad (2.40)$$

Ermittelt man noch die Widerstände $R_{CD,AB}$ und $R_{DA,BC}$ so lässt sich ein zweiter Wert ρ_2 des spezifischen Widerstands berechnen. Daraus kann ein mittlerer spezifischer

Widerstand $\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}$ der Probe errechnet werden. Wenn die beiden Werte ρ_1 und ρ_2 um mehr als 10 % voneinander abweichen, ist die Probe nicht einheitlich genug, um den spezifischen Widerstand nach der van der Pauw Methode messen zu können [31].

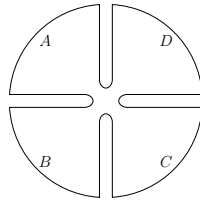


Abbildung 2.25: Cloverleaf-Geometrie

Der Einfluss von Form und Position der Kontakte auf der Probe lässt sich zusätzlich vermindern, indem Proben in Cloverleaf¹⁷-Geometrie (Abb. 2.25) verwendet werden.

2.4.3 Möglichkeiten zur Vermeidung von Messfehlern

Eine häufige Fehlerquelle bei Messungen hoher Widerstände beruht auf dem Leck-Widerstand der Kabel und des Aufbaus. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, sollten geeignete Isolatoren ausgewählt und Feuchtigkeit vermieden werden. Außerdem gibt es die Möglichkeit des Guarding¹⁸ und der Baseline-Suppression¹⁹.

Wahl der besten Isolierung

Verschiedene Eigenschaften müssen bei der Auswahl eines isolierenden Materials beachtet werden:

- Volumenwiderstand: Leckstrom direkt durch das Material;
- Oberflächenwiderstand: Leckstrom über die Oberfläche, hauptsächlich eine Funktion der Oberflächenverunreinigungen;
- Wasserabsorption: Leckstrom abhängig von der Menge des Wassers, das von der Isolierung aufgesogen worden ist;
- Piezoelektrische Effekte: Herstellung eines Ladungsungleichgewichts (und folglich eines Stromflusses oder einer Spannungsverschiebung) durch mechanischen Druck;
- Triboelektrische Effekte: Herstellung eines Ladungsungleichgewichts durch Reibungseffekte, wenn Materialien gegeneinander reiben;
- Dielektrische Absorption: die Tendenz eines Isolators, Ladungen über lange Zeitabschnitte zu speichern oder freizugeben.

In Tab. 2.1 sind die unterschiedlichen Eigenschaften einiger Isolatoren dargestellt.

¹⁷dt.: Kleeblatt

¹⁸dt.: Schützen

¹⁹dt.: Unterdrückung des Hintergrundes

Material	Volumen Widerstand [Ωcm]	E I G E N S C H A F T			
		Widerstand gegen Wasser- absorption	Minimale Piezoelektrische Effekte ¹	Minimale Triboelektrische Effekte	Minimale Dielektrische Absorption
Sapphire	$> 10^{18}$	+	+	0	+
Teflon PTFE	$> 10^{18}$	+	-	-	+
Polyethylene	10^{16}	0	+	0	+
Polystyrene	$> 10^{16}$	0	0	-	+
Kel-F	$> 10^{18}$	+	0	-	0
Ceramic	$10^{14} - 10^{15}$	+	0	-	0
Nylon	$10^{13} - 10^{14}$	-	0	-	-
Glass Epoxy	10^{13}	-	0	-	-
PVC	5×10^{13}	+	0	0	-

+ Material sehr gut bezüglich der Eigenschaft.
 0 Material mäßig gut bezüglich der Eigenschaft.
 - Material schwach bezüglich der Eigenschaft.

¹In nicht-piezoelektrischen Isolatoren Effekte durch gespeicherte Ladungen

Tabelle 2.1: Eigenschaften verschiedener Isolatoren [31]

Die im Messaufbau verwendeten Isolatoren sollten einen um einige Größenordnungen größeren Widerstand aufweisen, als der zu messende Widerstand, andernfalls stören Leckströme die Messung.

Auch von Isolatoren absorbierte Feuchtigkeit kann die Messung beeinträchtigen. Daher sollte entweder ein Isolator gewählt werden, der Feuchtigkeit kaum absorbiert, oder unter entsprechend trockenen Umgebungsbedingungen gearbeitet werden.

Erzeugte Ströme

In Stromkreisen können durch triboelektrische, piezoelektrische und elektrochemische Effekte Ströme erzeugt werden, die die Messgenauigkeit einschränken.

Triboelektrische Ströme werden durch Ladungen hervorgerufen, die durch Reibung zwischen Isolator und Leiter erzeugt werden. So können beispielsweise in einem Koaxialkabel durch Bewegen des Kabels Ströme erzeugt werden, die eine Messung beeinträchtigen. In Standardkabeln können sich so Ströme bis zu 10^{-8} A [31] ergeben. In rauscharmen Kabeln ist dieser Effekt um einige Größenordnungen kleiner. Zudem sollte während der Messung darauf geachtet werden, dass die Kabel keinen Vibrationen oder Temperaturschwankungen ausgesetzt sind.

Piezoelektrische Ströme werden in verschiedenen Keramiken durch mechanischen Druck erzeugt und können die Messung beeinträchtigen, wenn solche Keramiken als Isolatoren oder Bauteile in Messaufbauten eingesetzt werden.

Fehlerströme durch elektrochemische Effekte können erzeugt werden, wenn zwischen zwei Leitern aus unterschiedlichen Metallen durch einen verunreinigten Isolator, beispielsweise auf einer Leiterplatte, eine Batterie gebildet wird. Dieser Effekt, der Ströme bis zu 10^{-8} A [31] erzeugt, kann vermieden werden, wenn man gleiche Metalle verwendet, die verwendeten Materialien reinigt und die Feuchtigkeit reduziert.

Guarding

Eine andere Möglichkeit Leck-Ströme zu vermindern ist das Guarding. Abb. 2.26 zeigt einen hochohmigen Widerstand, der von zwei Isolatoren gestützt wird, die in einem Metallgehäuse angebracht sind.

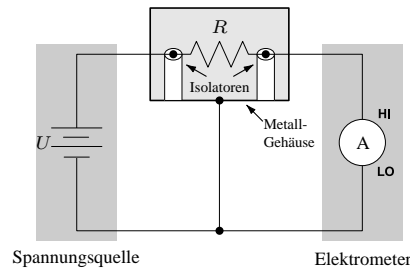


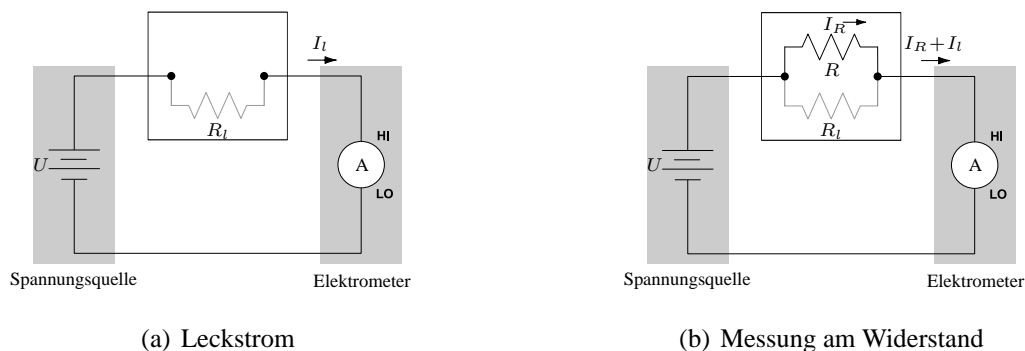
Abbildung 2.26: Guarding

Dieser Stromkreis wird geschützt, indem man das Metallgehäuse auf das niedrigere Potential legt. Dadurch wird die Oberseite des in der Abbildung rechten Isolators auf annähernd das gleiche Potential wie die Unterseite gebracht. Der Spannungsunterschied ist gleich dem Spannungsabfall über dem Elektrometer. Da die Oberseite und die Unterseite des Isolators auf fast gleichem Potential liegen, fließt kein bedeutender Strom durch den Isolator, und fast der ganze Strom der durch die Probe fließt kann mit dem Amperemeter nachgewiesen werden. Der Leckstrom, der durch den anderen Isolator (in der Abbildung links) und die schützende Leitung fließt, wird nicht vom Amperemeter registriert und verfälscht daher auch nicht das Messergebnis.

Durch Guarding können auch die kapazitiven Effekte im Messaufbau (d.h. die Kapazität der Leitungen und die Eingangskapazität des Elektrometers) verringert, und damit die Ansprechzeiten der Messung beschleunigt werden.

Baseline-Suppression

Mit der Baseline-Suppression werden Leckströme, die die Messung des unbekannten Widerstands beeinträchtigen könnten, gelöscht.



(a) Leckstrom

(b) Messung am Widerstand

Abbildung 2.27: Baseline-Suppression vermindert den Fehler durch Herausrechnen des Leckstromes

In Abb. 2.27 ist der Aufbau des Messsystems dargestellt, wobei der zu messende Widerstand in Abb. 2.27(a) nicht eingebaut ist, sodass der Widerstand R_l durch Messung

des Leckstromes I_l bestimmt werden kann.

In Abb. 2.27(b) ist der Widerstand R angeschlossen, der Strom $I_m = I_R + I_l$ kann gemessen werden. Der zu messende Widerstand ergibt sich dabei aus der angelegten Spannung, dem gemessenen Strom und dem zuvor gemessenen Leckstrom zu:

$$R = \frac{U}{I_m - I_l}$$

Durch Herausrechnen des Leckstromes kann damit ein systematischer Fehler korrigiert werden.

3 Materialien und Methoden

3.1 Aufbau der Messapparatur

Der Versuchsaufbau (Abb. 3.1) bestand aus einem Kryostaten mit geschlossenem Kältemittelkreislauf (Cryo Express, Cryophysics, Geneva, CH), der um einen Aufbau zur I/V -Spektroskopie erweitert wurde. Zur Steuerung und Datenaufnahme wurde ein LabVIEW-Programm (LabVIEW6.0, National Instruments, Austin TX, USA) geschrieben.



Abbildung 3.1: Messplatz mit Kryostat und Kompressor

3.1.1 Der Kryostat

Der Kryostat Abb. 3.2 war mit einer zweistufigen Gifford-McMahon Kältemaschine ausgerüstet und konnte im Temperaturbereich von etwa 11 - 315 K betrieben werden. Die Steuerung erfolgte mit dem Temperatur-Regler (Model 330 Temperature Controller, Lake Shore Cryotronics, Westerville OH, USA) durch eine in der Nähe der Probe befestigte Heizfolie (Kapton Heizer 25 Ω , Minco EC, Niederuzwil, CH). Die Temperatur am

Kühlfinger wurde mit zwei Si-Dioden (DT-470-SD-12 Silicon Diode, Lake Shore Cryotronics) in Vierleitermeßtechnik bestimmt. Dabei wurde die eine zur Temperatursteuerung und die andere zur Bestimmung der Proben­temperatur verwendet. Mit Temperatursensoren dieses Typs sind ohne Kalibrierung Messungen mit einer Genauigkeit von ± 0.5 K im Temperaturbereich 2 - 100 K, von ± 1.0 K bei 100 - 305 K und von ± 2.0 K bei 305 - 475 K möglich.

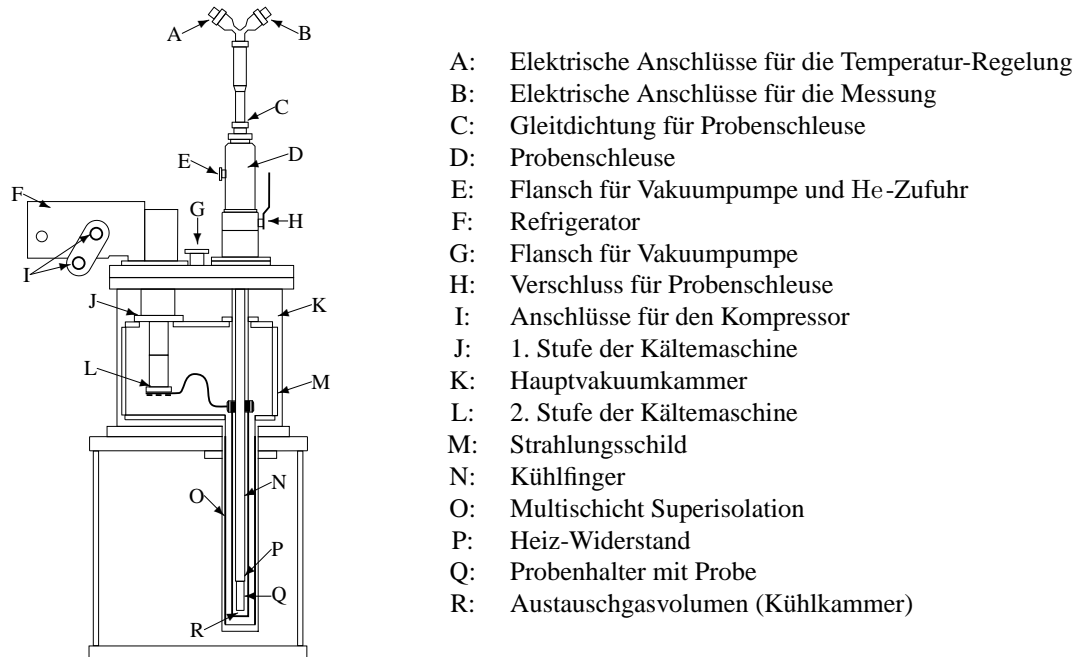


Abbildung 3.2: Schema Cryo­physics Cryo-Express

Vor der Abkühlung wurde die Probenkammer evakuiert und mit He-Gas (Helium 5.0, Linde, Höllriegelskreuth, D) geflutet. Es konnten daher Proben mit geringer thermischer Leitfähigkeit verwendet werden, da der Wärmeübertrag durch das He-Gas gewährleistet wurde. Durch einen Cu-Schild um das Probenraumvolumen wurde eine homogene Temperaturverteilung an der Probe erreicht. Um auch bei tiefen Temperaturen einen ausreichenden Wärmeübertrag zu erhalten, wurde bei Raumtemperatur ein Druck von 0.5 bar beim Befüllen mit Helium eingestellt.

Ein Probenwechsel während des Betriebs des Kryostaten war durch Heraufziehen des Kühl­fingers (N) aus der Kühlkammer (R) in die Probenschleuse (D) möglich. Nachdem man den Kühlfinger aus der Kühlkammer gezogen hatte, konnte diese mit dem Verschluss (H) von der Probenschleuse abgetrennt werden, und der Kühlfinger konnte nach Belüften ausgebaut werden.

3.1.2 *I/V*-Spektroskopie

Um Leitfähigkeitsmessungen an einer YBCO-Dünnschichtprobe durchführen zu können, wurde ein Messsystem aus einer Konstantstromquelle (Model 263 Calibrator/Source, Keithley Instruments, Cleveland OH, USA) und einem Voltmeter (Model 182 Sensitiv

Digital Voltmeter, Keithley Instruments) aufgebaut. Mit diesem Messsystem waren Messungen nach der Vier-Kontakt Technik oder der van der Pauw Technik (Abschnitt 2.4.2) möglich. Die Zuleitungen zur Probe innerhalb des Kryostaten bestanden aus vier paarweise verdrehten Phosphorbronze-Drähten um den Wärmeeintrag zu minimieren.

Um die kleineren Leitfähigkeiten der P3OT-Proben messen zu können, musste ein neues System aufgebaut werden. Hierzu wurde eine Konstantspannungsquelle (NI 6052E, National Instruments) mit dem zu messenden Widerstand und einem Elektrometer (Model 6517A Electrometer/High Resistance Meter, Keithley Instruments), wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, in Reihe geschaltet.

3.1.3 Instrumentensteuerung und Datenerfassung

Die Aufnahme eines I/V -Spektrums bei einer bestimmten Temperatur erfordert die Steuerung der Messgeräte sowie das Einlesen verschiedener Messsignale. Hierzu wurde ein LabVIEW¹-Programm geschrieben. LabVIEW ist ein grafisches Programmiersystem, das auf der Programmiersprache G basiert und zur Gerätesteuerung, Datenerfassung, Datenanalyse und Datenpräsentation eingesetzt wird.

Im Gegensatz zu herkömmlichen textbasierten Programmiersprachen (wie C, BASIC etc.) ist G eine graphische Programmiersprache. Das sogenannte Blockdiagramm stellt den Quellcode des Programms dar. Einzelne Objekte, die Daten senden oder empfangen bzw. spezielle Funktionen ausführen, werden durch „Drähte“ miteinander verknüpft, die den Datenfluß repräsentieren. Die graphische Datenflußprogrammierung in Form von sogenannten virtuellen Instrumenten (VI²) unterscheidet sich deutlich von der sequentiellen Anordnung in textbasierten Sprachen. Virtuelle Instrumente stellen eine Visualisierung und Zentralisierung komplexer Messsysteme auf einem Personalcomputer (PC) in Form einer graphische Benutzerschnittstelle (GUI³) dar. Die Kommunikation zwischen PC und Messgeräten erfolgt über eine IEEE-488 Schnittstelle.

Die folgende Auflistung gibt einen Überblick über verschiedene Einheiten des Messsystems, deren Computersteuerung mit LabVIEW realisiert wurde:

- Steuerung der Temperaturregelung mittels Widerstandsheizung und Erfassung der Temperaturmesswerte (Lake Shore Model 330 Temperature Controller)
- Steuerung der Regelung des elektrischen Stroms (Keithley Model 263 Calibrator/Source)
- Erfassung der Spannungsmesswerte (Keithley Model 182 Sensitive Digital Voltmeter)

Das Programm wurde so gestaltet, dass bei einstellbaren Temperaturen die Strom/Spannungs-Charakteristik der Probe ermittelt wird. Dazu lässt sich eine Temperatur, bei der die erste I/V -Messung durchgeführt werden soll, der Temperatursprung zur nächsten Messtemperatur und die Anzahl der Temperatursprünge vorgeben. Ebenso werden der vorzugebende Strom und die Anzahl und Größe der Stromintervalle auf

¹Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench

²engl.: virtual instrument

³engl.: graphical user interface

der Bedienungsoberfläche eingetragen. Die Spannungsmesswerte werden nach einer vorgegebenen Zeit ausgelesen. Bei eingeschaltetem Kryostaten lassen sich so automatisiert I/V -Messkurven im Temperaturbereich von 11 - 300 K aufnehmen.

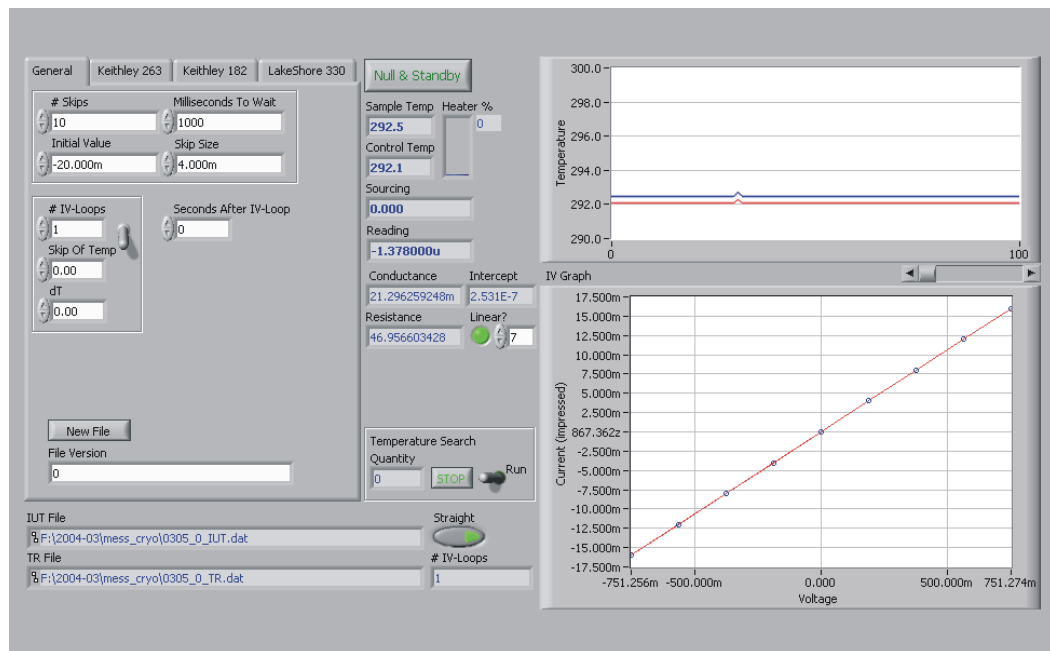


Abbildung 3.3: Benutzeroberfläche des Messprogramms

Das Programm stellt den Verlauf der Temperatur und die I/V -Messkurven grafisch dar und schreibt die ermittelten Daten in eine vorzugebende Datei. Für den Fall eines linearen Zusammenhangs zwischen Strom und Spannung (Gesetz von Ohm) wird eine lineare Regression der Messwerte durchgeführt und die Steigung mit ihrer Standardabweichung sowie die mittlere Temperatur der Messung, ebenfalls mit Standardabweichung, in eine weitere Datei geschrieben. Um einen zeitlichen Verlauf darstellen zu können, wird bei jedem Auslesen der Spannungsmesswerte die Systemzeit des PC registriert und zusammen mit den Messwerten abgespeichert. Abb. 3.3 zeigt die GUI, in die die Eingaben erfolgen und die Ergebnisse parallel zur Abspeicherung ausgegeben werden.

Zur Steuerung des Präzisionselektrometers (Model 6517A Electrometer) und der Spannungsquelle (NI 6052E) wurde ein bereits vorhandenes LabVIEW-Programm verwendet, das um ein Unterprogramm (SubVI) zur Erfassung der Systemzeit erweitert wurde. Ein weiteres Programm wurde zur Steuerung der Temperaturregelung und Erfassung der Temperaturmesswerte und der zugehörigen Zeiten geschrieben. Durch die Erfassung der Systemzeiten in diesen Programmen konnten die mit zwei getrennten Systemen aufgenommenen Daten nach Abschluss der Messung zusammengeführt werden.

3.2 Präparation und Charakterisierung der Proben

Die YBCO-Dünnschicht Proben wurden freundlicherweise von German Hammerl, Universität Augsburg, zur Verfügung gestellt. Es handelte sich dabei um etwa 130 nm dicke

YBCO-Filme, die mittels PLD⁴ auf 5×5 mm großen STO⁵-Einkristallen gewachsen wurden.

Die Proben wurden mit einem für tiefe Temperaturen und geringe Drücke geeigneten Kleber (GE-7031, Cryophysics, Darmstadt, D) auf dem Probenhalter befestigt. Die Kontaktierung erfolgte mit Leitsilber (G302, Plano, Wetzlar, D) in den vier Ecken der Probe, in Anlehnung an die van der Pauw Methode (Abschnitt 2.4.2).

Zur Kontaktierung der P3OT-Proben wurden Anschlussstrukturen wie in Abb. 3.4 skizziert hergestellt.

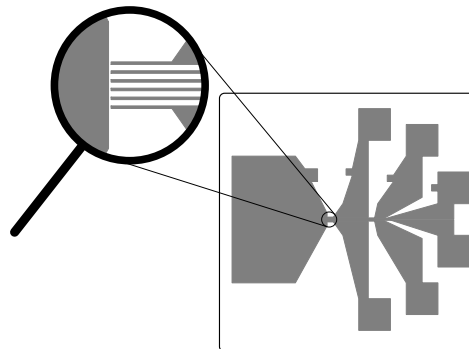


Abbildung 3.4: Anschlussstruktur

Die Strukturen wurden mit einem AFM (Nanoscope IIIa Multimode AFM, Digital Instruments, Santa Barbara CA, USA) charakterisiert und daraufhin mit P3OT beschichtet. Das aufgetragene P3OT wurde ebenfalls mit dem AFM abgebildet. Auch diese Proben wurden mit GE-7031 auf einem Probenhalter fixiert. Die Kontaktierung erfolgte mit Leitsilber auf den Kontaktierungsflächen der Anschlussstrukturen.

3.2.1 Herstellung der Anschlussstrukturen

Die Anschlussstrukturen wurden mit einem als Lift-Off Prozess bezeichneten, lithographischen Verfahren hergestellt. Im Folgenden werden die einzelnen Prozessschritte beschrieben:

- (a) Die als Substrat verwendeten Deckgläser (8×8 #5, Menzel-Gläser, Braunschweig, D) wurden im Ultraschallbad (Ultraschall-Reinigungsgerät T 310, Elma, Singen, D) jeweils für eine Minute in Aceton (C_3H_6O p.a., J.T. Baker, Deventer, NL), Ethanol (C_2H_5OH p.a., J.T. Baker) und Reinstwasser (Milli-Q, Millipore, Eschborn, D) gereinigt (Abb. 3.5(a)) und anschließend mit N_2 -Gas (Stickstoff, Linde, Höllriegelskreuth, D) trockengeblasen.
- (b) Der als Spin-Coating bezeichnete Aufschleuderprozess (Abb. 3.5(b)) wird zur Abscheidung einer einheitlichen Schicht verwendet, wobei die Zentrifugalkraft, die bei

⁴pulsed laser deposition

⁵ $SrTiO_3$

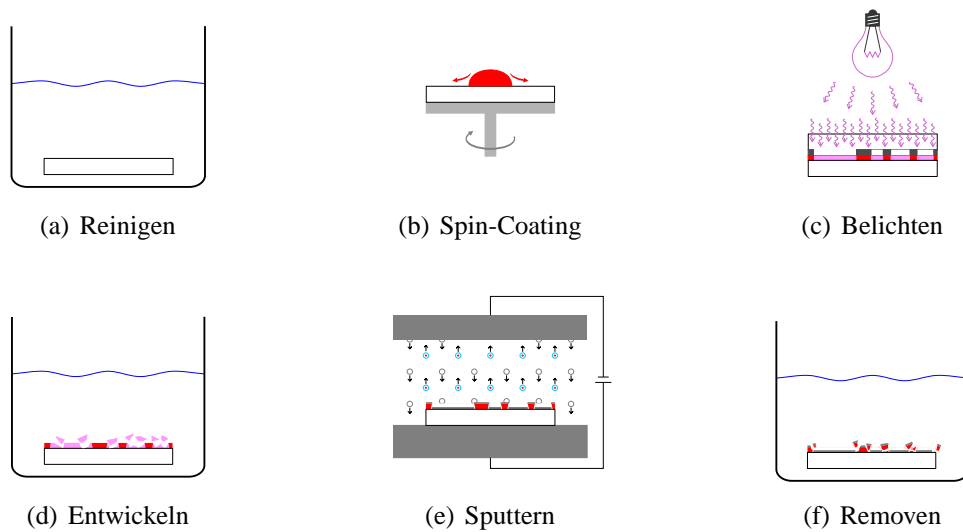


Abbildung 3.5: Herstellung leitfähiger Platin-Strukturen (schematisch)

der Rotation des Substrats entsteht, genutzt wird, um einen homogenen Film mit einer geringen Dicke zu erzeugen. Bei diesem Prozess wird ein dünner Film gebildet, indem man einen Tropfen eines gelösten oder dispergierten Materials auf ein Substrat gibt und dieses dann mit hoher Geschwindigkeit rotieren lässt. Der größte Teil der aufgetropften Flüssigkeit wird vom Substrat geschleudert, nur ein dünner Film bleibt zurück. Die Dicke der Schicht hängt von der Konzentration der Lösung/Dispersion und der Rotationsgeschwindigkeit ab.

Zur Beschichtung der Substrate mit positiv-Photoresist (AR-P 535, Allresist, Strausberg, D) wurden diese in den Spin-Coater (DELTA 10 Spin Coater, Ble-Laboratory Equipment, München, D) eingesetzt. Der Photoresist wurde daraufhin aufgetragen und bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 400 rpm für 1 s gleichmäßig auf dem Substrat verteilt. Durch das folgende Schleudern mit einer Geschwindigkeit von 4000 rpm für 30 s konnten Filmdicken von etwa 1.2 μm erhalten werden. Die anschließende Temperung auf der Heizplatte (HT-303D, ATV-Technologie, München, D) wurde bei einer Temperatur von 95 °C für 30 Minuten durchgeführt, wobei das Substrat schon zu Beginn der Aufheizphase auf die Heizplatte gelegt wurde. Die Verarbeitung des Photoresists muss bis nach der Entwicklung unter Gelblight erfolgen, da andere Wellenlängen zu einer unerwünschten Belichtung führen würden.

- (c) Vor der Belichtung wurden die Substrate auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Photoresist-Film wurde mit einer mit einem Laser-Belichter⁶ (DWL-66 Heidelberg Instruments, Heidelberg, D) hergestellten, Tantal/Gold-Maske⁷ abgedeckt und im Flutbelichter (Modell 8011, Oriel Corporation, USA) für 1 s mit UV-Licht (350 - 450 nm, 500 W/m^2) belichtet (Abb. 3.5(c)).

⁶Arbeitsgruppe Prof. Dr. Reiss

⁷entworfen und hergestellt von H. Kleine

- (d) Die Entwicklung des Photoresists erfolgte durch Eintauchen für 30 - 40 s in ein Entwickler-Bad aus einem Teil Reinstwasser und zwei Teilen Entwickler (AR300-26, Allresist, Strausberg, D). Die genaue Entwicklungszeit wurde dabei so gewählt, dass die unter dem Lichtmikroskop zu erkennende Lücke möglichst klein war. Am Ende der Entwicklungszeit wurde das Substrat in Reinstwasser getaucht, um zu verhindern, dass Entwicklerreste die Resistschicht zerstören.
- (e) Zur Beschichtung mit Platin wurde die Methode der als Sputtern bezeichneten Targetzerstäubung (Abb. 3.5(e)) angewendet. Dabei wird eine Gasentladung genutzt, um ein Ar^+ -Plasma zu erzeugen und durch Beschleunigen der Ionen im elektrischen Feld auf eine Festkörperoberfläche, das Target, aus dieser Atome herauszulösen. Diese herausgelösten Atome gelangen nach Stößen mit den Gas-Ionen zum Substrat und bilden eine Schicht, deren Dicke und Rauigkeit im wesentlichen vom Sputter-Strom, dem Prozessgasdruck und der Dauer abhängt.

Zur Herstellung einer dichten und glatten Pt-Schicht mit einer Schichtdicke von etwa 6 - 10 nm wurde an der Sputteranlage (MED 020 Coating System, BAL-TEC, Balzers, FL) ein Ar-Druck von $3 - 5 \cdot 10^{-3}$ mbar eingestellt. Bei einem Sputter-Strom von 75 mA wurde der Verschluss, der das Pt-Target abdeckt, jeweils für eine Sekunde geöffnet. Pro Sekunde kondensieren etwa $\frac{2}{3}$ nm Platin auf dem Substrat. Durch das zwischenzeitliche Schließen konnte die Rauigkeit der Pt-Oberfläche verringert werden.

- (f) Um den Photoresist zu entfernen, und damit die Platin-Elektroden freizulegen, wurden die Substrate für 4 Minuten im Ultraschallbad mit Remover (AR 300-70, Allresist, Strausberg, D) behandelt (Abb. 3.5(f)). Anschließend wurden die Anschlussstrukturen mit Reinstwasser gespült und zum Trocknen mit Stickstoff abgeblasen.

3.2.2 AFM

Die so gefertigten Anschlussstrukturen wurden mit dem AFM vermessen, d. h. die Größe der Lücke zwischen den Elektroden und die Schärfe der Kanten wurden bestimmt.

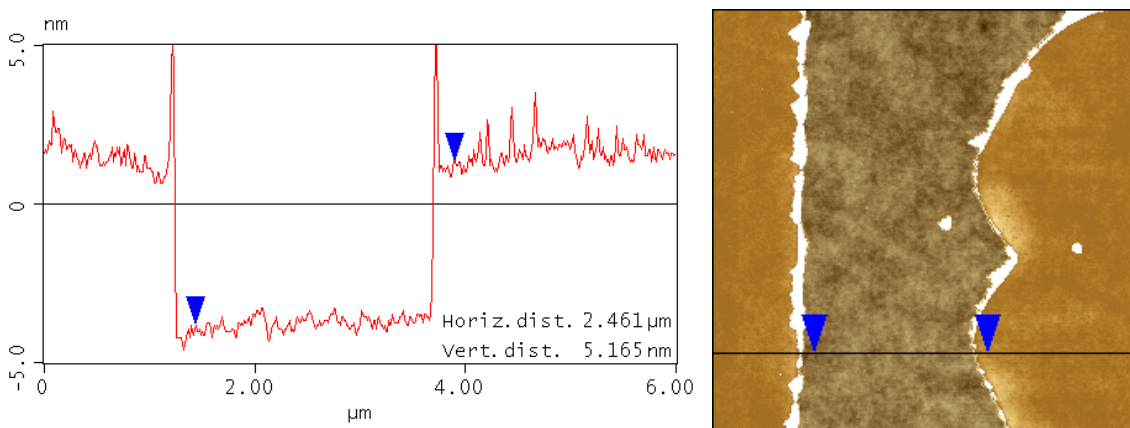


Abbildung 3.6: Profil einer Anschlussstruktur

Zur Bestimmung der Topographie wurde das AFM im TappingMode (Veeco Instruments) betrieben. Hierbei handelt es sich um einen Nichtkontaktmodus, bei dem die schwingende Spitze des Cantilevers die Topographie durch „Antippen“ der Oberfläche abbildet. Die Amplitude der Schwingung des Cantilevers ist dabei größer als in anderen Nichtkontaktmodi, wodurch die störende Wechselwirkung der Spitze mit dem Flüssigkeitsfilm auf der Probe vermindert wird.

Die Messungen wurden mit Cantilevern (NCH, Nanosensors, Neuchatel, CH) mit Resonanzfrequenzen um 330 kHz durchgeführt.

Zur Steuerung des Controllers und damit des AFM wurde eine Steuerungssoftware (Nanoscope III Version 5.12r2, Digital Instruments) eingesetzt, mit der sowohl die Aufnahme der Topographiedaten, wie auch die anschließende Bearbeitung zur grafischen Darstellung durchgeführt werden konnte.

Die Abb. 3.6 zeigt eine Anschlussstruktur mit einer Gapbreite von 2.5 μm . Die in einem Doppelbogen geschwungene Form der Elektrode ist typisch für die nach diesem Verfahren hergestellten Strukturen, da Beugungseffekte bei der Belichtung zur Minimierung der Gapbreite ausgenutzt werden. Die Höhe der Platinschicht auf dem Substrat liegt für diese Probe bei 5.2 nm.

3.2.3 UV-vis Spektrometer

Zur Bestimmung der Absorptionsbanden wurden Messungen am UV-vis Spektrometer⁸ (UVIKON 810, Kontron, Eching, D) durchgeführt. Dazu wurden Quarzküvetten eingesetzt, wobei im Referenzstrahl jeweils das entsprechende Lösungsmittel gemessen wurde.

Zur Messung der schwerlöslichen mit AuCl_3 dotierten Proben wurde eine Halterung konstruiert, sodass die Proben in Form von Filmen auf Glassubstrat vermessen werden konnten.

3.2.4 P3OT

Um Messungen an P3OT (Poly(3-octylthiophen-2,5-diyl) regioregular⁹, Sigma-Aldrich, München, D) durchführen zu können, wurde das als dunkelvioletter Feststoff gelieferte Polymer zuerst in Chloroform (CHCl_3 p.a., Fisher Scientific, Loughborough, UK) oder Toluol (C_7H_8 p.a., Riedel-de Haën, Seelze, D) gelöst.

Es wurde ein für die Streckung von DNA¹⁰ verwendetes Verfahren, das als Molecular Combing (MC) bezeichnet wird, genutzt, um einzelne Moleküle bzw. ein Netzwerk einzelner Moleküle über die Anschlussstruktur zu legen. Dabei wird ein Tropfen der Lösung auf das Substrat gebracht und es kommt beim Eintrocknen durch Kräfte am Meniskus zu einer Streckung der Moleküle (siehe z. B. [6]). Dieses Verfahren wurde, um das Eintrocknen der Lösung zu verlangsamen, auch unter einer Lösungsmittelatmosphäre durchgeführt. Dazu wurden einige Tropfen des Lösungsmittels so auf eine mehrlagige Schicht aus Glaskugeln in einem kleinen Becherglas aufgebracht, dass sich am Boden ein Flüssigkeitsfilm abzeichnete. Nach einigen Minuten sollte sich so im abgedeckten Becher-

⁸Arbeitsgruppe Prof. Dr. Neumann

⁹98.5 % head-to-tail regiospezifische Konformation, mittlere Molmasse $\approx 142000 \text{ g/mol}$

¹⁰Desoxyribonukleinsäure

glas eine Lösungsmittelatmosphäre ausbilden. Die Trocknungsdauer nach Auftropfen der Lösung auf ein dann eingebrachtes Substrat betrug etwa $2\frac{1}{2}$ Minuten, wohingegen die Trocknung ohne Lösungsmittelatmosphäre nur etwa eine halbe Minute dauerte.

Des Weiteren wurden Lösungen wie in Abschnitt 3.2.1(b) beschrieben verarbeitet, um eine Streckung der Moleküle durch die Rotation beim Eintrocknen zu erreichen. Hierbei wurden verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten und unterschiedlich konzentrierte Lösungen in Chloroform und Toluol verwendet. Als Substrat kamen dabei Deckgläser und Glimmer-Scheiben (G250-1, Plano, Wetzlar, D) zum Einsatz. Glimmer ist ein Schichtsilikat, welches sich entlang definierter Ebenen leicht spalten lässt, sodass atomar flache Oberflächen entstehen. Der Glimmer wurde dazu in etwa 8×8 mm große Stücke geschnitten und mit Tesafilmstreifen, die auf die Glimmeroberfläche geklebt und dann mitsamt einiger Glimmerschichten abgezogen wurden, gespalten.

Für die Erzeugung der P3OT-Filme hingegen wurden wegen der besseren Verarbeitbarkeit nur Lösungen in Toluol verwendet. Hierbei wurden Rotationsgeschwindigkeiten von 320 rpm für 128 s und 640 rpm für 32 s eingesetzt, da sich so in der Mitte der Probe ein möglichst homogener Film herstellen ließ und Reste der Lösung, die nach den ersten 128 s noch nicht getrocknet waren, vom Rand der Probe abgeschleudert wurden. Die so beschichteten Substrate wurden dann, um die Orientierung der P3OT-Moleküle zu vermindern, auf der Heizplatte langsam auf $100\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt [1, 16]. Nach Erreichen der Temperatur wurde die Heizplatte ausgeschaltet, sodass die Proben langsam mit der Heizplatte abkühlen konnten.

Aus der mittleren Molmasse (142000 g/mol) und dem Molekulargewicht eines Monomers (194.324 u) lässt sich die mittlere Anzahl der Monomere pro Polymerkette bestimmen. Mit der Anzahl der Monomereinheiten (≈ 730) und den Bindungslängen lässt sich die mittlere Länge der Polymerketten zu etwa 200 nm abschätzen.

3.2.5 Dotieren mit Goldchlorid

Das zum Dotieren verwendete Goldchlorid (AuCl_3 99 %, Sigma-Aldrich) wurde in Nitromethan (CH_3NO_2 p.a., Fluka Chemie, Buchs, CH) gelöst. Die Konzentration der Lösung betrug $1 \cdot 10^{-2}\text{ mol/l}$. Das Substrat mit dem P3OT-Film wurde auf dem Spincoater zentriert, mit AuCl_3 -Lösung bedeckt und für 15 s bei 500 rpm inkubiert. Im Anschluss wurde die Lösung bei 2000 rpm von der Probe geschleudert. Um unverbrauchte Reste von der Probe zu entfernen, wurde die Probe daraufhin mit Nitromethan (1 - 2 ml) gespült, wobei das Nitromethan danach ebenfalls mit 2000 rpm von der Probe geschleudert wurde.

3.3 Datenanalyse

Aus den Strom-Spannungs-Daten der Messungen wurden mittels linearer Regression die Leitwerte ermittelt. Die den jeweiligen Strom- und Spannungsmesswerten zugeordneten Temperaturen ergaben sich aus den Mittelwerten der Temperaturmesswerte. Die so erhaltenen Werte für Leitwert und Temperatur konnten dann an die in Abschnitt 2.3.4 beschriebenen Modelle angefügt werden.

3.3.1 Lineare Regression

Im ohmschen, d. h. linearen, Bereich der Messwerte ergibt sich der Leitwert als Steigung m der Geraden aus der linearen Regression.

Bei der linearen Regression wird die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Least-Squares-Fit) verwendet, um die Parameter m und b zu finden, die eine Gerade

$$y = mx + b$$

an die Datenpunkte (x_i, y_i) anpassen. Nach dieser Methode wird ein Minimum für den quadratischen Fehler D gesucht, der gegeben ist als:

$$D(m, b) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i - mx_i - b}{\sigma_i} \right)^2 \quad (3.1)$$

Durch Nullsetzen der partiellen Ableitungen lassen sich die Parameter berechnen, für die die Fehlerquadrate minimal werden:

$$\frac{\partial D}{\partial b} = -2 \sum_{i=1}^n \frac{y_i - mx_i - b}{\sigma_i^2} = 0 \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial D}{\partial m} = -2 \sum_{i=1}^n \frac{x_i(y_i - mx_i - b)}{\sigma_i^2} = 0 \quad (3.3)$$

Die Gewichte σ_i ergeben sich dabei aus den Fehlern der Messwerte wie folgt:

$$\sigma_i^2 = \sigma_{y_i}^2 + m^2 \sigma_{x_i}^2 \quad (3.4)$$

Da der Parameter m noch nicht bekannt ist, wird an dieser Stelle ein Näherungswert eingesetzt, der z. B. aus einer Regression mit gleichen Gewichten gewonnen werden kann.

Für die Parameter und die zugehörigen Varianzen erhält man:

$$m = \frac{-[X][Y] + [1][XY]}{[1][X^2] - [X]^2}, \quad \sigma_m^2 = \frac{[1]}{[1][X^2] - [X]^2} \quad (3.5)$$

$$b = \frac{[X^2][Y] - [X][XY]}{[1][X^2] - [X]^2}, \quad \sigma_b^2 = \frac{[X^2]}{[1][X^2] - [X]^2} \quad (3.6)$$

mit der Notation:

$$[f(X, Y)] = \sum_{i=1}^n \frac{f(x_i, y_i)}{\sigma_i^2} \quad (3.7)$$

Genauere Beschreibungen findet man in der Literatur, z. B. [34].

Für gleiche Gewichte kann man $\sigma_i = 1$ setzen und erhält für die Parameter:

$$m = \frac{\langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle}{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2} \quad (3.8)$$

$$b = \langle Y \rangle - m \langle X \rangle \quad (3.9)$$

mit $\langle X \rangle, \langle Y \rangle$: Mittelwerte der Daten.

3.3.2 Fit

Um die Messwerte mit den Modellen für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur zu vergleichen, wurden diese an die Funktionen 2.35 und 2.36 angefitet.

Dazu wurde der im Plotprogramm (gnuplot Version 4.0, <http://www.gnuplot.info/>) implementierte Levenberg-Marquardt-Algorithmus verwendet. Die Funktion dieses Algorithmus basiert ebenso wie die lineare Regression auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Dabei wird die Summe der quadrierten Residuen (SSR), also der Abstandsquadrate, bzw. die gewichtete Summe der quadrierten Residuen (WSSR¹¹), die als χ^2 bezeichnet wird, minimiert.

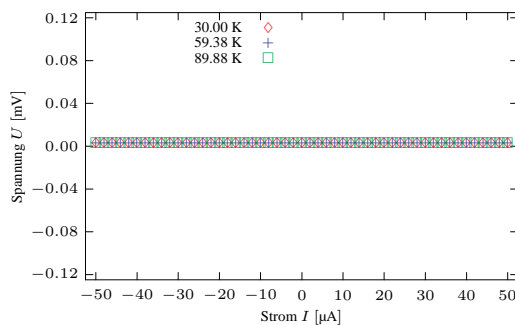
Die dabei erhaltenen χ^2 -Werte bieten ein Maß für die Übereinstimmung der Messwerte mit dem Modell, sodass ein Vergleich der Modelle möglich war.

¹¹engl.: weighted sum of squared residuals

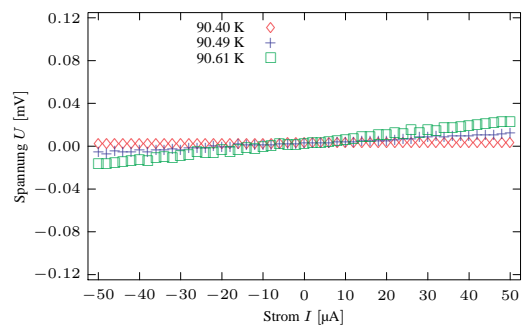
4 Experimente und Resultate

4.1 Testmessung an einer YBCO-Dünnschicht Probe

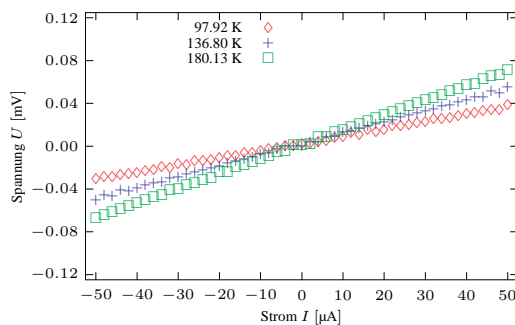
Die Funktion des aufgebauten Messsystems wurde an supraleitenden YBCO-Proben getestet. Dazu wurden Strom-Spannungs-Messungen bei verschiedenen eingestellten Temperaturen durchgeführt. In der Abb. 4.1 sind einige Strom-Spannungs-Kurven für eine der YBCO-Proben zu sehen. Der Verlauf der Kurven entspricht dem erwarteten Verhalten nach dem Gesetz von Ohm. Daher konnten die zugehörigen Widerstände $R(T)$ durch lineare Regression bestimmt werden.



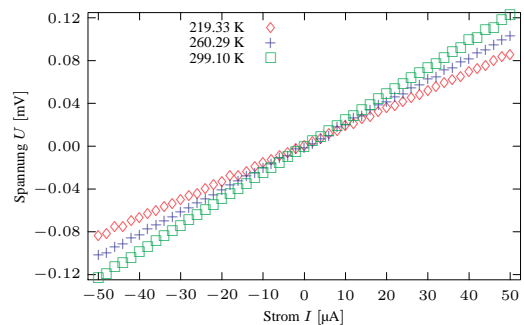
(a) Messungen zwischen 30 - 90 K



(b) Messungen um die kritische Temperatur



(c) Messungen zwischen 100 - 180 K



(d) Messungen zwischen 220 - 300 K

Abbildung 4.1: I/V -Messungen an YBCO-Probe

Weitere, bei anderen Temperaturen gewonnene Daten sind hier nicht dargestellt, da sie das gleiche lineare Verhalten aufweisen.

Die Kontaktierung der Proben wurde in Anlehnung an die van der Pauw Technik durchgeführt, wobei allerdings im Verhältniss zur Probengröße große Kontaktflächen entstanden.

Der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur (295 K) des Hochtemperatursupraleiters sollte bestimmt werden.

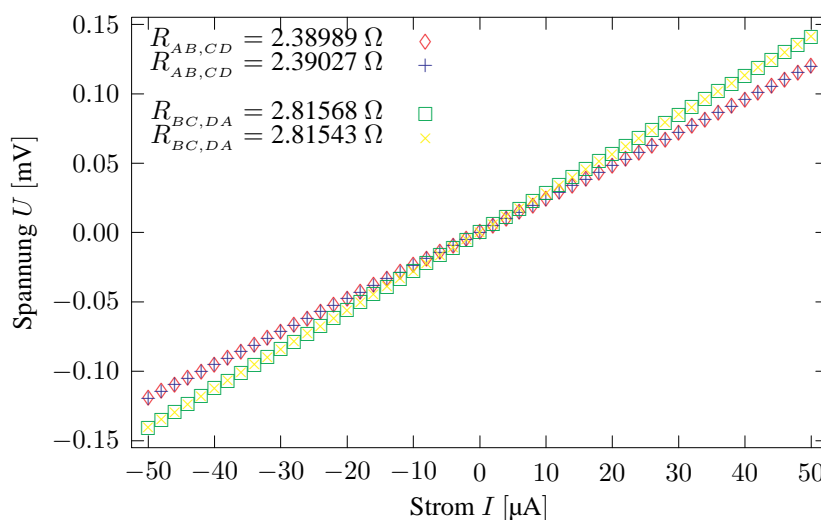


Abbildung 4.2: Messungen mit vertauschten Kontakten

Dazu wurden die in Abb. 4.2 gezeigten Messungen durchgeführt und die Widerstände durch lineare Regression (die hierbei gewonnenen Werte sind in der Abbildung eingetragen) und Mittelung über jeweils zwei Messungen zu $R_{AB,CD} = 2.3900 \pm 0.00022 \Omega$ und $R_{BC,DA} = 2.8154 \pm 0.00024 \Omega$ bestimmt. Dabei wurden die Messwerte, der Beschreibung in Abschnitt 3.3.1 entsprechend, mit den Fehlern der Messgeräte gewichtet. Da die Messung über mehrere Messbereiche mit automatischer Umschaltung erfolgte, mussten hier, nach den Spezifikationen der Messgeräte, unterschiedliche Fehler angenommen werden. Der statistische Fehler liegt für beide Widerstandswerte bei etwa 0.01 %, mögliche systematische Fehler wurden hierbei nicht betrachtet.

Der große Unterschied zwischen den beiden Werten für $R_{AB,CD}$ und $R_{BC,DA}$ lässt sich einerseits durch die großen und unregelmäßigen Kontaktflächen erklären, andererseits kann Anisotropie im YBCO-Kristall diesen Effekt verursachen. Bestimmt man den spezifischen Widerstand der Probe nach den Gleichungen von van der Pauw (Abschnitt 2.4.2) erhält man $\rho = 1.53 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$. Durch die großen Kontaktflächen kommt es nach [15] zu erheblichen Abweichungen bei der Bestimmung des spezifischen Widerstands. Auch gilt die Gleichung 2.40 nur für etwa gleich große Widerstände. Eine Angabe des Fehlers aus der Fehlerfortpflanzung erscheint, angesichts der eingeschränkten Gültigkeit des Formalismus, als nicht sinnvoll.

Um die Temperaturabhängigkeit des Widerstands der YBCO-Probe zu bestimmen wurden die in Abb. 4.1 dargestellten Messungen gegen die jeweiligen Temperaturen aufgetragen. Bei diesen Messungen wurde, wegen der oben genannten Probleme, darauf verzichtet, den spezifischen Widerstand zu bestimmen. Stattdessen wurde in Abb. 4.3 der auf den Widerstand bei einer Temperatur von 300 K normierte Widerstand gegen die Temperatur aufgetragen.

Die Kurve zeigt die erwartete lineare Abhängigkeit des Widerstands von der Tempera-

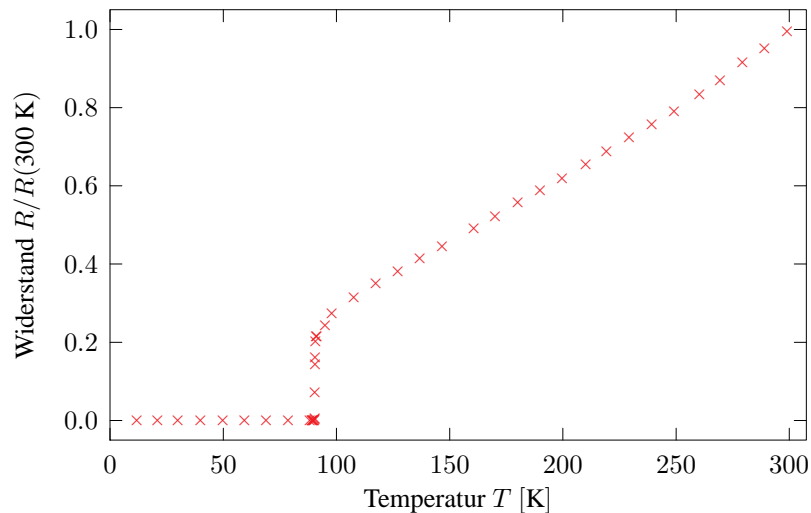


Abbildung 4.3: Temperaturabhängigkeit des Widerstands einer YBCO-Probe

tur oberhalb der kritischen Temperatur. Bei der kritischen Temperatur bricht die Kurve ab und der Widerstand der Probe wird für kleinere Temperaturen Null. Die kritische Temperatur $T_c = 90.4$ K kann aus der Grafik abgelesen werden.

Damit wurde das bekannte Verhalten des Hochtemperatursupraleiters reproduziert, es konnte also gezeigt werden, dass die Funktion des Messaufbaus gewährleistet ist.

4.2 UV-vis Spektren von P3OT

Die optisch-spektroskopische Charakterisierung, die Einblick in die elektronische Struktur des P3OT gewährt, erbrachte mit früheren Untersuchungen (z. B. [41, 4]) übereinstimmende Ergebnisse.

In Abb. 4.4 ist die Abhängigkeit der Intensität der Absorption von der Konzentration für verschiedene P3OT-Lösungen in Chloroform dargestellt.

Man erkennt, dass die Lage des Absorptionsmaximums nicht von der Konzentration abhängt. Das Maximum liegt bei einer Wellenlänge von 449.8 nm ist also, im Vergleich zu den Messungen in [41] ($\lambda_{max} = 435.0$ nm), zu größeren Wellenlängen verschoben. Diese Rotverschiebung lässt sich mit der hohen Regioregularität des verwendeten Polymers erklären [36, 44]. Durch die geringere sterische Behinderung ergeben sich größere Konjugationslängen, die zu einer Verkleinerung der Bandlücke und damit zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums zu kleineren Energien führen. Aus dem gleichen Grund verschwindet das in Abb. 4.4 zu erkennende Nebenmaximum, bei einer Wellenlänge von 265.0 nm, bei einer Messung von weniger regioregularen Proben in dem Bereich der wegen der Absorption des Lösungsmittels nicht für die Messung zugänglich ist (Wellenlängen unterhalb von etwa 250 nm für Chloroform).

Die Absorptionsspektren der vermessenen Filme sind in Abb. 4.5 dargestellt. Die Filme wurden, wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben, aus einer P3OT-Lösung in Toluol, mit einer Konzentration von 0.1 %, durch Spin-Coating hergestellt. Als Substrat wurden gereinigte

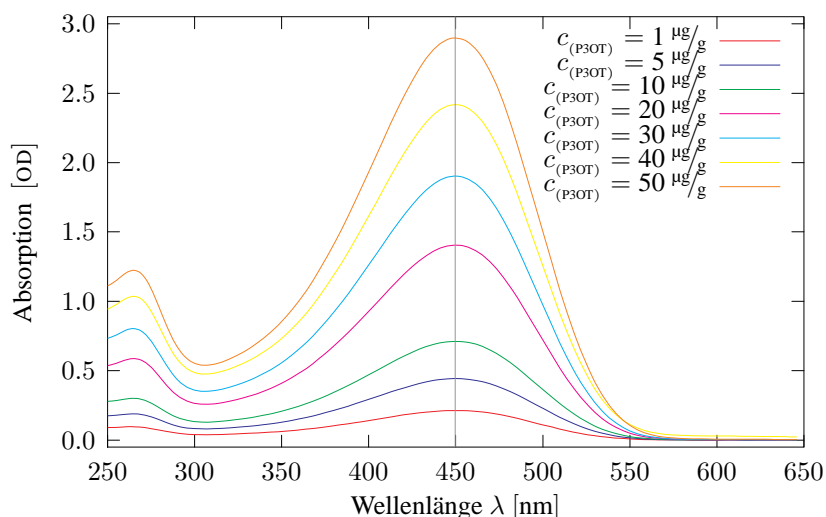


Abbildung 4.4: UV-vis Spektren von in Chloroform gelöstem P3OT

Deckgläser verwendet. In der Abbildung bezeichnet P3OT die Probe mit einem so hergestellten Film und dP3OT die Probe mit einem solchen, der zusätzlich mit Goldchlorid dotiert wurde.

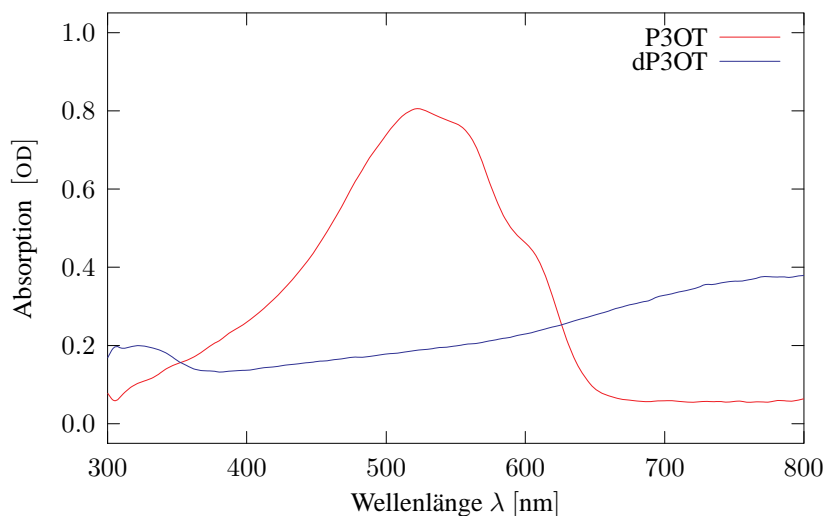


Abbildung 4.5: UV-vis Spektren von undotierten und dotierte P3OT-Filmen

Es ist deutlich die Verschiebung des Absorptionsmaximums zu wesentlich größeren Wellenlängen durch die Dotierung zu erkennen. Das Maximum des undotierten Films liegt bei einer Wellenlänge von etwa 527 nm und ist damit gegenüber den in Lösung gemessenen Werten rotverschoben. Eine bereits durch Luftsauerstoff erfolgende Oxidation des Polymers kann dotierend wirken und damit diesen Effekt verursachen. Auch kann Luftfeuchtigkeit die Eigenschaften des Polymers beeinflussen [33].

Leider konnte das Hauptmaximum der Absorption für die dotierte P3OT-Probe, aufgrund des eingeschränkten Messbereichs des verwendeten Spektrometers, nicht dargestellt werden. Es lässt sich aber anhand des Kurvenverlaufs abschätzen, dass das Maximum in der Nähe von 810 nm liegt. Eine solche Abschätzung liefert ein mit den Ergebnissen anderer Messungen ([41] mit Fe_3Cl dotiertes P3OT in Lösung ergibt Maxima bei 350.0 nm und 815.0 nm) übereinstimmendes Resultat. Das Nebenmaximum bei einer Wellenlänge von etwa 321 nm liegt etwas von diesen Werten entfernt. Da jedoch die Absorption des Glassubstrats bei Wellenlängen kleiner als etwa 350 nm stark zunimmt, ist bei dem hier angegebenen Wert mit einer größeren Ungenauigkeit zu rechnen.

Aus der Lage des Absorptionsmaximums bei 527 nm lässt sich die Größe der Bandlücke zu 2.35 eV berechnen. Im Vergleich dazu ergibt sich aus der Messung an gelöstem P3OT eine Bandlücke von $E_g = 2.76$ eV.

4.3 P3OT auf Oberflächen

Das auf Glas- oder Glimmer-Substrate aufgebrachte P3OT wurde mit dem AFM abgebildet. Dabei zeigte sich, dass das Polymer sehr weich ist und so Bruchstücke von der Oberfläche leicht an der AFM-Spitze haften blieben. Dadurch wurde das Abbilden der Oberflächentopographie erschwert.

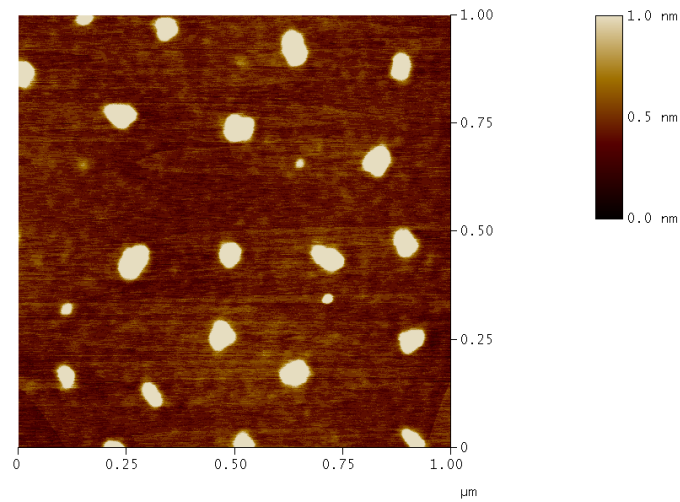
Abbildung von Einzelmolekülen

Zur Abbildung von Einzelmolekülen wurden stark verdünnte P3OT-Lösungen (zwischen $1 \cdot 10^{-2}$ % und $1 \cdot 10^{-4}$ %) auf Glimmer aufgetragen. Die Moleküle sollten sich durch die Rotation beim Eintrocknen im Spincoater ausstrecken. Dies konnte in den meisten Fällen nicht erreicht werden, die P3OT-Moleküle zogen sich, wie in Abb. 4.6 zu erkennen, zu Haufen zusammen.

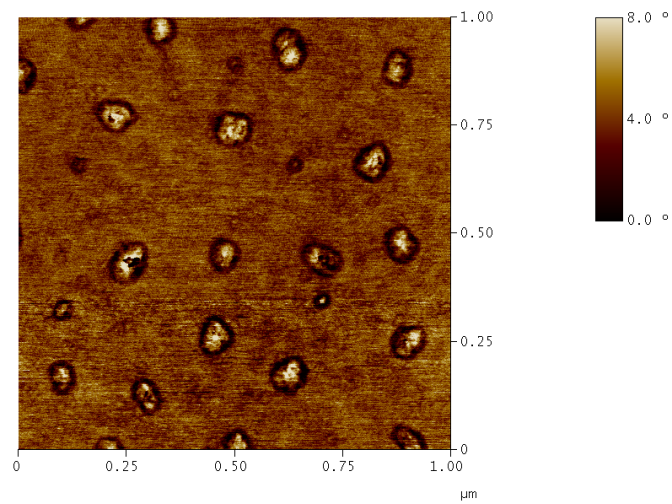
Beim Eintrocknen nach der MC-Methode ergaben sich ringförmige, makroskopische Strukturen. Der Lösungstropfen zog sich ruckartig zusammen und hinterließ dabei, an den Stellen, an denen der Meniskus länger verweilte, die Polymere aus der Lösung. Dieses Verhalten konnte auch durch Verlangsamung des Eintrocknungsprozesses nicht vermieden werden. Zwischen den so entstandenen Ringen blieben den in Abb. 4.6 dargestellten Anhäufungen entsprechende Formationen zurück. Der Abstand zwischen den Haufen war dabei konzentrationsabhängig (höhere Konzentration – höhere Dichte der Haufen). Eine Streckung einzelner P3OT-Moleküle konnte bei diesen Experimenten nicht beobachtet werden.

Es gelang jedoch, durch Spin-Coating mit einer P3OT-Lösung einer Konzentration von $1.12 \cdot 10^{-3}$ % P3OT in Toluol und Geschwindigkeiten von 1000 rpm (10 s) und 500 rpm (30 s) eine parallele Ausrichtung einzelner Moleküle zu erreichen. Hierbei ergaben sich, wie in Abb. 4.7 zu erkennen, auch Polymerhaufen, aber auch aus diesen herausragende einzelne Polymerstränge. Im Höhenbild (Abb. 4.7(a)) sind diese Einzelmoleküle nur schwer zu sehen, im Phasenbild (Abb. 4.7(b)) erkennt man jedoch die parallele Ausrichtung und die Länge von ungefähr 200 nm.

Da dieses Verhalten zum einen nicht gut reproduzierbar war, und zum anderen die Moleküle auf dem atomar flachen Glimmer gerade noch erkennbar sind, konnten auf



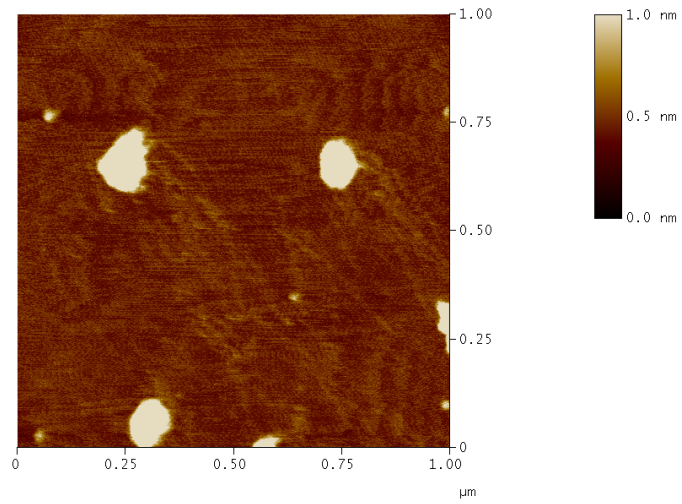
(a) Höhen-Bild



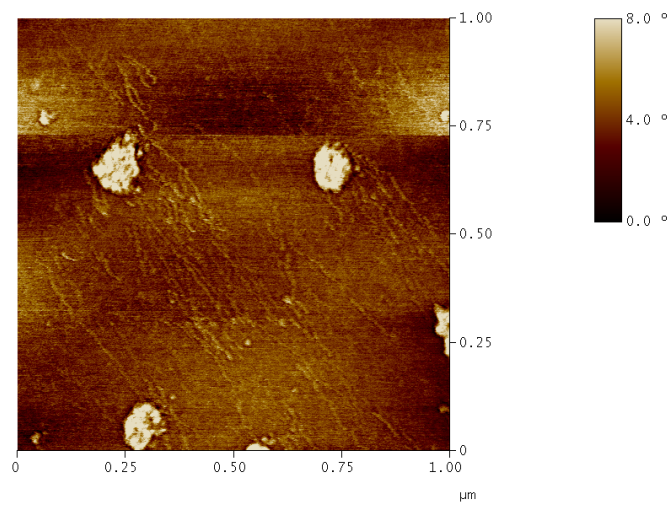
(b) Phasen-Bild

Abbildung 4.6: Anhäufung von Polymeren auf Glimmer

den im Vergleich dazu relativ rauen Oberflächen der Anschlussstrukturen keine freien Einzelmoleküle abgebildet werden.



(a) Höhen-Bild

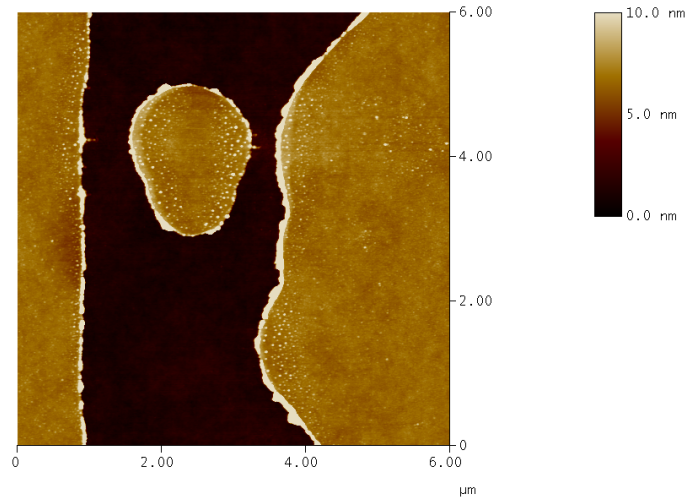


(b) Phasen-Bild

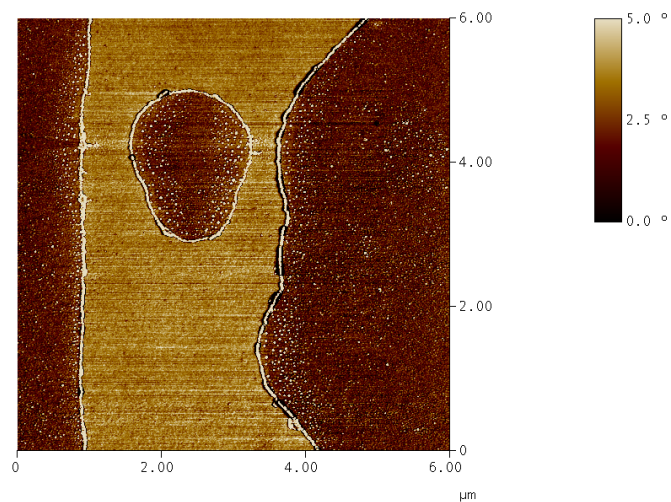
Abbildung 4.7: Anhäufung von Polymeren auf Glimmer und daraus herausragende, ausgerichtete Molekülstränge

P3OT-Film

In Abb. 4.8 sieht man eine Anschlussstruktur, wie sie für die Leitfähigkeitsmessungen verwendet wurde. In Abb. 4.9 ist die gleiche Anschlussstruktur zu sehen, nachdem sie mit einem P3OT-Film beschichtet wurde. Man erkennt das über die Struktur gelegte Netzwerk aus Polymermolekülen, wobei die Moleküle durch den Spin-Coating Prozess parallel ausgerichtet sind.

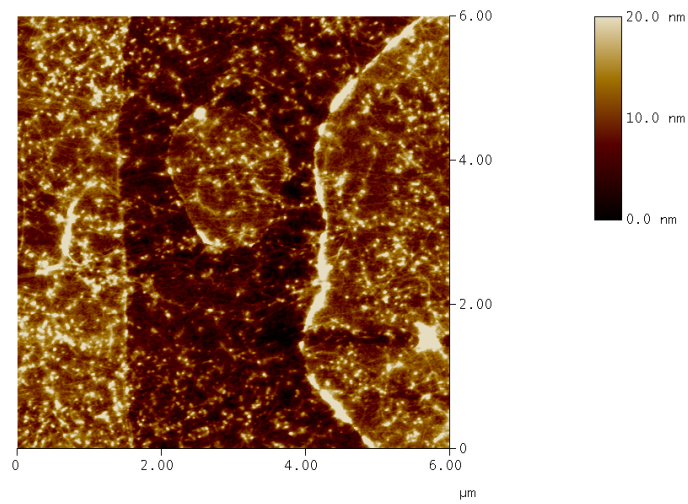


(a) Höhen-Bild

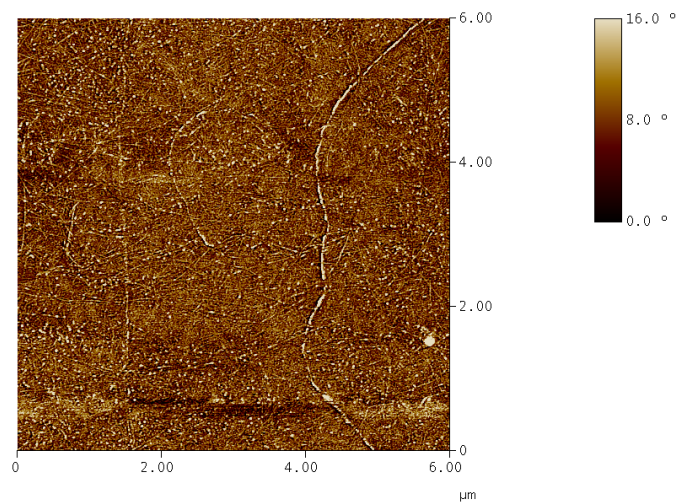


(b) Phasen-Bild

Abbildung 4.8: Abbildung der Oberfläche einer unbeschichteten Anschlussstruktur



(a) Höhen-Bild

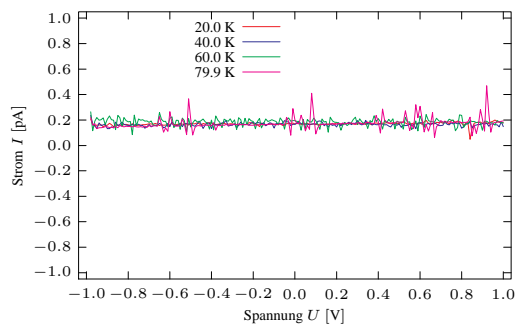


(b) Phasen-Bild

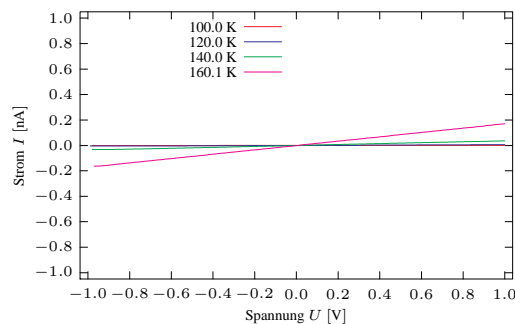
Abbildung 4.9: Abbildung der Oberfläche einer mit P3OT beschichteten Anschlussstruktur

4.4 Leitfähigkeitsmessungen an P3OT-Filmen

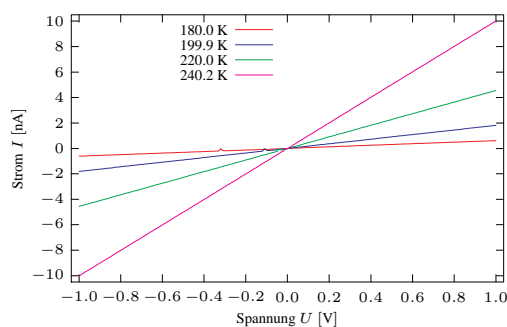
Zur Messung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur wurden, wegen der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Schwierigkeiten bei der Herstellung von Einzelmolekül-Proben, P3OT-Filme auf die Ausschlussstrukturen aufgetragen (Abschnitt 3.2.4).



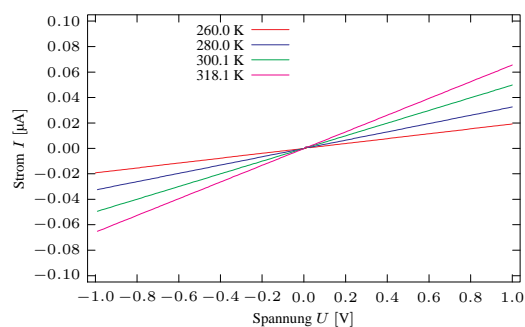
(a) Messungen zwischen 20 - 80 K



(b) Messungen zwischen 100 - 160 K



(c) Messungen zwischen 180 - 240 K



(d) Messungen zwischen 260 - 318 K

Abbildung 4.10: I/V -Messungen an Kontakt e der P3OT-Probe

Die Leitfähigkeit der P3OT-Probe wurde durch lineare Regression wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, bestimmt wobei die Messunsicherheit der Messgeräte (nach Herstellerangaben) zur Gewichtung verwendet wurden. Dabei ergeben sich die in Tab. 4.4 aufgeführten Werte für die Leitfähigkeit L und deren Fehler ΔL . Die Indizes bezeichnen Messungen an unterschiedlichen Elektroden der Anschlussstruktur.

Die zugeordneten Temperaturen T ergeben sich durch Mittelung über die während der I/V -Messung bestimmten Temperaturwerte, die Unsicherheiten aus der Standardabweichung und der Messunsicherheit des Temperaturmessgeräts, wobei die Temperaturschwankungen einen unwesentlichen Beitrag liefern (einige mK).

Es ist festzustellen, dass bei Temperaturen unterhalb von 100 K die Unsicherheiten in der Bestimmung der Leitfähigkeiten größer als die bestimmten Werte sind. Dieses Verhalten ist auch in Abb. 4.10(a) anhand der deutlichen Schwankungen in den Kurven zu erkennen. Leitfähigkeiten unterhalb von einigen pS zu bestimmen, erscheint angesichts der in dieser Größenordnung liegenden Unsicherheit mit diesem Messsystem als nicht realisierbar.

Tabelle 4.1: Ermittelte Leitfähigkeit der undotierten P3OT-Probe bei verschiedenen Temperaturen

T_a [K]	ΔT_a [K]	L_a [S]	ΔL_a [S]	T_e [K]	ΔT_e [K]	L_e [S]	ΔL_e [S]
11.26	0.50	$-0.157 \cdot 10^{-13}$	$1.031 \cdot 10^{-13}$	11.27	0.50	$-0.319 \cdot 10^{-13}$	$1.163 \cdot 10^{-13}$
20.04	0.50	$-0.745 \cdot 10^{-14}$	$7.987 \cdot 10^{-14}$	20.04	0.50	$-1.518 \cdot 10^{-14}$	$8.969 \cdot 10^{-14}$
39.98	0.50	$-0.125 \cdot 10^{-13}$	$1.040 \cdot 10^{-13}$	39.99	0.50	$-0.274 \cdot 10^{-13}$	$1.192 \cdot 10^{-13}$
59.99	0.50	$-0.123 \cdot 10^{-13}$	$1.067 \cdot 10^{-13}$	59.98	0.50	$-0.317 \cdot 10^{-13}$	$1.084 \cdot 10^{-13}$
79.93	0.50	$0.113 \cdot 10^{-13}$	$1.041 \cdot 10^{-13}$	79.92	0.50	$-0.043 \cdot 10^{-13}$	$1.100 \cdot 10^{-13}$
99.99	0.50	$2.894 \cdot 10^{-13}$	$1.282 \cdot 10^{-13}$	100.00	0.50	$3.271 \cdot 10^{-13}$	$1.443 \cdot 10^{-13}$
120.02	1.00	$3.336 \cdot 10^{-12}$	$0.341 \cdot 10^{-12}$	120.03	1.00	$4.869 \cdot 10^{-12}$	$0.502 \cdot 10^{-12}$
139.98	1.00	$2.389 \cdot 10^{-11}$	$0.187 \cdot 10^{-11}$	139.99	1.00	$3.511 \cdot 10^{-11}$	$0.258 \cdot 10^{-11}$
160.05	1.00	$1.107 \cdot 10^{-10}$	$0.075 \cdot 10^{-10}$	160.09	1.00	$1.678 \cdot 10^{-10}$	$0.111 \cdot 10^{-10}$
180.05	1.00	$3.959 \cdot 10^{-10}$	$0.443 \cdot 10^{-10}$	180.04	1.00	$6.157 \cdot 10^{-10}$	$0.436 \cdot 10^{-10}$
199.87	1.00	$1.121 \cdot 10^{-9}$	$0.047 \cdot 10^{-9}$	199.92	1.00	$1.808 \cdot 10^{-9}$	$0.045 \cdot 10^{-9}$
219.91	1.00	$2.748 \cdot 10^{-9}$	$0.051 \cdot 10^{-9}$	220.00	1.00	$4.553 \cdot 10^{-9}$	$0.059 \cdot 10^{-9}$
239.95	1.00	$5.890 \cdot 10^{-9}$	$0.061 \cdot 10^{-9}$	240.18	1.00	$1.001 \cdot 10^{-8}$	$0.006 \cdot 10^{-8}$
259.91	1.00	$1.114 \cdot 10^{-8}$	$0.008 \cdot 10^{-8}$	260.00	1.00	$1.919 \cdot 10^{-8}$	$0.006 \cdot 10^{-8}$
279.89	1.00	$1.875 \cdot 10^{-8}$	$0.007 \cdot 10^{-8}$	280.00	1.00	$3.253 \cdot 10^{-8}$	$0.023 \cdot 10^{-8}$
300.00	1.00	$2.836 \cdot 10^{-8}$	$0.021 \cdot 10^{-8}$	300.10	1.00	$4.972 \cdot 10^{-8}$	$0.035 \cdot 10^{-8}$
318.00	2.00	$3.692 \cdot 10^{-8}$	$0.027 \cdot 10^{-8}$	318.09	2.00	$6.554 \cdot 10^{-8}$	$0.048 \cdot 10^{-8}$

In Abb. 4.11 ist die einem Halbleiter entsprechende Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur zu erkennen. Daher konnte durch fitten der Daten mit einer Funktion $f(x) = a \exp[-E_g/2k_B T]$ die Größe der Bandlücke E_g bestimmt werden.

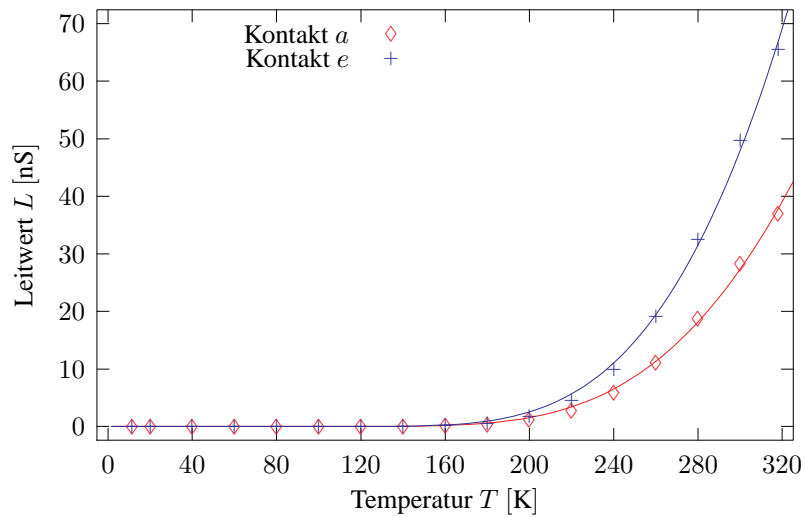


Abbildung 4.11: Leitfähigkeit einer undotierten P3OT-Probe in Abhängigkeit von der Temperatur

Für die Messungen an Kontakt a und e ergaben sich die Werte von $E_g^a = 2.96 \pm 0.06$ eV und $E_g^e = 3.03 \pm 0.06$ eV. Dies bedeutet eine signifikante Abweichung von dem in Abschnitt 4.2 aus dem Absorptionsspektrum von P3OT auf Glassubstrat bestimmten Wert von $E_g = 2.35$ eV. Bestimmt man die Größe der Bandlücke aus den Absorptionsspek-

ten des gelösten Polymers erhält man den größeren Wert von $E_g = 2.76$ eV, der schon deutlich näher an den gefitteten Werten liegt. Im Gegensatz zu den UV-vis Spektren wurden die Leitfähigkeitsmessungen in einer trockenen He-Atmosphäre durchgeführt, sodass sich die Rotverschiebung vermutlich auf Luftfeuchtigkeitseffekte zurückführen lässt. Eine andere Erklärung wäre die erhöhte sterische Behinderung im Film und die sich daraus ergebenden kleineren Konjugationslängen. Die Messung von UV-vis Spektren in trockener Atmosphäre könnte Aufschluss über die Quelle der Verschiebung geben, konnte jedoch mit dem verwendeten Spektrometer nicht durchgeführt werden.

4.5 Leitfähigkeitsmessungen an dotierten P3OT-Filmen

Zur Messung von dotiertem P3OT wurde der in Abschnitt 4.4 vermessene Film, wie in Abschnitt 3.2.5 beschrieben, mit AuCl_3 dotiert.

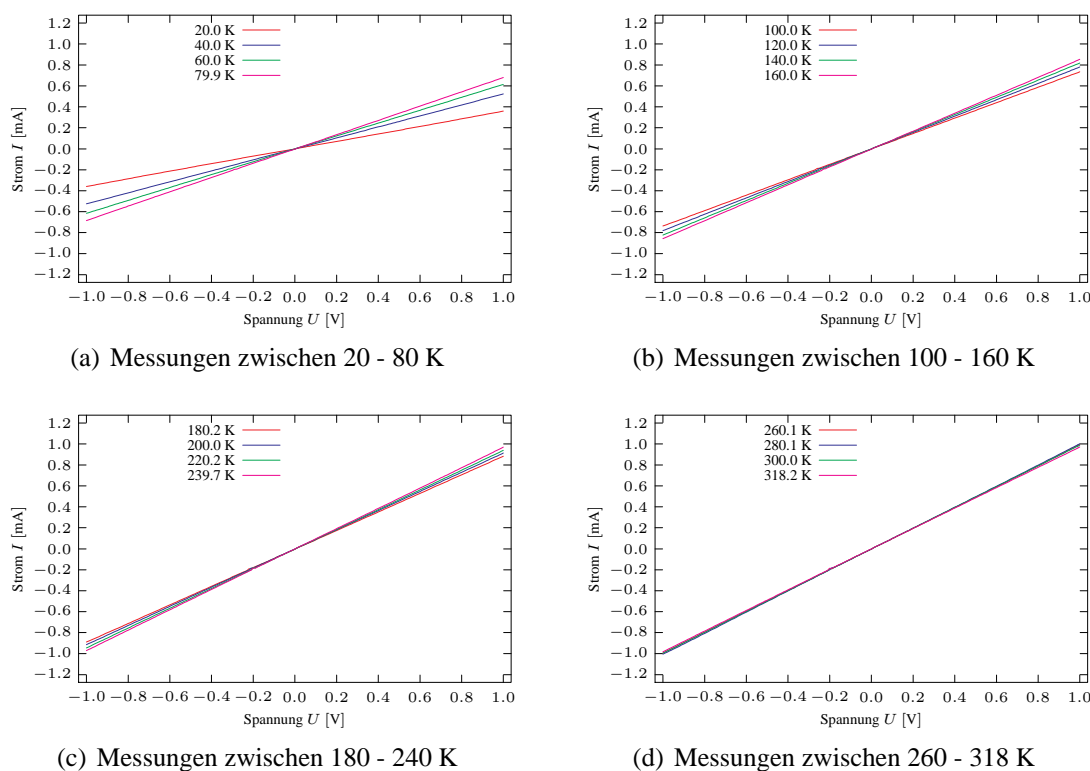


Abbildung 4.12: I/V -Messungen an Kontakt e der mit AuCl_3 dotierten P3OT-Probe

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten wie bei dem undotierten Film bei verschiedenen Temperaturen. Die in Tab. 4.5 dargestellten Werte und Fehler ergeben sich wie im vorherigen Abschnitt aus der linearen Regression bzw. aus der Mittelung der gemessenen Werte.

In der grafischen Darstellung in Abb. 4.13 und Abb. 4.14 erkennt man ein deutlich verändertes Verhalten der Leitfähigkeit mit der Temperatur.

Tabelle 4.2: Ermittelte Leitfähigkeit der dotierten P3OT-Probe bei verschiedenen Temperaturen

T_a [K]	ΔT_a [K]	L_a [mS]	ΔL_a [mS]	T_e [K]	ΔT_e [K]	L_e [mS]	ΔL_e [mS]
11.62	0.50	0.176	0.004	11.48	0.50	0.209	0.003
20.05	0.50	0.326	0.003	20.03	0.50	0.357	0.001
39.98	0.50	0.573	0.001	39.99	0.50	0.524	0.000
60.01	0.50	0.734	0.001	60.01	0.50	0.614	0.000
79.92	0.50	0.851	0.001	79.93	0.50	0.681	0.000
99.97	0.50	0.944	0.001	99.98	0.50	0.736	0.000
119.95	1.00	1.020	0.001	119.96	1.00	0.780	0.000
139.99	1.00	1.090	0.001	140.03	1.00	0.821	0.001
159.96	1.00	1.140	0.001	160.00	1.00	0.854	0.001
180.05	1.00	1.200	0.002	180.15	1.00	0.886	0.001
199.84	1.00	1.250	0.003	199.88	1.00	0.913	0.001
220.08	1.00	1.290	0.003	220.16	1.00	0.941	0.001
239.90	1.00	1.350	0.009	239.70	1.00	0.968	0.001
260.01	1.00	1.400	0.016	260.10	1.00	0.991	0.002
280.03	1.00	1.440	0.013	280.12	1.00	1.000	0.002
299.94	1.00	1.380	0.006	300.00	1.00	0.992	0.001
318.27	2.00	1.350	0.005	318.20	2.00	0.976	0.002

Die Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen ist wesentlich größer als im undotierten Fall. Bei höheren Temperaturen nähert sie sich einem Maximum und fällt dann bei weiter steigenden Temperaturen leicht ab. Bei einer Temperatur von 300 K ergibt sich durch das Dotieren eine Erhöhung der Leitfähigkeit um fünf Größenordnungen.

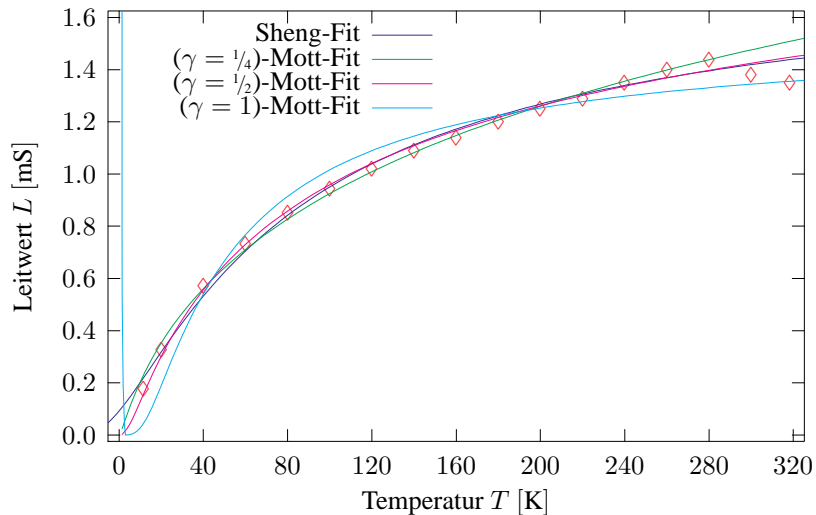


Abbildung 4.13: Leitfähigkeit der dotierten P3OT-Probe in Abhängigkeit von der Temperatur (Kontakt a)

Die ermittelten Daten wurden mit den in Abschnitt 2.3.4 beschriebenen Modellen angefitet. Im TFIT-Modell nach Sheng ergibt sich die Leitfähigkeit aus:

$$\sigma(T) = \sigma_{\infty} \exp \left[\frac{-T_1}{T_0 + T} \right]$$

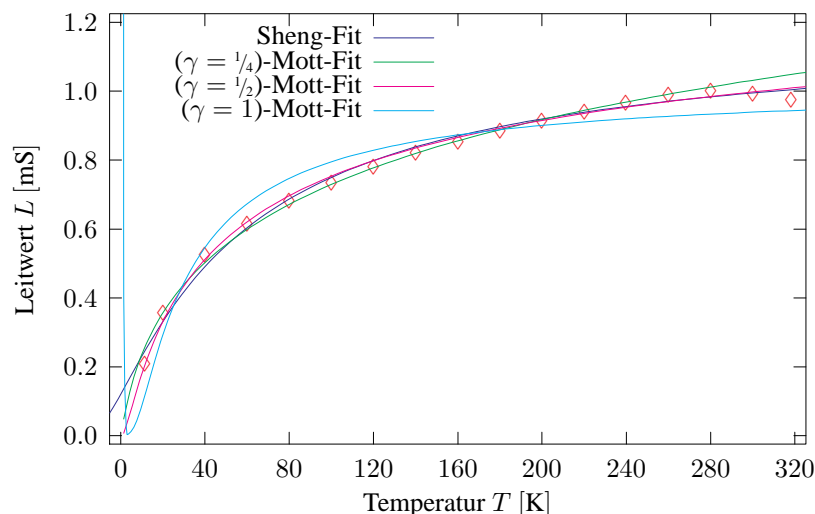


Abbildung 4.14: Leitfähigkeit der dotierten P3OT-Probe in Abhängigkeit von der Temperatur (Kontakt e)

in dem Hopping-Modell nach Mott aus:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right]$$

wobei $\gamma = 1/4$, $\gamma = 1/2$ oder $\gamma = 1$ und σ in erster Näherung als temperaturunabhängig angenommen wird.

In den Abbildungen erkennt man die gute Übereinstimmung der ersten drei Modelle, nur die Kurve für $\gamma = 1$ liegt deutlich von den Messwerten entfernt. Betrachtet man, wie in Abschnitt 3.3.2 angedeutet, die Summe der quadrierten Residuen ist diese Abweichung zu erkennen.

Aus dem Fit der Messwerte lässt sich σ_0 nicht bestimmen da die Leitwerte ermittelt wurden und sich daher ein anderer Vorfaktor ergibt. Man erhält die in Tab. 4.3 dargestellten Fitparameter.

Tabelle 4.3: Fitparameter für die Modelle nach Sheng (TFIT) und Mott (Hopping)

TFIT-Modell	T_1	T_0	χ^2
Kontakt a	84.2 ± 7.8	28.0 ± 4.6	$0.88 \cdot 10^{-3}$
Kontakt e	57.6 ± 6.0	25.1 ± 4.3	$0.44 \cdot 10^{-3}$

Hopping-Modell	Kontakt a		Kontakt e	
	T_0	χ^2	T_0	χ^2
$\gamma = 1/4$	1435 ± 127	$0.49 \cdot 10^{-3}$	438.3 ± 43.4	$0.27 \cdot 10^{-3}$
$\gamma = 1/2$	87.8 ± 4.2	$0.50 \cdot 10^{-3}$	44.3 ± 2.2	$0.23 \cdot 10^{-3}$
$\gamma = 1$	42.1 ± 4.3	$6.20 \cdot 10^{-3}$	25.0 ± 2.7	$3.10 \cdot 10^{-3}$

Man sieht, dass für die beiden Kontakte nach den χ^2 -Werten unterschiedliche Modelle zu bevorzugen sind. Da aber die Unbestimmtheiten der Fitparameter mit etwa 10 % insgesamt noch recht groß sind, erscheint es hier nicht sinnvoll einem Modell den Vorzug zu geben. Allerdings ist zu sagen, dass die Ergebnisse von Väkiparta et. al. [56], dass das TFIT-Modell gegenüber den Hopping-Modellen bessere Fits ergibt, hier nicht bestätigt werden konnten.

Durch den Dotierungsprozess auf das Substrat aufgetragene metallische Verunreinigungen [16] hatten offenbar keinen Einfluss auf die durchgeführten Messungen, ein metallisches Verhalten der Leitfähigkeit konnte nicht beobachtet werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist ein Messstand zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit im Temperaturbereich von 10 - 300 K aufgebaut worden. Dabei wurde insbesondere die Steuerungssoftware entwickelt, mit der eine weitgehend automatisierte Durchführung der Messungen möglich ist.

Es konnte anhand des Hochtemperatursupraleiters YBCO gezeigt werden, dass sowohl die kontinuierliche Variation der Temperatur, als auch die Messung der Strom-Spannungs-Charakteristik niederohmiger Systeme möglich ist. Die bei der Untersuchung der YBCO-Probe erhaltenen Ergebnisse stimmen mit der Literatur überein.

Desweiteren wurde untersucht, in wie weit sich einzelne Polythiophen-Moleküle für Leitfähigkeitsmessungen kontaktieren lassen. Dazu wurden Anschlussstrukturen mit Gap-Breiten von 1 - 3 μm in einem Lift-Off-Prozess hergestellt. Mittels Spincoating wurden die leitfähigen Polymere auf diese mikrofabrierten Metall-Isolator-Metall Strukturen aufgebracht.

Zur Analyse der Polymerschichten wurden diese mit dem AFM abgebildet. Dabei stellte sich heraus, dass sich beim Auftragen aus einer stark verdünnten Lösung hinsichtlich der Streckung einzelner Moleküle Schwierigkeiten ergaben. Es konnte allerdings ein Netzwerk ausgerichteter Polythiophen-Moleküle auf einer Anschlussstruktur dargestellt werden. Eine Verringerung der Moleküldichte durch Erhöhung der Lösungsmittelkonzentration lies sich nicht durchführen, da es zu einer Agglomeration der Moleküle kam, so dass die Polymerstränge nicht über das Gap gelegt werden konnten.

Mittels UV-vis Spektroskopie lies sich die elektronische Struktur des leitfähigen Polymers aufklären. Aus dem Absorptionsmaximum der Polythiophenlösung bei 449.8 nm ergab sich die Breite der Energielücke zwischen Leitungs- und Valenzbandkante zu $E_g = 2.8$ eV. Daraus lässt sich eine hohe Regioregularität des verwendeten P3OT ableiten. Bei der Messung an undotierten und dotierten P3OT-Filmen ergaben sich Maxima der Absorption bei Wellenlängen von 527 nm und 810 nm. Das Absorptionsmaximum des undotierten Filmes zeigt eine für Halbleiter typische Energielücke von 2.35 eV und die des dotierten Filmes verdeutlicht die Bildung von Bipolaron-Zuständen in der Bandlücke.

Mit dem zur Messung an hochohmigen Systemen veränderten Aufbau konnten erste Leitfähigkeitsmessungen unter Variation der Temperatur durchgeführt werden.

Die Messungen an Polythiophen-Netzwerken zeigten eine Steigerung der Leitfähigkeit um vier Größenordnungen in dem oben genannten Temperaturbereich. Der Kurvenverlauf zeigt das klassische Verhalten eines Halbleiters, daher lässt sich die Breite der Energielücke durch einen Fit an die Messwerte zu $E_g = 3.0$ eV bestimmen.

Anhand der Leitfähigkeitsmessungen an dotierten P3OT-Filmen konnte die Möglichkeit nachgewiesen werden, den Leitwert durch Dotieren um mehrere Größenordnungen zu erhöhen. An diese Messungen wurden das Hopping-Modell nach Mott und das TFIT-Modell nach Sheng gefittet, um so die Modelle zu vergleichen. Die Messwerte stimmten

gut mit dem Hopping-Modell mit $\gamma = 1/4$ und $\gamma = 1/2$ und auch mit dem TFIT-Modell überein. Die bessere rechnerische Übereinstimmung lag jedoch bei den Hopping-Modellen vor.

Zur genaueren Untersuchung müsste eine größere Anzahl Messpunkte bestimmt werden, um eine bessere statistische Auswertung durchführen zu können. Wegen der Trägheit der Temperaturregelung und der damit verbundenen langen Messdauer sind solche Messungen jedoch nur automatisiert durchzuführen. Dazu müsste die Steuerung der Messgeräte für die Untersuchung hochhoher Systeme in die vorgestellte Mess- und Steuerungssoftware implementiert werden.

Durch eine Funktionalisierung der Oberflächen könnte es möglich werden, die Dichte der Polythiophenstränge in den Netzwerken weiter zu verringern, und so zu Einzelmolekülmessungen zu kommen. Erste Versuche, durch Silanisieren mit APTES¹ die Oberflächeneigenschaften zu optimieren, erbrachten allerdings noch nicht das erhoffte Ergebnis.

¹Aminopropyltriethoxysilan

Literaturverzeichnis

- [1] AASMUNDTVEIT, K. E. ; SAMUELSEN, E. J. ; MÅRDALEN, J. ; BAKKEN, E. ; CARLSEN, P. H. J. ; LIENERT, U.: Orientation effect in thin layers of poly(octylthiophene) on glass studied by synchrotron X-ray diffraction. In: *Synthetic Metals* 89 (1997), Nr. 3, S. 203–208.
- [2] AASMUNDTVEIT, K. E. ; SAMUELSEN, E. J. ; STEINSLAND, C. ; MENEGHINI, C. ; FILIPPONI, A.: EXAFS studies of iodine-doped poly(octylthiophene). In: *Synthetic Metals* 101 (1999), Nr. 1-3, S. 363–364.
- [3] AHLKOG, M. ; MUKHERJEE, A. K. ; MENON, R.: Low temperature conductivity of metallic conducting polymers. In: *Synthetic Metals* 119 (2001), Nr. 1-3, S. 457–458.
- [4] APPERLOO, J. J. ; VAN HAARE, J. A. E. H. ; JANSSEN, R. A. J.: Transparent highly-oxidized conjugated polymer films from solution. In: *Synthetic Metals* 101 (1999), Nr. 1-3, S. 417–420.
- [5] ASHCROFT, N. W. ; MERMIN, N. D.: *Solid state physics*. Philadelphia PA : Saunders College, 1976.
- [6] BENSIMON, D. ; SIMON, A. J. ; CROQUETTE, V. ; BENSIMON, A.: Stretching DNA with a Receding Meniscus: Experiments and Models. In: *Physical Review Letters* 74 (1995), Nr. 23, S. 4754–4757.
- [7] BERGMANN, L. ; SCHAEFER, C. ; GOBRECHT, H. (Hrsg.): *Lehrbuch der Experimentalphysik*. Bd. 1. Mechanik, Akustik, Wärme. 10., bearb. u. erw. Aufl. Berlin [u.a.] : de Gruyter, 1990.
- [8] BINNIG, G. ; QUATE, C. F. ; GERBER, C.: Atomic Force Microscope. In: *Physical Review Letters* 56 (1986), Nr. 9, S. 930–933.
- [9] BINNIG, G. ; ROHRER, H.: Scanning tunneling microscopy. In: *Helvetica Physica Acta* 55 (1982), S. 726–735.
- [10] BINNIG, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, C. ; WEIBEL, E.: Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. In: *Physical Review Letters* 49 (1982), Nr. 1, S. 57–61.
- [11] BREIBY, D. W. ; SAMUELSEN, E. J. ; KONOVALOV, O. ; STRUTH, B.: Drying behaviour of thick poly(octylthiophene) solutions. In: *Synthetic Metals* 135-136 (2003), S. 345–346.

- [12] BUVAT, P. ; HOURQUEBIE, P.: Metallic properties of polythiophene based conducting polymers. In: *Synthetic Metals* 101 (1999), Nr. 1-3, S. 17–18.
- [13] CAVA, R. J.: Oxide Superconductors. In: *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000), Nr. 1, S. 5–28.
- [14] CHIANG, C. K. ; FINCHER, C. R. ; PARK, Y. W. ; HEEGER, A. J. ; SHIRAKAWA, H. ; LOUIS, E. J. ; GAU, S. C. ; MACDIARMID, A. G.: Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. In: *Physical Review Letters* 39 (1977), Nr. 17, S. 1098–1101.
- [15] CHWANG, R. ; SMITH, B. J. ; CROWELL, C. R.: Contact size effects on the van der Pauw method for resistivity and Hall coefficient measurement. In: *Solid-State Electronics* 17 (1974), Nr. 12-A, S. 1217–1227.
- [16] CIPRELLI, J.-L. ; CLARISSE, C. ; DELABOUGLISE, D.: Enhanced stability of conducting poly(3-octylthiophene) thin films using organic nitrosyl compounds. In: *Synthetic Metals* 74 (1995), S. 217–222.
- [17] DE OLIVEIRA, H. P. ; DOS SANTOS, F. L. ; DE MELO, C. P.: Low temperature behavior of the resistivity of thin organic films. In: *Synthetic Metals* 121 (2001), Nr. 1-3, S. 1429–1430.
- [18] FADDA, E. ; CLARISSE, C.: Characterization of the surface modifications of conducting poly(3-octylthiophene) films by contact angle measurements. In: *Synthetic Metals* 72 (1995), Nr. 1, S. 99–103.
- [19] FAHLMAN, M. ; SALANECK, W. R.: Surfaces and interfaces in polymer-based electronics. In: *Surface Science* 500 (2002), Nr. 1-3, S. 904–922.
- [20] FREY, H. ; HAEFER, R. A. ; EDER, F. X. (Hrsg.): *Tieftemperaturtechnologie*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1981.
- [21] GAO, Z. ; ZHOU, L. ; HUANG, H.: Exceptional anisotropy in conductivity and mechanical properties of poly-3-octylthiophene films. In: *Thin Solid Films* 347 (1999), Nr. 1-2, S. 146–150.
- [22] GERARD, M. ; CHAUBEY, A. ; MALHOTRA, B. D.: Application of conducting polymers to biosensors. In: *Biosensors and Bioelectronics* 17 (2002), Nr. 5, S. 345–359.
- [23] GERTHSEN, C. ; MESCHÉDE, D. (Hrsg.): *Gerthsen Physik*. 21., völlig Neubearb. Aufl. Berlin [u.a.] : Springer, 2002 (Springer-Lehrbuch).
- [24] GHOSH, A. W. ; ZAHID, F. ; DATTA, S. ; BIRGE, R. R.: Charge transfer in molecular conductors - oxidation or reduction? In: *Chemical Physics* 281 (2002), Nr. 2-3, S. 225–230.
- [25] HARIMA, Y. ; KUNUGI, Y. ; YAMASHITA, K. ; SHIOTANI, M.: Determination of mobilities of charge carriers in electrochemically anion-doped polythiophene film. In: *Chemical Physics Letters* 317 (2000), Nr. 3-5, S. 310–314.

- [26] HEEGER, A. J.: Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), Nr. 36, S. 8475–8491.
- [27] HEEGER, A. J. ; KIVELSON, S. ; SCHRIEFFER, J. R. ; SU, W.-P.: Solitons in conducting polymers. In: *Reviews of Modern Physics* 60 (1988), Nr. 3, S. 781–850.
- [28] HIROI, M. ; SATO, M.-A.: Oxidized states of soluble oligothiophenes and polythiophenes. In: *Polymer* 37 (1996), Nr. 9, S. 1685–1689.
- [29] JIANG, X. ; HARIMA, Y. ; YAMASHITA, K. ; TADA, Y. ; OHSHITA, J. ; KUNAI, A.: Doping-induced change of carrier mobilities in poly(3-hexylthiophene) films with different stacking structures. In: *Chemical Physics Letters* 364 (2002), Nr. 5-6, S. 616–620.
- [30] KAZAMA, S. ; MASUBUCHI, S.-I.: A possible phase transition in metallic polythiophene and poly(3-methylthiophene) at low temperature. In: *Synthetic Metals* 69 (1995), Nr. 1-3, S. 315–316.
- [31] KEITHLEY, J. F. ; YEAGER, J. (Hrsg.) ; HRUSCH-TUPTA, M. A. (Hrsg.): *Low Level Measurements*. 5th Edition. Cleveland OH : Keithley, 1998.
- [32] KIESS, H. G. (Hrsg.): *Conjugated conducting polymers*. Berlin [u.a.] : Springer-Verlag, 1992 (Solid State Sciences).
- [33] KREJA, L. ; KURZAWA, J. ; KURZAWA, M.: The influence of steam on the electrical properties of poly(3-alkylthiophenes) and their derivatives. In: *Sensors and Actuators B* 41 (1997), S. 37–43.
- [34] LANG, C. B. ; PUCKER, N.: *Mathematische Methoden in der Physik*. Heidelberg [u.a.] : Spektrum, Akad. Verl., 1998 (HochschulTaschenbuch).
- [35] LEHMANN, J. ; INGOLD, G.-L. ; HANGGI, P.: Incoherent charge transport through molecular wires: interplay of Coulomb interaction and wire population. In: *Chemical Physics* 281 (2002), Nr. 2-3, S. 199–209.
- [36] MELINE, R. L. ; KASIM, R. K. ; LU, W.-K. ; ELSENBAUMER, R. L.: Poly(3-alkylthiophenes): Optimising conductivity as a function of regioregularity, dopant and casting solvent. In: *Synthetic Metals* 101 (1999), Nr. 1-3, S. 446.
- [37] METZGER, R. M.: Electrical Rectification by a Molecule: The Advent of Unimolecular Electronic Devices. In: *Accounts of Chemical Research* 32 (1999), Nr. 11, S. 950–957.
- [38] MOHAMMAD, F.: Compensation behaviour of electrically conductive polythiophene and polypyrrole. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 31 (1998), Nr. 8, S. 951–959.
- [39] MUKOYAMA, I. ; AOKI, K. ; CHEN, J.: Electrochemical dissolution of polythiophene films. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 531 (2002), Nr. 2, S. 133–139.

- [40] QIAO, X. ; WANG, X. ; MO, Z.: The effects of different alkyl substitution on the structures and properties of poly(3-alkylthiophenes). In: *Synthetic Metals* 118 (2001), Nr. 1-3, S. 89–95.
- [41] QIAO, X. ; WANG, X. ; MO, Z.: The FeCl₃-doped poly(3-alkylthiophenes) in solid state. In: *Synthetic Metals* 122 (2001), Nr. 2, S. 449–454.
- [42] REEDIJK, J. A. ; MARTENS, H. C. F. ; VAN BOHEMEN, S. M. C. ; HILT, O. ; BROM, H. B. ; MICHELS, M. A. J.: Charge transport in doped polythiophene. In: *Synthetic Metals* 101 (1999), Nr. 1-3, S. 475–476.
- [43] REHAHN, M.: Elektrisch leitfähige Kunststoffe. In: *Chemie in unserer Zeit* 37 (2003), Nr. 1, S. 18–30.
- [44] RIEKE, R. D. ; CHEN, T.-A.: Polyalkylthiophenes with the smallest bandgap and the highest intrinsic conductivity. In: *Synthetic Metals* 60 (1993), Nr. 2, S. 175–177.
- [45] ROTH, H.-K. ; KRINICHNYI, V. I.: Spin and charge transport in poly(3-octylthiophene). In: *Synthetic Metals* 137 (2003), Nr. 1-3, S. 1431–1432.
- [46] SCHOPF, G. ; KOSSMEHL, G.: *Polythiophenes - Electrically Conductive Polymers*. Berlin [u.a.] : Springer, 1997 (Advances in Polymer Science).
- [47] SEANOR, D. A. (Hrsg.): *Electrical properties of polymers*. New York [u.a.] : Academic Press, 1982.
- [48] SEIXAS DE MELO, J. ; BURROWS, H. D. ; SVENSSON, M. ; ANDERSSON, M. R. ; MONKMAN, A. P.: Photophysics of thiophene based polymers in solution: The role of nonradiative decay processes. In: *Journal of Chemical Physics* 118 (2003), Nr. 3, S. 1550–1556.
- [49] SHENG, P.: Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials. In: *Physical Review B* 21 (1980), Nr. 6, S. 2180–2195.
- [50] SHIBAEV, P. V. ; SCHAUMBURG, K. ; BJORNHOLM, T. ; NORGAARD, K.: Conformation of polythiophene derivatives in solution. In: *Synthetic Metals* 97 (1998), Nr. 2, S. 97–104.
- [51] SINGHAL, R. ; TAKASHIMA, W. ; KANETO, K. ; SAMANTA, S. B. ; ANNAPOORNI, S. ; MALHOTRA, B. D.: Langmuir-Blodgett films of poly(3-dodecyl thiophene) for application to glucose biosensor. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 86 (2002), Nr. 1, S. 42–48.
- [52] SIXOU, B. ; PÉPIN-DONAT, B. ; NECHTSCHHEIN, M.: The routes towards three-dimensional conducting polymers: 2. Transport properties of fully conjugated gels of poly(3-n-octylthiophene). In: *Polymer* 38 (1997), Nr. 7, S. 1581–1587.
- [53] VAN DER HORST, J.-W. ; BOBBERT, P. A. ; MICHELS, M. A. J. ; BROCKS, G. ; KELLY, P. J.: Ab-initio calculation of quasi-particle bandstructure, exciton binding energies and dielectric properties of polythiophene. In: *Synthetic Metals* 101 (1999), Nr. 1-3, S. 333–334.

- [54] VAN DER PAUW, L. J.: A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. In: *Philips Research Reports* 13 (1958), Nr. 1, S. 1–9.
- [55] VAN DER PAUW, L. J.: A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. In: *Philips Technical Review* 20 (1958), S. 220–224.
- [56] VÄKIPARTA, K. ; MOULTON, J. ; HEEGER, A. J. ; SMITH, P. ; ISOTALO, H. ; STUBB, H. ; LOPONEN, M.: Temperatur dependence of dc-conductivity in poly(3-alkylthiophenes) in temperature regime 20-400 K. In: *Synthetic Metals* 41-43 (1991), S. 903–906.
- [57] YU, L.: *Solitons & polarons in conducting polymers*. Singapore [u.a.] : World Scientific Publishing, 1988.
- [58] ZIMBOVSKAYA, N.: Low temperature electronic transport and electron transfer through organic macromolecules. In: *Journal of Chemical Physics* 118 (2003), Nr. 1, S. 4–7.
- [59] ZOTTI, G.: Doping-level dependence of conductivity in polypyrroles and polythiophenes. In: *Synthetic Metals* 97 (1998), Nr. 3, S. 267–272.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Diplomarbeit beigetragen haben.

Zuallererst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Dario Anselmetti, der mir nicht nur die Möglichkeit gegeben hat, eine Diplomarbeit in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen, sondern mich auch durch sein stetes Interesse motivieren konnte.

Ich danke auch Herrn Prof. Dr. Günter Reiss, der sich freundlicherweise bereit erklärt hat, das Zweitgutachten für diese Arbeit zu erstellen.

In besonderem Maße möchte ich mich bei Frau Dr. Katja Tönsing bedanken, die mir, besonders bei chemischen Fragen, stets mit Rat und Tat zur Seite gestanden hat.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Robert Ros, für die zahlreichen Diskussionen, bei denen er mir nützliche Anregungen geben konnte.

Herrn Hermann Kleine möchte ich für seine Geduld, die gute Zusammenarbeit und den sehr hilfreichen Erfahrungsaustausch danken.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Jochen Mannhart und Herrn Dr. German Hammerl von der Universität Augsburg, die mir freundlicherweise die YBCO-Proben zur Verfügung stellten.

Weiterhin danke ich Herrn Uwe Güth vom Lehrstuhl für physikalische und biophysikalische Chemie für seine Hilfe bei der Bedienung des UVIKON und der Aufnahme der UV-vis Spektren.

Ein besonderer Dank gilt den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Experimentelle Biophysik und angewandte Nanowissenschaften für die ausgesprochen angenehme und lockere Arbeitsatmosphäre. Dabei möchte ich Christoph Pelargus und Thanh Tu Duong erwähnen, deren Erfahrungen mir bei der LabVIEW-Programmierung eine große Hilfe waren. Aber auch Jörg Martini der mich besonders durch seine Korrekturen an der ersten Version dieser Arbeit konstruktiv unterstützt hat. Nicht zu vergessen sind Carola Haumann und Rainer Eckel, deren kritische Durchsicht der Arbeit diese abrundete.

Schließlich möchte ich mich noch ganz besonders bei Karen Brune bedanken sowie bei meinen Eltern, deren Unterstützung mir das Studium erst ermöglicht hat.