

Magnetotransportmessungen an Germanium-Nanopartikeln

Diplomarbeit
von
Daniel Tadych

Durchgeführt im
Fachbereich Physik
der Universität Duisburg-Essen

am Lehrstuhl von
Prof. Dr. A. Lorke

Duisburg, August 2008

Die Wissenschaft, sie ist und bleibt,
was einer ab vom andern schreibt
doch trotzdem ist, ganz unbestritten,
sie immer weiter fortgeschritten.

(Eugen Roth)

In Gedenken an den
viel zu früh verstorbenen
und so geliebten
Georg Tadych.

Zusammenfassung

Ziel dieser Diplomarbeit war es, die Beweglichkeit sowie Ladungsträgerart und -konzentration in Germanium-Nanopartikeln zu bestimmen. Diese drei Charakteristika sind von entscheidender Bedeutung für das Verständnis der Transporteigenschaften in Nanopartikeln, deren elektrische Eigenschaften im Gegensatz zum Germanium-Volumenmaterial insbesondere durch ihre strukturellen Eigenschaften (z. B. Größe, Form, Oberfläche) bestimmt werden.

Zur Bestimmung von Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration wurden Magnetotransportmessungen an Germanium-Presslingen durchgeführt. Auf Grund eines großen Widerstands der Probe – im Bereich von einigen Megaohm – und der sehr kleinen Beweglichkeit der Ladungsträger musste eine Messmethode entwickelt werden, die sowohl die Langzeitschwankungen auf der Stundenskala, als auch das hochfrequente Rauschen – ausgelöst durch das Nyquist-Rauschen – soweit eliminiert, dass der Hall-Effekt trotz dieser störenden Effekte gemessen werden konnte.

Zur Messung der Hall-Spannung über zwei seitliche Kontakte an der Probe wurden zwei Elektrometer verwendet, was eine Minderung des hochfrequenten Rauschens zur Folge hatte. Zusätzlich wurde eine Art Fourier-Transformation durchgeführt, ähnlich dem Vorgehen eines Lock-In-Verstärkers, mit deren Hilfe es möglich war, über eine Mittelung der gemessenen Querspannung störende niederfrequente Signalschwankungen herauszumitteln. Hierzu wurde das Magnetfeld periodisch zwischen den Grenzen $-2,5\text{ T}$ und $+2,5\text{ T}$ mit einer Periodendauer in der Größenordnung von Millihertz moduliert, während die Hall-Spannung zeitaufgelöst gemessen wurde. Es wurde dann nur die Signaländerung berücksichtigt, die sich mit der Frequenz des modulierten Magnetfeldes änderte.

Die Messungen wurden bei Temperaturen von $T \approx 25\text{ °C}$ und $T = 50\text{ °C}$ durchgeführt. Als Resultat für die Messreihe bei Raumtemperatur ergab sich eine Ladungsträgerkonzentration von $p = (3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{cm}^3}$ und eine Beweglichkeit von $\mu = (0,111 \pm 0,007) \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$. Die Erhöhung der Messtemperatur auf $T = 50\text{ °C}$ ergab im Vergleich zu den Werten für Raumtemperatur ungefähr eine Verdreifachung der Ladungsträgerdichte und eine Halbierung des Wertes für die Beweglichkeit. Ferner konnte bestimmt werden, dass Löcher als Majoritätsladungsträger für den Stromtransport in Germanium-Nanopartikel sorgen.

Abstract

Within this work, the transport properties of Ge nanoparticles were investigated; in particular the charge carrier mobility and density, which are – in contrast to Ge bulk material – strongly influenced by the structural properties (such as size and shape) of the nanocrystalline material. The transport properties were obtained from magnetotransport measurement on Ge pellets, performed in a 4-point-contact Hall-bar geometry. These pellets had a high serial resistance ($\geq \text{M}\Omega$), leading to significant noise effects and fluctuations which hampered a straightforward measurement: both, low frequency noise, caused by charging effects and higher frequency Nyquist noise were present.

To reduce the high frequency noise, a measurement setup with two electrometers was used, both having a very high input resistance ($\geq \text{T}\Omega$). They were contacted separately to the transverse voltage contacts. The low frequency Fluctuation was reduced by introducing a new method similar to a Fourier transformation or the noise reduction in a lock-in amplifier. The magnetic field was periodically modulated between $-2,5 \text{ T}$ and $+2,5 \text{ T}$ with a periodicity in the range of mHz while the transverse voltage was measured. The measured Hall-voltage was averaged in the phase with the modulation of the magnetic field to eliminate the low frequency fluctuation.

The charge carrier mobility and concentration is obtained for two different temperatures, $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$ and $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$. The charge carrier concentration at room temperature is $p = (3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{cm}^3}$ and the mobility has a value of $\mu = (0,111 \pm 0,007) \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$. Upon increasing the sample temperature to $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, the charge carrier density increases by a factor of three, while the mobility decreases by a factor of two. Furthermore, the magnetotransport measurements have shown that holes are the majority charge carriers in these Ge nanoparticle pellets.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Germanium	5
2.1.1	Eigenschaften von Ge-Volumenkristallen	7
2.2	Nanopartikel	11
2.2.1	Germanium-Nanopartikel	13
2.3	Hall-Effekt	16
2.3.1	Die Geschichte des Hall-Effekts	16
2.3.2	Die Lorentzkraft	17
2.3.3	Der Hall-Effekt	18
3	Experimentelle Messmethoden und Probenpräparation	21
3.1	Aufbau des Messplatzes	21
3.2	Proben und deren Präparation	23
3.2.1	Herstellung eines Presslings	23
3.2.2	Kontaktierung des Presslings	25
3.2.3	Der Probenaufbau	27
3.3	Messmethoden zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte und Be- weglichkeit	28
3.3.1	Hall-Messung mit Hall-Bar Geometrie	28
3.3.2	Hall-Messung mit der Van-der-Pauw Methode	30
3.4	Probleme bei der Messung von Proben mit großem Widerstand verursacht durch Rauschen	33
3.4.1	Messung von geringen Stromstärken	33
3.4.2	Nyquist-Rauschen	34
3.4.3	Instabilität	35
3.4.4	Aufladungseffekte	38
3.5	Vier-Punkt-Elektrometer-Methode zur Messung von Hoch-Impedanz Proben	39
3.5.1	Der Messaufbau	40
3.5.2	Integration der Schaltung in den Messablauf	40
3.5.3	Magnetfeldvariation in Dreiecks-Funktion	41
3.5.4	Auswertung der Messdaten	42
3.5.5	Vorteile dieser Messmethode	44

4	Messergebnisse	47
4.1	Messungen zur Optimierung der Messmethode	47
4.1.1	Messungen der Leitfähigkeit von Fixogum	47
4.1.2	Kontrollmessung mit ZnO Probe	48
4.2	Charakterisierungsmessungen	50
4.2.1	Bestimmung von Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit .	50
4.2.2	Oxidierte Germanium-Nanopartikel (KG01X) bei Raum- temperatur	50
4.2.3	Oxidierte Germanium-Nanopartikel (KG01X) bei 50 °C . .	53
4.2.4	Oxidierte Germanium-Nanopartikel (KG01X) bei 100 °C .	56
4.2.5	Unoxidierte Germanium-Nanopartikel (KG07X) bei Raum- temperatur	57
4.3	Das Signal-zu-Rausch Verhältnis	59
5	Zusammenfassung und Ausblick	63

1 Einleitung

War vor rund drei Jahrzehnten Nanotechnologie noch eine Entwicklung, die allenfalls in naturwissenschaftlich interessierten Kreisen „Visionen und Phantasien“ weckte, so wird aber schon vor der Jahrtausendwende ihre zunehmende Bedeutung im täglichen Leben erkennbar. Schon heute wird eine stets wachsende Zahl an Produkten angeboten, die sich mit dem Titel “Nano“ rühmen. Die Palette der Produkte reicht von Versiegelungen für Windschutzscheiben über nanobeschichtete Kleidung bis hin zu mit Nanopartikeln gefärbten Gläsern. Ferner sind z. B. die Miniaturisierung von elektronischen Bauteilen für die Elektronikindustrie und die Entwicklung neuer Materialien wichtige Forschungsgebiete der Nanotechnologie. Doch bis zur Anwendung im alltäglichen Leben ist es erfahrungsgemäß ein weiter Weg der Forschung und Entwicklung, welcher in der Grundlagenforschung seinen Ausgangspunkt hat. Daran anknüpfend ist es das Ziel, im Rahmen dieser Diplomarbeit weitere Erkenntnisse über die Eigenschaften von Germanium-Nanopartikeln zu sammeln.

So zeigen Germanium-Nanopartikel völlig andere Eigenschaften als das vergleichbare kristalline Germanium-Volumenmaterial, was unter anderem an dem extrem unterschiedlichen Verhältnis von Volumen und Oberfläche liegt. Außerdem beeinflusst die Größe der Partikel dessen Eigenschaften, weswegen man hier von „größeninduzierten Funktionalitäten“ spricht. Germanium-Nanopartikel stehen allerdings noch in den meisten Anwendungen im Schatten der Silizium-Nanopartikel. Dies hat vor allem kostentechnische Gründe, da Silizium eines der am häufigsten vorkommenden Elemente unserer Erde ist und folglich viel kostengünstiger bezogen werden kann. Desweiteren gehört Silizium zu den besterforschten und untersuchten Elementen, wogegen für die Wissenschaft bezogen auf das Element Germanium noch Fragen unbeantwortet sind. So besitzt Germanium einige Eigenschaften, zum Beispiel die im Vergleich zu Silizium kleinere Bandlücke, die es für einige spezielle Anwendungen sehr interessant macht. Diese Anwendungen sind z. B. im Bereich der elektronischen Bauelemente zu suchen, dort unter anderem Solarzellen oder Transistoren.

Um die Nutzbarkeit eines Materials für diverse elektronische Bauelemente bewerten zu können, sind unter anderem zwei Eigenschaften des Materials von großer Bedeutung: Die Ladungsträgerkonzentration und die Beweglichkeit der Ladungsträger. Diese beiden materialspezifischen Eigenschaften sind die maßgeblichen Faktoren für die Charakteristik der Leitfähigkeit des Materials; auch im Hinblick auf Veränderung mit der Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands spielt in nahezu allen Anwendungen eine Rolle; mobile Telefone oder MP3-Player sollen sowohl im Winter bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ als auch im Sommer bei $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gleichermaßen funktionieren. So ist es ersichtlich, dass

Ladungsträgerbeweglichkeit und -dichte eines Materials darüber entscheiden, inwiefern es für eine bestimmte Anwendung geeignet ist. Leider liegen die Werte bei Germanium-Nanopartikeln in einem Bereich, in dem die Auflösung der konventionellen Messmethoden zur Messung des Hall-Widerstands für ausgedehnte Kristalle oder Metalle an ihre Grenzen stößt. Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist sehr gering, so dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei den Messungen ein Ausmaß annimmt, welches eine Auswertung nahezu unmöglich macht. Grund dafür ist nicht zuletzt der sehr große Widerstand, den die untersuchten Germanium-Nanopartikel-Proben aufweisen.

Die Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit wurden in dieser Diplomarbeit mit Hilfe des Hall-Effekts gemessen. Die bekannten Methoden zur Messung der Hall-Spannung stoßen bei Proben mit großem Widerstand und kleiner Beweglichkeit, wie sie in dieser Diplomarbeit vermessen werden sollen, an ihre Grenzen. Die Germanium-Nanopartikel wiesen Beweglichkeiten im Bereich von $\mu \leq 1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ auf. Somit war es zunächst Aufgabe, die bekannte Hall-Effekt-Messmethode zu verfeinern und damit die Grenzen des möglichen Messbereichs zu erweitern. Die dann in dieser Diplomarbeit zur Messung verwendete Messmethode basiert vor allem auf der Anwendung von zwei Elektrometern in einer Vier-Punkt-Messmethode und der Nutzung einer zur Fourier-Transformation ähnlichen Methode zwecks Auswertung der Messdaten. Mit Hilfe dieser Methode war es dann möglich, die Ladungsträgerdichte und die Beweglichkeit in Germanium-Nanopartikelproben zu bestimmen.

Aufbau der vorliegenden Arbeit:

- In **KAPITEL 2** werden grundlegende Eigenschaften des Elements Germanium dargestellt, sowohl in Form als ausgedehnter Einkristall als auch in Form von Germanium Nanopartikeln. Das Kapitel informiert über Eigenschaften, Herstellung und Verwendungsmöglichkeiten. Im weiteren Verlauf werden einige theoretische Grundlagen des Hall-Effekts besprochen.
- **KAPITEL 3** veranschaulicht den Messaufbau und die Messmethoden. Es beschreibt, wie man Ladungsträgerkonzentrationen und deren Beweglichkeit bestimmen kann und welche Probleme dabei auftreten können. Ferner werden die Methoden und Arbeitsvorgänge der Probenpräparation geschildert.
- **KAPITEL 4** beinhaltet die Auswertung und Diskussion der Messergebnisse. Zunächst werden Vergleichsmessungen zur Optimierung der verwendeten

Messmethode vorgestellt, worauf dann die Auswertung der Charakterisierungsmessungen präsentiert wird.

- In **KAPITEL 5** werden die Erkenntnisse dieser Arbeit zusammengefasst; zudem wird ein Ausblick hinsichtlich der zukünftigen Untersuchungsmöglichkeiten gegeben.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel behandelt die grundlegenden Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten des Elements Germanium, sowohl als ausgedehnten Germanium-Volumenkristall als auch in Form von Germanium-Nanopartikeln. Im weiteren Verlauf wird der Hall-Effekt beschrieben, mit dessen Hilfe es möglich ist, die Konzentration und Beweglichkeit von Ladungsträgern im Germanium messtechnisch zu erfassen.

2.1 Germanium

Germanium ist das 32. Element im Periodensystem der Elemente und gehört zur Serie der Halbmetalle, wird aber nach neuerer Definition als Halbleiter klassifiziert. Es besitzt meist eine gräulich weiß glänzende Oberfläche und ist ein relativ sprödes Material (Abb. 1). Seinen Namen hat es vom lateinischen Wort Germania für Deutschland, das Heimatland des Entdeckers Clemens Winkler (1838-1904). Dieser isolierte dieses Element 1886, nachdem ihm bei der quantitativen Analyse des kurz zuvor entdeckten Silberminerals Argyrodit stets ein Fehlbetrag von ca. 7% aufgefallen war. Er nannte es dann Germanium [23].

Germanium ist zwar ein in vielen Anwendungsbereichen weit verbreitetes Element, kommt allerdings immer nur in extrem geringen Konzentrationen vor. Es befindet sich an der 46. Stelle der Tabelle für Elementhäufigkeit zwischen Gadolinium und Arsen und ist damit ein seltenes Element. Germanium liegt kaum in reiner Form vor und wird meist aus germaniumhaltigen Erzen gewonnen. Die Germaniumminerale Canfieldit, Germanit, Renierit und Argyrodit enthalten Germaniumverbindungen, meist in Kombination mit Schwefel und als sogenannte Thiogermanate. In diesen Verbindungen kann sich der Konzentrationsanteil von Germanium auf bis zu 8% belaufen. Auch das Mineral Zinkblende oder die Steinkohle sind oft mit Germaniumverbindungen angereichert, dort sind die Konzentrationen aber äußerst gering. Germanium wird von fünf stabilen Isotopen gebildet: ^{70}Ge (20,5%), ^{72}Ge (27,4%), ^{73}Ge (7,8%), ^{74}Ge (36,5%) und ^{76}Ge (7,8%). Zusätzlich existiert auch eine Reihe von instabilen radioaktiven Isotopen [24][5].

Um ausgedehnte Germanium-Kristalle zu produzieren, ist ein relativ großer technischer Aufwand und die Anwendung verschiedenster chemischer und physikalischer Verfahren erforderlich. So ist die Gewinnung von reinem Germanium relativ kompliziert. Meist erhält man das aus der Gewinnung von Zink, Kupfer oder Blei als Nebenprodukt abgesonderte Germanium in Form von Germaniumsulfiden (GeS_2) oder -oxiden (GeO_2). Aus diesen Verbindungen wird das Germanium mit Hilfe von Reduktion, Hydrolyse, Destillation und einer Reihe von weiteren chemischen Verfahren herausgelöst, so dass es dann als elementares Germanium

Germanium

Abbildung 1: Germanium-Kristall. Die gräulich weiß glänzende Oberfläche des Germaniums ähnelt in seinem Aussehen sehr dem Silicium [24].



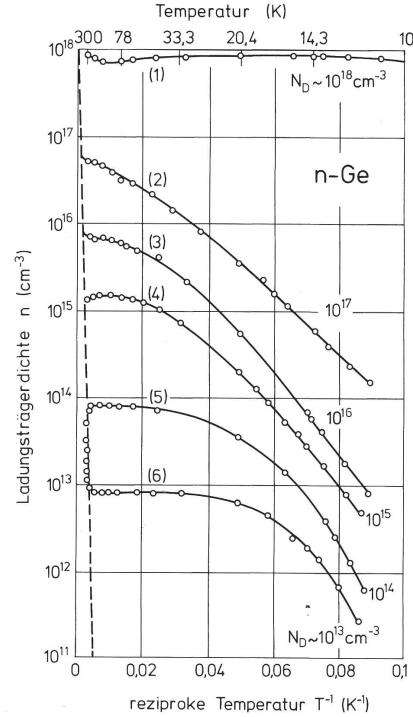
vorliegt.

Dieses Germanium hat allerdings noch nicht die Reinheit, Form und Struktur, die es für Halbleiterzwecke benötigt. Zur Herstellung eines hochreinen Germanium-Einkristalls wird meist das Verfahren der Zonenschmelze benutzt, in dem ein noch polykristalliner Germaniumstab teilweise aufgeschmolzen wird. Die Schmelzone wandert dabei durch den Germaniumstab und durch Einbringen eines Impfkristalls wird dafür gesorgt, dass sich ein monokristalliner Germaniumstab bildet. Da die Verunreinigungen in der flüssigen Schmelze eine energetisch viel günstigere chemische Umgebung vorfinden als im bereits erstarrten Festkörper, wandern diese mit der Schmelzone ans Ende des Kristalls. Durch mehrmaliges Anwenden des Zonenschmelzverfahrens wird die Reinheit weiter gesteigert, so dass man auf diese Weise Germanium Kristalle mit einer Reinheit von 1 Fremdatom auf 10^{12} - 10^{14} Germanium-Atome herstellen kann. Ferner ist es möglich, mit diesem Verfahren gleichzeitig eine Dotierung des Kristalls vorzunehmen, indem man gasförmige Stoffe in die Schmelze eindringen lässt.

Germanium ist sehr vielseitig einsetzbar, dabei findet es Anwendung in fast allen Bereichen des täglichen Lebens und der Wissenschaft. Die weltweite Produktionsmenge von Germanium liegt bei knapp 100 Tonnen pro Jahr, was als relativ wenig erscheint, wenn man sich die Produktionsmenge von 5000 Tonnen höchst reinem Silizium vor Augen führt. Häufige Anwendung findet Germanium in Form von SiGe-Verbindungshalbleitern, welche beispielsweise in der Hochfrequenztechnik und der Detektortechnologie genutzt werden. Da die Gitterkonstante von Germanium sehr ähnlich der von Galliumarsenid (GaAs) ist, eignet sich Germanium ideal als Trägermaterial in Solarzellen aus GaAs, da es so problemlos möglich ist, Galliumarsenid epitaktisch auf Germanium-Wafer aufzuwachsen.

Heutzutage findet Germanium auch große Anwendung in der Infrarot-Optik, da es für infrarote Strahlung transparent ist. Poly- oder monokristallines Germanium findet dabei Einsatz in Form von Fenster- und Linsensystemen, aber auch als Detektormaterial in Nachtsichtgeräten, Infrarot-Spektroskopen oder Thermografiekameras, mit denen es möglich ist, Häuser auf Lecks in der Isolation zu untersuchen.

Abbildung 2: Experimentell ermittelte Ladungsträgerkonzentration n von n-Germanium in Abhängigkeit von der Temperatur. Für die verschiedenen Graphen variiert die Konzentration der Donatoren N_D zwischen 10^{18}cm^{-3} bei Probe (1) und 10^{13}cm^{-3} bei (6). Aus [10].



2.1.1 Eigenschaften von Ge-Volumenkristallen

Für die im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Messungen sind vor allem die elektrischen Eigenschaften wie Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit von Bedeutung. Doch wenn man ein Element vollständig verstehen möchte, dann sind durchaus noch mehr Eigenschaften von Interesse.

Germanium kristallisiert in einer Diamantstruktur und besitzt dabei eine Dichte von $5,32 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Für die elektrischen Eigenschaften spielt vor allem die Größe der Bandlücken von 0,66 eV eine wichtige Rolle [2]. Ausgedehnte Germanium-Kristalle sind an der Luft relativ beständig und oxidieren erst nach starkem Erhitzen in einer Sauerstoffatmosphäre. Wie im Verlauf dieser Arbeit noch deutlich werden wird, sieht dieses bei Germanium-Nanopartikeln ganz anders aus.

Im Folgenden soll auf die elektrischen Eigenschaften von Germanium eingegangen werden. Wie Abb. 2 zeigt, ist die Ladungsträgerdichte in n-dotiertem Germanium abhängig von der Temperatur und der Donatorkonzentration. In einem stärker dotierten Kristall ist eine größere Ladungsträgerkonzentration zu erkennen. Ferner nimmt die Ladungsträgerdichte mit steigender Temperatur zu, bis sich bei hohen Temperaturen eine konstante Ladungsträgerdichte einstellt. In diesem Bereich haben dann alle Donatoren ihr Valenzelektron abgegeben und sind somit ionisiert. Für diesen Zustand gilt dann der Begriff "Störstellenerschöpfung". Diese stellt sich für Germaniumkristalle mit eher geringer Dotierung etwa bei Raum-

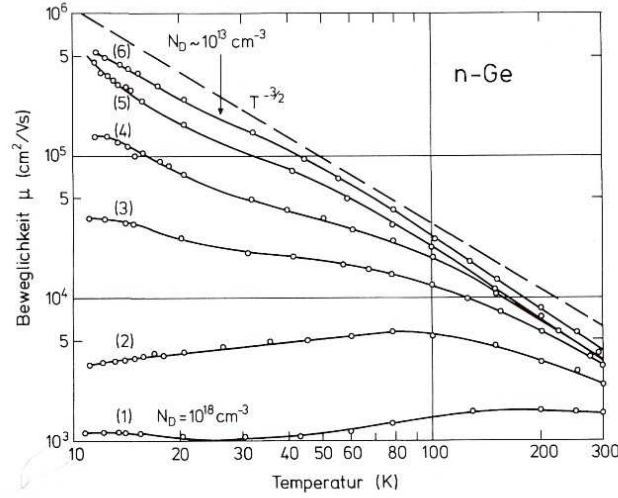


Abbildung 3: Experimentell ermittelte Abhängigkeit der Beweglichkeit μ freier Elektronen in Germanium von der Temperatur. Für die verschiedenen Graphen variiert die Konzentration der Donatoren N_D zwischen 10^{18}cm^{-3} bei Probe (1) und 10^{13}cm^{-3} bei (6). Es handelt sich um dieselben Proben wie für die Messungen in Abb. 2. Aus [10].

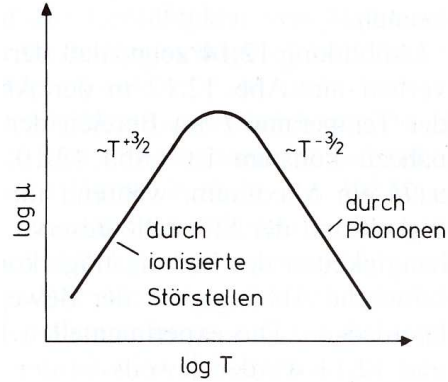
temperatur ein, bei der dann die Konzentration der freien Ladungsträger ungefähr in dem Bereich der Donatorenkonzentration liegt. Für Germanium mit größerer Dichte der Dotieratome stellt sich die Erschöpfung erst bei höheren Temperaturen ein. Über die Temperatur und über die Stärke der Dotierung des Germaniums kann man die Ladungsträgerdichte und damit die elektrischen Eigenschaften einstellen.

Ähnliches gilt für die Beweglichkeit der freien Ladungsträger, die in Abb. 3 in Abhängigkeit von der Temperatur zu sehen ist. Für einen annähernd reinen Germaniumkristall¹ erkennt man eine umgekehrte Proportionalität zwischen Beweglichkeit und Temperatur. Steigt die Temperatur von etwa 15K auf 300K, so verringert sich die Beweglichkeit in diesem Bereich um den Faktor 100; von etwa $5 \cdot 10^5 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ auf einen Wert von $5 \cdot 10^3 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$.

Für niedrige Dotierungen überwiegt die Streuung der Ladungsträger an Phononen, während die Streuung an ionisierten Donatoren oder Akzeptoren wegen Geringfügigkeit keine Beachtung verdient. Bei steigenden Temperaturen wächst die Anzahl der Phononen an, so dass die Beweglichkeit der Ladungsträger geringer wird. Für die freien Ladungsträger von hoch dotiertem Germanium spielt

¹Bei einer Dichte der Dotieratome von etwa $N_D = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Abbildung 4: Abhängigkeit der Beweglichkeit der Ladungsträger in einem Halbleiter von der Temperatur bei der Streuung an Störstellen und Phononen. Nach [10].



zusätzlich noch die Streuung dieser an geladenen Störstellen, also ionisierten Donatoren oder Akzeptoren, eine Rolle, da die freien Ladungsträger mittels Coulomb-Wechselwirkung an den ionisierten Störstellen gestreut werden. So verursacht bei Germanium-Kristallen mit hoher Dotierung je nach Temperatur entweder die Streuung an Störstellen oder die Streuung an Phononen eine verhältnismäßig geringe Beweglichkeit. Bei hohen Temperaturen überwiegt dabei die Streuung der Ladungsträger an Phononen, während bei niedrigen Temperaturen die Streuung an geladenen Störstellen dominiert. Demnach darf bei einer mittleren Temperatur ein Maximum an Beweglichkeit erwartet werden. Die qualitative Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur zeigt die schematische Abb. 4, in der das gerade beschriebene Zusammenwirken von Streuung an Phononen und an ionisierten Störstellen sehr gut zu erkennen ist [10].

Aus der Dichte der freien Ladungsträger und deren Beweglichkeit folgt direkt die Leitfähigkeit des Germaniums. Das um 1900 von Paul Drude entwickelte Modell zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit sieht für die Stromdichte j in Richtung des angelegten äußeren Feldes E folgenden Zusammenhang:

$$j = -env_D = ne\mu E = \frac{e^2 n \cdot \tau(E_F)}{m^*} E. \quad (1)$$

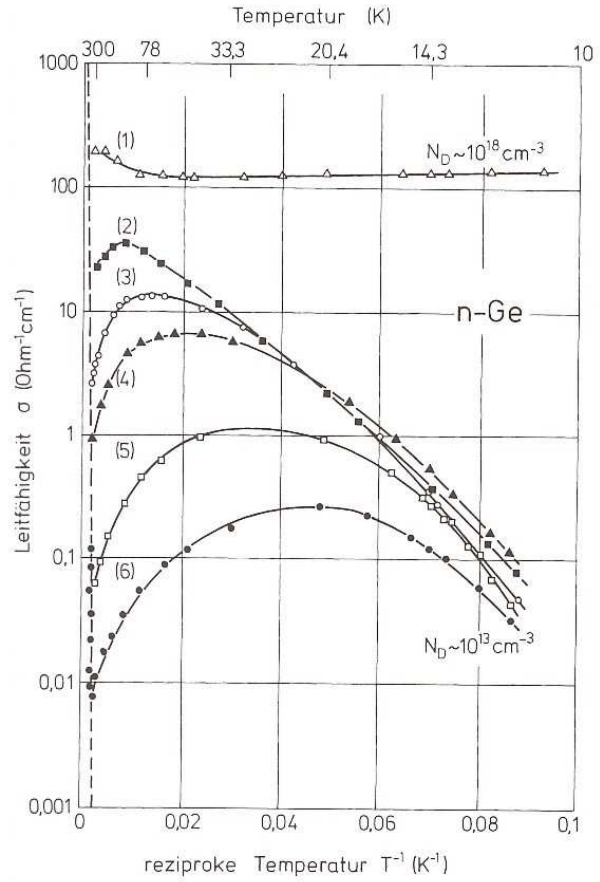
Hierbei ist v_D die durch das äußere Feld E erzeugte Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger und $\tau(E_F)$ eine Relaxationszeit der Ladungsträger an der Fermikante. Ferner ist n die Konzentration der Ladungsträger und μ die Beweglichkeit, die hier als Faktor zwischen Driftgeschwindigkeit und äußerer Feldstärke definiert ist. Im Modell nach Drude ergibt sich dann für die Leitfähigkeit:

$$\sigma = ne\mu = \frac{e^2 n \cdot \tau(E_F)}{m^*}. \quad (2)$$

Somit ist die Beweglichkeit der Ladungsträger definiert als:

$$\mu = \frac{e\tau(E_F)}{m^*}. \quad (3)$$

Abbildung 5: Experimentell ermittelte Leitfähigkeit σ von n-Germanium in Abhängigkeit von der Temperatur. Für die verschiedenen Graphen variiert die Konzentration der Donatoren N_D zwischen 10^{18}cm^{-3} bei Probe (1) und 10^{13}cm^{-3} bei (6). Es handelt sich um die selben Proben wie für die Messungen aus den Abb. 2 und 3. Aus [10].



Diese Leitfähigkeit von unterschiedlich dotierten Germanium-Kristallen ist in Abb. 5 zu sehen. Im Bereich von hohen und tiefen Temperaturen dominiert die exponentielle Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte gegenüber der eher schwachen Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur; dies sind die Bereiche der intrinsischen Leitfähigkeit und der Störstellenreserve. Der mittlere Temperaturbereich, in dem die Dichte der freien Ladungsträger relativ konstant ist, wird demnach von dem charakteristischen Verlauf der Beweglichkeit dominiert. In diesem Gebiet hat die Leitfähigkeit wie auch die Beweglichkeit (Abb. 4) ihr Maximum, welches je nach Stärke der Dotierung in einem Temperaturbereich von etwa 20K bis 100K liegt. Diese elektrischen Eigenschaften des ausgedehnten Germanium-Kristalls werden in Kapitel 4.2 mit den Werten von Germanium-Nanopartikeln verglichen.

2.2 Nanopartikel

In der Öffentlichkeit wird den Feinstaubpartikeln in letzter Zeit viel Aufmerksamkeit gewidmet, so dass viele Menschen den Begriff Nanopartikel mit dem Feinstaub in Zusammenhang bringen. Doch dies ist ein großer Irrtum; so sind bereits alleine die Größenverhältnisse zwischen Nano- und Feinstaubpartikeln vergleichbar mit denen eines Stecknadelkopfs mit einem LWK-Reifen, also in etwa einem Faktor von 1000. Der Begriff Nanopartikel umfasst kleinste Partikel, die ein Ausmaß von einigen Nanometern bis hin zu wenigen hundert Nanometern annehmen können. In Abb. 6 ist eine Aufnahme eines Rasterelektronenmikroskops (REM) zu sehen. Dabei sind Nanopartikel aus fast allen Klassen von Materialien denkbar. Als Beispiel sind im folgenden die geläufigsten einmal aufgezählt:

- Halbleiter (z. B. Silizium (Si), Germanium (Ge), Galliumarsenid (GaAs), Cadmiumselenid (CdSe)),
- Metalle (z. B. Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni), Gold (Au), Silber (Ag)),
- Metalloxide (z. B. Zinkoxid (ZnO), Aluminumoxid (Al_2O_3), Zinnoxid (SnO), Siliziumdioxid (SiO_2), Titandioxid (TiO_2)),
- Kohlenstoffhaltige Nanopartikel (z. B. Fullerene).

Die Nanopartikel sind dabei meist aus wenigen tausend Atomen aufgebaut und unterscheiden sich in vielen ihrer Eigenschaften von den makroskopisch ausgedehnten Festkörpern gleichen Materials. Dies liegt vor allem am Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, welches im Gegensatz zum makroskopischen Material sehr große Werte annehmen kann². Der enge räumliche Einschluss der Elektronen und Gitterschwingungen im Inneren der Partikel sorgt zusätzlich für neuartige optische, elektronische und magnetische Eigenschaften. Diese Eigenschaften variieren mit der Größe der Partikel, welche bei der Herstellung gezielt eingestellt werden kann.

Eine relativ einfache und damit direkte Kontrolle der Eigenschaften von Nanopartikeln über die Größe ist dabei einer der Gründe, die dazu führen, dass Nanopartikel sehr vielseitig einsetzbar sind. Es gibt kaum Bereiche der Wissenschaft und des alltäglichen Lebens, in die Nanopartikel nicht schon in irgendeiner Weise Einzug gehalten haben. Die Verwendung von Nanopartikeln für Beschichtungen und Lacke ist dabei wohl die bekannteste Anwendung. Je nach Beschichtung von Gläsern, insbesondere optischen, kann dabei gleichzeitig die Stärke des UV-Schutzes, die Farbe der Tönung und die Kratzfestigkeit nach Wunsch eingestellt werden. Für die allgemeine Anwendung als kratzfeste Beschichtung haben sich

²1g Nanopulver kann eine Oberfläche von 300 m^2 besitzen.

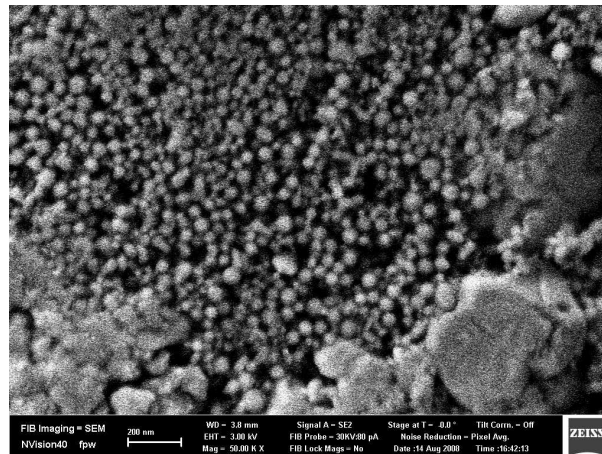


Abbildung 6: Aufnahme von gepressten Germanium-Nanopartikeln mit einem Rasterelektronenmikroskop. In der Mitte sieht man Nanopartikel mit einer Größe von 30 bis 50 nm, während am unteren Rand Nanopartikel mit einer Größe von 200 bis 500 nm zu sehen sind.

vor allem Lacke mit siloxanumhüllten Nanopartikeln hervorgetan. Diese zeigen breit gefächerte Möglichkeiten der Anwendung, da sie ihre Wirkung auf Papier und Parkett ebenso entfalten wie auf Metallen und Kunststoffen. Ferner kann bei ihrer Verwendung auf zusätzliche Lösungsmittel verzichtet werden, was sehr umweltschonend ist.

Die Nutzung von Nanopartikeln als farbgebende Elemente in Tonern, Lacken, Farben und ähnlichem ist bereits heute gang und gäbe. Auch in der Sensor- und Speichertechnologie zählt der Einsatz von Nanopartikeln zur Selbstverständlichkeit. So finden sie Verwendung in sehr empfindlichen Detektoren und in neuartigen Datenspeichersystemen. Dort wird vor allem das Verhältnis der extrem großen Oberfläche gegenüber dem kleinem Volumen der Partikel ausgenutzt, da es so möglich ist, die sehr wichtige Speicherdichte weiter zu erhöhen.

In der Solarzellenforschung überprüft man gerade die Nutzbarkeit von Galliumarsenid-Nanopartikeln, da diese das sichtbare Licht sehr gut absorbieren, während Infrarotstrahlung nicht absorbiert wird; so könnte man hier die Effizienz stark erhöhen [13]. Des Weiteren werden Silizium-Nanopartikel in der Photovoltaik-Technologie als elektronische Schalter verwendet.

Metallische Nanopartikel finden sogar bereits Anwendung in der Medizin. Durch das Anheften von DNA-Bausteinen an Gold-Nanopartikel entstehen Biosensoren, die spezifische Proteine in Zellen aufspüren und so Krebs in der Frühphase zu diagnostizieren helfen [4]. Zur Zerstörung dieser Krebszellen erforscht man gerade, inwieweit man goldumhüllte Siliziumoxid-Nanopartikel verwenden



Abbildung 7: Germanium-Nanopartikeln-Pulver etwa drei Wochen nach der Produktion. Eine Oxidation ist farblich nur an wenigen Stelle erkennbar.



Abbildung 8: Germanium-Nanopartikeln-Pulver etwa sechs Monate nach der Produktion. Die Oxidation des Germaniums ist farblich sehr gut zu erkennen.

kann; denn erste Tests an Mäusetumoren verliefen erfolgreich. Ferner werden heute schon Silber-Nanopartikel wegen ihrer generell antibakteriellen Wirkung eingesetzt, während Magnesiumoxid-Nanopartikel nachweislich Escherichia-Coli-Bakterien und Milzbrand-Bazillen abtöten können.

Selbst in Bereichen, in welchen man Nanopartikel gar nicht vermutet, finden sie Anwendung, z. B. in Bibliotheken, denn dort sprüht man Kalziumhydroxid-Nanopartikel auf historische und extrem alte Original-Dokumente und konserviert diese damit kostengünstig und umweltschonend. Wie man sieht, sind die Einsatzmöglichkeiten von Nanopartikeln extrem vielseitig, und die Anzahl der Bereiche, in denen Nanopartikel Anwendung finden, wird in den nächsten Jahren sicherlich weiter zunehmen.

2.2.1 Germanium-Nanopartikel

Im Zuge dieser Diplomarbeit wurden die elektrischen Eigenschaften von Germanium-Nanopartikeln untersucht. Diese sind eine relativ neue Entwicklung und daher noch unerforscht. So gibt es bislang nur wenige Veröffentlichungen, die sich mit den Eigenschaften von Germanium-Nanopartikeln beschäftigen [28]. Im Mittelpunkt der Untersuchungen zu Germanium-Nanopartikeln standen bislang die Struktur, Anordnung und Stabilität der Partikel [21, 31]. Aber auch die Erforschung der optischen Eigenschaften von Ge-Nanopartikeln wurde vorangetrieben [15]. Arbeiten zu den elektrischen Eigenschaften von Nanopartikeln aus Germanium sind hingegen kaum zu finden.

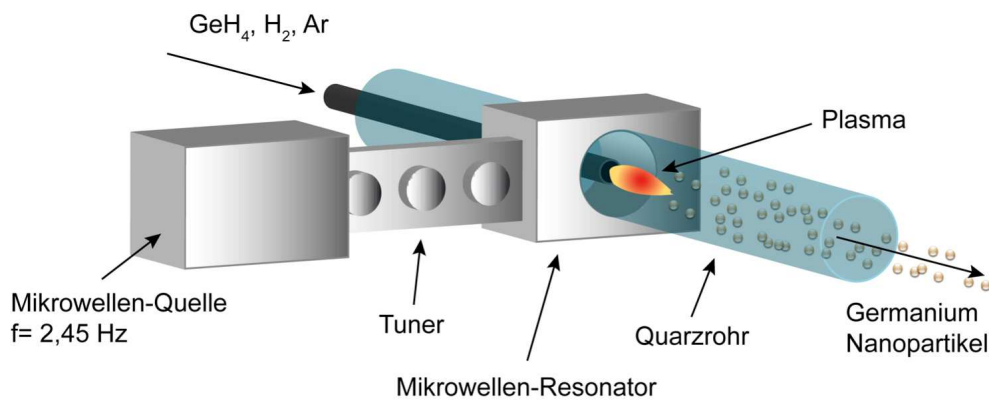


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Herstellung von Germanium-Nanopartikeln in einem Mikrowellenreaktor. Ein Gasgemisch aus German, Wasserstoff und Argon wird in einer Plasmaflamme mit Hilfe von Mikrowellen zersetzt. Aus den daraus resultierenden freien Germanium-Atomen bilden sich die Germanium-Nanopartikel. Nach [16]

Die in dieser Arbeit untersuchten Nanopartikel werden im Institut für Verbrennung und Gasdynamik der Universität Duisburg-Essen hergestellt und in Form eines schwarzen Pulvers geliefert. Abbildung 7 zeigt eine kleine Menge dieses tief schwarzen Pulvers, an dem man sehr schön die Clusterbildung der Nanopartikel erkennen kann, so dass das Pulver nicht so fein aussieht, wie man es von einem Pulver bestehend aus winzigsten Teilchen vermuten würde.

Die extrem dunkle Farbe ist allerdings nur bei frisch produzierten Partikeln zu beobachten, denn offensichtlich sind Germanium-Nanopartikel gegenüber der Luftatmosphäre nicht sonderlich beständig. Im Gegensatz zum ausgedehnten Germanium-Kristall reichen Raumtemperatur und der übliche Sauerstoffgehalt der Luft aus, um die Nanopartikel zu Germaniumoxid oxidieren zu lassen. Dies ändert die Farbe des Pulvers im Laufe der Zeit von einem kräftigen Schwarz zu einem hellen Braun; Abb. 8.

Eine wichtige Frage ist, in welchem Maße die chemische Reaktion der Oxidation die elektrischen Eigenschaften des Probenmaterials verändert und damit die Messung der Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit von reinen Germanium-Nanopartikeln beeinflusst. Für ausgedehnte Germanium-Kristalle ändern sich die elektrischen Eigenschaften durch die Oxidation in einem erheblichen Maße; aus einem Halbleiter wird ein Isolator. Die Reaktion der Germanium-Nanopartikel mit dem Sauerstoff der Luft, wobei es unerheblich ist, ob die Partikel noch in Pulverform oder schon als Pressling vorliegen, tritt schon nach wenigen Wochen nach der Produktion ein. Somit ist schon fast auszuschließen, dass man bei den Magnetotransportmessungen jemals die elektrischen Eigenschaften von

Abbildung 10: Plasmafackel in einem Mikrowellenreaktor. Sie sorgt für die Zersetzung des Germans. Die Plasmafackel hat einen Durchmesser von ca. 2 cm und eine Länge von 5 bis 20 cm [29].



absolut reinen Germanium-Nanopartikeln wird vermessen können. So ist es von Bedeutung, welchen Grad der Oxidierung bei dem zu untersuchenden Material vorliegt, also ob es vor kurzem produziert wurde oder seit Monaten an der Luft oxidiert.

Die Dichte von Germanium-Nanopartikeln wird im Allgemeinen mit der Hälfte der Dichte des Volumenmaterials angegeben, also für Ge-Nanopartikel ergibt das einen Wert von $2,66 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Die in dieser Diplomarbeit verwendeten Nanopartikel haben laut Hersteller eine Größe von 7 bis 30 nm [8] [9].

Die Herstellung dieser Germanium-Nanopartikel erfolgt in einem Mikrowellenreaktor [9][14]. Den schematischen Aufbau eines solchen Mikrowellenreaktors zeigt Abb. 9. Die Nanopartikelherstellung beginnt mit dem Einleiten eines Gasgemisches aus German (GeH_4), Wasserstoff und Argon in ein Rohr aus Quarz, welches sich in einem Mikrowellenresonator befindet. Durch das Einstrahlen von energetischen Mikrowellen in den Resonator mit einer Frequenz von 2,45 GHz entsteht im Inneren des Rohres ein Plasma, welches für eine thermische Zersetzung des Germans sorgt.

So entstehen im Quarzrohr freie Germaniumatome, die sich im weiteren Verlauf zu Germanium-Nanopartikeln zusammenfinden können. Die Plasmafackel, die für die Zersetzung sorgt, hat einen Durchmesser von ca. 2 cm und eine Länge von 5 bis 20 cm und ist in Abb. 10 dargestellt. Die Partikelwolke aus Nanopartikeln wird dann in einen Bereich mit einem Druck von 10 – 100 mbar geleitet, wo sie expandieren kann. Innerhalb dieser Zone werden dann die Germanium-Nanopartikel von Filtern aufgefangen und gesammelt.

Wenn man bestimmte Vorstellungen hat, wie groß die Nanopartikel sein sollen, die man erhalten möchte, können bei der Produktion sehr viele Parameter verändert werden, um die mittlere Größe der Partikel zu verändern. Zunächst kann man die Konzentration des eingeleiteten Gasgemisches, also die Menge pro Zeiteinheit, die von dem Gasgemisch in den Reaktor gegeben wird, verändern.

Ferner kann auch die Zusammensetzung und dabei vor allem die Konzentration des Germans im Gasgemisch variiert werden. Die Leistung der eingestrahnten Mikrowellen wirkt sich auf die Größe der entstehenden Nanopartikel aus, da dadurch die Temperatur im Quarzrohr geregelt werden kann. Als weiteren wichtigen Parameter kann man den Druck innerhalb des Reaktors verändern und so zu anderen Ergebnissen bei der Größe der Partikel kommen [14][16].

2.3 Hall-Effekt

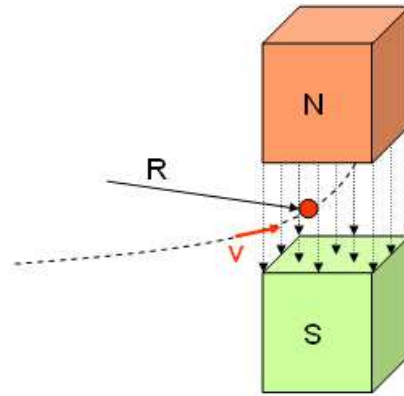
In diesem Unterkapitel geht es um den Hall-Effekt, welcher für sämtliche Messungen im Rahmen meiner Diplomarbeit eine bedeutende Stellung einnimmt. Nach einer kurzen geschichtlichen Abhandlung folgt eine Beschreibung der Lorentzkraft und des eigentlichen Hall-Effekts. Zum Abschluss wird dargestellt, wie man über den Hall-Effekt die Beweglichkeit und Konzentration von Ladungsträgern bestimmen kann.

2.3.1 Die Geschichte des Hall-Effekts

Im Jahre 1879, während seiner Doktorarbeit an der Harvard Universität in Cambridge, Massachusetts interessierte sich der damals 24-jährige Student Edwin Herbert Hall (1855-1923) für die Interaktion von Elektrizität und Magnetismus. Seine Beobachtungen, dass ein stromdurchflossener Draht von einem Magneten beeinflusst wird, während derselbe Draht ohne Stromfluss keine Beeinflussung vom Magneten erfährt, waren in seinen Augen konträr zu den aktuellen Lehrschriften, vor allem denen von James Clerk Maxwell [17].

Ferner fiel ihm auf, dass die Stärke der Beeinflussung erst einmal nur von der Stromstärke im Draht abhing und in keinem Zusammenhang mit der Größe oder dem Material des Drahtes stand. Er bat seinen Professor Henry Augustus Rowland (1848-1901) diese Beobachtungen genauer untersuchen zu dürfen und entwickelte so mit ihm gemeinsam einen Versuchsaufbau, der genauere Aufschlüsse über die bereits gemachten Beobachtungen liefern sollte. Der berühmte Versuchsaufbau, den Edwin Hall damals entwickelte, bestand aus einer dünnen Goldfolie, welche sich zwischen den Polen eines Elektromagneten befand [6]. Mit Hilfe eines Thomson Galvanometers konnte er kleinste Änderungen im Stromfluss innerhalb der Goldfolie sowie der Spannung an zwei gegenüberliegenden Seiten der Probe messen. Und tatsächlich konnte er so nachweisen, dass elektrische Ströme durch metallische Leiter von Magnetfeldern abgelenkt werden können. Dieser Effekt wurde dann später in Erinnerung an seinen Entdecker, Hall-Effekt genannt [7].

Abbildung 11: Schematische Darstellung der Lorentzkraft. Das Magnetfeld des Permanentmagneten übt die Lorentzkraft auf die bewegte Ladung aus und lenkt diese auf eine Kreisbahn. Nach [1].



2.3.2 Die Lorentzkraft

Im Jahr 1892 formuliert Hendrik Antoon Lorentz (1852-1928) eine modellhafte Theorie der Leitfähigkeit und der magnetischen Eigenschaften von Metallen, welche von der Existenz beweglicher negativer Ladungsträger in den Metallen ausgeht. Im Folgenden untersuchte er die Kraftauswirkung von Magnetfeldern auf sich bewegendende Elektronen. So fand er folgende Zusammenhänge heraus:

- Die Kraft verhält sich proportional zur Ladung q , wobei die Kraft auf eine positive Ladung $+q$ der Kraft auf eine negative Ladung $-q$ entgegengerichtet ist.
- Die Kraft verhält sich proportional zur Geschwindigkeit v dieser Ladung.
- Die Kraft verhält sich proportional zum Winkel Θ , der zwischen Geschwindigkeit v und dem Magnetfeld eingeschlossen ist.
- Die Kraft wirkt senkrecht zum Magnetfeld und zur Geschwindigkeit der Ladung.

Diese experimentell gefundenen Einzelergebnisse fasste Lorentz im Jahre 1895 zu einer einzigen Formel zusammen, die dann schon bald seinen Namen tragen sollte. Die Lorentzkraft gibt die Kraft eines Magnetfeldes auf eine bewegte Ladung an:

$$\vec{F}_L = q(\vec{v} \times \vec{B}). \quad (4)$$

Die resultierende Kraft des Magnetfelds steht dabei also senkrecht auf der Ebene, die durch $\vec{B}$ und $\vec{v}$ aufgespannt wird. Befindet sich eine bewegte Ladung in einem Magnetfeld, so wird diese Ladung auf Grund der Lorentzkraft abgelenkt. Dieser Vorgang ist in Abb. 11 dargestellt. Für die Wirkung der Lorentzkraft ist es dabei unerheblich, ob sich die bewegte Ladung als einzelnes Teilchen frei durch

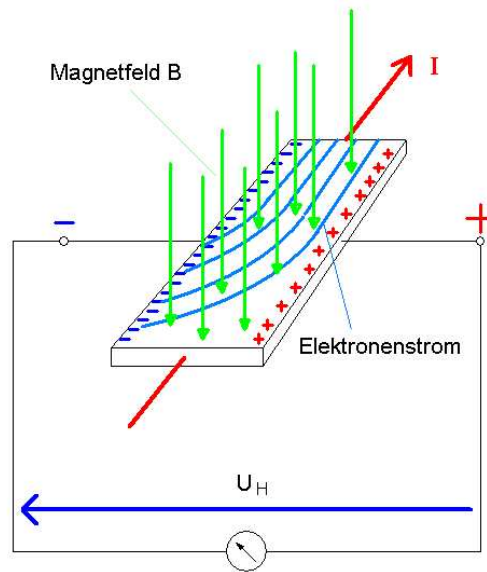


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Hall-Effekts. Bei Anlegen eines Magnetfeldes erkennt man die Ablenkung des Elektronenstroms durch die Lorentzkraft. Dadurch baut sich ein entgegengerichtetes elektrisches Feld auf. Nach [22].

den Raum bewegt oder in Form eines Stromes durch einen Körper fließt. In einem homogenen Magnetfeld wirkt sich dann die Lorentzkraft im Allgemeinen so aus, dass freie Ladungsträger auf Kreisbahnen gezwungen werden. So konnte erstmals die spezifische Ladung von Elektronen bestimmt werden [27].

2.3.3 Der Hall-Effekt

Befindet sich ein stromdurchflossener Leiter in einem Magnetfeld, so wirkt auf die bewegte Ladung innerhalb des Leiters die Lorentzkraft. Sie sorgt für eine Ablenkung der Ladungsträger, indem sie in Richtung einer Seite des Leiters beschleunigt werden. Schematisch ist dies in Abb. 12 zu sehen. Das angelegte Magnet sorgt für eine räumliche Ladungstrennung, dieser Vorgang wird Hall-Effekt genannt [27]. Wie immer bei einer Ladungstrennung entsteht eine Spannung zwischen den nun unterschiedlich geladenen Raumzonen, die dieser Trennung entgegenwirkt. Die sich hier aufbauende Hall-Spannung U_H erzeugt ein kompensierendes elektrisches Gegenfeld, das sogenannte Hall-Feld $\vec{E}_H$, welches der Lorentzkraft direkt entgegenwirkt. Dabei hängen Hall-Spannung U_H und Hall-Feld $\vec{E}_H$ über die Breite b des Leiters mit $U_H = \vec{E}_H \cdot b$ zusammen. Die Ladungstrennung wird so lange zunehmen, bis die resultierende Kraft auf die Ladungsträger verschwindet und sich damit ein Gleichgewicht zwischen Lorentzkraft und Kraft aus dem Hall-Feld einstellt:

$$F_{res.} = e(\vec{v} \times \vec{B}) - e\vec{E}_H = 0. \quad (5)$$

Wir betrachten hier als Ladungsträger ausschließlich Elektronen, so dass die Ladung q hier der Elementarladung entspricht. Nun erhält man durch Umformungen, dem Einsetzen der Beziehung zwischen Hall-Feld $\vec{E}_H$ und der Hall-Spannung U_H und dem Betrachten der Ladungsträger, die sich genau senkrecht zum Magnetfeld mit der Geschwindigkeit v_x bewegen, folgende Gleichung:

$$ev_x B = e \cdot \frac{U_H}{b}. \quad (6)$$

Die Driftgeschwindigkeit v_x der Elektronen, welche in dieser Formel vorkommt, lässt sich nur sehr schwer direkt bestimmen, doch zusammen mit der Ladungsträgerkonzentration und der elektrischen Ladung eines solchen Stromträgers ergibt sich die Stromdichte j_x . Diese ist, wenn man die Ausmaße des Leiters, also Breite und Dicke kennt, sehr einfach über die Stromstärke zu bestimmen. Die hierzu nötigen Formeln haben die folgende Form:

$$j_x = \frac{I}{db} = -nev_x. \quad (7)$$

Das Umformen der Gleichung nach der Driftgeschwindigkeit v_x und das Einsetzen dieser in Gleichung (6) liefert eine Formel, in der fast alle enthaltenen Größen entweder direkt bekannt oder mit Hilfe einfachster Messmethoden zu bestimmen sind. Man erhält:

$$U_H = -\frac{1}{ne} \cdot \frac{IB}{d} = R_H \cdot \frac{IB}{d}. \quad (8)$$

Innerhalb dieser Gleichung wird die sogenannte Hall-Konstante R_H eingeführt, sie ist ein materialspezifischer Parameter für die Stärke des Hall-Effekts. Die Hall-Konstante ist wie folgt definiert:

$$R_H = -\frac{1}{ne}. \quad (9)$$

Da in Gleichung (8) die Feldstärke B des Magnetfelds, die eingeprägte Stromstärke I und die Dicke d der Probe bekannt sind und sich die Hall-Spannung leicht bestimmen lässt, kann man so die Hall-Konstante berechnen. Ihr Vorzeichen gibt die Art der Ladungsträger an, wobei ein negatives Vorzeichen für Elektronen steht. Aber noch bedeutender, gerade für die Inhalte dieser Diplomarbeit ist die Möglichkeit, über die Hall-Konstante die Ladungsträgerdichte n zu bestimmen. Ferner ist die Hall-Konstante der Proportionalitätsfaktor zwischen der Leitfähigkeit σ und der Ladungsträgerbeweglichkeit μ :

$$\sigma = \frac{1}{R_H} \mu. \quad (10)$$

Sind die Magnetfeldstärke B , Stromstärke I , Hall-Spannung U_H und die Probendicke d bekannt, so fehlt zur Berechnung der Beweglichkeit der Ladungsträger nur noch die Leitfähigkeit σ oder der spezifische Widerstand ρ des Materials. Diese beiden Größen sind über $\sigma = \frac{1}{\rho}$ mit einander verknüpft und können über eine Vier-Punkt-Messmethode bestimmt werden. Die Beweglichkeit kann dann mit folgender Formel berechnet werden:

$$\mu = \frac{1}{\rho n e}. \quad (11)$$

Die Hall-Konstante ist der Schlüssel zur Bestimmung der in dieser Diplomarbeit interessierenden elektrischen Eigenschaften. Doch schwieriger wird die Berechnung der Hall-Konstante, wenn der Stromtransport in einem Leiter sowohl durch Elektronen, mit der Konzentration n und der Beweglichkeit μ_n als auch durch Löcher, mit der Konzentration p und der Beweglichkeit μ_p getragen wird [10]. So ergibt sich nämlich die Hall-Konstante zu:

$$R_H = \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{e(p\mu_p + n\mu_n)^2}. \quad (12)$$

Welche Gleichungen für die Berechnungen der elektrischen Eigenschaften von Nanopartikeln zu verwenden ist, wird sich mit den ersten Messungen zeigen.

3 Experimentelle Messmethoden und Probenpräparation

Der Inhalt dieses Kapitels soll einen Überblick über die verschiedenen Messmethoden zur Bestimmung der Konzentration der Ladungsträger und deren Beweglichkeit liefern. Im weiteren Verlauf werden Probleme beim Messen von Proben mit hohen Impedanzen besprochen und Wege aufgezeigt, wie man diese Proben dann trotzdem untersuchen kann. Zu Beginn dieses Kapitels werden der im Zuge dieser Diplomarbeit erstellte Messaufbau und die Präparation der Proben vorgestellt.

3.1 Aufbau des Messplatzes

Dieses Unterkapitel befasst sich mit der Beschreibung des vollständigen Versuchsaufbaus. Dabei wird der Focus hauptsächlich auf die technischen Details gerichtet. Es werden hier zunächst die eingesetzten Geräte und deren Schaltung, bzw. Verkabelung untereinander vorgestellt, welche zur Umsetzung der in Abschnitt 3.5 beschriebenen Messmethode erforderlich sind.

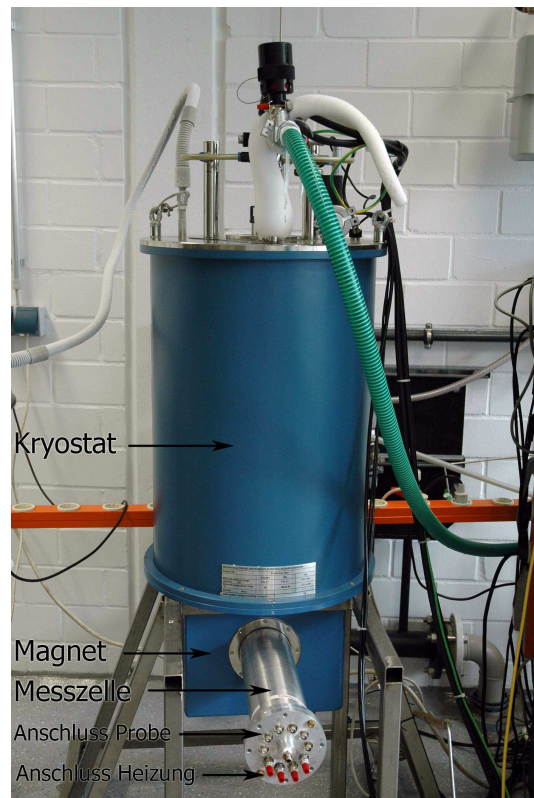
Zur Messung des Magnetotransports an Nanopartikeln stand ein supraleitender Magnet der Firma Oxford Instruments (Spectromag) zur Verfügung. In Abb. 13 ist der in einem Kryostat integrierte Magnet dargestellt. Der Kryostat beinhaltet eine Stickstoffkammer, welche eine Heliumkammer umschließt.

Unterhalb des großen blauen Kryostatkorpus, der die beiden Kühlkammern beinhaltet, befindet sich eine Raumtemperatur-Bohrung mit einem Durchmesser von 100 mm. Um diese zylindrische Ausbohrung herum ist die supraleitende Spule gewickelt, welche der Erzeugung des Magnetfeldes dient. Der Strom, welcher durch diese Spule fließt, wird über ein Netzgerät (IPS 120-10) der Firma Oxford Instruments gesteuert, wobei Ströme von ± 60 A für maximale Magnetfelder einer Stärke von ± 4.5 T sorgen. Dieses Magnetfeld durchläuft dann homogen die Raumtemperatur-Bohrung, in welche es nun möglich ist, die Messzelle mit samt der Probe einzuführen.

In Abb. 13 sind auf der Messzelle noch zusätzlich die Anschlüsse für die Heizung und die Probe erkennbar. Der genauere Aufbau der Messzelle und des Probenstabs wird noch in Abschnitt 3.2.3 beschrieben werden. An die vier Anschlüsse der Probe werden zunächst zwei auf der Probe gegenüberliegende Kontakte an die Zweikanal-Source-Meter-Unit 2612 (SMU) von Keithley angeschlossen. Dieses Gerät sorgt für die Einprägung eines konstanter Stroms. Die anderen beiden Kontakte werden jeweils mit dem „hi“-Input-Kanal eines Elektrometers verbunden. Dazu standen ein Solid-State-Elektrometer 602 und ein Programmable-Elektrometer 617 beide von der Firma Keithley zur Verfügung.

Im Folgenden wurden die „lo“-Kanäle der Elektrometer und der „lo“-Anschluss

Abbildung 13: Kryostat zur Kühlung des supraleitenden Magneten. Der obere blaue Korpus beinhaltet das Stickstoff- und Helium-Reservoir zur Kühlung des supraleitenden Magneten, welcher sich im unteren blauen Bereich befindet. In der Raumtemperatur-Bohrung ist die verwendete Messzelle mit den BNC Anschlüssen zur Probe und zur Heizung erkennbar.



der SMU gemeinsam mit dem Erdpotential auf ein identisches elektrisches Niveau gelegt. So zeigen die Elektrometer jeweils das Potential des Probenkontakts gegenüber dem Erdpotential an. Dieser Wert des Elektrometers kann über den sogenannten „Preamp-Out“-Kanal wieder ausgegeben werden. Um den Potentialunterschied der beiden Kontakte, sprich die Querspannung innerhalb der Probe angezeigt zu bekommen, werden die beiden „Preamp-Out“-Kanäle der Elektrometer an ein Digitalmultimeter (DMM) 2700 von Keithley angeschlossen. Dieses DMM zeigt dann die Differenz in den Potentialen der beiden Kontakte an. Die Änderung dieser Differenz beim Einschalten eines Magnetfeldes entspricht der sich durch die Lorentzkraft aufbauenden Hall-Spannung. Das Schaltbild dieser Verkabelung ist in Abb. 14 zu sehen. Die Idee dieses Versuchsaufbaus beruht auf einer Schaltung von Keithley zur Messung des Hall-Effekts bei hohen Impedanzen [12].

Um die, u. a. in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Störungen einzudämmen, wurde versucht, die komplette Verkabelung mit abgeschirmten Leitern zu errichten. Leider ist dies nicht an allen Stellen möglich gewesen, so dass die Kabel, die zwischen Anschlusspanel und den BNC-Buchsen liegen, an den jeweiligen Übergängen einige Zentimeter ohne Schirmung verlaufen. Auch die dünnen Drähte, welche die Probe direkt kontaktieren und eine Verbindung zum Anschlusspanel gewährleisten, konnten nicht abgeschirmt werden. In diesen Bereichen ist

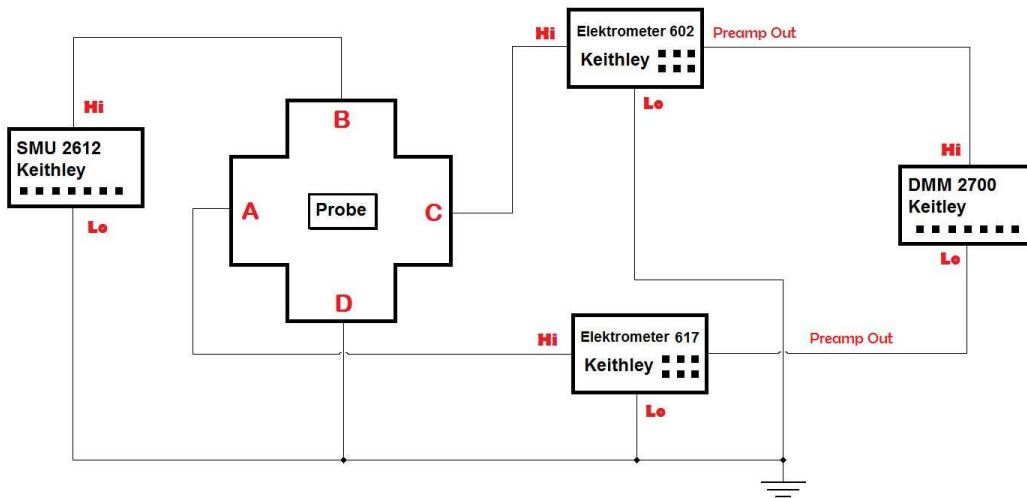


Abbildung 14: Schaltplan der Messmethode. In der Mitte ist die Probe zu sehen, an der eine SMU zur Einprägung eines konstanten Stroms angeschlossen ist. Die anderen beiden Kontakte der Probe sind jeweils mit einem Elektrometer verbunden, die der Spannungsmessung dienen. Der Potentialunterschied der beiden Elektrometer wird über das DMM, rechts im Bild, ausgegeben.

der Messaufbau für die genannten Störfelder sehr anfällig.

3.2 Proben und deren Präparation

In diesem Unterkapitel wird beschrieben, wie aus dem Germanium-Nanopartikel-Pulver Proben entstehen, welche dann bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften vermessen werden konnten. Die Herstellung und Präparation der Proben beginnt mit dem Pressen von Nanopartikeln zu kleinen Tabletten; im folgenden Präparationsschritt müssen diese Tabletten elektrisch kontaktiert und in den Messaufbau integriert werden.

3.2.1 Herstellung eines Presslings

In Abschnitt 2.2.1 wurde beschrieben, wie Germanium-Nanopartikel hergestellt werden. Um Magnetotransportmessungen an diesem Pulver vornehmen zu können, muss es unter großem mechanischem Druck zu einem Pressling weiterverarbeitet werden. Dazu wurde das in Abb. 15 schematisch skizzierte Presswerkzeug benutzt.

Die Herstellung eines solchen Presslings beginnt mit der gründlichen Säuberung aller bei diesen Vorgängen verwendeten Objekte mit Hilfe von Ethanol. Dies ist unumgänglich, um sämtliche groben Fremdverschmutzungen durch andere Pulver sowie Fettreste und gröbere Staubpartikel zu beseitigen. Das heißt, dabei wer-

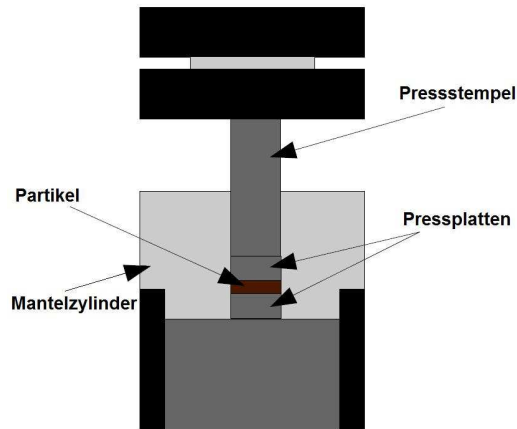


Abbildung 15: Presse zur Herstellung der Probenplättchen. In einen Zylinder mit einer Bohrung passen genau die Pressplatten hinein. Zwischen die Pressplatten wird das Nanopartikel-Pulver eingefüllt. Der Pressstempel drückt mit einer Kraft von 1 GPa die Pressplatten zusammen. Aus [8]

den Löffel und Spatel, die zum Umfüllen des Germanium Pulvers benutzt werden sowie die direkt am Pressvorgang beteiligten Edelstahlzylinder und Pressplatten gereinigt. Danach wird eine abgewogene Menge des Pulvers, die von Pressling zu Pressling unterschiedlich sein kann, in den Stahlzylinder eingefüllt, welcher einen Innendurchmesser von 5 mm besitzt. Im Stahlzylinder befindet sich bereits eine der beiden passgenauen Pressplatten. Zum Verschließen des Zylinders wird die zweite Pressplatte eingefügt, so dass der Pressvorgang beginnen kann. Die hier verwendeten Pressplatten sind aus gehärtetem Edelstahl und halten Drücke von bis zu 1,02 GPa stand. Die dem Pulver zugewandte Seite der beiden zylindrischen Pressplatten ist poliert und sorgt dafür, dass der Pressling später besser abgelöst werden kann und damit die Wahrscheinlichkeit für ein Zerbrechen der Probe sinkt.

Zum eigentlichen Vorgang des Pressens wird das Presswerkzeug, also Presszylinder und Pressplatten mit dazwischenliegendem Probenpulver in eine automatische Hydraulikpresse von Specac eingebaut. Diese setzt das Pulver einem konstanten Druck von ca. 1 GPa aus, ein Druck der also direkt an der Belastungsgrenze der Pressplatten liegt. Nach 30 – 60 min ist der Pressvorgang beendet und der fertige Pressling kann langsam und vorsichtig aus dem Presswerkzeug herausgedrückt werden. Der fertiggestellte Pressling hat nun einen Durchmesser von 5 mm sowie eine Dicke von ungefähr 0,3 mm; abhängig von der Menge der eingefüllten Nanopartikel. Er ist sehr spröde und zerbrechlich, so dass schon kleinste mechanisch wirkende Kräfte den Pressling zerstören können.

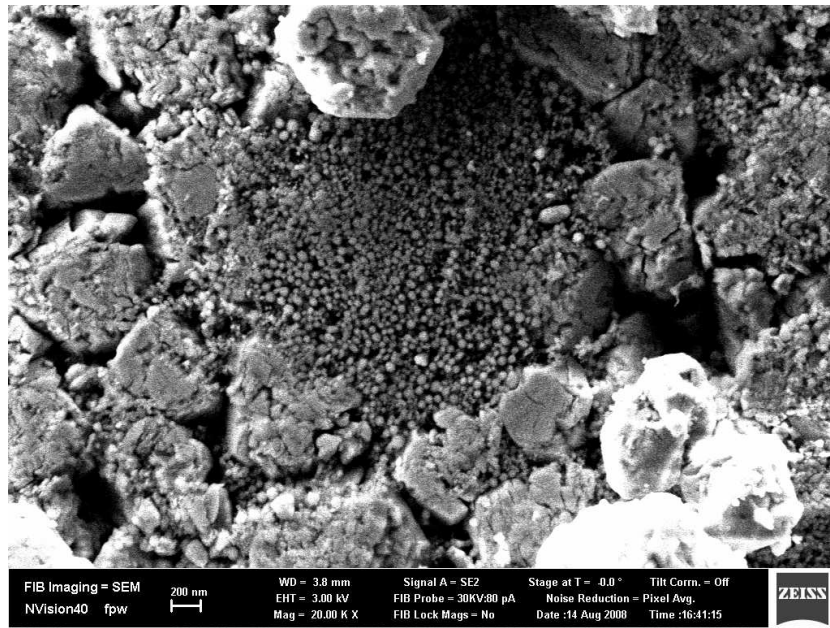


Abbildung 16: Aufnahme eines Germanium-Nanopartikel-Presslings durch ein Rasterelektronenmikroskop (REM). Der Pressling zeigt sowohl einen Bereich (in der Mitte der Aufnahme), in dem man deutlich Nanopartikel wahrnehmen kann, aber auch Bereiche, in denen Partikel eine Größe von fast $1\text{ }\mu\text{m}$ besitzen (am Rand der Aufnahme).

In Abb. 16 ist eine REM-Aufnahme eines Germanium-Presslings dargestellt. Die Abbildung zeigt in der Mitte einen Bereich, in dem sich 30 bis 50 nm große Partikel befinden, während am Rand der Aufnahme Partikel mit einer Größe von 200 bis 500 nm erkennbar sind. Bei einigen dieser größeren Partikel wird anschaulich, wie diese aus kleineren Nanopartikeln zusammengesintert sind.

3.2.2 Kontaktierung des Presslings

Um den Pressling elektrisch kontaktieren zu können, ist es sinnvoll, ihn auf einem nichtleitenden Substrat zu befestigen. Hierzu wurde der Pressling aus Germanium-Nanopartikel mit Klebstoff („Fixogum“) auf $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ große polierte Quarzglasplättchen aufgeklebt. Die in Abschnitt 4.1.1 gezeigten Messungen zur Leitfähigkeit beweisen zweifelsfrei, dass beide hier benutzten Materialien nichtleitend sind und somit keinen Einfluss auf die Bestimmung der Ladungsträgerdichte und der Beweglichkeit haben.

Für die im Rahmen dieser Diplomarbeit gemachten Messungen wurden meist Proben mit einer kreuzförmigen Hall-Bar Geometrie benutzt. Deswegen ist es zweckmäßig die kreisrunde Probe noch zurechtzuschneiden. Dazu wurden die

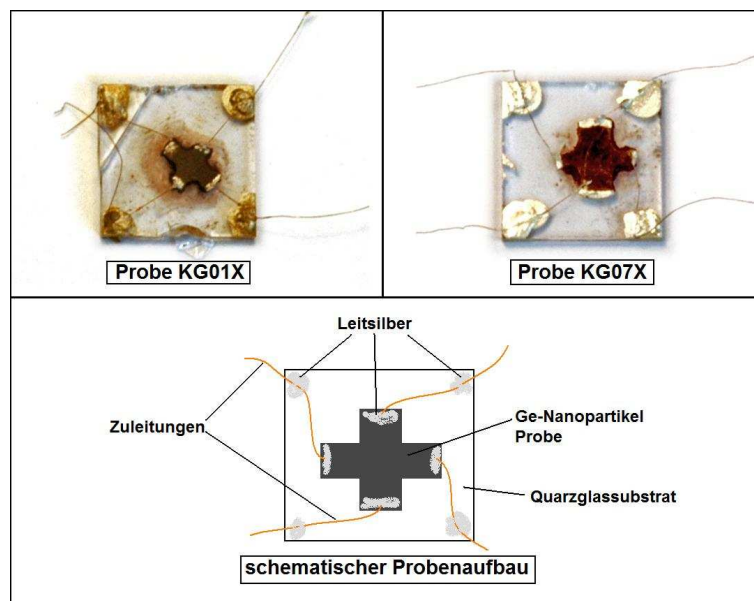


Abbildung 17: Aufbau der Proben. Oben sind zwei Proben zu sehen: links die oxidierte Probe KG01X und rechts die unoxidierte Probe KG07X. Unten ist der Aufbau einer Probe schematisch dargestellt.

Quarzglassubstrate mit dem darauf befestigten Pressling unter einem Stereomikroskop befestigt. Mit Hilfe eines in einer Handbohrmaschine eingespannten Fräsaufsatzes, welcher mit 33.000 Umdrehungen in der Minute rotiert, wurden Ecken in den runden Pressling hinein gefräst, so dass zuletzt eine kreuzförmige Geometrie erhalten bleibt. Die neue Form der Probe bei einem erfolgreichen Fräsvorgang ist in Abb. 17 bei einer bereits kontaktierten Probe zu sehen.

Als beste Möglichkeit der Kontaktierung hat sich im Laufe der Arbeit die direkte Kontaktierung der Probe mit Hilfe von Leitsilber und kleinen Drähten herausgestellt. Diese Drähte können dann im weiteren Verlauf des Messaufbaus innerhalb der Messzelle kontaktiert werden. Zum Befestigen der dünnen Zwischendrähte wird unter Verwendung des Stereomikroskops mit einem sehr dünnen Pinsel Leitsilber auf die Enden des Germaniums aufgetragen. Bevor das Leitsilber trocknen kann, wird es mit einem der dünnen Drähte in Verbindung gebracht, so dass nun eine Ecke des Germanium-Kreuzes mit einem Draht über das aufgetragene Leitsilber in Kontakt steht. Der Draht wird dann noch mit einem weiteren Klecks Leitsilber, welcher an dieser Stelle eher als Klebstoff dient, in einer Ecke des Quarzglassubstrats befestigt. Dies dient vor allem der Sicherheit der Probe, denn wenn nun an diesem Draht eine Zugkraft wirkt, gelangt diese nur bis zur Ecke des Substrats und wird nicht an den Germanium-Pressling weitergegeben.

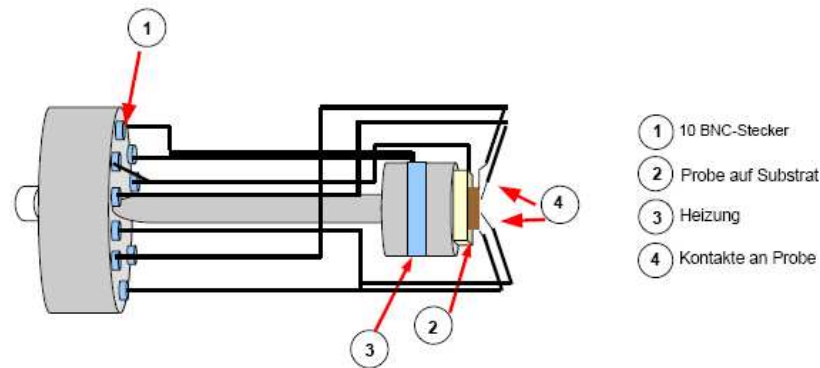


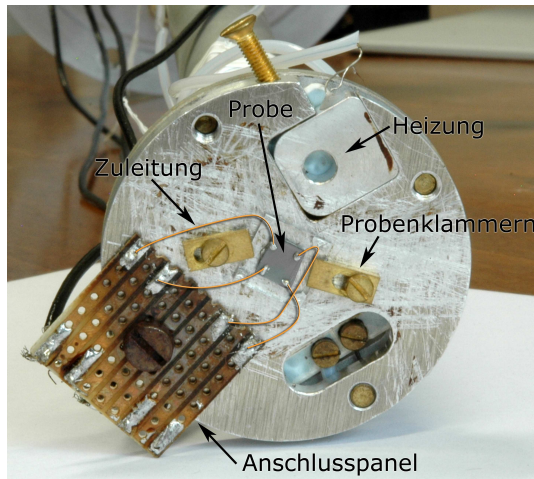
Abbildung 18: Schematischer Aufbau der Messzelle. Links sind die BNC-Anschlüsse zu sehen, an welche die Messgeräte angeschlossen werden können. Rechts ist die Probe zu sehen, welche mit Kabeln kontaktiert wurde. Die Kabel verbinden die Probe mit den BNC-Anschlüssen. Nach [8].

3.2.3 Der Probenaufbau

Um die im vorangegangenen Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Proben in den Messaufbau zu integrieren, bedarf es einer Messkammer inklusive Messzelle [8]. Beide wurden aus Aluminium angefertigt, um eine magnetische Abschirmung der Probe auszuschließen. Abbildung 18 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten Messzelle, während Abb. 19 ein Foto mit einer Aufsicht auf die Messzelle illustriert. Um die Probe einzubauen, legt man sie auf die Oberfläche der Messzelle und fixiert sie mit den dafür vorgesehenen Probenklammern, welche aus Messing angefertigt wurden. Die Drähte der Probe werden nun ans Anschlusspanel gelötet, welches wiederum über abgeschirmte elektrische Zuleitungen mit den BNC-Anschlussbuchsen verbunden ist. In dem Moment ist eine durchgehende elektrische Leitung zwischen den BNC-Buchsen und den vier Kontakten der kreuzförmigen Germanium-Nanopartikel-Probe geschaffen. Nun ist es möglich, die bei der Messung verwendeten Messgeräte und Spannungsquelle an die Probe anzuschliessen.

Die Messzelle kann nach außen hin luftdicht verschlossen werden, was den Anschluss verschiedener Gasflaschen über die an den Enden angebrachten Gasverschlüsse ermöglicht. Das hat den Vorteil, Messungen vornehmen zu können, bei der sich die Probe unter einer anderen Gasatmosphäre befindet.

Abbildung 19: Foto der Messzelle als Draufsicht. In der Mitte ist die Probe zu sehen, welche mit Hilfe von zwei Probenklammern auf der Messzelle fixiert wird. Die Zuleitungen verbinden die Probe elektrisch mit dem Anschlusspanel. Die Heizung dient der Regelung der Messtemperatur.



3.3 Messmethoden zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit

Dieses Unterkapitel wird zwei ähnliche Messmethoden vorstellen, die sich hauptsächlich in der Form der zu untersuchenden Probe unterscheiden. Während an die Form der Probe bei der Hall-Bar Messung bestimmte Anforderungen gestellt sind, ist die Geometrie der Probe bei der van-der-Pauw Methode frei wählbar. Es sind die beiden bekanntesten und konventionellsten Messmethoden zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit über den Hall-Effekt.

3.3.1 Hall-Messung mit Hall-Bar Geometrie

Zur Messung des Hall-Effekts und zusätzlich des spezifischen Widerstands wird in vielen Fällen die Probe in eine ganz spezielle Form gebracht: die Hall-Bar-Geometrie. Die Umsetzung dieser Geometrie kann durch einfache mechanische Verfahren wie Schneiden mit einem Skalpell oder einer Fräse wie auch durch Fotolithographie erfolgen. Letztere beinhaltet verschiedene Arbeitsschritte (kurz zusammengefasst: Beschichten mit einem Lack, Entwickeln durch Belichten mit einer speziellen UV-Lampe und das Wegätzen von nicht belichteten Bereichen), die dafür sorgen, dass man ein Muster in ein Material hineinätzen kann. Bei einer Hall-Messung mit dieser Hall-Bar-Geometrie wird genau die Physik angewandt, die in Abschnitt 2.3.3 beschrieben wurde [25].

In Abb. 20 ist ein solcher Hall-Bar, inklusive der nötigen Messanordnung zur Bestimmung des Hall-Effekts, zu sehen. Das Messprinzip in einem solchen Hall-Bar beruht auf der Vier-Punkt-Messmethode. Über die beiden äußeren Kontakte wird ein Strom in den Hall-Bar eingeprägt, während über zwei angeschlossene Spannungsmessgeräte sowohl die Längsspannung U_{xx} als auch die Querspannung U_{xy} bestimmt werden kann. Legt man nun ein Magnetfeld an, kann über diesen

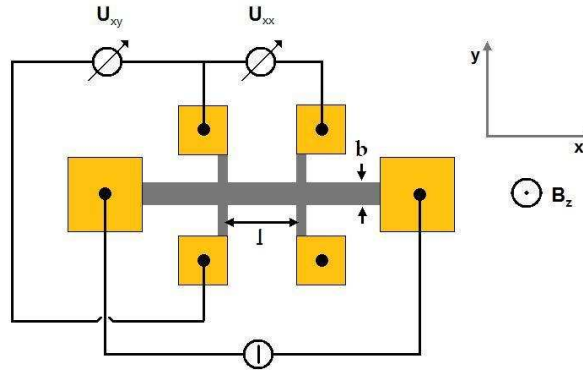


Abbildung 20: Darstellung der Geometrie eines Hall-Bars inkl. der Messanordnung zur Bestimmung der Magnetotransporteigenschaften. Über die äußeren beiden Kontakte wird ein Strom eingeprägt, während über die anderen Kontakte die Querspannung U_{xy} und die Längsspannung U_{xx} gemessen werden können.

Aufbau der Hall-Effekt gemessen werden. Ist der Innenwiderstand der Messgeräte groß gegenüber dem Widerstand der Probe, dann hat diese Messmethode den Vorteil, dass man in diesem Messaufbau ausschließlich den Spannungsabfall über der Probe misst und störende Kontaktwiderstände keine Rolle spielen.

Die Kontakte, durch die der Strom eingespeist wird, sollten dabei sehr weit von den anderen Kontakten entfernt sein, damit ein paralleler Stromverlauf zwischen ihnen gewährleistet ist. Eine wirklich allen Anforderungen entsprechende Probe anzufertigen, ist somit nicht trivial. Die Änderung der Querspannung U_{xy} , welche über zwei Potentialsonden senkrecht zur Stromrichtung gemessen wird, entspricht in dieser Anordnung dann der Hall-Spannung U_H . Sie sollte ohne eingeschaltetes Magnetfeld den Wert Null annehmen. Wird nun senkrecht zur Stromrichtung ein Magnetfeld angelegt, so erfahren die Ladungsträger aufgrund der Lorentzkraft eine senkrechte Ablenkung und erzeugen so die über den gemessenen Wert von U_{xy} erkennbare Hall-Spannung U_H .

Über das Messen der Hall-Spannung kann mittels Formel (8) direkt die Ladungsträgerdichte n berechnet werden, da sowohl der eingeprägte Strom I als auch die Magnetfeldstärke B und die Ladung e bereits bekannt sind. Die Messung von U_{xx} erlaubt die direkte Bestimmung des Längswiderstandes R_{xx} . Da auch die geometrischen Ausmaße des Hall-Bars bekannt sind, kann mit Hilfe der Breite b und der Länge l der Wert für den spezifischen Widerstand ρ_{xx} des Hall-Bars über folgende Formel berechnet werden:

$$\rho_{xx} = \frac{U_{xx}}{I} \cdot \frac{b}{ld}. \quad (13)$$

Die Bestimmung des spezifischen Widerstands ist zur weiteren Berechnung der Ladungsträgerbeweglichkeit μ notwendig, welche nun mittels

$$\mu = \frac{1}{\rho_{xx} n e} \quad (14)$$

berechnet werden kann. Wie hier gezeigt, ist es möglich, die für diese Diplomarbeit interessanten elektrischen Eigenschaften des Materials zu bestimmen. Die Kehrseite dieser messtechnisch recht einfach anmutenden Messung sind die bereits genannten Anforderungen an die genaue Geometrie der Probe. Im nächsten Abschnitt wird eine Messmethode beschrieben, die auf jegliche Bedingungen an die Probengeometrie verzichtet und dennoch die einfache Umsetzbarkeit der Messung garantiert.

3.3.2 Hall-Messung mit der Van-der-Pauw Methode

Die von L. J. van der Pauw im Jahre 1958 erfundene und nach ihm benannte Messmethode ist eine sehr geläufige Technik zur Bestimmung des Flächenwiderstandes und der Hall-Konstante einer beliebig geformten Probe. Dabei ist die Form dieser Probe nicht solch strikten Anforderungen unterworfen wie bei der Hall-Messung mit einem Hall-Bar (siehe Abschnitt 3.3.1), sondern es werden eher Anforderungen an die Kontaktierung gestellt. Im Folgenden werden einige notwendige Bedingungen aufgezählt:

- Die Kontakte müssen sich am äußersten Rand der Probe befinden.
- Die Kontakte selber müssen möglichst klein sein.
- Die Dicke der Probe muss im Verhältnis zur Länge und Breite gering sein.
- Die Probe muss in ihrer Dicke homogen sein.
- Die Probe muss ein einfach zusammenhängendes Gebiet darstellen; es dürfen sich also keine isolierten Löcher innerhalb der Probe befinden.

Wenn die Probe noch zusätzlich symmetrisch ist, vereinfacht dies die spätere Berechnung in erheblichem Maße. Dies ist allerdings keine zwingende Anforderung. Prinzipiell kann die Geometrie jede erdenkliche Form annehmen. Abbildung 21 zeigt ein Beispiel für eine beliebige Probengeometrie und die Kontaktierung mit Spannungsquelle und -messgerät zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften. Zunächst prägt man den Strom durch die Kontakte A und B ein und misst die Spannung zwischen den Kontakten C und D. Über diese Messung ergibt sich ein Wert für den Widerstand $R_{AB,CD}$ wie folgt:

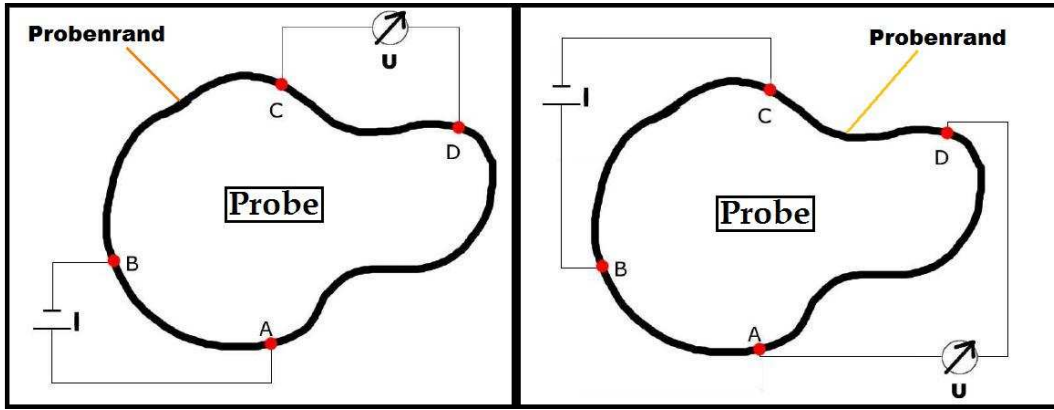


Abbildung 21: Beispiel einer beliebigen Messstruktur für das van der Pauw Messverfahren zur Bestimmung des Flächenwiderstandes. Im linken Bild wird der Widerstand $R_{AB,CD}$ bestimmt und im rechten der Widerstand $R_{BC,DA}$.

$$R_{AB,CD} = \frac{U_{CD}}{I_{AB}}. \quad (15)$$

Analog läßt sich der Widerstand $R_{BC,DA}$ bestimmen, bei dem einfach die Anschlüsse vertauscht werden:

$$R_{BC,DA} = \frac{U_{DA}}{I_{BC}}. \quad (16)$$

Mit Hilfe dieser beiden Widerstände und dem mathematischen Verfahren der „konformen Abbildung“ konnte van der Pauw den Schichtwiderstand berechnen, ohne dass dabei die spezielle Struktur der Probe noch die genaue Position der Kontakte in die Berechnung einfluss [19]. Lediglich ein Formfaktor f , der das Verhältnis von $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$ berücksichtigt, muß bestimmt werden. Es ergab sich folgende Gleichung:

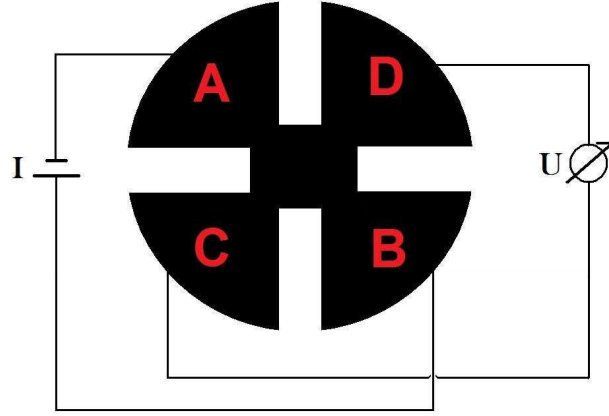
$$\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} \cdot R_{AB,CD}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} \cdot R_{BC,DA}\right) = 1. \quad (17)$$

In dieser Gleichung entspricht d der Dicke der Probe und ρ dem spezifischen Widerstand. Daraus ergibt sich folgende Formel für den spezifischen Widerstand ρ :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \cdot f \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2}. \quad (18)$$

Hierbei ist f der bereits angesprochene Formfaktor der das Verhältnis von $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$ berücksichtigt. Mit Hilfe einer relativ komplexen Formel lässt sich dieser Formfaktor bestimmen. Um diese recht komplizierten Berechnungen zu umgehen,

Abbildung 22: Ideale Kleeblatt Probenstruktur für eine van der Pauw Messung. Durch die hohe Symmetrie der Probe reicht es aus, diese mit nur einer Konfiguration der Messgeräte zu kontaktieren.



nutzt man meist Proben, die zumindest eine Symmetrieachse besitzen und bei der auch die entsprechenden Kontakte symmetrisch angeordnet sind, denn so ergibt sich wegen der jetzt geltenden Beziehung $R_{AB,CD} = R_{BC,DA}$ eine viel einfachere Formel für den spezifischen Widerstand:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \cdot R_{AB,CD}. \quad (19)$$

Für Materialien, bei denen man die Form der Probe sehr einfach festlegen kann, wird meist eine Kreuz- oder Kleeblattform verwendet, wie in Abb. 22 dargestellt. Durch die sehr symmetrische Form dieser Geometrie wird die Berechnung der unbekannten Größen vereinfacht. Ferner hat diese Form den Vorteil, dass der Einfluss der Größe des Kontaktpunktes so gut wie unbeachtet bleiben kann.

Zur Messung der Hall-Konstanten in einer Probe mit Kleeblattgeometrie, mit der dann die Ladungsträgerbeweglichkeit und -konzentration berechenbar ist, wird der Strom einfach durch zwei gegenüberliegende Kontakte eingeprägt. Wir verwenden in diesem Beispiel ohne Beschränkung der Allgemeinheit die Kontakte A und B, so dass eine Messung des Widerstands $R_{AB,CD}$ möglich ist. Dieser wird einmal ohne Magnetfeld und einmal mit eingeschaltetem Magnetfeld gemessen und die Änderung des Widerstands als $\Delta R_{AB,CD}$ bestimmt. Die Hall-Konstante ergibt sich dann über:

$$R_H = \frac{d}{B} \cdot \Delta R_{AB,CD}. \quad (20)$$

Mit Hilfe der Hall-Konstanten lässt sich nun über die Formel (9) auf Seite 19 die Ladungsträgerkonzentration n berechnen und mit dessen Hilfe ist es dann wiederum möglich, die Beweglichkeit μ mit der Formel (11) von Seite 20 zu bestimmen [20].

Gerade für Proben, wo eine exakt symmetrische Geometrie sehr schwer zu erstellen ist, bietet die van-der-Pauw Messmethode viele Vorteile. Im Folgenden

werden einige Gründe genannt, warum diese beiden konventionellen Messmethoden bei den Germanium-Nanopartikeln nicht zur Anwendung kommen konnten.

3.4 Probleme bei der Messung von Proben mit großem Widerstand verursacht durch Rauschen

Die im voran gegangenen Abschnitt beschriebenen Messmethoden funktionieren besonders gut bei Proben, die einen relativ geringen elektrischen Widerstand besitzen. Dementsprechend werfen Proben mit großem elektrischen Widerstand ($\geq 1\text{M}\Omega$) diverse Probleme auf, die für Schwierigkeiten bei den Messungen sorgen. In diesem Unterkapitel sollen genau diese Probleme einmal aufgezeigt und diskutiert werden. Es geht hierbei um teilweise generelle Probleme mit Proben, die sich durch große elektrische Widerstände auszeichnen, aber auch um spezielle Probleme, die bei den im Rahmen dieser Diplomarbeit erstellten Germanium-Nanopartikel-Proben auftraten.

3.4.1 Messung von geringen Stromstärken

Schon das Ohmsche Gesetz gibt vor, dass beim Anlegen einer „normal“ großen Spannung nur ein kleiner Strom fließen wird, wenn ein elektrischer Leiter einen großen Widerstand hat. Die Germanium-Nanopartikel-Presslinge, deren elektrische Eigenschaften hier vermessen werden sollen, besitzen einen elektrischen Widerstand im Bereich von etwa 1 bis $30\text{M}\Omega$. Die für diese Arbeit zum Einprägen eines konstanten Stromes genutzte Zweikanal-Source-Meter-Unit 2612 (SMU) von Keithley kann höchstens Arbeitsspannungen von 20V erzeugen. Der Strom, welcher mit dieser SMU in einer Nanopartikel-Probe mit einem elektrischen Widerstand von $25\text{M}\Omega$ eingepreßt werden kann, beträgt somit höchstens 800nA .

Die Probleme, die aus dem Einprägen von so kleinen Strömen resultieren, zeigen sich in diesem Fall in mehreren Punkten. Das erste, kleinere Problem sind die daraus resultierenden ebenfalls kleinen Hall-Spannungen. Denn Ziel in den hier durchgeführten Messungen ist es ja, die Hall-Spannung zu bestimmen, die sich beim Einschalten eines Magnetfelds in der Probe ergibt. Doch, wenn nur ein kleiner Strom fließt, dann werden dementsprechend auch nur wenige Ladungsträger abgelenkt und die Ladungstrennung, die für die Hall-Spannung sorgt, bewegt sich in einem eher kleinen Rahmen. Somit führt das Einprägen von kleinen Strömen dazu, dass sich auch nur kleine Hall-Spannungen ergeben.

Das Hauptproblem ist die große Anfälligkeit von kleinen Strömen und Spannungen für externe Störungen. Diese Störungen treten vor allem aufgrund von elektromagnetischen Wellen in der Umgebung auf. Rundfunk, mobile und schnurlose Telefone, sämtliche Bluetooth Geräte, aber auch 50Hz -Wechselstromleit-

ungen und WLAN-Emitter sind Quellen dieser Wellen. Gerade in einem Labor an einer Universität, in dem viele unterschiedliche Messungen stattfinden, findet man viele solcher Störquellen, die den Messaufbau direkt umgeben.

Die Leitungen, die den elektrischen Strom innerhalb und außerhalb der Probe leiten, fungieren als Antennen für diese Störungen. So werden in den Messleitungen Spannungen induziert, die als Rauschen in die Messung eingehen und das Nutzsignal überlagern. Diese Überlagerung des zu messenden Signals mit einem Rauschsignal wirkt sich sehr nachteilig auf die Messung aus. Bei Messströmen im Bereich von einigen mA fallen diese ungewollt induzierten Störströme so gut wie gar nicht auf, doch wenn der Strom in der Messleitung im selben Größenbereich fließt wie die Störströme, dann wird das Messergebnis doch erheblich verfälscht. Wie stark sich das Rauschen auf die Messergebnisse auswirkt, hängt also auch im wesentlichen davon ab, wie groß das zu messende Signal ist. Dies ist der Hauptgrund dafür, dass man eigentlich geringe Stromstärken vermeiden möchte.

3.4.2 Nyquist-Rauschen

Rauschen, also statistisch unregelmäßige Schwankungen, die das zu messende Signal überlagern, können ganz unterschiedliche physikalische Ursachen haben [3]. Im vorangegangenen Abschnitt wurde bereits das Rauschen dargestellt, welches durch externe Störfelder erzeugt wird. In den beiden folgenden Teilabschnitten werden interne Störquellen beschrieben, die entweder ein hochfrequentes Rauschen oder niederfrequente Signalschwankungen verursachen und damit die Messungen im großen Maße stören.

In allen Messungen dieser Diplomarbeit kann ein hochfrequentes Rauschen mit einer Rauschamplitude von bis zu 3 mV (bei einer Messtemperatur von $T = 100\text{ °C}$) beobachtet werden. Bei Raumtemperatur liegt die Amplitude des Rauschens eher in einem Bereich von 0,5 mV; in Abb. 23. Die Ursache für dieses Rauschen ist zu großen Teilen die thermisch bedingte unregelmäßige Bewegung von Ladungsträgern in elektrischen Leitern. Sie ist der Grund für das sogenannte Nyquist-Rauschen³, welches in allen elektronischen Schaltungen an Widerständen zu beobachten ist [18]. Man spricht bei dieser Art des Rauschens, bei der die Amplitude im Leistungsdichtespektrum konstant ist, von „weißem Rauschen“. Betrachtet man die Probe aus Germanium-Nanopartikeln innerhalb unseres Messkreises als Widerstand, so ist diese Probe Quelle für eine erhebliche Rauschspannung U_N ⁴. Die Größe der von dem Widerstand abgegebenen Rauschspannung ist abhängig von der Größe des Widerstands R selber, der Temperatur T und der sogenannten Messbandbreite Δf , welche einfach den Bereich der betrachteten Fre-

³Wird auch Johnson-Nyquist-, Widerstands- oder Wärmerauschen genannt.

⁴Das N steht für Noise; englisch für Rauschen oder Störung.

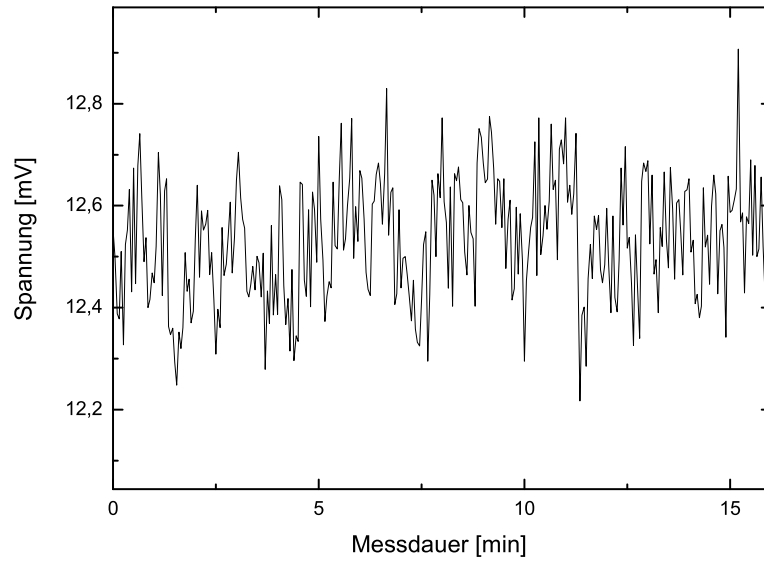


Abbildung 23: Rauschen bei Messung der Querspannung. In einer Probe wurde ein konstanter Strom eingeprägt und die Querspannung gemessen. Es zeigen sich deutliche Signalschwankungen auf der Minutenskala, welches die eigentlich konstante Querspannung überlagert. Der Hauptanteil der störenden Schwankungen ist das thermisch bedingte Nyquist-Rauschen.

quenzen angibt [11]. Die Rauschspannung stellt sich dann wie folgt dar:

$$U_N = \sqrt{4 \cdot k_B \cdot T \cdot R \cdot \Delta f}. \quad (21)$$

Die Rauschspannung nimmt proportional zur Wurzel des Widerstandes zu. Somit ist klar, warum die Signalschwankungen bei Proben mit großem Widerstand schnell zu einem Problem wird. Denn auch das Nyquist-Rauschen begrenzt durch sein Auftreten wie auch schon das Rauschen verursacht durch elektromagnetische Wellen die Fähigkeit eines Messaufbaus, mit besonders kleinen Signalen zu arbeiten.

3.4.3 Instabilität

Neben dem zuvor beschriebenen Rauschen auf der Minutenskala traten bei allen Messungen zusätzlich Signalschwankungen auf der Stundenskala mit einer Amplitude von bis zu 10 mV auf. Unabhängig von dem verwendeten Messaufbau und

der Probe zeigte sich bei allen Messungen eine zeitliche Instabilität des Messsystems.

Wenn man innerhalb eines fertigen Messaufbaus einen konstanten Strom in einer kontaktierten Probe einprägt, so geht man davon aus, dass sich das gesamte System nach einiger Zeit in einem stabilen Gleichgewichtszustand befindet. Die äußeren Bedingungen, sprich Lichteinfall, Temperatur, diverse elektrische Störfelder o. ä. ändern sich nicht mehr; sie bleiben konstant. Die Spannungsquelle liefert ebenfalls einen konstanten Strom. Wenn man nun die Querspannung der Probe über mehrere Stunden gemessen hat, dann entsprachen die Ergebnisse der Messungen in keinem Falle den Erwartungen; zu sehen in Abb. 24.

Im Folgenden werden zwei dieser Messungen vorgestellt, die die Probleme mit der Instabilität des Systems genau aufzeigen. Für beide Messungen wurde der gleiche Messaufbau, der in Abschnitt 3.5 noch beschrieben wird, genutzt. Für die erste Messung wurde über eine SMU 2612 von Keithley ein Strom von etwa $2\text{ }\mu\text{A}$ in die Probe eingepägt. Für die zweite Messung wurde eine 9 V-Batterie als Spannungsquelle genutzt. An den Querkontakten wurden Elektrometer angeschlossen, welche für die Messung der Querspannung zuständig waren. Es wurde zu keinem Zeitpunkt der Messung ein Magnetfeld eingeschaltet. Die Querspannung wurde alle 5 s über einen Zeitraum von ungefähr 12 Stunden gemessen.

Die Querspannung sollte nach kurzer Zeit einen konstanten Wert annehmen, doch, wie man in Abb. 24 sieht, stellt sich zu keinem Zeitpunkt ein Gleichgewicht ein. Das Problem der Instabilität des Systems hängt auch nicht von der Wahl der Spannungsquelle oder der Stärke des eingepägten Stroms ab, denn für beide Messungen zeigen sich vergleichbare Werte für die Stärke des Rauschens. Dabei bewegt sich die Signalschwankung auf einer relativ großen Zeitskala im Bereich von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden.

Interessant ist auch, dass, obwohl kein Magnetfeld angelegt ist, man eine von Null verschiedene Querspannung misst. Die Ursache für diesen Offset liegt in der Versetzung der Kontakte auf der Probe, bzw. in dem nicht exakt gleichmäßigen Aufbau der Probe, begründet. Abbildung 25 zeigt eine nicht maßstäblich dargestellte Versetzung der Kontakte im Aufbau der Probe. Durch den hohen Widerstand in der Probe sorgt eine kleine Versetzung der gegenüberliegenden Kontakte schon für einen messbaren Potentialunterschied zwischen diesen.

Das größte Problem der Langzeit Signalschwankungen kommt bei der Messung des Hall-Effekts zum Tragen. Vorher angefertigte Berechnungen lassen auf eine Änderung der Hall-Spannung von etwa 1 mV bei einer Änderung des Magnetfeldes um 1 T schließen. Die Instabilität sorgt aber teilweise für eine Änderung der Querspannung von bis zu 4 mV innerhalb einer halben Stunde. Eine Unterscheidung, ob die Änderung der Querspannung vom Hall-Effekt oder von der Instabilität des Messsystems herrührt, ist dabei unmöglich.

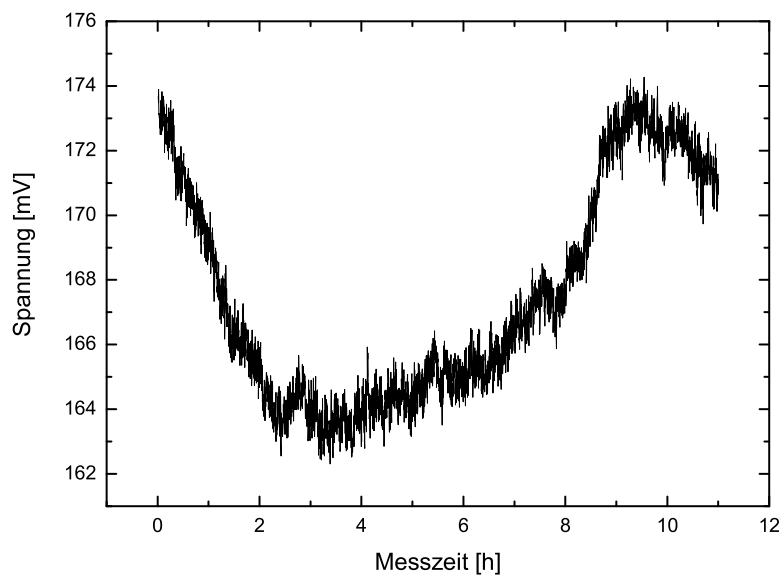
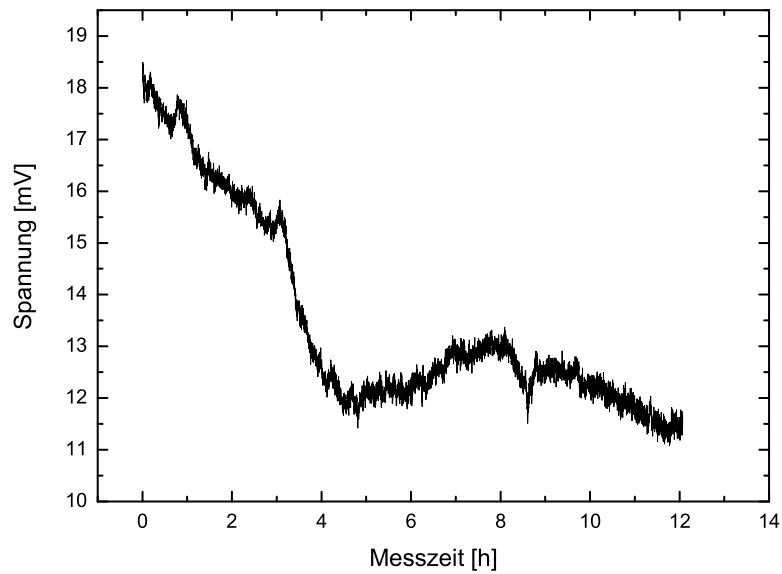
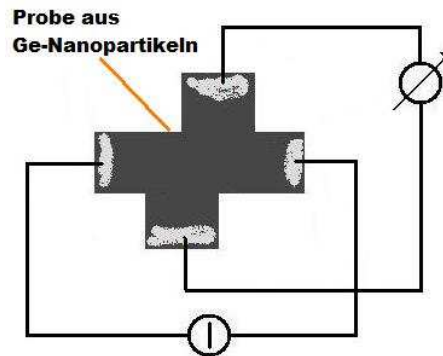


Abbildung 24: Messung der Querspannung bei konstanter Stromstärke über einen langen Zeitraum. Bei der oberen Abbildung wurde der Strom mit einer SMU eingepreßt, beim unteren diente eine 9 V-Batterie als Stromquelle. In beiden Graphen sind Langzeit Schwankungen auf der Stundenskala zu erkennen, welches die eigentlich konstante Querspannung überlagert.

Abbildung 25: Nicht maßstäblich dargestellter Versatz der Kontakte in der Probe. Diese sorgt für ein Offset in der Messung der Querspannung, weil sich schon ohne angelegtes Magnetfeld ein von Null verschiedener Wert ergibt.



Die Ursache für die Schwankungen auf der Stundenskala in den Messungen konnte bis zum Abschluss der Messreihe nicht geklärt werden. Die wahrscheinlichsten Gründe für die mögliche Ursache sind thermische Einflüsse auf die Probe und Aufladungseffekte. Doch selbst in Messungen bei einer Temperatur von 50°C oder 100°C , bei der eine Heizung die Temperatur auf einen konstanten Wert regelt, sind diese Instabilitäten zu erkennen. Dieser Effekt trat auch exakt nur bei Proben mit sehr hohem Widerstand, sprich bei allen Proben aus gepressten Germanium-Nanopartikeln auf, während sich bei einer leitfähigeren ZnO-Probe (näherer in Kapitel 4.1.2) mit geringerem Widerstand unmittelbar ein fester, konstanter Wert einstellte, der sich auch über einen längeren Zeitraum nicht veränderte.

3.4.4 Aufladungseffekte

Eine mögliche Ursache für die Langzeit Schwankungen auf der Stundenskala in den Messung könnten Aufladungseffekte sein. Besonders bei den in dieser Diplomarbeit verwendeten Proben, die ja, wie noch gezeigt wird, aus gepressten Germanium-Nanopartikeln bestehen, können diese Aufladungseffekte auftreten. Man kann davon ausgehen, dass die Presslinge keine geordnete Struktur besitzen. In dieser ohnehin schon unregelmäßigen Struktur sind zusätzlich noch zahlreiche Risse und Spalten zwischen verschiedenen Gebieten vorhanden, die entweder direkt beim Pressen oder durch auf die Probe wirkende mechanische Kräfte (z. B. beim Transportieren mit einer Pinzette, beim Festdrücken auf den Kleber oder beim Fräsen) entstanden sind. Selbst wenn es vielleicht sogar Bereiche gibt, in denen der Pressling eine Kristallstruktur besitzt, kann man dort davon ausgehen, dass es dort zu Korngrenzen kommt.

Zusammengefasst bewertet, kommt man kaum umhin, davon auszugehen, dass eine solche Probe kein homogener Körper ist, sondern durch viele Risse, Spalten und Grenzen in unterschiedlichste Gebiete aufgeteilt ist. Diese Vermutungen werden von den in Abb. 26 gezeigten REM-Aufnahmen bestätigt. Im linken Bild sieht man deutlich den von vielen Rissen und Spalten durchzogenen Germanium-Nanopartikel-Pressling; wobei die Ausmaße der Partikel in den Bildern sich nicht

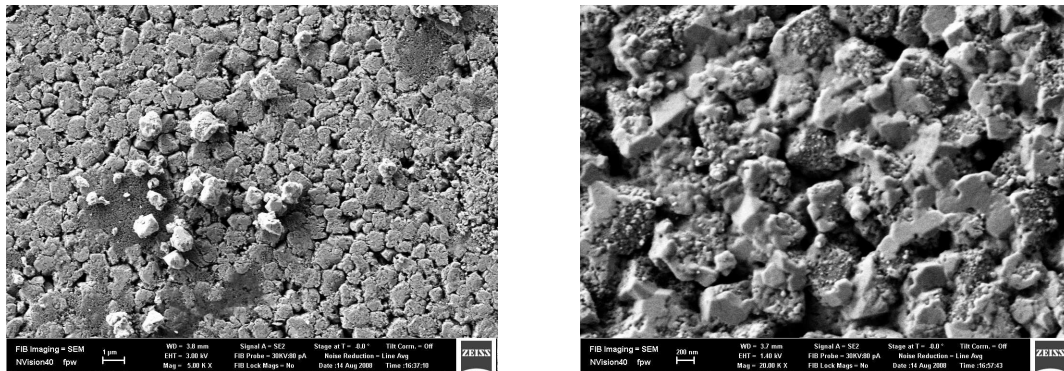


Abbildung 26: Rasterelektronenmikroskop Aufnahme von gepressten Germanium-Nanopartikeln. Auf dem linken Bild sieht man bis zu $1\text{ }\mu\text{m}$ große Partikel, die beim Pressvorgang aus zusammengesinterten Nanopartikel entstanden. Auch die vielen Risse und Spalten im Pressling sind zu sehen. Das rechte Bild stellt eine weitere Vergrößerung dar und zeigt, dass sich auf den großen Partikeln immer noch kleine Nanopartikel befinden.

mehr im Nanometer Bereich befinden. Einige versinterte Partikel haben schon eine Größe von einigen Mikrometern. Im rechten Bild sieht man hingegen, dass an den größeren Partikeln immer noch kleine Nanopartikel haften.

Schließt man nun an eine solche Probe eine Spannungsquelle an, die für einen Stromfluss sorgt, so wird der Strom natürlich den Weg des geringsten Widerstands wählen. Dabei ist zu vermuten, dass es im Pressling nur sehr wenige Strompfade gibt. Nun kann es in einigen Gebieten des Körpers zu lokalen Aufladungseffekten kommen, bei denen aufgeladene Bereiche des Probenkörpers für kleine elektrische Felder sorgen, die dann elektrische Kräfte auf die Ladungsträger ausüben. Diese Aufladungen und Entladungen können sowohl im Inneren der Probe als auch auf Teilen der Oberfläche stattfinden und geschehen zeitlich und räumlich völlig unkoordiniert in wechselnden und unterschiedlichen Bereichen der Probe. Somit erzeugen diese Aufladungseffekte ein statistisch unregelmäßiges Rauschen, welches das zu messende Signal überlagert und damit eine erhebliche Störung der Messung verursacht.

3.5 Vier-Punkt-Elektrometer-Methode zur Messung von Hoch-Impedanz Proben

In diesem Abschnitt wird die Messmethode und vor allem auch die dazugehörige Auswertungsmethode beschrieben, mit der die elektrischen Eigenschaften der Germanium-Nanopartikel im Rahmen dieser Diplomarbeit gemessen wurden. Die vorhandenen Probleme bei der Messung von hochohmigen Proben wurden im vor-

angegangenen Unterkapitel 3.4 hinreichend beschrieben und sollen mit Hilfe dieser Messmethode weitestgehend ausgeräumt werden.

3.5.1 Der Messaufbau

Der Messaufbau beruht im Kern auf dem einer Vier-Punkt-Messmethode zur Bestimmung der Hall-Spannung. Als Messgröße interessiert nur die Änderung der Querspannung bei Variation des Magnetfeldes, nicht aber der Absolutwert der Querspannung. Wenn man das Potential zweier gegenüberliegender Kontakte mit einem einzigen Elektrometer misst und über die anderen beiden Kontakte einen konstanten Strom einprägt, dann würde sich das hochfrequente Rauschen, speziell durch externe Quellen besonders stark auswirken. Ferner ist es oftmals nicht leicht zu bestimmen, welche Potentiale dann überhaupt mit einander verglichen wurden. Um dieser Problematik entgegenzusteuern, wurde eine Schaltung verwendet, bei der zwei Elektrometer jeweils das Potential eines Kontaktes gegenüber dem Erdpotential bestimmen.

In Abb. 14 auf Seite 23 ist die Schaltung des Versuchsaufbaus schematisch dargestellt. Durch zwei gegenüberliegende Kontakte wird ein Strom eingeprägt und über die anderen beiden Kontakte wird die Potentialdifferenz über zwei Elektrometer gemessen. Die besondere Vorgehensweise ist hier, dass alle Anschlüsse für das niedrige Potential der Elektrometer und der SMU auf ein elektrisches Niveau gelegt werden; so ist auch gewährleistet, dass bei den Koaxialkabeln der Außenleiter immer als niederohmige Abschirmung dient. Der Innenleiter ist so gegen äußere elektrische Felder besser abgeschirmt. Als Antenne arbeiten dann hier nur die ca. 2 cm langen ungeschirmten Drähte zwischen Probe und Anschlusspanel. Der Frequenzbereich, der dann störend auf die Probe einwirkt, wird auf diese Weise stark verkleinert. Durch diesen Aufbau wird so das Potential des Kontaktes gegenüber dem Erdpotential bestimmt. Der genaue Aufbau des Messplatzes wurde bereits in Abschnitt 3.1 beschrieben.

3.5.2 Integration der Schaltung in den Messablauf

Durch anlegen eines Magnetfeldes und der dann wirkenden Lorentzkraft auf die fließenden Ladungsträger ist eine Änderung des Potentialunterschieds zwischen den beiden Elektrometern direkt messbar. Diese Änderung entspricht genau der sich aufbauenden Hall-Spannung, welche der Lorentzkraft entgegenwirkt. An Hand der nun bekannten Werte ist die Bestimmung der gesuchten elektrischen Eigenschaften über Formel (19) und (20) ohne weiteres möglich, da der spezifische Widerstand in einer Vier-Punkt-Messung bestimmt werden kann.

Um entscheiden zu können, ob die Änderung in der Querspannung durch den Hall-Effekt oder durch eine Signalschwankung auf der Stundenskala verursacht

wird, wäre es wichtig, das Magnetfeld so schnell wie möglich variieren zu können, um die Änderung der Querspannung durch die Instabilität des Systems möglichst klein zu halten. Doch leider war es nicht möglich, das Magnetfeld wie z. B. eine Lichtquelle einfach an- und auszuschalten und so die Änderung der Potentialdifferenz unmittelbar am Digitalmultimeter sichtbar zu machen.

In den Messungen wurden meist Magnetfelder von 2,5 T verwendet, zu deren Aufbau der Magnet ca. 5 min brauchte. Wie in Abschnitt 3.4.3 beschrieben, erweist sich diese Zeitspanne als großes Problem, da sich innerhalb dieser Zeit der Wert der Querspannung durchaus um 0,4 mV nur auf Grund der Instabilität des Systems verändern kann. Der erwartete Wert für die Änderung der Querspannung auf Grund des Hall-Effekts liegt in derselben Größenordnung.

3.5.3 Magnetfeldvariation in Dreiecks-Funktion

Die erste Idee zur Lösung dieser Problematik bestand darin, einfach die Messzelle aus dem Magnetfeld manuell zu entfernen und dann wieder dem Magnetfeld zuzuführen. Doch das Messsystem ist sehr anfällig für kleine Änderungen der Parameter im Umfeld. So würde sich das Anfassen der Messzelle schnell auf die Temperatur innerhalb dieser auswirken, die dann wiederum einen direkten Einfluss auf den Widerstand der Probe hat. Auch das durch diese Aktion verursachte Wackeln der Kabel sorgt für großes Rauschen und fehlende Konstanz in den Messungen.

Die Idee, die der in dieser Diplomarbeit dann verwendeten Methode zu Grunde liegt, orientiert sich an der Fourier-Transformation. Wenn es im Rahmen der Messung nicht möglich ist, das Magnetfeld unmittelbar von einem Wert auf einen anderen zu variieren, so steht aber der Modulation des Magnetfeldes mit einer bestimmten Frequenz nichts entgegen. So wurde das Magnetfeld in einer Dreiecks-Funktion zwischen den Magnetfeldstärken +2,5 T und -2,5 T herauf und herunter gesteuert, wobei die Änderung der Magnetfeldstärke konstant blieb. So ist die Frequenz, mit der das Magnetfeld variiert, wohl definiert.

Die Hall-Spannung sollte sich im Idealfall mit derselben Frequenz wie die des Magnetfelds verändern. Die Störung der Querspannung durch die Instabilität des Messsystems folgt keiner bestimmten Frequenz. So ist es wie bei der Fourier-Transformation möglich, nur die Variation der Spannung mit bekannter Frequenz zu beobachten und sämtliche Änderungen mit anderer Frequenz herauszufiltern. Dies geschieht durch eine arithmetische Mittelung der Querspannung, welche im folgenden Abschnitt genauer beschrieben wird.

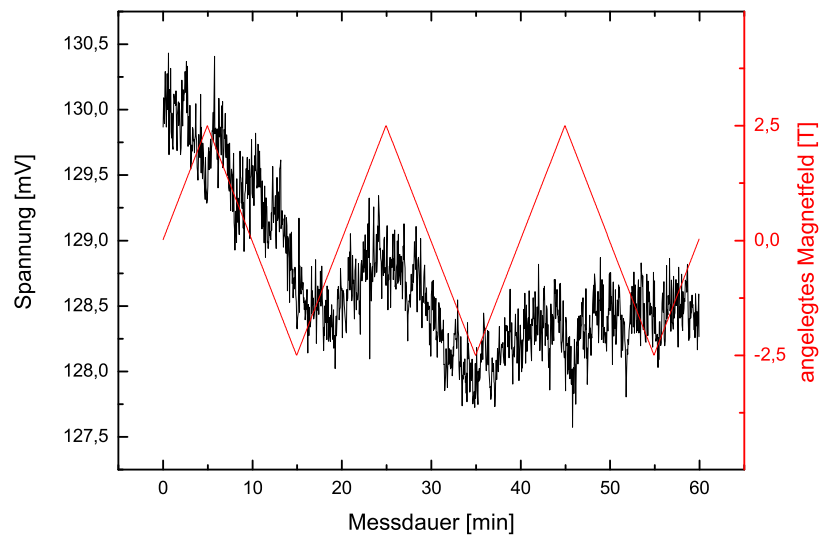


Abbildung 27: Rohdaten einer aufgenommenen Messung. Der rote Funktionsgraph zeigt den zeitlichen Verlauf des angelegten Magnetfeldes, während die schwarze Kurve die gemessene Querspannung darstellt.

3.5.4 Auswertung der Messdaten

Abbildung 27 zeigt ein Diagramm, welches die Rohdaten einer typischen Messung visualisiert. Dabei zeigt die rote Kurve den Verlauf für das angelegte Magnetfeld, während die schwarze Kurve den gemessenen Wert für die Querspannung wiedergibt. Die beiden Kurven zusammen gesehen zeigen sehr schön die angesprochene Problematik mit dem Rauschen auf der Stundenskala. In vielen Bereichen des Diagramms sieht man sehr gut die Proportionalität zwischen Magnetfeld und Hall-Spannung; steigt das Magnetfeld an, dann steigt auch die Hall-Spannung an. Doch es gibt auch Bereiche, in denen die Instabilität des Systems sich stärker und vor allem konträr auswirkt und einen direkten Zusammenhang zwischen angelegtem Magnetfeld und Hall-Spannung nicht mehr erkennen lässt.

Um die Auswirkungen der Instabilität zu eliminieren, wird eine Art Fourier-Transformation durchgeführt, ähnlich dem Vorgehen eines Lock-In-Verstärkers. So werden alle Bereiche auf eine Magnetfeldänderung von 0 T auf +2,5 T umgerechnet. Es folgt die Bildung des arithmetischen Mittels über alle Messreihen der Querspannung. Die Querspannung wird dabei über genau den Bereich gemittelt, welcher exakt der Frequenz des Magnetfeldes entspricht. Störende Effekte wie das Rauschen auf der Stundenskala werden so herausgefiltert, weil sie sich auf lange

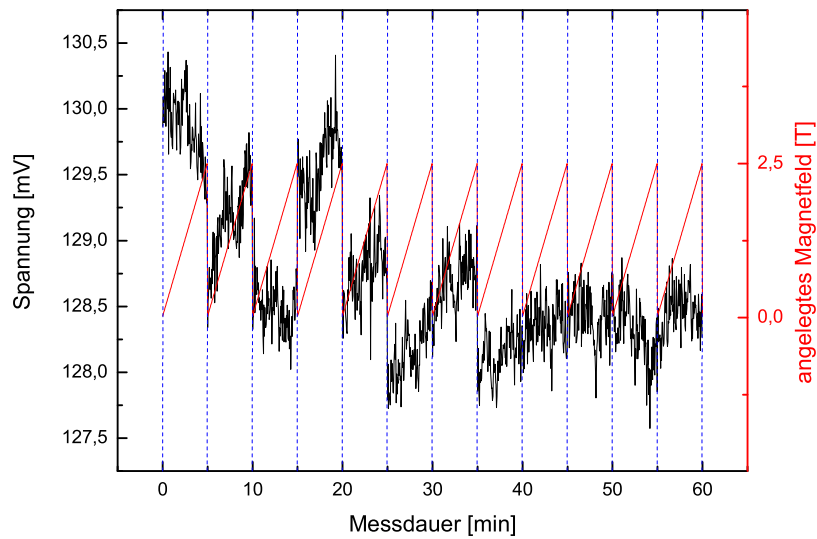


Abbildung 28: Graph nach mehrmaligen Zusammenklappen. Der rote Funktionsgraph zeigt den zeitlichen Verlauf des angelegten Magnetfeldes, während die schwarze Kurve die gemessene Querspannung darstellt. Die blauen gestrichelten Linien dienen der besseren visuellen Abgrenzung der einzelnen Bereiche.

Sicht gegenseitig wegmitteln.

Es wird dabei die Symmetrie des Hall-Effekts bezüglich einer Vorzeichenänderung des Magnetfeldes ausgenutzt. So ändert sich der Betrag der Hall-Spannung für eine Magnetfeldänderung von 0 T auf +2,5 T um den selben Wert wie bei einer Änderung des Magnetfeldes von 0 T auf −2,5 T; lediglich das Vorzeichen der Hall-Spannung ändert sich dabei. Somit ist es zulässig, die Bereiche, in denen ein negatives Magnetfeld angelegt wurde, im Graphen einfach horizontal „hochzuklappen“. Es wird also eine Modulation des Magnetfeldes zwischen 0 T und +2,5 T mit doppelter Frequenz simuliert.

Im weiteren Verlauf kann man noch eine weitere Symmetrie des Systems ausnutzen. So ist es für den Betrag der Hall-Spannung equivalent, ob das Magnetfeld von 0 T auf +2,5 T variiert wird oder von +2,5 T auf 0 T. Auch hier ist wieder nur das Vorzeichen der Änderung in der Querspannung zu beachten. Für die Auswertung bedeutet das, dass ein vertikales „umklappen“ der Bereiche, in denen das Magnetfeld von +2,5 T auf 0 T geregelt wurde, vorgenommen werden kann.

Der in Abb. 28 dargestellte Graph ist durch mehrmaliges „falten“ des Graphen aus Abb. 27 entstanden. Aus einer Modulation des Magnetfeldes mit drei komplet-

ten Zyklen entstanden dadurch zwölf Bereiche in denen eine Magnetfeldänderung von 0 T auf +2,5 T simuliert wird. Diese Bereiche werden in Abb. 28, zur besseren Visualisierung, durch blau gestrichelte Linie von einander abgegrenzt. Man erkennt in der Abbildung, dass die Erwartung auf eine Zunahme der Hall-Spannung bei steigendem Magnetfeld nicht von allen Bereichen erfüllt wird. In den Bereichen, in denen die Hall-Spannung abnimmt, kann man davon ausgehen, dass dort die Signalschwankungen auf der Stundenskala den Hall-Effekt überdeckt.

Nun kann eine arithmetische Mittelung über alle Bereiche durchgeführt werden, wodurch man eine einzige, diese Messreihe charakterisierende Kurve erhält. Dieser Graph ist in Abb. 29 dargestellt und zeigt eine Auftragung der gemessenen und gemittelten Querspannung über dem angelegten Magnetfeld. Dies gibt dann mit Hilfe einer linearen Ausgleichsgeraden Aufschluss über die elektrischen Eigenschaften der vermessenen Probe.

Über eine Ausgleichsgerade lässt sich nämlich die Änderung der Hall-Spannung bei Änderung des Magnetfeldes bestimmen. Für das hier gezeigte Beispiel ergab sich eine Steigung für die Ausgleichsgerade von $m = 1,79 \cdot 10^{-4}$ bei einem angelegten konstanten Strom von $2,5 \mu\text{A}$. Aus der Steigung lässt sich für eine Magnetfeldänderung von +2,5 T nun die dabei entstandene Hall-Spannung mit $4,475 \cdot 10^{-4} \text{ V}$ bestimmen. Durch Umformen von Gleichung (8) lässt sich über die neue Gleichung

$$n = -\frac{1}{e} \cdot \frac{IB}{U_H d} \quad (22)$$

ganz einfach die Ladungsträgerkonzentration n bestimmen. Das Vorzeichen der Ladungsträgerdichte erlaubt eine Aussage über die an dem Ladungstransport beteiligten Majoritätsladungsträger. An Hand einer vorher durchgeführten Leitfähigkeitsmessung konnte der spezifische Widerstand ρ der Probe bestimmt werden, mit dessen Hilfe es nun möglich ist, die Beweglichkeit μ der Ladungsträger in der Probe über Gleichung (11) zu berechnen.

3.5.5 Vorteile dieser Messmethode

Vorteil dieser Art der Versuchsdurchführung liegt an der sehr guten Abschirmung der Messkabel. Durch die Verwendung von zwei Elektrometern als Messgeräte ist es möglich, alle Außenleiter der Koaxialkabel als niederohmige Abschirmung zu nutzen. So sind die signalführenden Innenleiter gut gegen äußere Störquellen abgeschirmt.

Der Vorteil in der Versuchsauswertung liegt in dem „Zusammenklappen“ der einzelnen Teilzyklen auf einen einzigen Bereich und dem Bilden des Mittelwertes für die Querspannung. Nimmt man nun an, dass sich die statistische Bewegung des Wertes für die Querspannung, ausgelöst durch die in Abschnitt 3.4.3 beschriebene

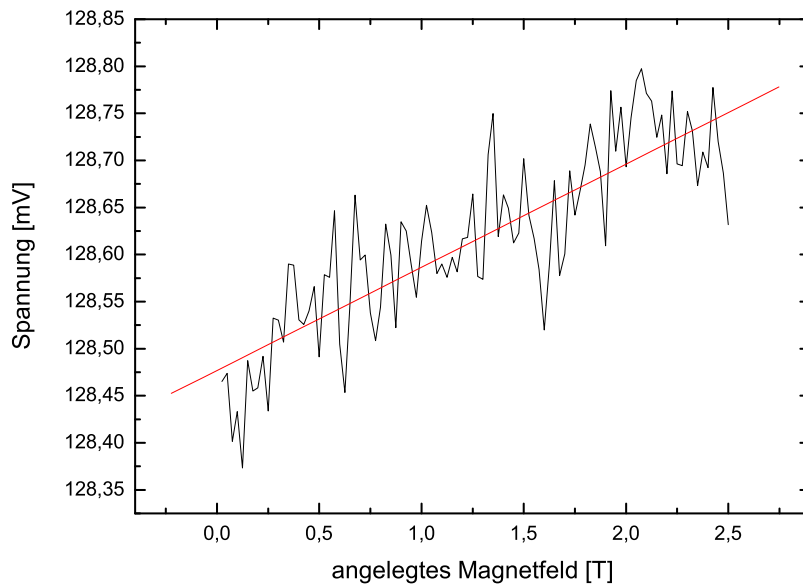


Abbildung 29: Gemittelte Querspannung über angelegtem Magnetfeld. Diese Mittelung wurde an den Rohdaten aus Abb. 27 vorgenommen. Die Änderung der Querspannung entspricht der Hall-Spannung. Die schwarze Kurve zeigt die gemittelte Querspannung in der Probe, während die rote Gerade die lineare Ausgleichsgerade darstellt.

Instabilität, über einen langen Zeitraum gleichmäßig auf Bereiche mit steigendem und fallendem Magnetfeld verteilt, sich also mit einer anderen Frequenz ändert als das Magnetfeld, so sorgt diese Methode der Datenauswertung dafür, dass sich dieser störende Effekt ausgleichend herausrechnet.

Man stelle sich beispielsweise vor, dass wir einen Instabilitätseffekt in der Messung haben, der dafür sorgt, dass sich die Querspannung um 0,3 mV während eines Zyklus der Magnetfeldänderung vergrößert. Wenn sich nun diese Vergrößerung zu gleichen Teilen auf die Zeit verteilt, in der sich das Magnetfeld von +2,5 T auf -2,5 T und dann von -2,5 T auf +2,5 T ändert, dann würde sich durch dieses Vorgehen beim Auswerten der störende Einfluss der niederfrequenten Schwankungen vollständig herausrechnen. So ergibt sich nämlich durch Umkehren der einen Richtung eine Verminderung der Querspannung durch den Instabilitätseffekt um 0,15 mV, der einer Vergrößerung von 0,15 mV gegenübersteht.

Beim Bilden des arithmetischen Mittelwerts mittelt sich das Problem, welches die Instabilität verursacht, bei langen Messlaufzeiten heraus. Sicherlich kann man nicht davon ausgehen, dass sich die Änderung der Hall-Spannung durch die

Instabilität genau passend auf die beiden Bereiche des steigenden und fallenden Magnetfeldes verteilt, aber auf lange Sicht sollte sich eine extreme Minderung dieser Problematik zeigen.

4 Messergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse vorgestellt, welche durch Anwendung der in Abschnitt 3.5 beschriebenen Messmethode erzielt wurden. Zu diesen Ergebnissen zählen die gemessenen Werte für die Ladungsträgerdichte n und die Beweglichkeit μ der Ladungsträger in Germanium-Nanopartikeln. Doch zuvor werden noch Resultate präsentiert, welche der Optimierung und Kontrolle der Richtigkeit der Messmethode dienen sollen.

4.1 Messungen zur Optimierung der Messmethode

In diesem Teilkapitel werden die Ergebnisse von zwei Messungen vorgestellt, die beide vor allem dem Zweck dienen zu überprüfen, ob der verfeinerte Aufbau der Hall-Effekt-Messung funktioniert. So soll die erste Messreihe zeigen, ob die für den Aufbau der Probe verwendeten Materialien in keiner Weise die Messung als solches oder die Germanium-Nanopartikel als zu vermessendes Material störend beeinflussen. Der zweite Teil dieses Unterkapitels vergleicht Ergebnisse von zwei Messreihen, bei denen jeweils die elektrischen Eigenschaften einer Zinkoxid (ZnO) Probe gemessen wurden. Die eine Messreihe bediente sich da einer konventionellen Messmethode und die andere der „neuen“ Messmethode aus Abschnitt 3.5.

4.1.1 Messungen der Leitfähigkeit von Fixogum

In Abschnitt 3.2 auf Seite 23 wurde beschrieben, wie die Proben hergestellt werden und welche Materialien hier Einsatz finden. Die Präparation beinhaltet einen Arbeitsschritt, bei dem die Germanium-Nanopartikel-Presslinge mit dem Kleber Fixogum auf ein Substratplättchen aus Quarzglas geklebt wurden. Ziel dieser Diplomarbeit ist es, die elektrischen Eigenschaften, dabei vor allem die Konzentration und die Beweglichkeit der Ladungsträger, der Germanium-Nanopartikel zu bestimmen und zwar nur und ausschließlich dieser Partikel. Man ist in keiner Weise daran interessiert, die genannten Eigenschaften von Fixogum, dem Quarzglassubstrat oder einem Konglomerat dieser beiden Materialien zusammen mit den Nanopartikeln zu erforschen. Somit ist es unabdingbar, vor den eigentlichen Messungen sicherzustellen, dass sowohl der Kleber Fixogum als auch die Unterlegplatte aus Quarzglas uneingeschränkte Isolatoren sind. Ferner muss eindeutig gezeigt werden, dass das Ankleben der Nanopartikel-Tabletten keinen Einfluss auf die zu messende Probe hat. Um dies zu zeigen, wurden einige Vormessungen vollzogen, die hier im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Um die isolierenden Eigenschaften von Kleber und Substrat zu belegen, wurde einfach eine Probe hergestellt, welche absolut identisch zu „echten“ Proben ist, nur mit dem Unterschied, dass der Germanium-Pressling fehlt. Mit Hilfe einer

Zweikanal-Source-Meter-Unit 2612 (SMU) von Keithley wurde dann die maximale Spannung angelegt und gleichzeitig der Stromfluss und damit der Widerstand der Probe bei unterschiedlichen Temperaturen bis hoch zu 300 °C gemessen. Zu keinem Zeitpunkt war eine signifikante Änderung des im Nanoampere gemessenen Stromflusses zu verzeichnen; somit lässt sich für diese Messungen abschließend sagen, dass sich sowohl das Klebemittel Fixogum als auch das Substrat aus Quarzglas wie erwartet als Isolatoren kategorisieren lassen und den Stromfluss in der Nanopartikel Probe nicht beeinflussen.

Um wirklich davon ausgehen zu können, dass die Messungen die unverfälschten Eigenschaften der Germanium-Nanopartikel hervorbringen, muss eine Manipulation der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Germanium Presslinge durch den Klebstoff Fixogum, z. B. durch die in ihm enthaltenen Lösungsmittel, ausgeschlossen werden. Um dies zu überprüfen, wurde ein frischer Germanium-Pressling in bekannter Weise mit Leitsilber und Drähten an zwei gegenüberliegenden Seiten kontaktiert, ohne ihn mit Fixogum an das Substrat festzukleben. Es wurden Strom-Spannungs-Kennlinien bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen, die dann als Referenz für den unbehandelten Pressling galten.

Im weiteren Verlauf wurde dann genau dieser Pressling mit Fixogum auf dem Substrat fixiert. Für diese Probe wurden dann genau dieselben Messungen unter Benutzung des identischen Versuchsaufbaus bei exakt denselben Temperaturen und mit den gleichen Werten für Strom und Spannung durchgeführt. Der Vergleich der Ergebnisse der mit Fixogum geklebten Proben mit den Referenzdaten der ungeklebten Probe wies keine signifikante Veränderung der elektrischen Eigenschaften auf. Man kann also annehmen, dass die Verwendung von Fixogum als Klebemittel die hier gemessenen Eigenschaften der Germanium-Nanopartikel nicht verändert.

4.1.2 Kontrollmessung mit ZnO Probe

Um sicher zu gehen, dass die in Abschnitt 3.5 beschriebene Messmethode auch wirklich geeignet ist, um den Hall-Effekt zu messen, wurde eine Kontrollmessung mit einer Zinkoxid (ZnO) Probe vorgenommen. Dank der größeren Beweglichkeit der Ladungsträger und des viel kleineren Widerstands der Probe, der bei etwa 2 k Ω liegt, ist die Probe viel rauschfreier und problemloser zu vermessen. Somit wurden die Werte für die Ladungsträgerdichte und die Beweglichkeit der Ladungsträger der Zinkoxid-Probe zunächst mit einer konventionellen Methode, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, gemessen.

Dazu wurde mit Hilfe einer Zweikanal-Source-Meter-Unit 2612 (SMU) von Keithley eine Vierpunkt-Messung durchgeführt, mit welcher es möglich war, die Hall-Spannung bei einer Änderung des B-Felds um 1 T zu bestimmen. So er-

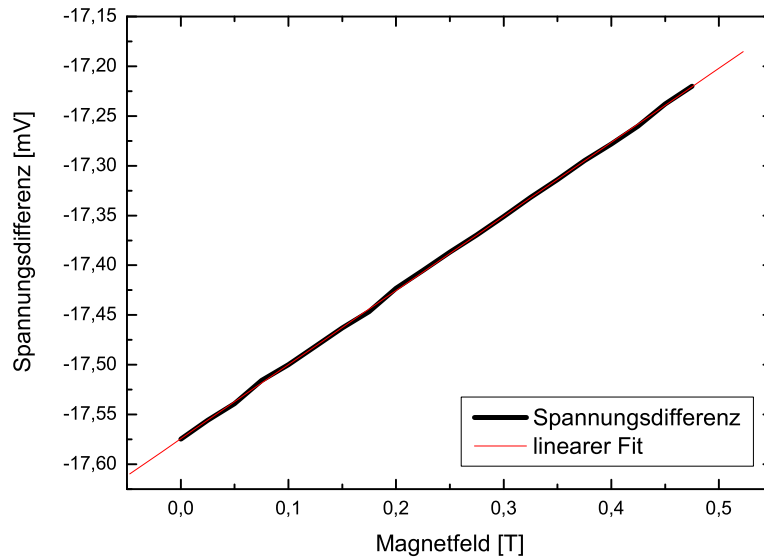


Abbildung 30: Gemittelte Spannungsdifferenz über dem angelegten Magnetfeld für die ZnO-Probe. Die rote Linie ist dabei die Ausgleichsgerade für die in schwarz gezeigte gemittelte Querspannung.

gab sich eine Hall-Spannung von $0,37 \cdot 10^{-4}$ V bei einem konstanten Strom von $100 \mu\text{A}$. Mit dieser Hall-Spannung ist es dann möglich, die Konzentration der Ladungsträger mittels Formel (22) zu bestimmen. Mit einer Dicke der Probe von 550 nm ergab sich ein Wert von $n = 3,067 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Mit Anwendung der Formel (11) ist es nun möglich, auch die Beweglichkeit der Ladungsträger zu bestimmen. So ergab sich ein Wert für die Beweglichkeit von $\mu = 24,9 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$.

Im weiteren Verlauf wurde diese Probe dann in den in Abschnitt 3.5 beschriebenen Messaufbau integriert und ein konstanter Strom eingespeist. Das Magnetfeld wurde mit konstanter Frequenz zwischen den Grenzen $-0,5 \text{ T}$ und $0,5 \text{ T}$ gefahren und dabei die Querspannung gemessen. Im Folgenden wurde die Querspannung dann über alle Teilzyklen gemittelt und über der Magnetfeldänderung aufgetragen; Abb. 30. Über die Steigung der linearen Ausgleichsgerade kann man dann die Hall-Spannung mit einem Wert von $0,372 \cdot 10^{-4}$ V bei einer Magnetfeldänderung von $0,5 \text{ T}$ und einem konstanten Strom von $200 \mu\text{A}$ bestimmen. Mit den bekannten Formeln lassen sich die weiteren Werte errechnen, so ergibt sich für die Ladungsträgerkonzentration ein Wert von $n = 3,047 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und für die Beweglichkeit erhält man $\mu = 25,06 \text{ Vs}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

Die beiden Messverfahren liefern also annähernd das gleiche Ergebnis. Beim

Vergleich der beiden Resultate ergibt sich lediglich eine Abweichung von 0,6%. Auch wenn die Eigenschaften der ZnO Probe etwas anders im Vergleich zu den Nanopartikel-Proben und dadurch praktischer zu vermessen sind, so kann man nun trotzdem davon ausgehen, dass dieser Messaufbau geeignet ist, Hall-Messungen durchzuführen.

4.2 Charakterisierungsmessungen

Im Folgenden werden die Messergebnisse vorgestellt, die zur Charakterisierung der Germanium-Nanopartikel beitragen sollen. Sämtliche Messungen wurden mit der im Abschnitt 3.5 beschriebenen Messmethode durchgeführt. Der Messaufbau, der zu diesen Ergebnissen führte, wurde bereits detailliert im Teilkapitel 3.1 geschildert.

4.2.1 Bestimmung von Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit

Wie schon in der Einleitung beschrieben, hängt die Entscheidung wie und wofür ein Material Anwendung findet vor allem von dessen elektrischen Eigenschaften ab. Dabei ist besonders interessant, die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zu kennen, da sie eine Schlüsseleigenschaft des Materials ist. Doch die Leitfähigkeit hängt wiederum von zwei anderen Größen ab, von der Beweglichkeit μ und der Konzentration n der Ladungsträger. Diese beiden Größen sollten durch die in Abschnitt 3.5 beschriebenen Messmethode für die Proben aus Germanium-Nanopartikeln bestimmt werden.

Die hier vorgestellten Messergebnisse wurden alle mit den Proben KG01X und KG07X erzielt; beide sind in Abb. 17 zu sehen. Die Bezeichnung KG steht dabei für Kreuz-Geometrie, da im Laufe der Diplomarbeit auch Proben mit anderen Geometrien getestet wurden. Die Probe KG01X ist dabei eine etwas ältere, wahrscheinlich schon stark oxidierte Probe, während die Probe mit der Bezeichnung KG07X aus sehr frischen Germanium-Nanopartikeln hergestellt wurde und die Oxidation noch nicht sehr weit fortgeschritten sein sollte.

4.2.2 Oxidierte Germanium-Nanopartikel (KG01X) bei Raumtemperatur

In diesem Abschnitt werden zunächst Messergebnisse vorgestellt, die mit der oxidierten Germanium-Nanopartikel-Probe KG01X bei Raumtemperatur erzielt wurden. Für diese Messung wurde das Magnetfeld acht mal zwischen der oberen Grenze von 2,5 T und der unteren Grenze von $-2,5$ T herauf und herunter gefahren. Der Graph der dabei aufgezeichneten Querspannung ist in Abb. 31 zu sehen. Die rote Kurve zeigt die Stärke des angelegten Magnetfeldes an,

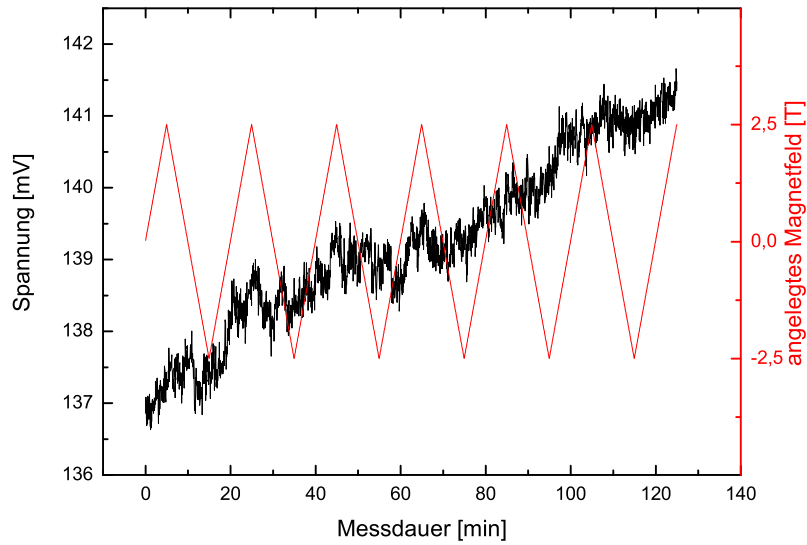


Abbildung 31: Messkurve einer typischen Messung des Hall-Effekts an Ge-Nanopartikeln. Der rote Graph stellt das angelegte Magnetfeld dar, während die schwarze Kurve die gemessene Querspannung zeigt. Gemessen wurde an der Germanium-Nanopartikel-Probe KG01X bei $T \approx 25^\circ\text{C}$.

während die schwarze Kurve den gemessenen Potentialunterschied der beiden gegenüberliegenden Kontakte der Probe darstellt. Bei der weiteren Auswertung der Messkurve wurde dann die in Kapitel 3.5.4 beschriebene Mittelung der Querspannung vorgenommen.

In Abb. 32 ist die gemittelte Änderung der Querspannung über dem angelegten Magnetfeld dargestellt. Nun ist sehr deutlich zu erkennen, dass die Hall-Spannung bei steigendem B-Feld zunimmt, also genau der Zusammenhang eintritt, der auch erwartet wurde. Die Steigung der Ausgleichsgeraden wurde in dieser Abbildung mit einem Wert von $m = 90 \frac{\mu\text{V}}{\text{T}}$ bestimmt. Wenn man nun den Wert für die Hall-Spannung bei ausgeschaltetem Magnetfeld sinnvollerweise auf Null definiert, dann ergibt sich aus der Steigung ein Wert für die Hall-Spannung von $U_H = 225 \mu\text{V}$ für ein angelegtes Magnetfeld von 2,5 T. Die Stromstärke während des Versuchs lag bei $I = 1,7 \mu\text{A}$, wofür die SMU eine Nutzspannung von etwa 9 V aufbringen musste. Dies entspricht einem elektrischen Widerstand der Probe von etwa $R = 5,3 \text{ M}\Omega$.

Mit Hilfe dieser Größen ist es nun möglich, die Ladungsträgerdichte n mittels Formel (22) zu berechnen. Die Dicke der hier verwendeten Nanopartikel-Probe

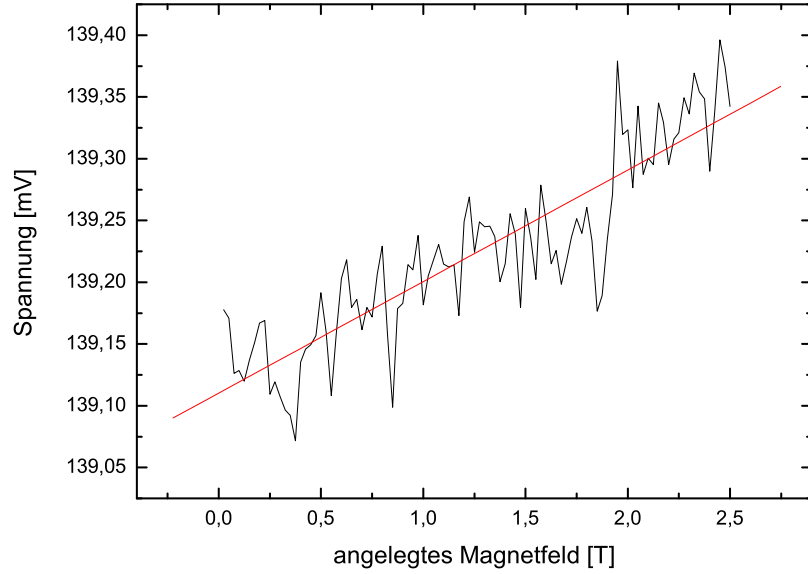


Abbildung 32: Gemittelte Querspannung in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld. Die rote Linie stellt die lineare Ausgleichsgerade dar. Gemessen wurde an der Germanium-Nanopartikel-Probe KG01X bei $T \approx 25^\circ\text{C}$.

lag bei $d \approx 300\ \mu\text{m}$, was zu einem Wert für die Konzentration der Ladungsträger von $p = 3,71 \cdot 10^{14}\ \text{cm}^{-3}$ führt. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der Ladungsträgerdichte von einem sehr schwach dotierten Germanium-Volumenkristall. Hier kann man aber dennoch hervorheben, dass die Werte für Nanopartikel und Volumenmaterial zumindest in derselben Größenordnung liegen. Ferner ist die Ladungsträgerdichte positiv, was auf Löcher als Majoritätsladungsträger im Stromtransport der Germanium-Nanopartikel hindeutet. Dieses Ergebnis erzielt eine Übereinstimmung mit den von Hartmut Wiggers durchgeführten thermoelektrischen Messungen zur Bestimmung der Ladungsträgerart [30].

Die Beweglichkeit der Ladungsträger lässt sich mittels Formel (11) berechnen. Es ergab sich für diese Auswertung eine Beweglichkeit der Ladungsträger von $\mu = 0,102\ \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$. Dieser Wert ist extrem klein und liegt sehr weit entfernt von den Beweglichkeiten, die man von ausgedehnten Germanium-Kristallen her kennt, welche bei Raumtemperatur im Bereich von $\mu = 1000 - 4000\ \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ liegen.

Diese Messreihe wurde mehrfach wiederholt, wobei die Parameter teilweise etwas verändert wurden. Es wurden verschiedene Stromstärken zwischen $I = 1\ \mu\text{A}$ und $I = 3\ \mu\text{A}$ angelegt. Ferner wurde die Stromquelle geändert, so dass die Einspeisung des Stroms in einigen Versuchen von einer 9 V-Batterie übernommen

wurde. Die Ergebnisse all dieser Messungen wiesen nur relativ geringe Abweichungen untereinander auf.

Für die Ladungsträgerdichte ergab sich ein über alle durchgeführten Messungen gemittelter Wert von $p = 3,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ mit einer Standardabweichung von $\sigma_p = 0,6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. So ergibt sich, für $N = 8$ Messungen als Endergebnis ein Wert für die Ladungsträgerkonzentration von:

$$p = (3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}.$$

Für die Beweglichkeit der Ladungsträger ergab sich bei der Mittelung über alle Messungen ein Wert von $\mu = 0,11 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ mit einer Standardabweichung der Einzelmesswerte von $\sigma_\mu = 0,02 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$. Auch hier ist es wichtig, die Standardabweichung des Mittelwerts zu bestimmen; so ergab sich für die Beweglichkeit ein Endergebnis von:

$$\mu = (0,111 \pm 0,007) \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}.$$

Die berechneten Standardabweichungen der Mittelwerte weisen für die vermessene Germanium-Nanopartikel-Probe KG01X bei einer Messtemperatur von $T \approx 25 \text{ °C}$ eine relative Unsicherheit von ca. 6% auf. Allerdings gehen hier noch nicht die Fehler ein, die durch die Kontakt-Widerstände entstehen, weil die dadurch verursachten Abweichungen innerhalb dieser Diplomarbeit nicht weiter bestimmt werden konnten. Die relative Ungenauigkeit, die durch die unbekannten Kontakt-Widerstände entsteht, kann mit einem weiteren Fehler von ca. 20% abgeschätzt werden. Eine Abhängigkeit der Messergebnisse von der Art der Stromquelle und der angelegten Stromstärke kann dabei ausgeschlossen werden.

4.2.3 Oxidierte Germanium-Nanopartikel (KG01X) bei 50 °C

Da ein besonders Interesse an der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften besteht, wurde im Folgenden die Probe auf verschiedene höhere Temperaturen erhitzt, und es wurden dieselben Messungen durchgeführt. Bis zum Start der Messreihe sollte immer besonders lange gewartet werden – meist mehr als eine Stunde – um ein thermisches Gleichgewicht gewährleisten zu können. Bei diesen Messungen zeigte sich schnell der Trend, dass sich bei steigenden Temperaturen auch der Einfluss der störenden Effekte vergrößerte. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verschlechterte sich hin zu hohen Temperaturen in außergewöhnlich hohem Maße. Genauer zu den Verhältnissen von gemessenem Signal zum Rauschen findet sich in Abschnitt 4.3 wieder.

Die Ergebnisse bei einer Proben temperatur von $T = 50 \text{ °C}$ weisen bereits eine erkennbare Verschlechterung der Messgenauigkeit auf. In der Messkurve der

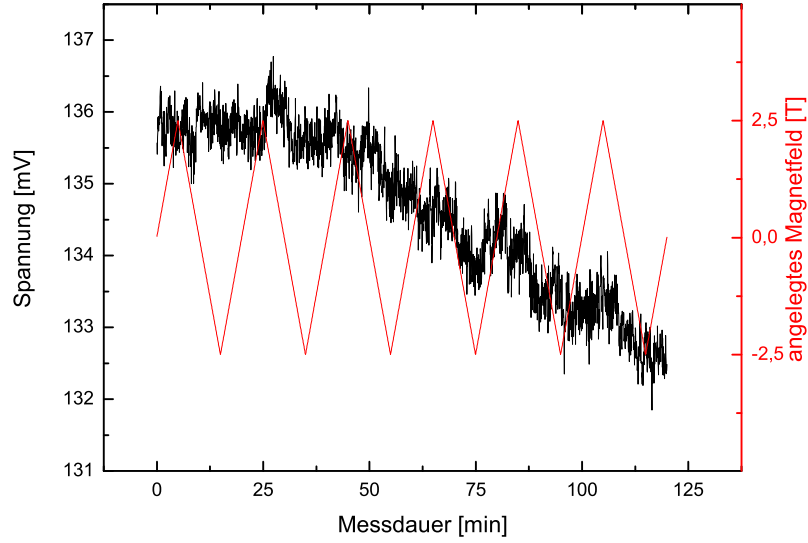


Abbildung 33: Messung der Querspannung bei Variation des Magnetfeldes. Der rote Graph stellt das angelegte Magnetfeld dar, während die schwarze Kurve die gemessene Querspannung zeigt. Gemessen wurde an der Germanium-Nanopartikel-Probe KG01X bei $T = 50\text{ °C}$.

Querspannung in Abb. 33 ist eine Zunahme des hochfrequenten Rauschens gegenüber der Messung bei Raumtemperatur (Abb. 31) deutlich festzustellen. In der Darstellung der gemittelten Querspannung in Abb. 34 ist ebenfalls eine Verbreiterung der Rauschamplitude zu beobachten. Als berechenbare Größe belegt diese Beobachtung die im Vergleich zur Messung bei $T \approx 25\text{ °C}$ zunehmende Standardabweichung des Mittelwerts. Allerdings scheint die Verschlechterung der Messgenauigkeit sich noch in einem Rahmen zu bewegen, in dem es noch ohne Weiteres möglich ist, verlässliche Resultate zu erzielen.

Es ergab sich für diese Messzellentemperatur ein Wert für die Ladungsträgerdichte von $p = 9,1 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ mit einer Standardabweichung der Einzelmessungen von $\sigma_p = 2,9 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-3}$. Mit der zusätzlich berechneten Standardabweichung des Mittelwerts ergibt sich ein Messergebnis für die Ladungsträgerdichte von:

$$p = (9,1 \pm 1,3) \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-3}.$$

Man erkennt, dass die Temperaturerhöhung wie erwartet eine Steigerung der Konzentration der Ladungsträger hervorgerufen hat. Höhere Temperaturen sorgen also in dem Bereich für mehr Ladungsträger. In diesem Fall bringt eine

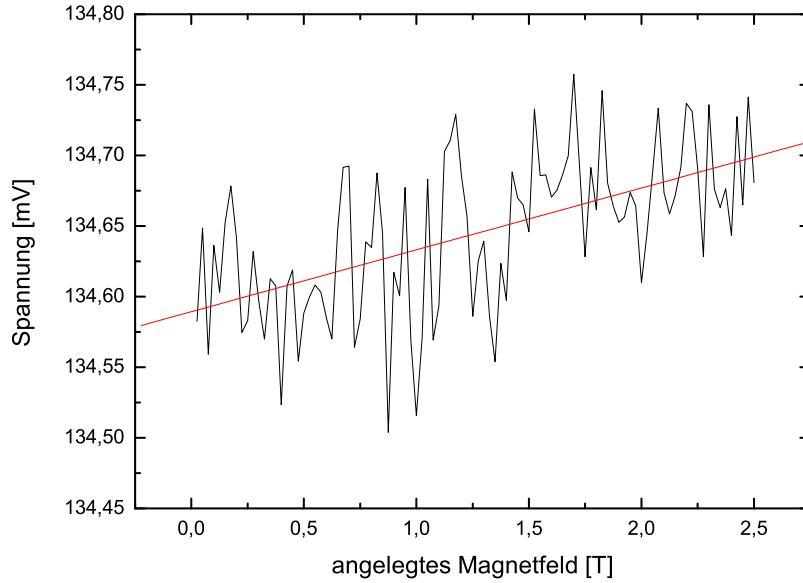


Abbildung 34: Gemittelte Querspannung in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld. Die rote Linie stellt die lineare Ausgleichsgerade dar. Gemessen wurde an der Germanium-Nanopartikel Probe KG01X bei $T = 50\text{ °C}$.

Änderung der Temperatur von $T \approx 25\text{ °C}$ auf $T = 50\text{ °C}$ schon eine Verdreifachung der Konzentration. Gleichzeitig nimmt der Wert für die Beweglichkeit bei steigender Temperatur ab, denn für die Beweglichkeit ergab sich nun ein Mittelwert von $\mu = 0,07 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$, bei einer Standardabweichung der Einzelmesswerte von $\sigma_\mu = 0,02 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$. Das Endergebnis, beruhend auf allen hierzu gemachten Messungen und der danach berechneten Standardabweichung des Mittelwertes, liegt dann bei:

$$\mu = (0,07 \pm 0,01) \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}.$$

Die relative Unsicherheit der Messungen bei einer Messtemperatur von $T = 50\text{ °C}$ liegt demnach mit einem Wert von ca. 15% in einem deutlich schlechteren Rahmen als bei den Messungen bei Raumtemperatur. Die Qualität dieser Messreihe ist durch die Erhöhung der Temperatur also deutlich schlechter geworden, liegt aber generell immer noch in einem sehr guten Bereich [26]. Auch bei dieser relativen Unsicherheit geht nicht der systematische Fehler durch die Messung des Längswiderstandes ein.

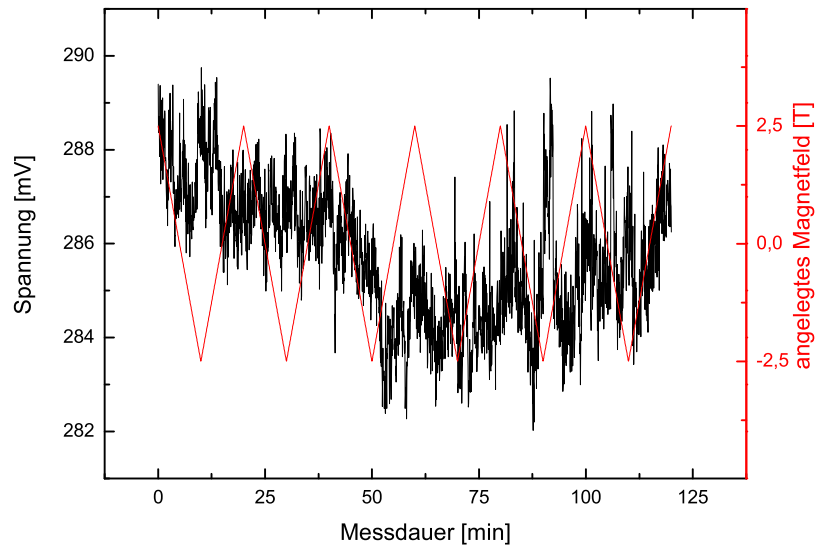


Abbildung 35: Messung der Querspannung bei Variation des Magnetfeldes. Der rote Graph stellt das angelegte Magnetfeld dar, während die schwarze Kurve die gemessene Querspannung zeigt. Gemessen wurde an der Germanium-Nanopartikel Probe KG01X bei $T = 100\text{ °C}$.

4.2.4 Oxidierte Germanium-Nanopartikel (KG01X) bei 100 °C

Bei einer Messtemperatur von $T = 100\text{ °C}$ macht die extreme Zunahme der Signalschwankungen eine Auswertung unvertretbar, da hier das Rauschen deutlich größer war als das zu messende Signal. Abbildung 35 zeigt die große Rauschamplitude bei der Messung der Querspannung.

Die Auswertung der Messdaten bei dieser Probentemperatur lieferte teilweise negative Steigungen für die Abhängigkeit der Hall-Spannung vom angelegten Magnetfeld. So lag die Abweichung der Resultate untereinander bei einem Wert von über 200%.

In Abb. 36 sind zwei ausgewertete Graphen für die gemittelte Querspannung bei $T = 100\text{ °C}$ zu sehen. Beide Messreihen wurden zeitlich unmittelbar hintereinander aufgenommen, wobei sämtliche Parameter, wie Stromstärke und Spannungsquelle unverändert blieben. Für eine Messung mit einer guten Messgenauigkeit würde man zwei nah beieinander liegende Messergebnisse erwarten. Während die Auswertung für den oberen Graphen eine Hall-Spannung von $U_H = 3.7 \cdot 10^{-4}\text{ V}$ ausgibt, liegt der Wert für den unteren Graphen bei $U_H = -2.2 \cdot 10^{-4}\text{ V}$. Aufmerk-

Temperatur T	Ladungsträgerkonzentration p	Beweglichkeit μ
25 °C	$(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{cm}^3}$	$(0,111 \pm 0,007) \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$
50 °C	$(9,1 \pm 1,3) \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{cm}^3}$	$(0,07 \pm 0,01) \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$

Tabelle 1: Messergebnisse für Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur für die oxidierte Germanium-Nanopartikel-Probe KG01X.

samkeit verdient auch der erhebliche Unterschied in der Größe der Rauschamplitude dieser beiden Messungen. Der obere Graph weist nur eine sehr geringe Rauschbreite auf, während die des unteren Graphen viel größer ist. Die Abweichung dieser beiden Messungen von einander macht sofort deutlich, dass eine weitere Auswertung der Messdaten auf Grund der schlechten Messgenauigkeit nicht zweckdienlich ist.

In Tabelle 1 sind alle ermittelten Ergebnisse zusammengetragen.

4.2.5 Unoxidierte Germanium-Nanopartikel (KG07X) bei Raumtemperatur

Zuletzt wurden noch Messungen an der Probe KG07X vorgenommen. Diese Probe wurde aus Germanium-Nanopartikeln hergestellt, welche erst ca. 3 Wochen zuvor produziert wurden. Die Partikel, welche in Probe KG01X verarbeitet wurden, waren hingegen schon über 6 Monate alt. So kann man bei Probe KG07X von einer kaum vorangeschrittenen Oxidation des Germaniums ausgehen. Der elektrische Widerstand der Probe zeigt mit einem Wert von nur $R = 0,7 \text{ M}\Omega$ sofort ein Indiz für eine viel bessere Leitfähigkeit, da der elektrische Widerstand der meisten anderen Proben im Schnitt zehnmal größer war. Entgegen den Erwartungen waren auch die störenden Effekte bei dieser Probe erheblich größer, so dass hier bereits eine Auswertung der Messdaten bei einer Messtemperatur von $T = 50 \text{ °C}$ als zwecklos erschien, da die Messgenauigkeit sich in diesem Temperaturbereich schon in einer nicht verwertbaren Größenordnung befand. Die Ursache für diese unerwartete Entwicklung ist dabei leider noch ungeklärt, und so blieb für diese Probe nur die Möglichkeit der Auswertung der Messungen bei Raumtemperatur.

In den Abb. 37 und 38 sind die Messergebnisse für die Querspannung dargestellt. Bei der Auswertung der Messung zeigte die wenig oxidierte Probe sowohl für die Konzentration, als auch für die Beweglichkeit der Ladungsträger leicht größere Werte im Vergleich zur bereits stark oxidierten Probe auf. So lag hier die Ladungsträgerdichte bei einem Wert von $p = 1,07 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, was in etwa dem dreifachen der Germaniumoxid Probe entspricht. Die Beweglichkeit der Ladungsträger in der KG07X Probe war mit einem Wert von $\mu = 0,24 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ doppelt so groß wie die Beweglichkeit in der Probe KG01X. Es zeigt sich also, dass die

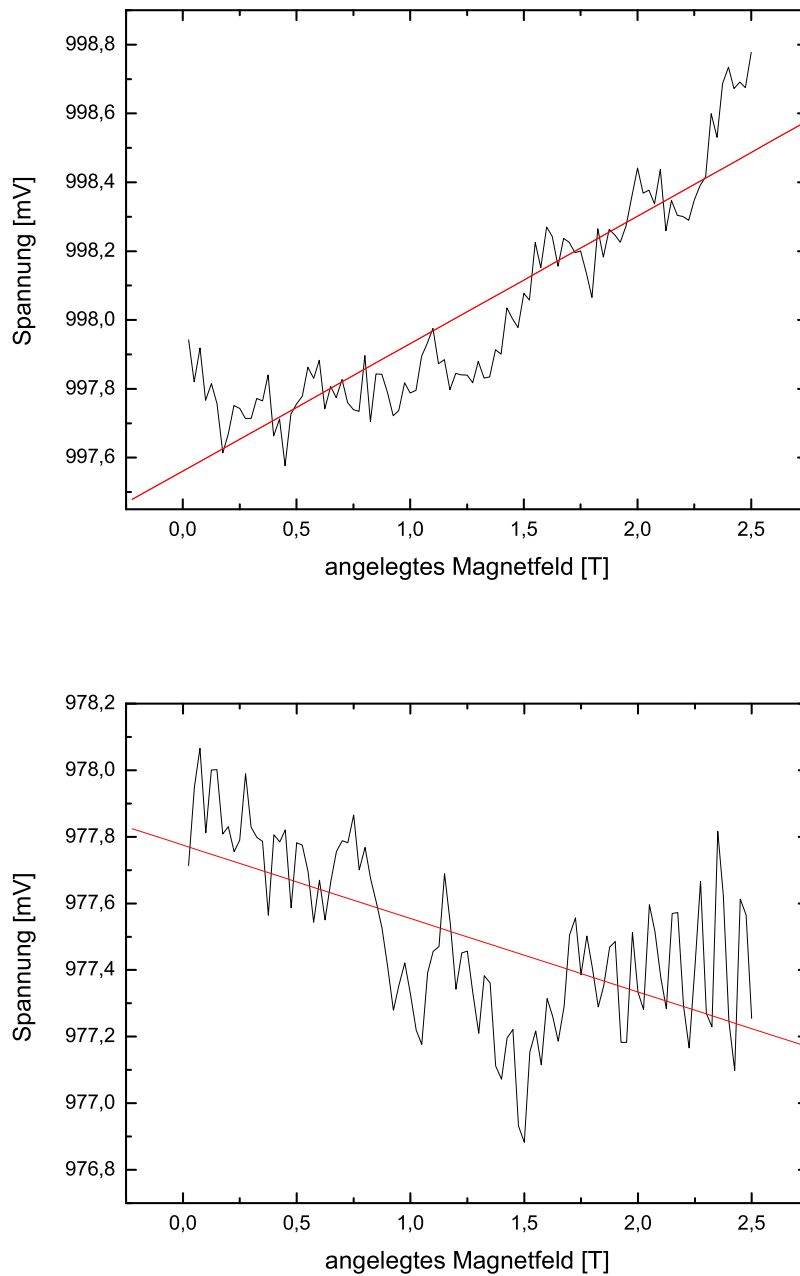


Abbildung 36: Bestimmung der Hall-Spannung bei Variation des angelegten Magnetfeldes bei einer Messtemperatur von $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die beiden Messungen zu den Diagrammen wurden zeitlich direkt hintereinander aufgenommen, ohne Änderung der Messparameter.

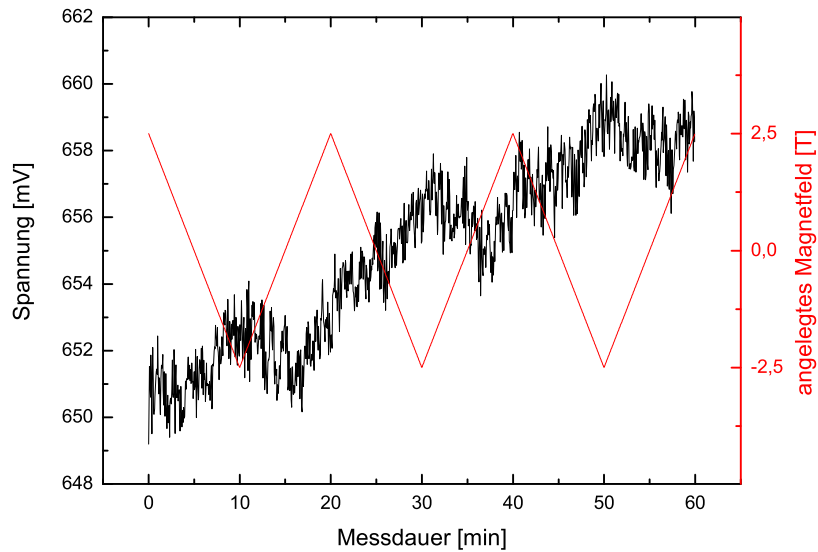


Abbildung 37: Messung der Querspannung bei Variation des Magnetfeldes. Der rote Graph stellt das angelegte Magnetfeld dar, während die schwarze Kurve die gemessene Querspannung zeigt. Gemessen wurde an der Germanium-Nanopartikel-Probe KG07X bei Raumtemperatur.

unoxidierte Probe bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften zwar größere Werte als vergleichbare oxidierte Proben gleichen Materials besitzt, die Werte aber für beide Proben noch in einer Größenordnung liegen. Für ausgedehnte Germanium-Volumenkristalle ändern sich die Werte der elektrischen Eigenschaften im Falle der Oxidation des Kristalls um mehrere Größenordnungen.

Setzt man Germanium-Nanopartikel einer höheren Temperatur aus, dann steigt die Ladungsträgerdichte an, während die Beweglichkeit abnimmt. Eine wissenschaftliche Aussage auf zwei Messreihen zu stützen, ist allerdings sehr vage, doch auf Grund der bei höheren Temperaturen zunehmend störenden Effekte waren Messungen jenseits von $T = 50\text{ °C}$ nicht sinnvoll auswertbar. Wie dem nächsten Abschnitt zu entnehmen ist, überlagert in diesem Temperaturbereich das Rauschen das zu messende Signal in einem extremen Ausmaß.

4.3 Das Signal-zu-Rausch Verhältnis

In diesem Teilkapitel sollen Ergebnisse vorgestellt werden, die das Signal-Rausch-Verhältnis bei unterschiedlichen Temperaturen verdeutlichen. Dieses ist definiert

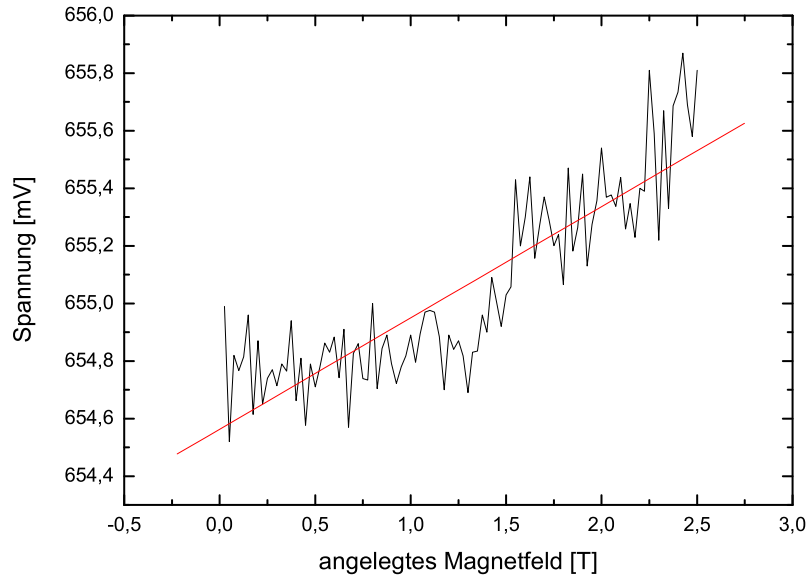


Abbildung 38: Gemittelte Querspannung in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld. Die rote Linie stellt die lineare Ausgleichsgerade dar. Gemessen wurde an der Germanium-Nanopartikel-Probe KG07X bei Raumtemperatur.

als das Verhältnis der mittleren Leistung des Nutzsignals zur mittleren Rauschleistung des Störsignals und gibt damit eine Art Qualität der Messung an. Denn wenn das Signal groß ist im Vergleich zum störenden Rauschen, dann ist die Qualität der Messung sehr gut; umgekehrt ist die Messgenauigkeit als extrem schlecht zu bewerten, wenn das zu messende Signal klein gegenüber dem störenden Rauschen ist.

In Abb. 39 sind sechs Graphen abgebildet, wobei das jeweils rechte Schaubild eine Teilvergrößerung der linken Abbildung darstellt. Das linke Bild zeigt jeweils eine komplette Messung der Querspannung über etwas mehr als zwei Stunden bei einer konstanten Temperatur; so wurde die obere Messreihe bei Raumtemperatur durchgeführt, die mittlere bei einer Temperatur von $T = 50\text{ °C}$ und der unteren Messreihe lag eine Probentemperatur von $T = 100\text{ °C}$ zu Grunde. Alle hier gezeigten Messungen wurden an der stark oxidierten Probe KG01X vorgenommen.

Man erkennt sehr schnell, vor allem mit einem Blick auf die Skalen, dass die Schwankung des Signals mit zunehmender Temperatur anwächst. In den Teilvergrößerungen wurden Linien eingezeichnet, um die Amplitude des Rauschens abzuschätzen. Diese Bewertung wurde an mehreren Stellen der gesamten Kurve durchgeführt, so dass die hier gezeigten Bilder nur als ein Beispiel angesehen

Messtemperatur	Rauschamplitude
25°C	0,52 mV
50°C	0,79 mV
100°C	2,69 mV

Tabelle 2: Abhängigkeit der Rauschamplitude von der Temperatur der Probe. Für diese Abschätzungen wurden die Daten der oxidierten Germanium-Nanopartikel-Probe KG01X verwendet.

werden sollen.

Zur Bestimmung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses benötigt man noch ein zu Grunde liegendes Signal. So erscheint es als sinnvoll, die gemessene Hall-Spannung als Signal in dieses Verhältnis zu implementieren, da dies ja die wesentliche zu messende Größe in dieser Messreihe ist. Für sämtliche Temperaturen liegt der Wert der Hall-Spannung für eine Magnetfeldänderung von 2,5 T in derselben Größenordnung und nimmt Werte zwischen $U_H = 1 \cdot 10^{-4}$ V und $U_H = 4 \cdot 10^{-4}$ V an. Für die hier ausgewählten Beispiele liegt die Hall-Spannung bei allen drei Messung ungefähr bei $U_H = 2,5 \cdot 10^{-4}$ V. Möchte man also die Qualität dieser Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen mit einander vergleichen, so ist es ausreichend, die Amplituden des jeweiligen Rauschens gegeneinander abzuwägen.

An Hand der in Tabelle 2 zusammengefassten Ergebnisse erkennt man sehr schön den Zusammenhang zwischen Messtemperatur und Amplitude des Rauschens. Steigt die Rauschbreite bei der Erhöhung der Messtemperatur von $T \approx 25$ °C auf $T = 50$ °C nur um etwa 50% von 0,52 mV auf 0,79 mV, so liegt die Breite des Rauschens bei einer Temperatur von $T = 100$ °C schon bei einem Wert von 2,69 mV, was einem Anstieg von 500% gegenüber dem Wert bei Raumtemperatur entspricht.

Diese Tabelle bestätigt also den Verdacht, dass eine Auswertung der Daten bei höheren Temperaturen, hier wird die mit Daten untermauerte Temperatur von $T = 100$ °C als Beispiel angeführt, keinen Sinn macht. Das Rauschen ist hier mit einer Breite von 2,69 mV etwa zehnmal größer als das zu messende Signal der Hall-Spannung, welches bei ungefähr $U_H = 0,25$ mV liegt. Im Bereich der Raumtemperatur erscheint das Rauschen zwar auch schon doppelt, bzw. dreimal so groß im Vergleich zur Größe der gemessenen Hall-Spannung, allerdings kann hier noch die spezielle Art der Auswertung diese Problematik kompensieren.

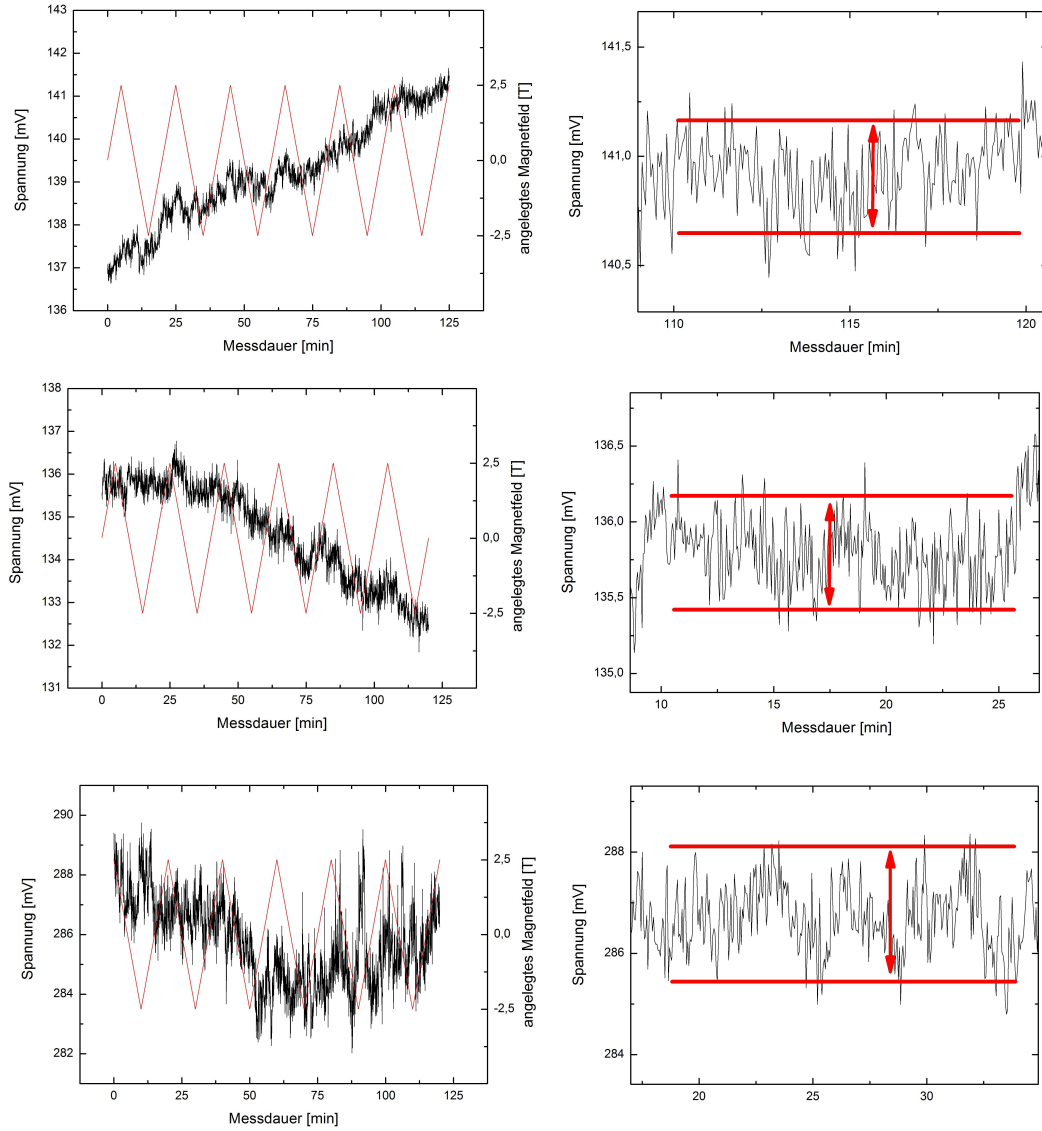


Abbildung 39: Die linken Darstellungen zeigen jeweils eine Messung der Querspannung bei (von oben nach unten) $T \approx 25^\circ\text{C}$, $T = 50^\circ\text{C}$ und $T = 100^\circ\text{C}$. Die Abbildungen auf der rechten Seite sind jeweils eine Teilvergrößerung des Graphen der linken Seite. Alle gezeigten Messungen wurden an der stark oxidierten Probe KG01X vorgenommen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, das Wissen über halbleitende Nanocomposites zu erweitern. Es galt primär, genauere Informationen über die Konzentration und Beweglichkeit von Ladungsträgern in Germanium-Nanopartikeln zu sammeln. Doch im Verlauf der Arbeit mit Nanopartikeln zeigten sich klare messtechnische Grenzen bei der Analyse dieser Größen. Dabei sorgten die recht hohen Werte für den elektrischen Widerstand (im Bereich von mehreren $M\Omega$) und die sehr kleine Beweglichkeit der Ladungsträger für Probleme bei der Vermessung. Diese beiden extremen Parameter sorgten für eine sehr schlechte Messgenauigkeit. Da nur kleine Ströme durch die Probe fließen konnten, war die Anfälligkeit für externe Störungen, die eine Zunahme des Rauschens auslösten, vorprogrammiert.

Ein noch größeres Problem ist das instabile Verhalten des Messsystems in Bereichen, in denen man eigentlich ein konstantes Verhalten erwarten dürfte. Es zeigt sich in Signalschwankungen auf der Stundenskala der aufgezeichneten Messgröße. So änderte sich der Wert der gemessenen Querspannung um Beträge von bis zu 10 mV in kurzer Zeit, ohne dass erkennbare Parameter der Messumgebung verändert worden waren. Dies behindert die Messung in großem Maße, da es so unmöglich war, eine Aussage zu treffen, ob eine Änderung der Querspannung nun hervorgerufen wurde durch das Einschalten eines Magnetfeldes und die dadurch wirkende Lorentzkraft oder durch eine statistisch unvorhersehbare Änderung im Messsystem, deren Ursache ungeklärt bleibt. Diese Ansammlung von Schwierigkeiten bei der Untersuchung der Probe sorgt dafür, dass eine Verwendung von konventionellen Messmethoden nicht zielführend ist.

So war es eine Aufgabe im Rahmen dieser Diplomarbeit, einen neuen Aufbau zur Messung des Hall-Effekts zu entwickeln und diese Messmethode so zu verfeinern, dass es möglich ist, hochohmige Proben mit relativ kleinen Ladungsträgerdichten und kleiner Beweglichkeit bzgl. dieser genannten Eigenschaften vermessen zu können.

Das Kernstück dieser Messmethode ist die Benutzung von zwei Elektrometern, welche jeweils das Potential von einem Kontakt der Probe gegen das Erdpotential vermessen. Bestimmt man nun beim Einschalten eines Magnetfeldes die Änderung im Potentialunterschied der beiden Elektrometer gegeneinander, so entspricht diese direkt gemessene Größe der Hall-Spannung. Die andere wesentliche Idee liegt im Bereich der speziellen Durchführung und Auswertung der Messungen. So wurde die Magnetfeldstärke mit einer konstanten Frequenz durchgehend zwischen zwei festen Grenzen variiert. Der Graph des angelegten Magnetfeldes verhält sich im zeitlichen Verlauf entsprechend einer Dreiecks-Funktion. Die Neuerung in der Auswertung liegt in der Mittelung der gemessenen Querspannung, entsprechend einer Art Fourier-Transformation. So fallen alle störenden Effekte, die sich nicht

mit der Frequenz des angelegten Magnetfeldes verändern, bei der Auswertung heraus. Dies hat den Vorteil, dass sich das instabile Verhalten des Messsystems bei gleichmäßiger Verteilung der Signalschwankungen auf lange Sicht herauskürzt.

Mit der verfeinerten Hall-Effekt-Messmethode konnten dann Proben aus gepressten Germanium-Nanopartikeln bezüglich ihrer Ladungsträgerkonzentration und der Beweglichkeit in Abhängigkeit der Temperatur vermessen werden. Die Qualität der Messreihen nahm dabei mit steigender Temperatur stark ab. Für die Ladungsträgerdichte ergab sich bei Raumtemperatur ein Wert von $p = (3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, welcher in der Größenordnung der Ladungsträgerdichte von einem sehr schwach dotierten Germanium-Volumenkristall liegt. Für die Beweglichkeit der Ladungsträger wurde ein Wert von $\mu = (0,111 \pm 0,007) \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ ermittelt. Übliche Beweglichkeiten von Ladungsträgern in Germanium-Volumenkristallen liegen im Bereich von $\mu = 1000 - 4000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$. Die Beweglichkeiten in Nanopartikeln sind also sehr viel kleiner als im kristallinen Pendant. Für höhere Temperaturen – hier wurden Messungen bei einer Probentemperatur von $T = 50 \text{ °C}$ durchgeführt – war ein Zuwachs der Ladungsträgerdichte und eine Minderung der Beweglichkeit feststellbar. Die Konzentration der Ladungsträger stieg dabei ungefähr um das Dreifache auf einen Wert von $p = (9,1 \pm 1,3) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, während die Beweglichkeit mit einem Endergebnis von $\mu = (0,07 \pm 0,01) \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ auf fast den halben Wert der Beweglichkeit bei Raumtemperatur sank. Die Standardabweichungen der Mittelwerte stellen eine Qualität dar, welche eine relativ gute Bewertung der Messgenauigkeit erlauben. Messungen bei Temperaturen größer als $T = 50 \text{ °C}$ wiesen allerdings extrem schlechte Werte für das Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf und konnten mit diesem hier genutzten Messaufbau in ihrem Wahrheitsgehalt nicht bestätigt werden.

Wie man aus den Messergebnissen schliessen kann, bieten sich bei den Magnetotransportmessungen noch viele Möglichkeiten für weitergehende Untersuchungen an. So sollten die Ergebnisse an Hand von Messungen an weiteren Proben verifiziert werden. Erst durch eine größere Bandbreite von mehreren unterschiedlichen Proben, welche reproduzierbare Resultate liefern, kann gewährleistet werden, dass diese Ergebnisse auch die wirklichen Werte der Probe widerspiegeln. Durch weiterführende Verbesserungen im Messaufbau, dort vor allem bei der Abschirmung gegen externe Störfelder, lässt sich das Signal-zu-Rausch Verhältnis sicher noch weiter steigern, so dass dann auch die Messungen bei höheren Temperaturen verwertbare Resultate liefern. Eine Temperaturspanne der Messungen von etwa $\Delta T = 30 \text{ °C}$ ist einfach zu gering, um qualitativ gehaltvolle Aussagen abgeben zu können. Deswegen sollte auch über die Realisierung einer Kühlung für die Probe nachgedacht werden, so dass Messungen in einem größeren Temperaturbereich möglich werden. Denn gerade die Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften des Materials von der Temperatur stellt einen noch nicht aufge-

klären Zusammenhang dar.

Beim intensiven Fortsetzen dieser Messreihen sollte auch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, die Gasatmosphäre in der Messkammer durch andere Gase zu ersetzen. So könnten Messungen in Wasserstoff- oder Edelgas-Atmosphäre durchgeführt werden, in der die Oxidierung von Proben, welche aus ganz frischen Germanium-Nanopartikeln hergestellt wurden, sehr gering wäre. So kann dann gewährleistet werden, dass wirklich Nanopartikel bestehend aus dem annähernd reinen Element Germanium Gegenstand der Messung sind und nicht das oxidierte GeO_2 . Durch weitere Verfeinerung des Messaufbaus könnte es dann auch gelingen, die Auflösung noch weiter zu optimieren, so dass Messungen von Proben mit Beweglichkeiten weit unter $\mu = 0.1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ möglich würden.

Literatur

- [1] Deutsches elektronen-synchrotron, <http://mhf-e.desy.de/>.
- [2] *Ge - Germanium*. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Ge/index.html>.
- [3] H. Bittel and L. Storm. *Rauschen. Eine Einführung zum Verständnis elektrischer Schwankungserscheinungen*. 1971.
- [4] Xiaohu Gao, Warren C. W. Chan, and Shuming Nie. Quantum-dot nanocrystals for ultrasensitive biological labeling and multicolor optical encoding. *J. Biomed. Opt.*, Vol. 7, 532, 2002.
- [5] M. Gliech. *Germanium*. <http://www.uniterre.de/rutherford/ele032.htm>.
- [6] E. Hall. On a new action of the magnet on electric currents. *American Journal of Mathematics*, 2, 1879.
- [7] D. Halliday, R. Resnick, and J. Walker. *Physik*. 2005.
- [8] S. Hartner. *Magnetotransportuntersuchungen an halbleitenden Partikelsystemen*. Diplomarbeit, Uni Du-E, 2007.
- [9] K. Hitzbleck, H. Wiggers, and P. Roth. Controlled formation and size-selected deposition of indium nanoparticles from a microwave flow reactor on semiconductor surfaces. *Applied Physics Letters*, 87(9), 2005.
- [10] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen*. 2001.
- [11] J.B. Johnson. Thermal agitation of electricity in conductors. *Physical Review* 32, 1928.
- [12] Keithley. High impedance hall effect test system. <http://www.keithley.com/data?asset=556>.
- [13] D. F. Kelley, H. Tu, and K. Mogoyrosi. Photophysics of gase nanoparticles and nanoparticle aggregates. *Proc. SPIE*, Vol. 5929, 59290Q, 2004.
- [14] J. Knipping, H. Wiggers, B. F. Kock, T. Hulser, B. Rellinghaus, and P. Roth. Synthesis and characterization of nanowires formed by self-assembled iron particles. *Nanotechnology*, 15(11), 2004.
- [15] Chung-Wei Lin, Shin-Yen Lin, and Si-Chen Lee. Structural and optical properties of germanium nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 91, 1525, 2002.

- [16] St. Lüttjohan. *Photonische und phononische Eigenschaften von Nanopartikeln aus der Gasphase*. PhD thesis, 2007.
- [17] J.C. Maxwell. *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Clarendon Press, Oxford, 1873.
- [18] H. Nyquist. Thermal agitation of electric charge in conductors. *Physical Review* 32, 1928.
- [19] L. J. van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Repts* 13, 1958.
- [20] L. J. van der Pauw. A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae and arbitrary shape. *Philips Technical Review* 20, 1958/59.
- [21] L. Pizzagalli, G. Galli, J.E. Klepeis, and F. Gygi. Structure and stability of germanium nanoparticles. *Phys. Rev. B* 63, 165324, 2001.
- [22] S. Schmid-Gaiser. *Der Hall-Effekt*. <http://www.elektrowissen.de/Bilder/Hall-Effekt.GIF>.
- [23] S. Schorn. Mineralienatlas, <http://www.mineralienatlas.de/>.
- [24] T. Seilnacht. Germanium, <http://www.seilnacht.com/Lexikon/32German.htm>.
- [25] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. 1981.
- [26] J.R. Taylor. *Fehleranalyse*. 1988.
- [27] P. Tipler. *Physik*. 2000.
- [28] N. J. Welham. Formation and characterization of germanium nanoparticles. *Journal of Materials Research*, 15(11), 2000.
- [29] H. Wiggers. *Synthese von Nanopartikeln in der Gasphase*. <http://www.vug.uni-duisburg.de/wiggers/Nanopartikel.html>.
- [30] H. Wiggers. *Thermoelektrische Messung zur Bestimmung der Ladungsträgerart*. (unveröffentlicht), 2008.
- [31] S. Yamada. Structure of germanium nanoparticles prepared by evaporation method. *J. Appl. Phys.* 94, 6818, 2003.

Danksagung

Diese Diplomarbeit bietet mir nicht nur die Möglichkeit meine interessante physikalische Arbeit des letzten Jahres zu dokumentieren, sondern eröffnet mir auch die Gelegenheit den Menschen zu danken, die mich während der Diplomarbeitszeit, aber auch während des gesamten Physikstudiums, unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt **Herrn Prof. Dr. A. Lorke** für die Vergabe dieses interessanten Themas und für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe. Seine außergewöhnliche Hilfsbereitschaft bei fachlichen aber auch bei persönlichen Schwierigkeiten, sowie seine motivierenden, lebhaften und kreativen Anregungen haben diese Diplomarbeit erst ermöglicht.

Im gleichen Maße gilt mein Dank **Dr. M. Geller**, der mich mit seiner offenen und aufmerksamen Art in allen Bereichen dieser Diplomarbeit tatkräftig unterstützt hat. Seine zahlreichen Ideen und Diskussionen haben einen großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit. Zusätzlich möchte ich mich bei beiden für die akribische Durchsicht meiner Texte und die vielen Verbesserungsvorschläge bedanken.

PD Dr. C. Meier möchte ich an dieser Stelle für seine motivierenden Ratschläge danken, welche die Arbeit erleichtert und vorangebracht haben.

Herrn Dr. H. Wiggers gilt mein Dank für die Bereitstellung der in dieser Arbeit verwendeten Germanium-Nanopartikel.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei **Mark Kaspers**, der mit mir zusammen alle Höhen und Tiefen des Studiums, Seite an Seite, durchgestanden hat. Er war der perfekte Sitznachbar in Vorlesungen, Gesprächspartner in der Zeit dazwischen, sowie Praktikums- und Lernpartner; ohne ihn wären viele Teile des Studiums erheblich mühsamer gewesen. Ich freue mich im Laufe des Studiums so einen guten Freund gewonnen zu haben.

Andreas Gondorf danke ich für sein immerwährendes Interesse an meiner Arbeit und seine sehr hilfreichen Ideen bei diversen Fragestellungen. Auch die Diskussionen mit ihm über Poker habe ich immer sehr genossen.

Karoline Piegdon gilt mein Dank für die vielen vielen nichtphysikalischen Gespräche und Diskussionen. Mit ihr konnte ich mich immer über alles und jeden

unterhalten und habe dabei vor allem das Lachen mit ihr sehr genossen.

Morgens in die Uni zu kommen und mit **Bastian Marquardt** ein Gespräch über Fußball, Erlebtes, Gott und die Welt zu führen war wohl der beste Start in den Tag, den man sich wünschen kann. Ihm bin ich sehr dankbar für die vielen interessanten Gespräche, aber noch mehr für die Unterstützung bei der ein oder anderen Theoretischen Physikklausur.

Als netten und motivierenden Mitstreiter und Weggefährten, vor allem in den letzten Monaten der Diplomphase, wird mir **Sebastian Stypka** immer gut in Erinnerung bleiben. Für die Motivation und das Teilen des Leides bin ich ihm sehr dankbar.

Mein Dank gilt auch **Matthias Offer** und **Jens Theis**, die mir beide eine große Hilfe bei der Bearbeitung der Bilder für diese Diplomarbeit waren.

Arkadius Ganczarczyk danke ich für sein Interesse an meiner Arbeit und für seine Hilfestellungen beim Umgang mit LaTeX.

Für das freundliche Abholen zum Mittagessen und ihre immer nette Art danke ich **Simone Voßen**.

Ich fühle mich auch allen weiteren Mitarbeitern der **AG Lorke** zum großen Dank verpflichtet. Auch durch ihre Hilfsbereitschaft und gute Laune wurde ein Klima geschaffen, in dem die Arbeit große Freude machte. Doch auch außerhalb der Universität bin ich vielen Menschen dankbar:

Unendlich dankbar bin ich meinen Eltern **Stephanie** und **Georg Tadych**, die mich das gesamte Studium über in jeder Hinsicht unterstützt haben. Ich verdanke ihnen alles, was ich bin und sein werde.

Ein großes Dankeschön geht an meine Freundin **Barbara Pastuszka**, die mir nach einem stressigen Tag in der Uni durch ihre Liebe und Geborgenheit große Erholung schenkte. Für ihre Unterstützung und Motivation, die sie mir in den letzten Monaten zuteil werden ließ, bin ich ihr sehr dankbar.

Desweiteren danke ich meinem Onkel **Hans-Heribert Melchers** für die geduldige Hilfe beim sprachlichen Korrigieren dieser Arbeit. Es half mir in dieser Zeit meine Effizienz beim Umgang mit der deutschen Sprache zu steigern.

Zum Schluss möchte ich auch meinen Freunden danken, die immer ein wichtiger

Gegenpol zur Arbeit in der Universität waren. Vor allem möchte ich meinem aller besten Freund **Alexander Bleses** danken; seine langjährige Freundschaft bedeutet mir sehr viel und ich genieße jede Sekunde die wir zusammen verbringen, vor allem weil es immer so unglaublich viel zu lachen gibt.

Bei **Marcel Pricken** möchte ich mich für die vielen witzigen Nachmittage mit PES, Cola und selbstgemachten Flips bedanken, die mich so machen Stress vergessen ließen.

Für die vielen interessanten Pokerdiskussionen und als Mitstreiter im Kampf gegen die Donkeys bedanke ich mich im Besonderen bei **Moritz Engelen**.

Bei **Ulrike Taschler** bedanke ich mich für unzählige Partien Poolbillard, Musik-Rate-Spiele und die vielen witzigen, interessanten Gesprächen über ICQ.

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und unter ausschließlicher Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel erstellt zu haben.

Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Krefeld, 26. August 2008

(Unterschrift)