

Einleitung

Elektrischer Strom ist im Alltag nicht wegzudenken. Wir benutzen ihn in Glühlampen, um Licht zu erzeugen, in Widerständen, um zu heizen, oder in Halbleiter-Bauteilen, um Informationen zu verarbeiten. Um ihn gezielt einsetzen zu können, wurden Modelle entwickelt, die den elektrischen Strom im Festkörper beschreiben. Im Rahmen dieser Modelle führt man den Ladungstransport auf Elektronen im quasi-klassischen Teilchenbild und auf deren Wechselwirkung mit dem zugrunde liegenden Gitter zurück. Dieses Bild kann die elektrischen Phänomene im Festkörper gut erklären.

Dimensionsreduzierte Festkörper zeichnen sich dadurch aus, dass das elektronische System in dem Festkörper nicht mehr in allen Raumrichtungen ausgedehnt, sondern in ein oder zwei Raumrichtungen auf Längen im Submikrometer-Bereich beschränkt ist. In solchen Strukturen ist die Wechselwirkung von Elektronen untereinander nicht mehr vernachlässigbar. Sie können über das Gitter miteinander koppeln und bilden so neue Quasiteilchen. Es entstehen Grundeinheiten, die völlig andere Eigenschaften haben als Elektronen im quasi-klassischen Teilchenbild. Dadurch ergibt sich ein andersartiger Ladungstransport wie z.B. die Hochtemperatur-Supraleitung. Treten dimensionsreduzierte Strukturen herstellungsbedingt in großer Anzahl nebeneinander auf, muss zusätzlich ihre Wechselwirkung untereinander berücksichtigt werden.

Wie erhält man dimensionsreduzierte Strukturen? Prinzipiell können drei Möglichkeiten unterschieden werden, Strukturen im Submikrometer-Bereich herzustellen:

1. extrinsische Methoden (z.B. lithographische Prozesse, Nanostrukturierung mittels Rastersondenmikroskop);
2. intrinsische Methoden (Materialdesign durch gezielte Kristallzucht);
3. selbstorganisierende Methoden (strukturbildende Eigenschaften mittels Phasenübergang von homogener zu heterogener Phase).

Auf extrinsische Methoden soll nicht näher eingegangen werden, da sie für diese Arbeit nicht relevant sind. Die Referenzen (Thompson *et al.*, 1994; Wiesendanger, 1994) geben einen guten Überblick. Bei der Kristallzucht als intrinsischer Methode werden durch gezielte Auswahl von Konstituenten Materialien entworfen, in denen niederdimensionale Strukturen für das elektronische System durch

ihre Kristallstruktur entstehen. Benutzt man als Konstituenten Übergangsmetalle in niedriger Oxidationszahl, so erhält man Festkörper, die aus elektronisch deutlich abgegrenzten Gruppen oder Ketten bestehen. Diese Grundeinheiten nennt man Cluster, die miteinander verknüpft (kondensiert) sind. Je nach den elektronischen Eigenschaften der Cluster und der Verbindung untereinander erhält man so Materialien mit dimensionsreduzierter elektronischer Struktur auf atomarer oder molekularer Ebene (Simon, 1988). Selbstorganisierende Methoden basieren auf der Strukturbildung des Systems mittels eines Phasenübergangs von einer homogenen in eine heterogene, strukturierte Phase. Je nach Prozess können so Strukturen bis in den Nanometer-Bereich erzeugt werden. Sie sind meist periodisch mit Schwankungen in Form und Größe (Cross & Hohenberg, 1993).

Der Ladungstransport in dimensionsreduzierten Festkörpern ist sehr unterschiedlich je nach Größe und Periodizität der Strukturen, die dem elektronischen System zur Verfügung stehen. Im Rahmen dieser Arbeit habe ich den Transport in zwei unterschiedlichen Probensystemen untersucht: in quasi-eindimensionalen Metallen mit intrinsischer Dimensionsreduktion und in mesoskopischen Netzstrukturen, die mittels selbstorganisierenden Mechanismen gewonnen wurden.

Quasi-eindimensionale Metalle besitzen eine regelmäßige elektronische Konfiguration, die in zwei Raumrichtungen auf Nanometer-Skala beschränkt ist. Typische Vertreter sind Tantaltrisulfid (TaS_3) und Niobtriselenid (NbSe_3). Beide Materialien sind bei Raumtemperatur metallisch und zeigen bei tieferen Temperaturen einen *Peierls*-Übergang, bei dem ein Teil der Leitungselektronen von dem metallischen in einen kollektiven Zustand übergeht. Dieser kollektive Zustand wird Ladungsdichtewelle (Charge-Density Wave, kurz CDW) genannt. Die Übergangstemperatur heißt *Peierls-Temperatur*. CDW-Systeme zeigen ein ungewöhnliches Transport-Verhalten. Die Strom-Spannungskennlinie ist nichtlinear oberhalb einer Schwelle. In diesem nichtlinearen Bereich treten starke zeitliche Schwankungen in dem Messsignal auf, die ein charakteristisches Frequenzspektrum haben; über einem breitbandigen Untergrund, dem Breitband-Rauschen, erhebt sich das Schmalband-Rauschen, das vom jeweiligen Strom abhängt. Während zeitunabhängige Phänomene wie die nichtlineare Gleichstrom-Kennlinie und hysteretische Effekte quantitativ erklärt werden können, werden zeitabhängige Phänomene auf unterschiedliche Prozesse zurückgeführt und sind im Rahmen von verschiedenen Modellen plausibel, können aber teilweise nicht quantifiziert werden. Um die Transport-Eigenschaften von CDW-Systemen besser zu verstehen, habe ich Transport-Messungen an o- TaS_3 , der ortho-rhombischen Modifikation des TaS_3 , und an NbSe_3 durchgeführt. Aufbauend auf einer elektrischen Charakterisierung werde ich Rauschmessungen in dieser Arbeit vorstellen und diskutieren. Ausgehend von bekannten Transport-Modellen wird ein statistisches zeitabhängiges Modell entwickelt. Mit Hilfe dieses Modells können zugrunde liegende Transport-Prozesse mit charakteristischen Frequenzspektren in Verbindung gebracht werden, die man in Rauschspektren von CDW-Systemen beobachtet. Dadurch gelingt es, die gemessenen zeitabhängigen Phänomene quantitativ zu interpretieren.

Kohlenstoff- und GaAs-Netzstrukturen, die aus einem selbstorganisierenden Prozess entstanden sind, zeigen Strukturen im Mikrometer-Bereich. Diese mesoskopischen Netze besitzen keine perfekte Periodizität, sondern ihre Struktur unterliegt Schwankungen. Es handelt sich hier um neue Probensysteme, die noch unbekannt sind und vielfältige Anwendungsmöglichkeiten versprechen, wie z.B. als Gassensor aufgrund ihrer großen Oberfläche, als Mikrometerwellen-Empfänger aufgrund ihrer periodischen Struktur oder als strukturierte Farbe aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes der Materialien in Netzmaschen (z.B. Luft) und Netzsteg (z.B. C / GaAs). Um den Ladungstransport in diesen Netzstrukturen zu verstehen, habe ich diese elektrisch charakterisiert. Die Transport-Phänomene bis hin zu hohen Temperaturen ($T < 200\text{K}$) können mit Hilfe des Ladungsträger-Hüpfens von Defekt zu Defekt mit variabler Sprunglänge interpretiert werden. Während jedoch das Kohlenstoff-Netz elektrische Eigenschaften zeigt, die für einen kristallinen dreidimensionalen Festkörper typisch sind, findet man im GaAs-Netz Hinweise auf eine amorphe zweidimensionale Struktur. Dieser Unterschied zwischen beiden Netzarten kann auf den unterschiedlichen Herstellungsprozess zurückgeführt werden.

Die Arbeit besteht aus zwei Teilen. In dem ersten diskutiere ich den Transport in quasi-eindimensionalen Metallen. Mögliche Grundzustände dieser Metalle und die Kristallstruktur von NbSe_3 und o-TaS_3 werden in Kapitel 1 vorgestellt. Beide Materialien bilden einen Ladungsdichtewellen-Zustand unterhalb der jeweiligen Peierls-Temperatur. In Kapitel 2 werden Eigenschaften von CDW-Systemen im thermodynamischen Gleichgewicht besprochen, während in Kapitel 3 Transport-Phänomene diskutiert werden, die einerseits nahe am Gleichgewicht sind, und andererseits solche, die entfernt von diesem stattfinden. Basierend auf dem Bild von CDW-Systemen, das man aus den Eigenschaften der CDW im Gleichgewichtszustand erhält, werden zeitabhängige Transport-Modelle diskutiert, die jeweils einige beobachteten Phänomene erklären können. In Kapitel 4 wird deshalb ein stationäres Transport-Modell, das Phasenschlupf-Modell, erweitert, so dass zeitunabhängige und zeitabhängige Phänomene damit beschrieben werden können. Theoretische Vorhersagen aus diesem Modell werden im Anschluss daran in Kapitel 5 mit dem Experiment verglichen. Der zweite Teil der Arbeit entstand durch eine Zusammenarbeit mit Dr. L. Govor von der Staatlichen Universität Minsk, Weißrussland. Es wird der Ladungstransport in mesoskopische Netzstrukturen aus Kohlenstoff und GaAs untersucht. Die Herstellung und Präparation dieser Netze wird in Kapitel 7 ausführlich beschrieben. Die Transport-Eigenschaften der Netze aus den beiden Materialien werden jeweils in Kapitel 8 und 9 vorgestellt und diskutiert.

Teil I

Ladungsdichtewellen-Systeme

Kapitel 1

Quasi-eindimensionale Metalle

Quasi-eindimensionale Metalle besitzen in einer Raumrichtung eine hohe, metallische Leitfähigkeit, während sie senkrecht zu dieser Raumrichtung um einen Faktor $10-10^4$ niedriger ist. Diese Anisotropie der Leitfähigkeit kann auf eindimensionale Elektronenkanäle (1d-Ketten) zurückgeführt werden. In ihnen können sich Elektronen nahezu frei bewegen, senkrecht dazu sind sie jedoch stark in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt. Der Abstand zwischen solchen Kanälen beträgt je nach Kristallstruktur etwa $5-200\text{\AA}$. 1d-Ketten koppeln untereinander und stabilisieren dadurch ihren Grundzustand bei endlicher Temperatur. Die starke, aber endliche Anisotropie der Leitfähigkeit, die die Eigenschaften dieser Systeme bestimmt, kommt in dem Begriff *quasi-eindimensional* zum Ausdruck. In diesem Kapitel möchte ich mögliche Grundzustände von quasi-eindimensionalen Metallen diskutieren und danach Materialgruppen vorstellen, die solche Grundzustände einnehmen. Dabei werde ich ausführlich auf die Kristallstruktur von NbSe_3 und $o\text{-TaS}_3$ eingehen und ihren quasi-eindimensionalen metallischen Charakter erläutern.

1.1 Grundzustände quasi-eindimensionaler Metalle

Die Energie-Dispersion eindimensionaler Metalle zeichnet sich durch zwei Fermipunkte bei den Wellenvektoren $k = \pm k_F$ aus. Elektronen an den Fermipunkten können untereinander nur mit einem Impulsübertrag¹ von $q = 0$ oder $q = 2k_F$ wechselwirken. Dieser Impulsübertrag muss vom Gitter vermittelt werden. Es können sich Elektron-Elektron-Paare mit Impulsübertrag $q = 0$ (Cooper-Paar) oder solche mit Impulsübertrag $q = 2k_F$ bilden. Dabei wird jeweils eine Symmetrie gebrochen: bei der Cooper-Paar-Bildung ist es die Eichinvarianz, bei der Paarbildung mit Impulsübertrag $q = 2k_F$ geht die Translationsinvarianz verloren. Berücksichtigt man den Elektronenspin $\sigma = 1/2$, ergeben sich vier mögliche Zweiteilchen-Grundzustände: Cooper-Paare mit Impulsübertrag $q = 0$ und Ge-

¹Impuls und Wellenvektor werden im Folgenden als Identität betrachtet.

samtspin $S=0$ für die Singlet-Supraleitung (SS) und Cooper-Paare mit $q = 0$ und $S = 1$ für die Triplet-Supraleitung (TS); außerdem Elektron-Elektron-Paare mit Impulsübertrag $q = 2k_F$ und Gesamtspin $S = 0$ für Ladungsdichtewellen-Systeme (CDW) und Elektron-Elektron-Paare mit $q = 2k_F$ und $S = 1$ für Spindichtewellen-Systeme (SDW). Führt man Kopplungskonstanten g_1 und g_2 für die Stärke der ($q=0$)-Wechselwirkung und der ($q=2k_F$)-Wechselwirkung ein, so kann man nach Solyom (1979) eine sogenannte *g-ology* entwerfen, die in Abbildung 1.1 gezeigt ist. Je nachdem, welche Wechselwirkung in einem Material dominiert, ergibt sich der entsprechende Grundzustand. Dieses 'Phasendiagramm' gilt streng nur

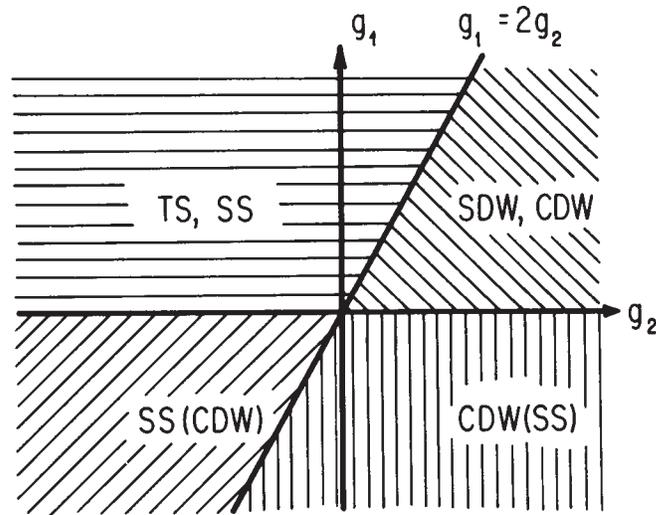


Abbildung 1.1: Phasendiagramm über mögliche Grundzustände eindimensionaler Ketten in Abhängigkeit von den Kopplungskonstanten g_1 und g_2 . g_1 und g_2 geben die Stärke der ($q=0$)- bzw. ($q=2k_F$)-Wechselwirkung von Elektronen an. 1d-Ketten bilden Singlet- (SS), Triplet-Supraleitung (TS), Ladungs- (CDW) und Spindichtewellen- (SDW) Systeme als Grundzustand aus.

für eindimensionale Metalle am absoluten Nullpunkt. Qualitativ ist es aber auch für quasi-eindimensionale Metalle bei endlicher Temperatur gültig. Bei der Ausbildung dieser Grundzustände findet jeweils aufgrund der Symmetriebrechung ein Phasenübergang zweiter Ordnung mit komplexem Ordnungsparameter statt.

1.2 Materialien

Man unterscheidet bei den intrinsischen quasi-eindimensionalen Systemen organische und anorganische Materialien. Eine umfangreiche Auflistung quasi-eindimensionaler anorganischer Materialien mit ihren jeweiligen Eigenschaften findet sich in (Monceau, 1985); die Materialgruppe der Bronzen, die ihren Namen

aufgrund ihres unterbrochenen Glanzes haben, wird zusammen mit den beobachteten Phänomenen in (Schlenker, 1989) beschrieben. Die Eigenschaften quasi-eindimensionaler organischer Materialien werden in (Conwell, 1988) behandelt. Im Folgenden werde ich mich auf zwei anorganische Materialien, ortho-rhombisches Tantaltrisulfid ($o\text{-TaS}_3$) und Niobtriselenid (NbSe_3), beschränken. Sie sind Vertreter der Übergangsmetall-Trichalkogenide und wachsen in Form von langen, dünnen Nadeln, die ein gräuliches, matt glänzendes Aussehen haben. Abbildung 1.2 zeigt NbSe_3 und $o\text{-TaS}_3$. Während NbSe_3 nur in der monoklinen Modifikation vorkommt, bildet TaS_3 eine monokline und eine ortho-rhombische Phase.

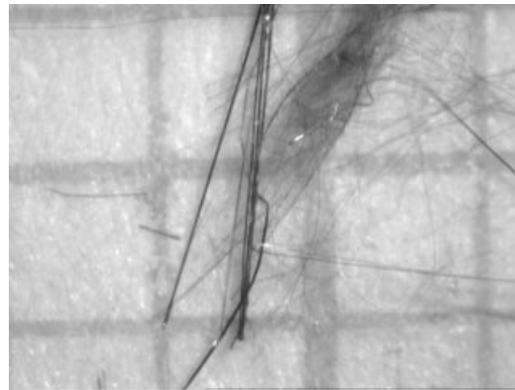
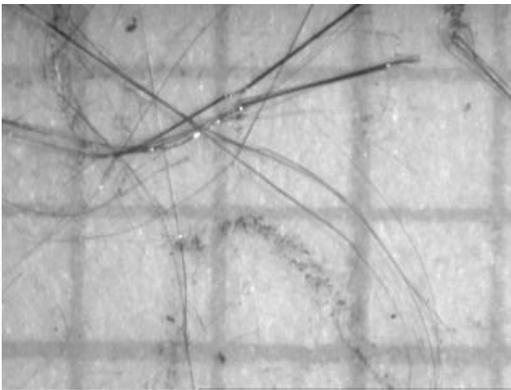


Abbildung 1.2: Photographie von NbSe_3 und $o\text{-TaS}_3$ Kristallen. Die Kästchen besitzen eine Kantenlänge von 1mm. Beide Materialien haben ein gräuliches, matt glänzendes Aussehen und zeigen entlang der Nadeln bei Raumtemperatur eine metallische Leitfähigkeit.

Beide Materialien, NbSe_3 und $o\text{-TaS}_3$, bestehen aus dreieckigen Prismen, gebildet von 6 Chalkogen-Atomen, in deren Mitte sich das Übergangsmetall befindet. Die Prismen sind entlang der b -Achse gestapelt und bilden Säulen (Cluster), die parallel zueinander liegen. Benachbarte Säulen sind jeweils um einen halben Gittervektor in b -Richtung versetzt. Abbildung 1.3 (a) zeigt die kolumnare Struktur. Die Einheitszelle von NbSe_3 ist in Abbildung 1.3 (b) skizziert. Sie besteht aus 6 Säulen, von denen aufgrund der Inversionssymmetrie jeweils zwei übereinstimmen (Paare sind mit römischen Ziffern gekennzeichnet). Die jeweils kleinsten Abstände zwischen den Se-Atomen sind in der Abbildung angegeben. Da in den Prismen I und III diese Se-Se-Abstände klein sind, kann man bei ihnen im Gegensatz zu Prisma II von einem Se_2 -Molekül sprechen. Beachtet man, dass NbSe_3 5 Valenzelektronen entsprechend der Elektronen-Konfiguration $4d^45s^1$ be-

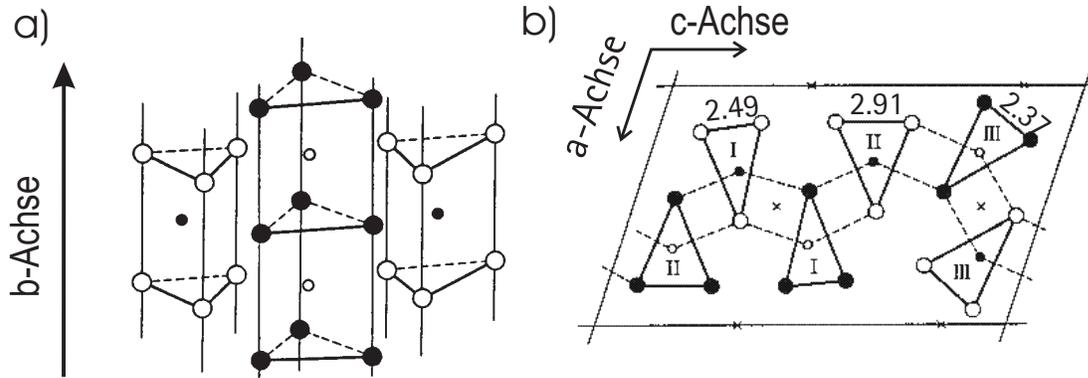
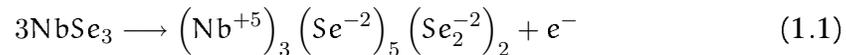


Abbildung 1.3: Kristallstruktur der Übergangsmetall-Chalkogenide. Die großen Kreise stellen die Chalkogene dar, während die kleinen die Übergangsmetalle repräsentieren. Ausgefüllte Kreise sind jeweils gegenüber den leeren um einen halben Gittervektor in der b-Achse versetzt. Die parallel nebeneinander liegenden Säulen bestehen aus dreieckigen Prismen, an deren Ecken Chalkogene sitzen, während sich darin das Übergangsmetall befindet. In Bild (a) ist die kolumnare Struktur zu sehen. In Bild (b) ist die Einheitszelle von NbSe₃ dargestellt. Sie setzt sich aus 6 Säulen zusammen, von denen jeweils zwei übereinstimmen. Die Kreuze geben Inversionssymmetrien an. Die unterschiedlichen Säulen sind mit römischen Ziffern gekennzeichnet. Säule I und III bestehen aus spitzwinkligen Prismen, Säule II dagegen bildet sich aus fast gleichseitigen Dreiecken. Die Abstände sind in Å markiert.

sitzt, können die 3 ungleichen Säulen in der Einheitszelle als



betrachtet werden. Ein ungepaartes Elektron bleibt, das teilweise das Leitungsband füllt und die metallische Leitfähigkeit in der Richtung der b-Achse erklärt. Entlang der Säulen (parallel zur b-Achse) ist das Leitungsband ausgedehnt, während es transversal durch die nur schwache Kopplung der Se-Atome verschiedener Säulen beschränkt ist. Die genaue elektronische Struktur ergibt sich aus Bandstruktur-Rechnungen (Wilson, 1979; Whangbo & Gressier, 1984). Die Leitfähigkeit von NbSe₃ ist bei Raumtemperatur mit etwa 5kS/cm aufgrund der kleineren Elektronendichte um zwei Größenordnungen kleiner als die von dreidimensionalen Metallen wie Kupfer mit 640kS/cm.

Die genaue Kristallstruktur von o-TaS₃ ist nicht bekannt; man geht allerdings davon aus, dass die Einheitszelle aus 24 Säulen besteht (Monceau, 1985). Es lassen sich analoge Schlüsse auf die elektronische Struktur wie für NbSe₃ ableiten. Die Strukturparameter beider Materialien sind in Tabelle 1.2 zusammengefasst. Beide Materialien zeigen Übergänge zu CDW-Zuständen. Durch die transversale Kopplung einzelner Säulen ergeben sich allerdings komplizierte Fermiflächen,

so dass diese Übergänge unterschiedlich stark ausgeprägt sind. NbSe_3 kann unter Druck bei tieferen Temperaturen ($T < 2\text{K}$) einen supraleitenden Grundzustand ausbilden. Im nächsten Abschnitt werde ich auf die Eigenschaften der CDW-Zustände eingehen und die Besonderheiten dieser Materialien diskutieren.

Tabelle 1.1: Kristallstruktur-Daten von NbSe_3 und o- TaS_3 nach Referenz (Monceau, 1985).

Material	Symmetrie	Parameter der Einheitszelle				Stränge pro Einheitszelle
		a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	β [$^\circ$]	
NbSe_3	monoklin	10.0006	3.478	15.626	109.30	2x3
o- TaS_3	ortho-rhombisch	36.804	3.34	15.173		24

Kapitel 2

Gleichgewichtsphänomene

In diesem Kapitel werde ich auf die Peierls-Instabilität — einen Metall-Halbleiter-Übergang unter Ausbildung eines CDW-Zustandes — eingehen und die Konsequenzen für das elektronische und phononische System erläutern. Einige Aussagen können hierbei direkt durch Leitfähigkeitsmessungen überprüft werden, die ich an o-TaS_3 und an NbSe_3 durchgeführt habe. Eine Tabelle aller vermessenen Proben findet sich in Kapitel 5, Tabelle 5.1. Um den sich ausbildenden CDW-Zustand besser zu verstehen, werde ich dann das Konzept der Phasenübergänge zweiter Ordnung mit komplexem Ordnungsparameter vorstellen und mögliche Anregungen diskutieren. Das bis dahin gezeichnete Bild von CDW-Systemen entspricht einer Mean-Field-Theorie, in der Fluktuationen vernachlässigt sind. Die Konsequenzen von Fluktuationen auf Eigenschaften in quasi-eindimensionalen Metallen werde ich im Anschluss erörtern. Am Ende dieses Kapitels werden elektrische Defekte in Materialien und deren Implikationen für das CDW-System besprochen.

2.1 Peierls-Instabilität

Als Peierls-Instabilität bezeichnet man einen Metall-Halbleiter-Übergang bei abnehmender Temperatur unter Ausbildung eines CDW-Zustandes. Die Übergangstemperatur wird Peierls-Temperatur genannt. Diese Instabilität ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Energie-Dispersion der freien Elektronen (Quasiteilchen) in einem eindimensionalen Metall mit halber Bandfüllung, die Dichte der Leitungselektronen und das zugrunde liegende Gitter sind für zwei Temperaturen dargestellt, einmal weit oberhalb der Peierls-Temperatur und einmal bei $T=0$. Für hohe Temperaturen ($T \gg T_P$) sind die Quasiteilchen thermisch angeregt und zeigen metallisches Verhalten. Die Dichte der Leitungselektronen ist konstant über dem Gitter verteilt. Senkt man die Temperatur, so öffnet sich bei $\pm k_F$ eine Bandlücke, da das elektronische System dadurch seine Energie absenken kann. Das Öffnen der Bandlücke geht einher mit einer periodischen Modulation des Gitters, und damit auch mit der des elektronischen Systems.

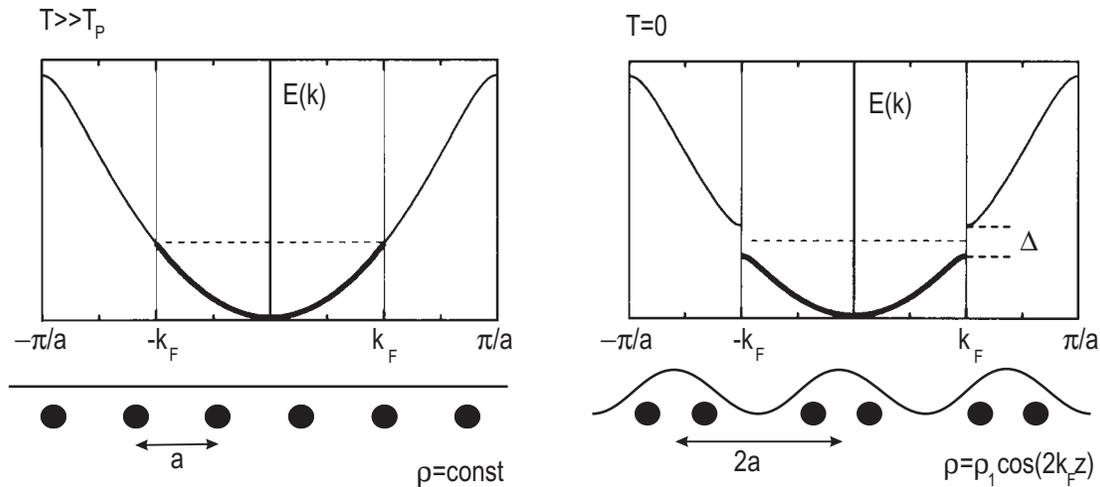


Abbildung 2.1: Peierls-Instabilität. Es sind die Energie-Dispersion der freien Elektronen, die räumliche Verteilung der elektronischen Ladungsdichte und das darunterliegende Gitter eines eindimensionalen Metalls für verschiedene Temperaturen, $T \gg T_P$ und $T = 0$ dargestellt. Es wurde halbe Bandfüllung gewählt. Für $T \gg T_P$ ist die Dichte der Leitungselektronen konstant über dem Gitter verteilt. Die Quasiteilchen zeigen metallisches Verhalten. Bei $T \ll T_P$ hat sich eine Bandlücke bei $\pm k_F$ geöffnet, die mit einer Gitterverzerrung von $2k_F$ einhergeht. Die Ladungsträgerdichte zeigt eine räumliche Modulation, eine Ladungsdichtewelle. Die Quasiteilchen zeigen halbleitendes Verhalten.

Eine Ladungsdichtewelle entsteht. Bildet die Periode der CDW ein rationales Verhältnis mit der Gitterperiode, so ist die CDW kommensurabel zum Gitter, ansonsten ist sie inkommensurabel. Für die Verzerrung des Gitters muss Energie aufgewendet werden, die den Energiegewinn des elektronischen Systems teilweise kompensiert. Im Gleichgewichtszustand ist die Summe beider Energien minimal. Quasiteilchen können aus der Ladungsdichtewelle über die Bandlücke in das Leitungsband angeregt werden, und der Kristall zeigt halbleitendes Verhalten. Man sieht mit abnehmender Temperatur einen Metall-Halbleiter-Übergang in Leitfähigkeitsmessungen. Die entstehende Bandlücke ist temperaturabhängig, da mit sinkender Temperatur immer mehr Ladungsträger an das Gitter koppeln und somit die Gitterverzerrung zunimmt. Unterhalb der Peierls-Temperatur gibt es zwei elektronische Phasen:

1. eine Phase *Quasiteilchen* und
2. eine Phase *kohärenter Ladungsträger*, die CDW,

die beide zusammen die elektronischen Eigenschaften des Materials bestimmen.

Der hier beschriebene Peierls-Übergang ist nur möglich, wenn viele Elektronen durch einen *einzigsten* Impulsübertrag von $2k_F$ wechselwirken können. Dies

ist gleichbedeutend damit, dass ein wesentlicher Teil der Fermifläche (der proportional zur Anzahl der Elektronen ist) mit einem *einzigem* Wellenvektor aufeinander abbildbar ist. Diesen Prozess nennt man 'Nesting'. Das Nesting ist in quasi-eindimensionalen Metallen häufig anzutreffen, da hier die Fermifläche nicht geschlossen ist und somit leichter parallele Teilstücke existieren.

2.2 Leitwert-Messungen

In halbleitendem Zustand tragen in die CDW kondensierte Ladungsträger bei kleinen angelegten, elektrischen Feldern nicht zum Ladungstransport bei (vgl. Kap. 3). Für den allgemeinen Fall, dass ein Teil der metallischen Ladungsträger eine CDW-Phase ausbildet, ergibt sich die Leitfähigkeit mit k_B als Boltzmann-Konstante und T als Temperatur zu

$$\sigma(T) = \sigma_m + \sigma_{hl} = \sigma_m(T) + \sigma_l \exp\left(\frac{-\Delta(T)}{2k_B T}\right); \quad (2.1)$$

σ_m repräsentiert die verbleibende metallische Leitfähigkeit und ist linear in der Temperatur, während σ_{hl} die Leitfähigkeit entsprechend der Quasiteilchen-Anregungen über die temperaturabhängige Bandlücke $\Delta(T)$ darstellt (Artemenko *et al.*, 1996). Da bei der Peierls-Temperatur T_P eine Bandlücke entsteht, zeigt die logarithmische Ableitung der Leitfähigkeit nach der inversen Temperatur bei T_P eine starke Anomalie entsprechend

$$\frac{\partial \log \sigma_{hl}}{\partial T^{-1}} = -\frac{1}{2k_B} \left(\Delta(T) - T \frac{\partial \Delta(T)}{\partial T} \right). \quad (2.2)$$

In Abbildung 2.2 (a) und (b) sind die logarithmischen Leitwerte von NbSe_3 und o-TaS_3 , sowie jeweils deren logarithmische Ableitung nach der inversen Temperatur in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. NbSe_3 zeigt zwei Peierls-Instabilitäten, eine bei $T_{P_1}=141\text{K}$ und die zweite bei $T_{P_2}=59\text{K}$, die klar aus der logarithmischen Ableitung zu erkennen sind. Wenn man die Beweglichkeiten als konstant annimmt (Kagoshima *et al.*, 1988), sind beim ersten Übergang etwa 30% der metallischen Elektronen beteiligt, während bei dem zweiten Übergang etwa 70% der noch verbleibenden metallischen Elektronen involviert sind. NbSe_3 bleibt also im gesamten dargestellten Temperaturbereich metallisch. Dieses komplexe Verhalten lässt sich auf die Fermifläche von NbSe_3 zurückführen, wie Bandstruktur-Rechnungen zeigen (Wilson, 1979; Whangbo & Gressier, 1984). o-TaS_3 hat bei $T=218\text{K}$ einen Metall-Halbleiter-Übergang. In der logarithmischen Ableitung ist weiterhin eine leichte Überhöhung bei etwa $T=140\text{K}$ zu beobachten. Dieser Anstieg ist mit einem Übergang von einer inkommensurablen CDW zu einer kommensurablen CDW verbunden, das Verhältnis der CDW- zur Gitterperiode wird $1/4$ (Monceau, 1985). Die Parameter, die die CDW in dem jeweiligen Material beschreiben, sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Tabelle 2.1: Parameter von NbSe_3 und o-TaS_3 nach Referenz (Monceau, 1985). Angegeben sind der Reihe nach: Material, spezifischer Widerstand bei Raumtemperatur, Peierls-Temperatur und Bandlücke für die verschiedenen Übergänge, Komponenten der Überstruktur in Einheiten der reziproken Gittervektoren, Art des Grundzustandes bei tiefen Temperaturen und Größe und Durchmesser der Domänen im stationären Zustand für die Materialien mit den jeweiligen Übergängen. Die eckigen Klammern geben jeweils die Einheit an, in der die Größen angegeben sind. Die Abkürzung K.-I. steht für den Kommensurabel-Inkommensurabel-Übergang von o-TaS_3 . Die mit Fragezeichen gekennzeichneten Werte sind nicht bekannt, oder nicht genau bestimmbar.

Eigenschaft	NbSe_3		o-TaS_3	
	I	II	I	K.-I.
ρ [$\text{m}\Omega\text{cm}$]	0.25		0.32	
T_P [K]	145	59	215	140
Δ [K]		700	1600	
Überstruktur				
a^*	0	0.5	?	0.5
b^*	0.24117	0.26038	0.1	0.125
c^*	0	0.5	0.1	0.250
Grundzustand bei $T \rightarrow 0\text{K}$	metallisch		halbleitend	
Domänengröße [nm]				
horizontal	≈ 1000		≈ 300	
transversial	≈ 20		20	

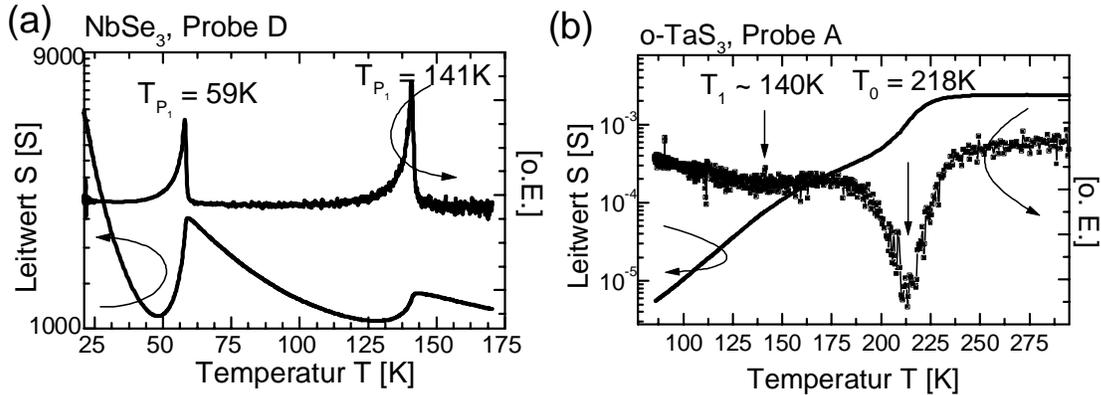


Abbildung 2.2: Logarithmische Leitwerte von (a) NbSe_3 und (b) o-TaS_3 sowie jeweils deren logarithmische Ableitung nach der inversen Temperatur in Abhängigkeit von der Temperatur. Die glatten Kurven geben die Leitwerte an und beziehen sich auf die linken Achsen; die verrauschten Kurven repräsentieren die Ableitungen, ihre Achse ist rechts angegeben. o-TaS_3 zeigt einen Metall-Halbleiter-Übergang bei $T_P=218\text{K}$. Bei $T=140\text{K}$ geht die CDW von einem inkommensurablen Zustand in einen kommensurablen über. NbSe_3 zeigt zwei Peierls-Instabilitäten, eine bei $T_{P_1}=141\text{K}$ und eine bei $T_{P_2}=59\text{K}$. Der Leitwert von NbSe_3 bleibt in dem dargestellten Temperaturbereich metallisch.

Für o-TaS_3 lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke direkt aus dem Leitwert bestimmen (vgl. Gl. (2.1) mit $\sigma_m=0$). Sie ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Unterhalb der Peierls-Temperatur öffnet sich eine Bandlücke, die mit abnehmender Temperatur größer wird. Oberhalb der Peierls-Temperatur ist eine Pseudo-Bandlücke zu erkennen, die durch Fluktuationen hervorgerufen wird (vgl. Kapitel 2.4). Aus der Theorie der Phasenübergänge zweiter Ordnung (Tinkham, 1975) ergibt sich

$$\Delta(T) = \Delta(0) \sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_P}\right)^2}. \quad (2.3)$$

Die Variable $\Delta(0)$ repräsentiert die vollständig geöffnete Bandlücke bei $T=0$. Mit Hilfe der Messdaten ergibt sich für o-TaS_3 $\Delta(0) \approx 110\text{meV}$ ($\cong 1400\text{K}$). Dieser Wert stimmt mit solchen aus der Literatur überein (Monceau, 1985).

Für NbSe_3 ist die Bestimmung der Bandlücke aus den Messdaten nicht möglich, da die metallischen Elektronen ebenfalls eine temperaturabhängige Leitfähigkeit besitzen, die nicht ohne weitere Annahmen aus den Messdaten bestimmt werden kann.

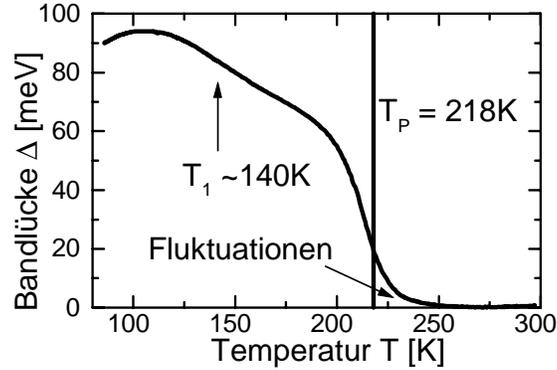


Abbildung 2.3: Bandlücke von o -TaS₃ in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Verlauf wurde aus Leitwertmessungen berechnet. Unterhalb der Peierls-Temperatur T_P öffnet sich die Bandlücke und sättigt dann für tiefere Temperaturen. Das Absinken bei $T = 77$ K kommt durch Ungenauigkeiten bei der Berechnung zustande. Der lineare Verlauf bei etwa $T = 140$ K wird dem Kommensurabel-Inkommensurabel-Übergang zugeschrieben. Oberhalb von T_P ist eine endliche Bandlücke erkennbar, die als Pseudogap auf starke Fluktuationen zurückgeführt wird.

2.3 Phasenübergang zweiter Ordnung

Im Rahmen der Beschreibung von Phasenübergängen zweiter Ordnung (Landau & Lifschitz, 1987) wird die Freie Energie nach einem komplexen Ordnungsparameter entwickelt, der oberhalb des Überganges verschwindet, unterhalb jedoch einen endlichen Wert annimmt. Dieser Ordnungsparameter

$$\eta = \Delta \exp(i\Phi) \quad (2.4)$$

kann als Gitterverzerrung interpretiert werden. Die Amplitude Δ ist proportional zu der Stärke der Auslenkung und entspricht der entstehenden Bandlücke. Die Phase Φ gibt die Periode der Verzerrung an und ist im Gleichgewicht proportional zu der Wellenzahl $q = 2k_F$. Da sich Gitter und elektronisches System elektrisch kompensieren, kann die räumliche Modulation $n(z)$ der Ladungsdichte des elektronischen, kohärenten Zustandes als

$$\begin{aligned} n(z) &\propto \Delta \cos(\Phi) \\ &= n_1 \cos(\Phi) = n_1 \cos(2k_F z + \varphi) \end{aligned} \quad (2.5)$$

gesehen werden, also als Ladungsdichtewelle. Die Variable φ ist ein Phasenschub und n_1 die Amplitude der CDW. Anregungen der CDW können anhand des komplexen Ordnungsparameters veranschaulicht werden. In Abbildung 2.4 ist dieser Parameter in der komplexen Ebene schematisch dargestellt. Zwei prinzipielle Anregungen, Variation der Phase und Variation der Amplitude, können

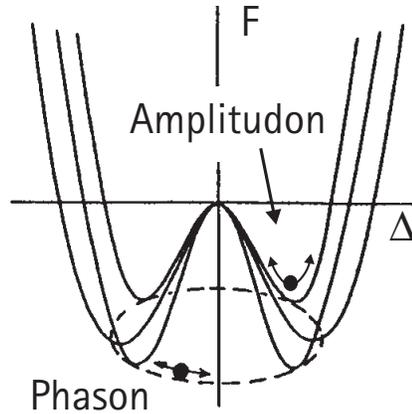


Abbildung 2.4: Abhängigkeit der Freien Energie F von dem Ordnungsparameter $\eta = \Delta \exp(i\Phi)$ unterhalb der Peierls-Temperatur. Es können zwei prinzipielle Anregungen des Ordnungsparameters unterschieden werden. Das Phason bewegt sich in der Mulde, während das Amplitudon sich auf und ab bewegt (s. Text).

unterschieden werden. Diese werden entsprechend Phason und Amplitudon genannt. Einem Phason entspricht im Ortsraum die Bewegung der CDW, einem Amplitudon das Verändern ihrer Amplitude. Beide Variablen sind gekoppelt und zeigen eine Zeit- (t) und Ortsabhängigkeit (z). Eine detaillierte Beschreibung findet sich in Referenz (Baršić, 1985). Die Änderung der Ladungsdichte $\delta n(t, z)$ in Gleichung (2.5) aufgrund von zeitlichen und örtlichen Schwankungen der Phase ist durch

$$\delta n(t, z) = \frac{e}{\pi} \frac{\partial \varphi(t, z)}{\partial z} \quad (2.6)$$

gegeben, e ist die Elementarladung. Aus der Gleichung (2.6) ergibt sich, dass die Änderung der Phase proportional zu der Änderung der lokalen Ladungsdichte in der CDW ist. Bleibt dabei die Gesamtladung erhalten, so erhält man aus der Kontinuitätsgleichung

$$j_c(t, z) = -\frac{e}{\pi} \frac{\partial \varphi(t, z)}{\partial t}. \quad (2.7)$$

für den CDW-Strom $j_c(t, z)$. Ändert sich die Phase φ um $\pm 2\pi$, so wird ein Wellenzug in die CDW eingefügt, oder herausgenommen. Durch die neue Anzahl an Elektronen in der CDW variiert mit dem Fermi-Wellenvektor k_F auch die Bandlücke. Dieser Vorgang heißt Phasenschlupf.

Kleine elektrische Felder können nur die Phase der CDW beeinflussen, nicht aber Ladung in die CDW bringen oder der CDW entnehmen. Deshalb misst man nur die Beiträge der Quasiteilchen zur Leitfähigkeit. Eine detaillierte Diskussion folgt in Kapitel 3.

2.4 Fluktuationen

Das Bild, das bis jetzt von einem Peierls-Übergang gezeichnet wurde, stellt eine Mean-Field-Approximation dar, die Fluktuationen vernachlässigt. Im Rahmen der Beschreibung mittels der Freien Energie kann gezeigt werden, dass für eindimensionale Systeme mit kurzreichweitiger Wechselwirkung ein Zustand mit langreichweitiger Ordnung bei endlicher Temperatur nicht stabil ist (Lee *et al.*, 1973). Dies kann leicht qualitativ veranschaulicht werden. Die Freie Energie F eines Systems setzt sich aus der inneren Energie U und einem Entropieterm TS zusammen: $F=U-TS$. Die Entropie, die zwei Domänen mit einer Domänenwand in einem eindimensionalen System mit langreichweitiger Ordnung hat, ist proportional zu dem Logarithmus der Teilchenzahl N . Der Energieaufwand, um eine Domänenwand einzufügen, ist konstant für kurzreichweitige Wechselwirkungen. Die Freie Energie eines makroskopischen Systems mit $N \rightarrow \infty$ Teilchen wird also bei endlicher Temperatur abnehmen, wenn das System von einem Zustand ohne Domänenwand (kohärenter Zustand) in einen Zustand mit *einer* Domänenwand übergeht. Dieser kohärente Zustand ist dementsprechend aufgrund der Entropie bei endlicher Temperatur nicht stabil. Durch eine dreidimensionale Kopplung von benachbarten Ketten kann der CDW-Zustand jedoch bei endlicher Temperatur T_{3D} stabilisiert werden (Lee *et al.*, 1973). Die Ausbildung eines CDW-Zustandes in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Es sind links die Elektronendichte im reziproken Raum und rechts die im Ortsraum dargestellt. In Abhängigkeit von der Temperatur, die von oben nach unten abnimmt, kann man vier Bereiche unterscheiden: Bei hohen Temperaturen ist das Material metallisch, die Dichte der Valenzelektronen ist zeitlich und räumlich konstant; im reziproken Raum ist nur die Periodizität des Gitters zu sehen. Unterhalb der Mean-Field-Temperatur T_{MF} , die die Peierls-Temperatur bei Vernachlässigung der Entropie beschreibt, bildet sich zeitweise lokal eine CDW aus. Es entsteht zeitlich und räumlich lokal eine Bandlücke, eine Pseudo-Bandlücke (McKenzie, 1995). Im reziproken Raum sind streifenförmige Satellitenreflexe zu erkennen. Bei sinkender Temperatur formieren sich die Satellitenreflexe zu Flecken. Die CDW stabilisiert sich durch Kopplung von benachbarten Ketten. Sie hat eine begrenzte laterale (ξ_{\parallel}) und transversale (ξ_{\perp}) räumliche Phasenkohärenz. Unterhalb der Übergangstemperatur (T_{3D}) ist die CDW mit langreichweitiger Ordnung durch Kopplung benachbarter Stränge stabil. Im reziproken Raum sieht man deutlich die Gitterreflexe zusammen mit dem Übergitter, das auf die Ausbildung der CDW zurückzuführen ist. Dieser fließende Übergang von dem metallischen in den halbleitenden Zustand manifestiert sich auch in den Leitfähigkeitsmessungen. An dem Peierls-Übergang von α - TaS_3 sinkt z.B. die Leitfähigkeit schon vor der Übergangstemperatur T_P leicht ab, da sich bei diesen Temperaturen eine Pseudo-Bandlücke bildet (siehe Abb. 2.2, Abb. 2.3). Eine genauere Analyse ist allerdings mit Hilfe dieser Leitwertdaten nicht möglich.

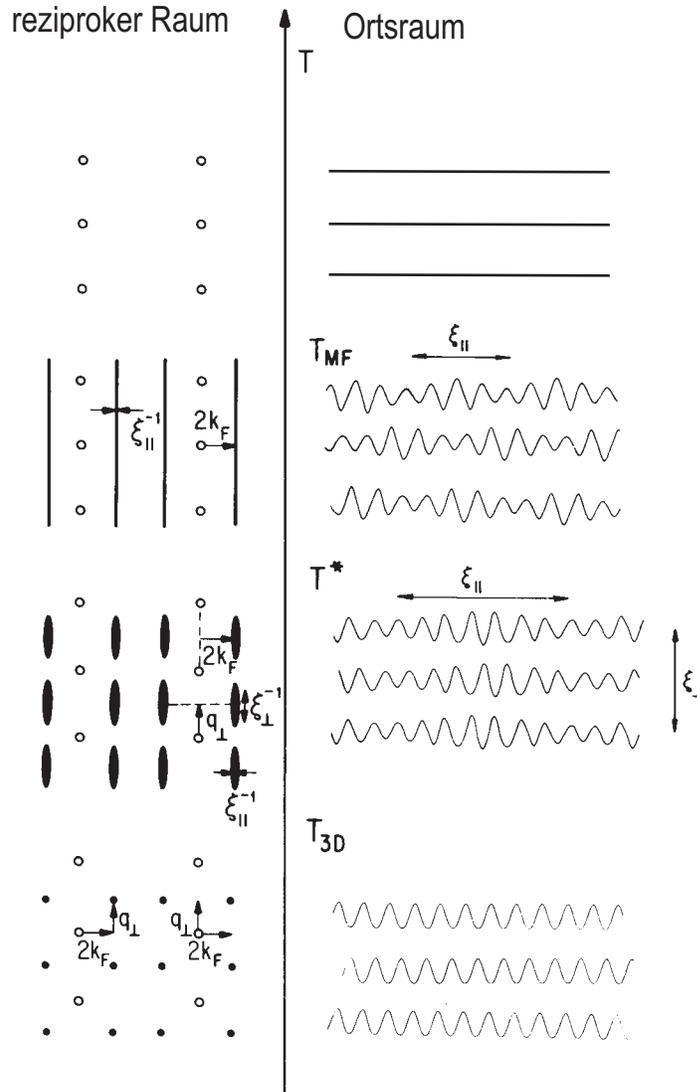


Abbildung 2.5: Einfluss von Fluktuationen auf die Ausbildung eines CDW-Zustandes in Abhängigkeit von der Temperatur. Mit abnehmender Temperatur bildet sich bei $T=T_{MF}$ räumlich und zeitlich lokal eine CDW mit Kohärenzlänge $\xi_{||}$. Die CDW wird dann bei $T \approx T^*$ durch eine transversale Kopplung auf einer Länge von ξ_{\perp} stabilisiert. Unterhalb von T_{3D} ist dann die CDW stabil und kohärent.

2.5 Defekte

In realen Systemen können Verunreinigungen und strukturelle Defekte, die zufällig im Kristall verteilt sind, nicht ausgeschlossen werden. Da der CDW-Zustand eine periodische Ladungsdichte aufweist, haben elektrische Defekte einen starken

Einfluss auf die Struktur und das Verhalten der CDW. Je nach Stärke der Wechselwirkung von Defekten mit der CDW werden Amplitude oder Phase dadurch verändert. Ist die Wechselwirkungsenergie vergleichbar mit der Quasiteilchen-Bandlücke, so wird lokal die CDW kollabieren und einen gebundenen Zustand bilden. Für kleinere Kopplungen wird hauptsächlich die Phase modifiziert, während die Amplitude weitgehend konstant bleibt. In diesem Fall lässt sich die Wechselwirkung einer Störstelle am Ort R_i mit der elektronischen Dichte einer CDW (vgl. Gl. (2.5)) mit

$$V_D(r) = \int dr V(r - R_i) n_1 \cos(2k_F r + \varphi(r)) \quad (2.8)$$

beschreiben. Die Variable r ist die Raumkoordinate und $V(r)$ das elektrische Potential der Defekte. Der Defektenergie steht die elastische Energie gegenüber, die aufgebracht werden muss, um die CDW zu verformen. Überwiegt die Defektenergie die Deformationsenergie, spricht man von *strong pinning*. Die Phase der CDW wird an jedem Defekt starr festgehalten. Abbildung 2.6 (a) zeigt dieses Verhalten. Dominiert hingegen die Deformationsenergie, so spricht man von *weak*

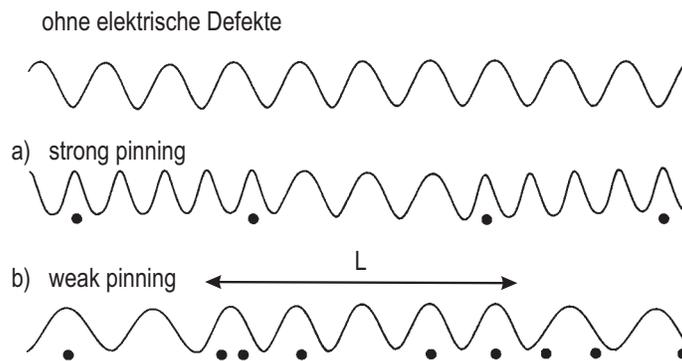


Abbildung 2.6: Es ist die Elektronendichte der CDW entlang einer Kette dargestellt. Ohne elektrische Defekte ist die CDW ungestört, ihre Struktur ist periodisch (vgl. Abb. 2.5 für $T < T_{3D}$). Für (a) starke Kopplung der CDW an Defekte wird die Phase an diesen Orten fixiert (*strong pinning*), während (b) für schwache Kopplung der CDW an Defekte die Phase jeweils verändert wird, allerdings nicht starr fixiert ist (*weak pinning*).

pinning. In diesem Fall bilden sich Domänen ähnlicher Phase entlang der CDW aus mit einer Kohärenzlänge L , wie es in Abbildung 2.6 (b) dargestellt ist. Diese Domänen sind über mehrere 1d-Ketten je nach transversaler Kopplung ausgehnt.

In NbSe_3 und $o\text{-TaS}_3$ überwiegt das *weak pinning*. Domänenartige Strukturen in NbSe_3 konnten mit Hilfe des Raster-Elektronen-Mikroskops abgebildet werden. Es ergaben sich longitudinale Strukturen im Bereich von $20\mu\text{m}$ (Heinz, 1997) in Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen von Fukuyama, Lee und Rice für die Kohärenzlänge (Fukuyama & Lee, 1978; Lee & Fukuyama, 1978).

Die transversale Kohärenzlänge liegt etwa bei $0.5\mu\text{m}$ – $1\mu\text{m}$ in diesem Material. o-TaS_3 zeigt eine weitaus höhere Konzentration von Defekten, die sich in einer kürzeren Kohärenzlänge widerspiegelt. Hier sind typische Längen etwa eine Größenordnung kleiner als bei NbSe_3 (Monceau, 1985). In Tabelle 2.1 sind diese Daten zusammengefasst. Durch elektrische Defekte wird eine langreichweitige Ordnung in CDW-Systemen verhindert. Nur innerhalb der Domänen ist die CDW kohärent. Weiterhin entstehen durch Kristalldefekte zahlreiche Anregungszustände der CDW, die energetisch sehr nahe am Grundzustand liegen (Littlewood & Rammal, 1988; Turgut & Falicov, 1994).

Kapitel 3

Transport-Phänomene

Ladungsdichtewellen-Systeme zeigen sehr ungewöhnliche Transport-Phänomene. Neben einer Nichtlinearität in der Strom-Spannungskennlinie lassen sich lange Relaxationen über Stunden und charakteristisches Rauschen mit Frequenzen bis in den Megahertzbereich beobachten. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werde ich die wesentlichen Transport-Eigenschaften von CDW-Systemen zusammenfassen und sie anhand von Messdaten exemplarisch an α - TaS_3 und NbSe_3 aufzeigen. Im zweiten Abschnitt gehe ich auf Transport-Modelle ein, mit deren Hilfe die beobachteten Phänomene interpretiert werden können. Sie werden mit experimentellen Beobachtungen verglichen.

3.1 Transport-Messungen

Die Strom-Spannungscharakteristik von CDW-Systemen zeigt eine Schwelle. Unterhalb dieser Schwelle ist sie linear. In diesem Bereich beobachtet man Hysteresen und relativ lange Relaxationszeiten. Sie können auf metastabile Zustände zurückgeführt werden, die die CDW einnehmen kann. Oberhalb der Schwelle ist der Kennlinie nichtlinear. Hier tritt ein charakteristisches Rauschverhalten in Abhängigkeit des Stromes auf. Im Leistungsspektrum sieht man schmalbandige Rauschanteile (narrow-band noise, NBN) auf einem breiten Untergrund (broad-band noise, BBN). Die Frequenzen der schmalbandigen Spektrallinien können koppeln und eine Vielfalt von Phänomenen zeigen. Nach einer genauen Diskussion der Strom-Spannungskennlinie werde ich auf den zeitabhängigen Transport unterhalb und oberhalb der Schwelle eingehen.

3.1.1 Zeitlich gemittelter Transport

Die Strom-Spannungscharakteristik von CDW-Systemen ist exemplarisch in Abbildung 3.1 (a) dargestellt. Für kleine angelegte elektrischen Spannungen verläuft sie linear. Oberhalb der Schwellenspannung V_s wird sie nichtlinear. Zieht man

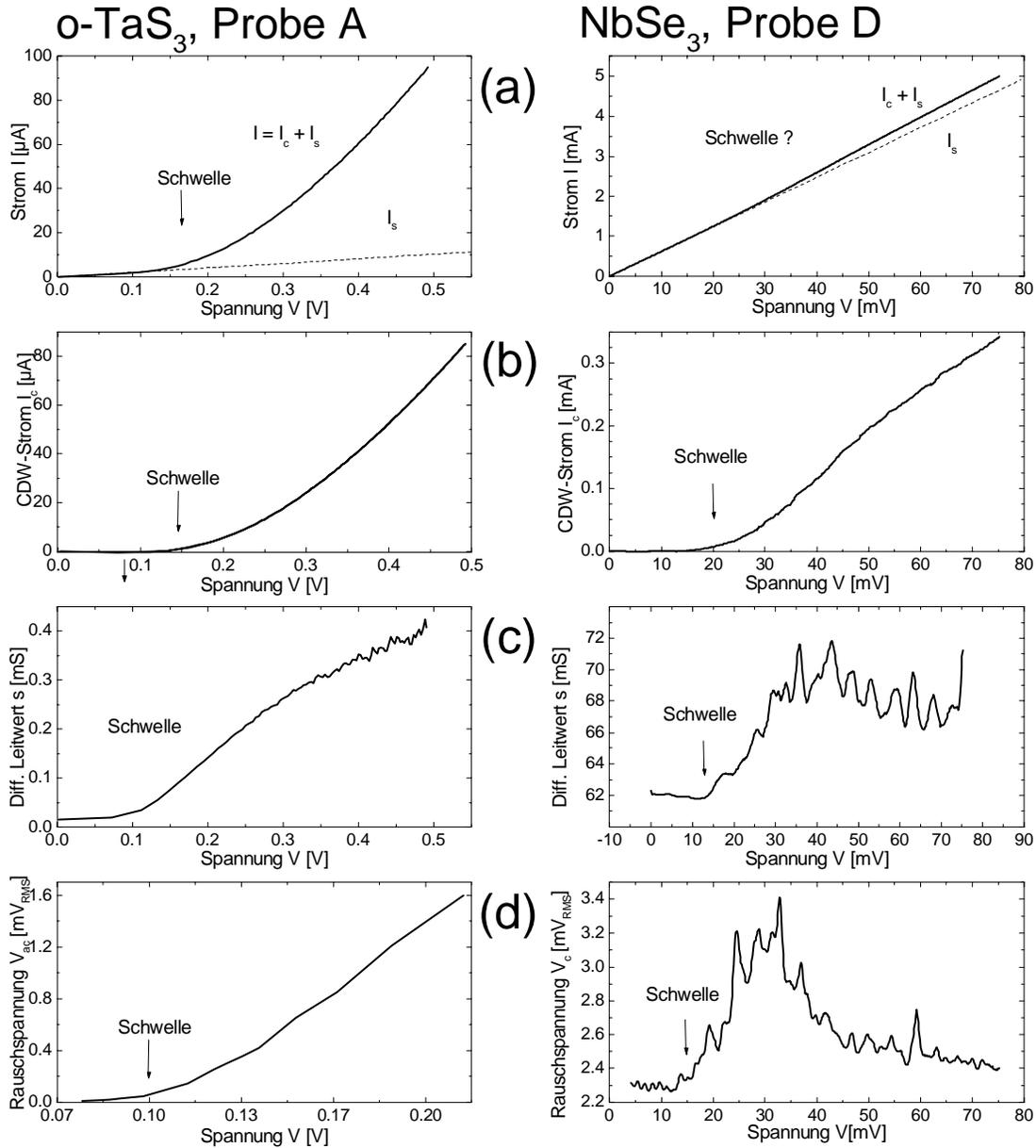


Abbildung 3.1: Für o-TaS_3 (links) und NbSe_3 (rechts) sind jeweils (a) Strom-Spannungskennlinie, (b) CDW-Strom-Spannungskennlinie, (c) differentielle Leitwert-Spannungskennlinie und (d) integrale Rauschspannung-Spannungskennlinie im Frequenzbereich 300Hz–300kHz zu sehen. Die Schwellen sind jeweils markiert. Schwankungen im differentiellen Leitwert und in der Rauschspannung in NbSe_3 sind auf die kleinen Messsignale zurückzuführen.

den linearen Anteil des Stromes, der auf den Transport der Quasiteilchen zurückgeführt wird, von der Kennlinie ab, erhält man die in (b) dargestellte Abhängigkeit des CDW-Stroms I_c von der Spannung. Die I_c - V -Kennlinie zeigt ein starkes Anwachsen des CDW-Stromes oberhalb der Schwelle. In (c) ist der differentielle Leitwert S in Abhängigkeit von der Spannung gezeigt. Der konstante Bereich charakterisiert den linearen Verlauf der IV-Kennlinie. Das steile Anwachsen wird auf die nun hinzukommende CDW-Leitfähigkeit zurückgeführt. Für hohe angelegte Spannungen sättigt der differentielle Leitwert dann wieder. Die Rauschspannung-Spannungscharakteristik zeigt dasselbe Schwellenverhalten. In Abbildung 3.1 (d) ist die integrale Rauschspannung im Frequenzbereich 300Hz–300kHz in Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Spannung dargestellt. Oberhalb der Schwellenspannung V_s steigt die Rauschspannung an. Diese Messung kann als weiteres Indiz gedeutet werden, dass oberhalb von V_s ein zweiter Transport-Mechanismus (Transport durch die in der CDW kondensierten Ladungsträger) zum Stromfluss beiträgt. Die Tatsache, dass der CDW-Transport erst oberhalb der Schwellenspannung einsetzt, ist der Grund dafür, dass die Leitfähigkeit $\sigma(T)$ für kleine Spannungen in Abschnitt 2.2 auf den Quasiteilchen-Beitrag zurückgeführt wurde.

Abbildung 3.2 zeigt die Abhängigkeit der Schwellenspannung V_s von der Temperatur T für o-TaS₃. Sie wurde definiert als 5%-iger Anstieg des differentiell-

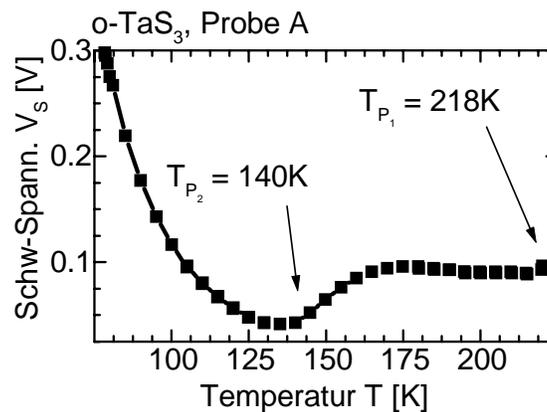


Abbildung 3.2: Abhängigkeit der Schwellenspannung von der Temperatur für o-TaS₃. Unterhalb der Peierls-Temperatur fällt sie ab, durchläuft ein Minimum und steigt dann stark mit abnehmender Temperatur an. Das breite Maximum bei $T \approx 170$ K ist auf den Kommensurabel-Inkommensurabel-Übergang zurückzuführen.

len Leitwerts über den konstanten Bereich. An der Peierls-Temperatur fällt sie mit abnehmender Temperatur, zeigt ein Minimum und steigt dann mit fallenden Temperatur stark an. V_s von o-TaS₃ (hier dargestellt) zeigt ein zusätzliches breites Maximum bei $T \approx 170$ K. Dieses Maximum kann auf den Inkommensurabel-

Kommensurabel-Übergang bei $T \approx 140\text{K}$ zurückgeführt werden (Monceau, 1985). Ihre starke Abhängigkeit von der Temperatur weit unterhalb der Peierls-Temperatur deutet auf einen thermisch aktivierten Prozess hin.

3.1.2 Zeitabhängiger Transport unterhalb der Schwelle

Unterhalb der Schwellenspannung kann man Leitwertänderungen auf Zeitskalen von Stunden und länger beobachten (Ito, 1989; Nad & Monceau, 1995) (vgl. Abb. 3.3). Für diese Messung wurde die Probe schockgefroren; sie wurde in

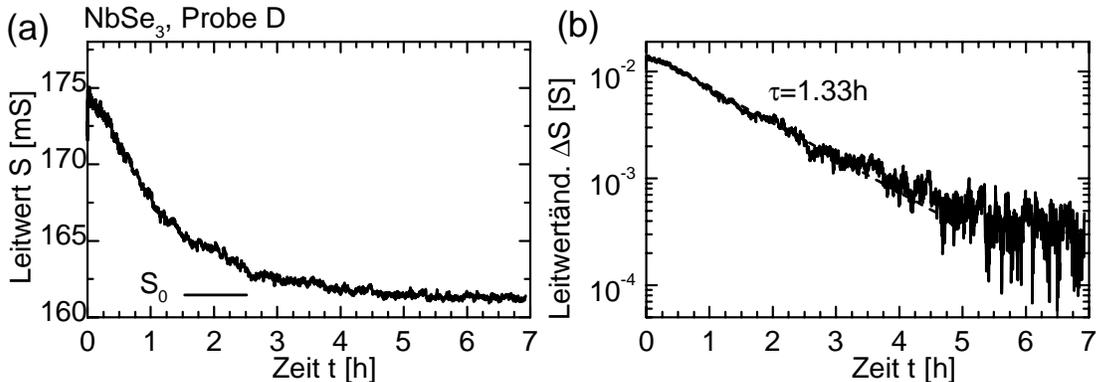


Abbildung 3.3: Abhängigkeit des Leitwertes von NbSe₃ von der Zeit nach dem plötzlichen Abkühlen von Raumtemperatur auf 77K. In (a) ist die lineare Darstellung gewählt, während in (b) die Leitwertänderung $\Delta S = S - S_0$ bezüglich des Sättigungspunktes S_0 semilogarithmisch dargestellt ist.

flüssigen Stickstoff eingetaucht und so von Raumtemperatur auf $T = 77\text{K}$ abgekühlt. Der Leitwert wurde dabei protokolliert. Die Messspannung wurde zu 10% der Schwellenspannung gewählt, so dass der Leitwert auf den Beitrag der Quasiteilchen zurückzuführen ist. Innerhalb von Stunden änderte sich ihr Leitwert um etwa 8%. Beachtet man, dass an diesem ersten Peierls-Übergang nur etwa 27% der gesamten Ladungsträger beteiligt sind, so entspricht die 8% ige Änderung des Gesamtleitwertes einer 30% igen Änderung des Leitwertes der in den Peierls-Übergang involvierten Quasiteilchen. Diese Annahme ist richtig, da die Relaxationsprozesse von Quasiteilchen auf Zeitskalen von 10^{-15}s stattfinden (Ashcroft & Mermin, 1976) und somit die metallischen Bereiche der Probe instantan relaxieren. Eine 30% ige Änderung der thermisch angeregten Quasiteilchen entspricht bei $T=77\text{K}$ einer Änderung der Bandlücke um 0.1–0.2%. Das System befindet sich dementsprechend nahe am Gleichgewicht, und Beweglichkeiten der Quasiteilchen können als konstant angenommen werden. Trägt man die Änderung des Leitwertes semilogarithmisch mit der Zeit auf (vgl. Abb. 3.3 (b)), so erkennt man eine exponentielle Relaxation mit einer Zeitkonstanten von $\tau=1.33\text{h}$. Die exponentielle Relaxation lässt sich mit einer einfachen Ratengleichung für

die Überschuss-Ladungsträgerdichte der Quasiteilchen n , die proportional zu der Leitwertänderung ist, erklären

$$\dot{n} = -\frac{n}{\tau}. \quad (3.1)$$

Die Einfangrate $\tau=1/\tau=2\cdot 10^{-4}/s$ in die CDW ist konstant. Jeder Einfang von Quasiteilchen in die CDW bedeutet eine Umlagerung der CDW. Da die relative Änderung der Anzahl der kondensierten Elektronen klein ist (die Bandlücke ist schon zu etwa 85% geöffnet), ist jede Umlagerung in allen Domänen gleich wahrscheinlich. Umlagerungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit entsprechen im Bild der Freien Energie der CDW Übergängen von einem metastabilen Zustand in einen anderen mit etwa konstanter Barrierenhöhe (Littlewood & Rammal, 1988).

Da CDW-Systeme lange Relaxationszeiten im Stundenbereich zeigen, können Messungen, die schnell relativ zu solchen Relaxationszeiten durchgeführt werden, Hysteresen zeigen und von dem vorangegangenen Zustand des Systems abhängen.

3.1.3 Zeitabhängiger Transport oberhalb der Schwelle

Oberhalb der Schwellenspannung trägt die CDW zum Ladungstransport bei. Das Einsetzen des CDW-Stromes geht, wie in Abbildung 3.1 (d) gesehen, mit einem starken Anstieg in der Rauschspannung einher. In Abbildung 3.4 ist das Leistungsspektrum des Messsignals für verschiedene CDW-Ströme gezeigt. Bei den

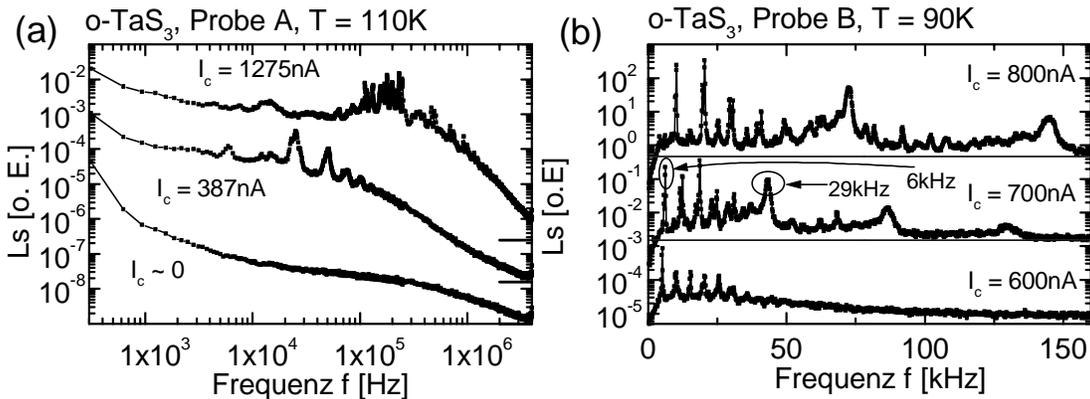


Abbildung 3.4: Leistungsspektrum in Abhängigkeit von der Frequenz für o-TaS₃. In (a) ist das Breitband-Rauschen und in (b) das Schmalband-Rauschen deutlich zu erkennen. Parameter ist jeweils der CDW-Strom. Die einzelnen Kurven sind aus Gründen der Übersichtlichkeit angehoben, der jeweilige Grundlevel ist durch eine Linie angedeutet.

Messungen des Schmalband- und Breitband-Rauschens wurde jeweils ein Tiefpass mit einer Abschneidefrequenz $F=4MHz$ bzw. $F=256kHz$ und ein Hochpass mit einer Abschneidefrequenz $F=1kHz$ bzw. $F=100Hz$ verwendet. Oberhalb der Schwellenspannung entsteht Breitband-Rauschen (broad-band noise, BBN). Die

Rauschleistung nimmt in den höheren Frequenzen mit immer größer werdendem CDW-Strom zu, wobei der Frequenzbereich in etwa konstant bleibt. Für kleine Frequenzen ist der Verlauf flach ($\propto f^{-0.5}$) und fällt oberhalb einer charakteristischen Frequenz etwa mit $f^{-\kappa}$ mit $\kappa=1-3$ ab. Das Schmalband-Rauschen (narrow-band noise, NBN) entsteht mit zunehmendem CDW-Strom über dem Untergrund-Rauschen (vgl. Abb. 3.4 (b)). Es sind zwei Grundfrequenzen mit $f_1=6\text{kHz}$ und $\tilde{f}_1=29\text{kHz}$ und deren höheren Harmonischen zu erkennen. Die Amplitude des NBN kann wie in diesem Fall den Untergrund um bis zu einem Faktor 100 übersteigen und sehr schmalbandig mit einer Güte von $Q=\Delta f_1/f_1 >100$ sein. Die höheren Harmonischen haben eine kleinere Amplitude. Die zweite Grundfrequenz $\tilde{f}_1=29\text{kHz}$ hat eine Güte von 5 und zeigt ein kleines Verhältnis zwischen Maximalwert und Untergrund.

Abbildung 3.5 zeigt die Grundfrequenz f_1 des NBN für o-TaS₃ in Abhängigkeit von dem CDW-Strom I_c . Für große CDW-Ströme ist I_c proportional zu der NBN-

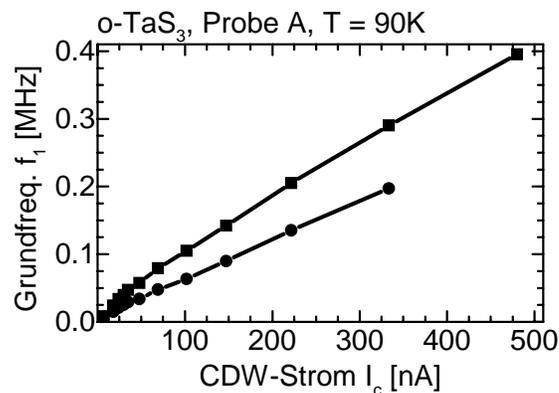


Abbildung 3.5: Abhängigkeit der NBN-Grundfrequenz von dem CDW-Strom für o-TaS₃. Es wurden zwei Grundfrequenzen von Probe A aufgetragen, die deutlich unterschieden werden konnten.

Grundfrequenz, für kleinere CDW-Ströme kann man eine leichte Abweichung von der Linearität erkennen (Richard *et al.*, 1993). Für Proben mit nur einer Grundfrequenz ist die Steigung proportional zu der Anzahl der Elementarladungen, die transportiert werden.

Diese experimentellen Befunde ergänzend, möchte ich noch Interferenz-Phänomene erwähnen. Die interne Frequenz f_1 , die durch eine Gleichspannung angeregt wird, kann von einer Wechselspannung mit einer Frequenz f_{ext} überlagert werden. Bilden beide Frequenzen ein rationales Verhältnis, so wird in diesem Bereich die interne Frequenz von der externen beeinflusst; das sogenannte *mode-locking* tritt auf (Monceau *et al.*, 1980; Thorne *et al.*, 1987b; McCarten *et al.*, 1994).

Die hier erwähnten Transport-Phänomene sind eine Auswahl von Effekten, die man in CDW-Systemen beobachten kann. Sie geben einen guten Überblick grund-

legender Transport-Eigenschaften in CDW-Systemen. Im Folgenden Abschnitt werde ich nun auf Modelle eingehen, im Rahmen deren man diese Transport-Phänomene verstehen kann.

3.2 Zeitabhängige Transport-Modelle

Die Ladungsdichte $n(t, z)$ der CDW lautet gemäß Gleichung (2.5)

$$n \propto \Delta \cos(2k_F z + \varphi), \quad (3.2)$$

in der φ die Phasenänderung und Δ die Bandlücke ist. Je nachdem, welche Vereinfachungen man einführt, kann man Transport-Modelle unterscheiden, die jeweils verschiedene Transport-Eigenschaften von CDW-Systemen erklären können. Das Waschbrett-Modell (Grüner, 1994) geht von einer starren CDW aus ($\Delta = \text{const}$, $\varphi = 0$), die mit einem generalisierten, punktförmigen, elektrischen Defekt wechselwirkt. Die daraus resultierenden Bewegungsgleichungen entsprechen dem eines Massepunktes, der ein Waschbrett herunterrutscht. Läßt man Deformationen der CDW zu ($\Delta = \text{const}$, $\varphi = \varphi(t, z)$), so kommt man zu Bewegungsgleichungen, die denen eines elastischen, periodischen Mediums entsprechen, das über ein schräg gehaltenes Nagelbrett rutscht. Dieses Modell wurde von Fukuyama, Lee und Rice vorgeschlagen (Fukuyama & Lee, 1978; Lee & Fukuyama, 1978; Lee & Rice, 1979). Beachtet man, dass Ladungstransport über die CDW nur mittels einer Konversion von Ladungsträgern zwischen der Einteilchen-Phase und der CDW-Phase stattfinden kann, muss auch eine lokale Variation der Bandlücke berücksichtigt werden ($\Delta = \Delta(t, z)$, $\varphi = \varphi(t, z)$). Dieses Modell wurde unabhängig von Gor'kov (1983) und Ong (1984b) vorgeschlagen. Die Konversion wird Phasenschlupf genannt. Solche Prozesse entsprechen einem plötzlichen Einfügen einer zusätzlichen Periode in das elastische, periodische Medium.

3.2.1 Waschbrett-Modell

Das Waschbrett-Modell ist ein stark vereinfachendes, phänomenologisches Modell. Es geht von einer starren, nicht fluktuierenden CDW aus ($\varphi = 0$), auf die ein punktförmiger, elektrischer Defekt (vgl. Gl. (2.8)) die Kraft

$$F_D(z) = \frac{\omega_0}{2k_F} \sin(2k_F z) \quad (3.3)$$

ausübt, wobei k_F der Fermiwellenvektor und ω_0/k_F die Wechselwirkungsstärke sind. Mit einer elektrischen Kraft $F_{el} = eE$ durch ein außen anliegendes Feld E und mit der Phase $\phi(t) = 2k_F z(t)$, $\varphi = 0$ ergibt sich

$$\Gamma \partial_t \phi + \sin(\phi) = \frac{E}{E_c} \quad \text{mit} \quad E_c = \frac{m^* \omega_0^2}{2k_F e}, \quad (3.4)$$

wobei die Dämpfung durch den Koeffizienten Γ beschrieben ist, und m^* die effektive Masse der Ladungsträger darstellt. In dieser Gleichung wird der Trägheitsterm vernachlässigt. Die daraus resultierende Bewegung ist in Abbildung 3.6 (a) schematisch dargestellt. Für kleine Felder ist die CDW gepinnt und setzt sich bei

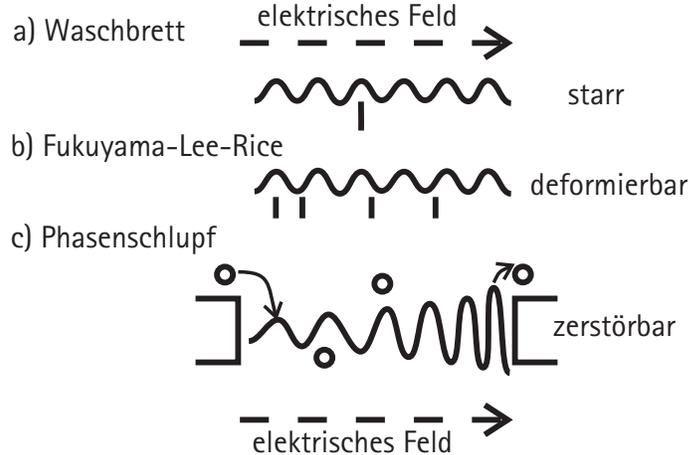


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der räumlichen Verteilung der Ladungsdichte für verschiedene Modelle. Das Waschbrett-Modell (a) nimmt an, dass die CDW starr ist und mit einem generalisierten Defekt wechselwirkt. Das Fukuyama-Lee-Rice-Modell (b) geht von einer deformierbaren CDW aus, die durch viele zufällig verteilten Defekte verzerrt wird. Das Phasenschlupf-Modell (c) hat als Grundlage die an den Kontakten zerstörbare CDW. Dadurch kann die Anzahl der Ladungsträger, die in der CDW enthalten sind sich ändern.

dem kritischen Feld E_c langsam in Bewegung. Da der CDW-Strom $I_c(t) \propto \partial_t \varphi$ ist, ergibt sich oberhalb des Schwellenfeldes aus der zeitlich gemittelten Phasenänderung die stationäre, nichtlineare Leitfähigkeit $\Sigma(E)$ aus Gleichung (3.4 (siehe z.B. (Schlenker, 1989)) zu

$$\Sigma(E) = \frac{ne^2}{m^*\Gamma} \left[1 - \left(\frac{E_c}{E} \right)^2 \right]^{1/2} \quad \text{für} \quad E > E_c. \quad (3.5)$$

Der zeitabhängige Strom wird durch das Beschleunigen und das Abbremsen der CDW periodisch moduliert. Es ergibt sich somit die Proportionalität des stationären Stromes I_c mit der Grundfrequenz f_1 . Für einen Strang mit zwei Elektronen pro Wellenzug gilt

$$I_c = 2ef_1. \quad (3.6)$$

Im Rahmen dieses Modells kann oberhalb der Schwelle die nichtlineare Leitfähigkeit, das NBN im Strom und die Linearität ihrer Grundfrequenz mit dem stationären Strom, sowie das Mode-locking bei mehreren Frequenzen (Servin & Salva,

1996) erklärt werden. Die differentielle Leitfähigkeit divergiert allerdings an der Schwellenspannung, was experimentell nicht beobachtet wird. Das Untergrund-Rauschen ist nicht enthalten. Dies gelingt auch nicht, wenn man einen unkorrelierten Rauschterm hinzufügt (Bleher *et al.*, 1986).

3.2.2 Fukuyama-Lee-Rice-Modell (FLR-Modell)

Fukuyama, Lee und Rice haben die CDW als deformierbares Medium angenommen ($\varphi = \varphi(t, z)$) (Fukuyama & Lee, 1978; Lee & Rice, 1979). In einer Dimension ergibt sich die Bewegungsgleichung

$$\Gamma \partial_t \varphi - K \partial_z^2 \varphi = \frac{en}{2k_F} E + n_1 \sum_i v_i \delta(z - z_i) \sin(2k_F z + \varphi). \quad (3.7)$$

K ist die Diffusionskonstante und v_i stellt die Wechselwirkungsstärke des i -ten Defektes an dem Ort z_i dar. Ein mechanisches Äquivalent dieser Bewegungsgleichung ist in Abbildung 3.6 (b) dargestellt.

Je nach der Dichte der Defekte, der Wechselwirkung mit der CDW und der CDW-Diffusionskonstanten kann man *weak* und *strong pinning* unterscheiden (Fukuyama & Lee, 1978) (vgl. Kapitel 2.5). Dieses Modell ist in der Literatur ausführlich diskutiert worden (Matsukawa & Takayama, 1984; Littlewood, 1986). Unterhalb des Schwellenfeldes besitzt die CDW viele metastabile Zustände, die verantwortlich sind für das hysteretische Verhalten, für glasartige Relaxationen und für Gedächtniseffekte (Nad & Monceau, 1995). Das Einsetzen des CDW-Stromes behandelte Fischer (1985) als dynamisch kritisches Phänomen und fand, dass der CDW-Strom in diesem Bereich $I_c \propto (E - E_c)^{3/2}$ ist. Dieses Modell zeigt zwei Zeitskalen, eine proportional zu $(E - E_c)^{-3/2}$ und eine proportional zu $(E - E_c)^{-1/2}$, die auf Relaxationen der Phase zurückgeführt werden konnten. Im dynamischen Bereich oberhalb des kritischen Feldes können NBN und BBN erklärt werden (Littlewood & Rammal, 1988).

Während das FLR-Modell im quasistationären Bereich die beobachteten Transport-Phänomene gut beschreiben kann, skaliert die gemessene IV-Charakteristik oberhalb von E_c mit $I_c \propto (E - E_c)$ (Janossy *et al.*, 1987a) im Widerspruch zu dem FLR-Modell. Weiterhin zeigte Coppersmith (1990), dass die Kraft, die elektrische Defekte auf die CDW ausüben, mit dem Volumen skaliert, während die elastische Kraft der CDW mit der Oberfläche skaliert. Diese Betrachtungen haben zur Folge, dass am kritischen Feld E_c die CDW zerreißen muss, die Amplitude also nicht als konstant angenommen werden darf.

3.2.3 Phasenschlupf-Modell (PS-Modell)

Die bisher vorgestellten Modelle lassen Phasenversetzungen außer Acht. Lee (1979) zeigte, dass typische Energiedichten etwa 1eV/cm sind, um eine Versetzung in quasi-eindimensionalen Systemen zu erzeugen. Eine ausführliche Diskussion von Phasenversetzungen findet sich bei Feinberg (1989) oder Gill (1993).

Gor'kov (1983) forderte, dass beim Ladungstransport solche Versetzungen an den Stromkontakten entstehen, die CDW außerhalb dieser Kontakte (etwa $100\mu\text{m}$ entfernt) konstant ist. Diesen Prozess, der an dem einen Kontakt Ladungsträger in die kondensierte Phase einfügt und an dem anderen Kontakt wieder herausnimmt, nannte er Phasenschlupf-Ereignis. Unabhängig davon konnte Ong (1984b) an o-TaS_3 zeigen, dass beobachtete Stufen in gemessenen Spannungs-Zeitreihen erklärt werden können, wenn man für die CDW mehrere IV-Kennlinien annimmt. Diese unterscheiden sich, je nachdem, wieviel Ladung augenblicklich in der CDW kondensiert ist.

Der Prozess des Phasenschlupfes kann mit Hilfe der Verspannung der CDW verdeutlicht werden. Er ist in Abbildung 3.6 (c) veranschaulicht. Ein angelegtes elektrisches Feld verursacht eine Verspannung der CDW. An dem einen Kontakt wird die CDW gestaucht, an dem anderen gedehnt. Übersteigt die Verspannung der CDW einen bestimmten Wert, so wird die Phase um 2π schlüpfen und die Anzahl der Elektronen in der CDW ändert sich um zwei. Führt man nun einen statistischen Term ein, der die zeitlich gemittelte Phasenschlupf-Rate in Abhängigkeit von der lokalen Verspannung der CDW beschreibt, so erhält man

$$I_c = I_0 \frac{V_{ps}}{V_a} \exp\left(-\frac{V_a}{V_{ps}}\right) \quad (3.8)$$

für die Strom-Spannungskennlinie. I_0 und V_a sind Materialparameter. Ramakrishna (1992; 1993) konnte mit dieser Formel die experimentell beobachtete IV-Kennlinie von NbSe_3 beschreiben. Die Spannung V_{ps} entspricht dem Unterschied im chemischen Potential zwischen Quasiteilchen- und CDW-Phase und ist ein Maß für die (mechanische) Verspannung der CDW. Um die Verspannung sichtbar zu machen, wurden orts aufgelöste Experimente durchgeführt. So zeigte Adelman (1996) an NbSe_3 -Proben mit vielen Kontakten, dass Relaxationen nach einem Spannungsimpuls mit Hilfe der örtlichen Veränderung der Verspannung erklärt werden können. In NbSe_3 konnte die Phasenschlupf-Rate dann von Lemay (1998) bestimmt werden, und Requardt (1998) konnte an demselben Material lokale Gitter-Verspannungen, die durch den Stromfluss verursacht werden, als lokale Variation des Gittervektors mit Hilfe von hoch aufgelösten und orts aufgelösten Röntgenbeugungsexperimenten direkt abbilden.

Es gibt viele theoretische Arbeiten, die Einzelaspekte des Phasenschlupf-Modells behandeln, und ebenso viele Arbeiten, die experimentelle Daten mit Hilfe des Phasenschlupf-Modells interpretieren. Dennoch konnten bisher nur zeitlich gemittelte Messdaten auf dieses Modell zurückgeführt werden. Gor'kov (1985) forderte zwar, dass periodische Oszillationen mit solchen Phasenschlupf-Ereignissen einhergehen, und Batistić (1984) studierte das Phasenschlupf-Modell numerisch, der direkte Vergleich mit dem Experiment blieb aber aus. Der Ursprung des starken Untergrundrauschens ist weiterhin nicht geklärt und wird im allgemeinen auf Wechselwirkung der Domänen untereinander zurückgeführt. Eine mikroskopische Beschreibung dieser Wechselwirkungen gibt es nicht.

Kapitel 4

Das zeitaufgelöste Phasenschlupf-Modell

In diesem Kapitel werde ich ein statistisches, zeitabhängiges Modell entwickeln, mit dessen Hilfe eine quantitative Analyse der Rauschdaten möglich ist. Dieses Modell besteht aus zwei Prozessen: Eine zeitabhängige Statistik gibt Ort und Zeitpunkt eines Phasenschlupfes an. Das Fukuyama-Lee-Rice-Modell beschreibt dann seine Relaxation. Im ersten Abschnitt werde ich auf diese beiden Mechanismen näher eingehen. Aus einer allgemeinen statistischen Formulierung kann das Leistungsspektrum gewonnen werden. Eigenschaften und Konsequenzen für Transport-Phänomene werden diskutiert. Im Anschluss daran werden die mikroskopischen Mechanismen erörtert, die für die Relaxation und die Folge-Statistik einen Phasenschlupf in Frage kommen.

4.1 Grundidee

In einem CDW-System existieren Ladungsträger in der Einteilchen- (Index s , *single particle*) und in der kondensierten Phase (Index c , *condensed*) nebeneinander. Beide Phasen haben im Gleichgewicht das chemische Potential $\mu_s = \mu_c = \mu_0$. In der folgenden Diskussion gehe ich davon aus, dass die Ladungsträger positiv geladen sind. Die Indizes \pm entsprechen der jeweiligen Polarität der anliegenden Spannung an den Kontakten. Die Stromkontakte (\mp) sind Senken oder Quellen für Quasiteilchen. Bei einem konstanten Strom werden an dem einen Kontakt ($-$) Quasiteilchen aus der Probe herausgesaugt und an dem anderen Kontakt ($+$) werden sie hineingedrückt. Fließt ein kleiner konstanter Strom durch die Probe, erhöht sich die Anzahl der Quasiteilchen an einem Kontakt und an dem anderen nimmt sie ab. Auf der einen Seite sinkt also das chemische Potential der Ladungsträger in der Einteilchen-Phase ($\mu_s^- < \mu_0$), auf der anderen Seite steigt es ($\mu_s^+ > \mu_0$). In Abbildung 4.1 (a) ist diese Aussage graphisch veranschaulicht. Der Ortsgradient beschreibt den Ladungstransport. In der Probe gibt es ein entlang der z -Achse steigendes elektrisches Potential. Die CDW kann nur einen Beitrag

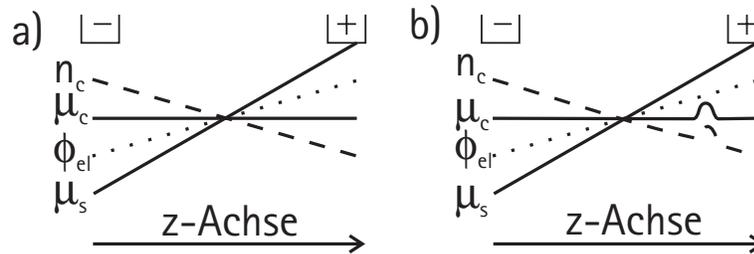


Abbildung 4.1: Verlauf des chemischen Potentials der Einteilchen- μ_s und der CDW-Phase μ_c , der CDW-Dichte n_c und des elektrischen Potentials Φ_{el} . (a) Führt die CDW-Phase keinen Strom, ist ihr chemisches Potential konstant; elektrisches Potential und CDW-Dichte gleichen sich aus. (b) Findet ein Phasenschlupf statt, wird dort die Dichte geändert, das chemische Potential ändert sich, die CDW transportiert Ladung. Hierbei wird angenommen, dass ein Phasenschlupf keinen Einfluss auf die Einteilchen-Phase hat.

zum Ladungstransport liefern, wenn eine Konversion von Ladungsträgern zwischen Einteilchen- und CDW-Phase stattfindet. Für diese Konversion muss die Energie der Bandlücke aufgebracht werden. Da diese für kleine elektrische Potentiale im statistischen Mittel nur selten vorhanden ist, ist der CDW-Strom $I_c \approx 0$. Das chemische Potential der CDW ist konstant und die elektrische potentielle Energie ist durch die Verschiebung der CDW ausgeglichen (vgl. Abb. 4.1 (a)). Eine Verschiebung der Ladung in der CDW bedeutet eine Änderung der mittleren Dichte der kondensierten Ladungsträger. Die CDW ist somit an dem einen Kontakt (-) gestaucht und an dem anderen Kontakt (+) gedehnt. Erhöht man den Stromfluss durch das CDW-System, so wächst die Differenz der chemischen Potentiale zwischen den beiden Phasen. Ist sie vergleichbar mit der Bandlücken-Energie, sind Konversionen statistisch wahrscheinlich, und die CDW trägt zum Ladungstransport bei. An dem einen Kontakt (-), an dem die CDW gestaucht ist, werden Ladungsträger aus der CDW herausgenommen; an dem anderen Kontakt (+), an dem die CDW gedehnt ist, werden Ladungsträger in die CDW hineingebracht. Eine Konversion bedeutet aber, dass sich die Dichte der CDW an der betreffenden Stelle ändert und damit die Differenz des chemischen Potentials beider Phasen lokal abnimmt. Die nächste Konversion hängt somit von der vorangegangenen ab. Unmittelbar nach einer Konversion ist eine zweite nicht möglich, das chemische Potential der CDW-Phase muss sich zuerst wieder ausgleichen. (Das der Quasiteilchen gleicht sich innerhalb von einigen 10^{-15} s aus.) Dieser Mechanismus ist in Abbildung 4.1 (b) gezeigt. Der Ausgleich impliziert einen Stromfluss in der CDW. Es lassen sich somit zwei Prozesse unterscheiden:

1. Die Konversion von Ladungsträgern zwischen beiden Phasen und
2. der Ausgleich des chemischen Potentials nach einer Konversion durch einen lokalen CDW-Strom.

Auf ein statistisches Modell, das diesen beiden Prozessen Rechnung trägt, werde ich nun eingehen.

4.2 Statistisches Modell

Das statistische Phasenschlupf-Modell basiert auf der Statistik selbsterregender Punktprozesse in Raum und Zeit (Snyder & Miller, 1991). Auf diese Theorie werde ich im ersten Abschnitt eingehen. Die Konversion von Ladungsträgern ist ein selbsterregender, bzw. ein selbstinhibierender Punktprozess. Die Folge-Statistik, der eine nachfolgende Konversion gehorcht, hat entscheidenden Einfluss auf den zeitabhängigen Ladungstransport. Die Form der Folge-Statistik bestimmt das schmal- und breitbandige Rauschverhalten des Punktprozesses. Konsequenzen für die Form des Breitband- und Schmalband-Rauschens werde ich im Anschluss diskutieren.

4.2.1 Selbsterregende Punktprozesse: Einzelsignal und Folge-Statistik

Die Konversion der Ladungsträger kann mit Hilfe der Rate $r^\pm(\Delta t = t - t', z)$ beschrieben werden. Das Superskript \pm bezeichnet den jeweiligen Kontakt. Die Variable Δt misst die Zeit von der letzten Konversion am jeweiligen Kontakt, die Variable z gibt den Ort an, an dem die Konversion stattfindet. Die Raten an beiden Kontakten können unterschiedlich sein, da Kondensation und Freiwerden der Ladungsträger unterschiedliche Prozesse sind. Unmittelbar nach einer Konversion kann keine zweite in der näheren Umgebung der ersten stattfinden.¹ Für $\Delta t \rightarrow \infty$ darf die Konversion nicht mehr von dem vorangegangenen Ereignis abhängen. Es gilt

$$r^\pm(\Delta t = 0, z) = 0 \quad \text{und} \quad r^\pm(\Delta t \rightarrow \infty, z) = r_0^\pm(z). \quad (4.1)$$

Der Gesamtstrom $I_c(t)$ ergibt sich aus der Überlagerung der Einzelereignisse $J_c(t - t', z')$ zu

$$I_c(t) = \sum_k J_c^+(t - t_k, z_k) + \sum_l J_c^-(t - t_l, z_l). \quad (4.2)$$

Der Index k, l bezeichnet die k -te bzw. l -te Konversion an der Stelle z_k bzw. z_l zur Zeit t_k bzw. t_l an den jeweiligen Kontakten. Ort und Zeitpunkt sind durch die Raten $r^\pm(\Delta t, z)$ mit $\Delta t = t_{k,l} - t_{k,l-1}$ gegeben. Für ein Ereignis $J_c^\pm(t + t', z)$ gilt

$$J_c^\pm(t \rightarrow \infty, z') = 0. \quad (4.3)$$

Sind die Konversionen jeweils an den Kontakten lokalisiert, so kann man vereinfachend ortsunabhängige Raten $R^\pm(\Delta t)$ gemäß

$$R^\pm(\Delta t) = \int_{-a}^b dz r^\pm(\Delta t, z) \quad (4.4)$$

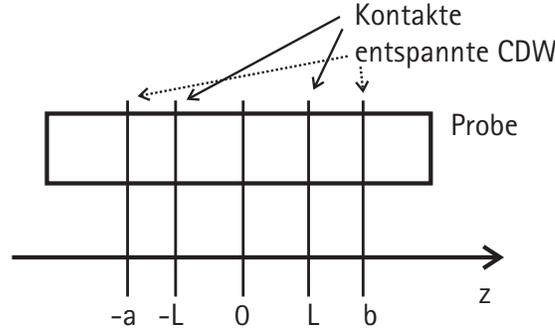


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Probengeometrie. Die Stromkontakte sind bei $\pm L$. Die CDW wird bei $-a$ und $+b$ als räumlich konstant angenommen. Ein Strom, der durch den Probenabschnitt $[-L, L]$ fließt, hat keinen Einfluss auf die CDW außerhalb von $-a$ und $+b$.

definieren. In der Abbildung 4.2, in der wichtige Größen der Probengeometrie gezeigt sind, werden die Variable a und b definiert. Die Integrationsgrenzen a, b stellen sicher, dass keine Konversionen vernachlässigt werden und somit der Gesamtstrom I_c bei dem Übergang zu globalen Raten erhalten bleibt. Es gelten analoge Bedingungen zu Gleichung (4.1),

$$R^\pm(\Delta t = 0) = 0 \quad \text{und} \quad R^\pm(\Delta t \rightarrow \infty) = r_0^\pm. \quad (4.5)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte für die auf eine Konversion nachfolgende Konversion ist (Snyder & Miller, 1991)

$$P_1^\pm(\Delta t) = R^\pm(\Delta t) \exp\left(-\int_0^{\Delta t} R^\pm(\tau) d\tau\right). \quad (4.6)$$

Entsprechend für die m -te nachfolgende Konversion gilt

$$P_m(\Delta t) = \int_0^{\Delta t} P_{m-1}(\Delta t - t') P_1(t') dt' \quad \text{mit} \quad P_0(\Delta t) = \delta(\Delta t). \quad (4.7)$$

Der Gesamtstrom $I_c(t)$ ist

$$I_c(t) = \sum_k J_c^+(t - t_k) + \sum_l J_c^-(t - t_l). \quad (4.8)$$

Für den gemittelten Strom I_c gilt

$$I_c^\pm = \frac{eN^\pm}{t_m^\pm} \quad \text{mit} \quad t_m^\pm = \int t P_1^\pm(t) dt. \quad (4.9)$$

¹Die nähere Umgebung wird dadurch bestimmt, wie stark inhibierend eine Konversion ist.

t_m^\pm ist der Schwerpunkt der Wahrscheinlichkeitsdichten P_1^\pm . eN^\pm ist die Ladung, die bei jedem Ereignis in die CDW hineingebracht oder aus der CDW herausgenommen wird. Die beiden Raten $R^+(\Delta t)$ und $R^-(\Delta t)$ sind aufgrund der Ladungserhaltung über die CDW-Gleichströme $I_c^+ = I_c^-$ gekoppelt. Für die nachfolgenden Betrachtungen werde ich mich auf den positiven Kontakt beschränken und den Index (+) weglassen. Analoge Aussagen ergeben sich für den negativen Kontakt.

Die Autokorrelation des Gesamtstroms an einem Kontakt ist

$$\begin{aligned}
 a(\tau) &= \langle I_c(t)I_c(t+\tau) \rangle_t \\
 &= \sum_{k,l} \langle I_c(t-t_k)I_c(t-t_l+\tau) \rangle_t \\
 &= \sum_m \sum_{m=k-l} \langle I_c(t)I_c(t+\Delta_m t+\tau) \rangle_t \quad \text{mit} \quad \Delta_m t = t_k - t_l \\
 &= \sum_m \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta t P_m(\Delta t) \langle I_c(t)I_c(t+\Delta t+\tau) \rangle_t.
 \end{aligned} \tag{4.10}$$

Die Klammern $\langle \dots \rangle_t$ bezeichnen das zeitliche Mittel. Das Leistungsspektrum L_s ergibt sich als Fouriertransformierte der Autokorrelation mit $P_m(t) = P_{-m}(-t)$ und Gleichung (4.7) zu

$$L_s = \frac{|\hat{J}_c|^2}{t_m} \left[\frac{1 + \text{Re}(\hat{P}_1)}{1 - \text{Re}(\hat{P}_1)} \right] =: \frac{|\hat{J}_c|^2}{t_m} S \quad \text{mit} \quad S = \frac{1 + \text{Re}(\hat{P}_1)}{1 - \text{Re}(\hat{P}_1)}. \tag{4.11}$$

Die detaillierte Rechnung ist in Anhang A dargelegt. Es setzt sich zusammen aus der Fouriertransformierten $|\hat{J}_c|$ des Einzelsignals und einer Funktion S , die von dem Realteil der Fouriertransformierten $\text{Re}(\hat{P}_1)$ der Folge-Statistik abhängt. In (Goldbach *et al.*, 1998) wurde diese Theorie entwickelt und für eine exponentielle Verteilung mit Totzeit als $P_1(t)$ analysiert. Im Folgenden werde ich eine allgemeine Form von $P_1(t)$ diskutieren.

4.2.2 Diskussion des Einflusses der Folge-Statistik

Mit Hilfe der Form der Folge-Statistik $P_1(t)$ kann man Konsequenzen für das Leistungsspektrum ableiten, die ich nun im Einzelnen diskutieren werde. Ihr typischer Verlauf ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Aufgrund der Randbedingungen der Raten (4.5) gilt für die Folge-Statistik $P_1(0)=0$ und $P_1(\infty)=0$. Dazwischen durchläuft sie ein Maximum. Die Lage des Schwerpunkts t_m dieser Verteilung ist umgekehrt proportional zu dem CDW-Strom I_c (vgl. Gl. (4.9)). Für lange Zeiten t_m und dementsprechend kleine CDW-Ströme ist $P_1(t)$ flach (vgl. Abb. 4.3 (a)). Die Fouriertransformierte $|\hat{P}_1|$ verschwindet für endliche Frequenzen ($f \neq 0$) und $S \equiv 1$. Das Leistungsspektrum reduziert sich auf den Ausdruck

$$L_s = \frac{1}{t_m} |\hat{J}_c|^2 = \frac{I_c}{eN} |\hat{J}_c|^2. \tag{4.12}$$

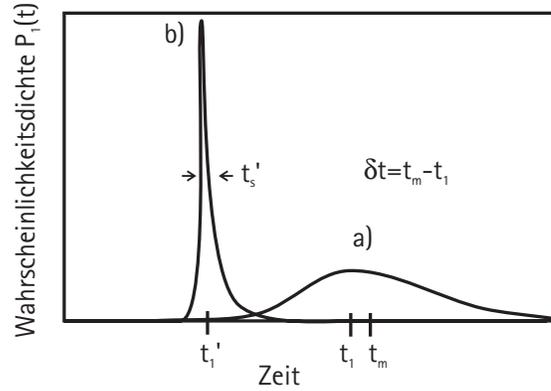


Abbildung 4.3: Zeitliche Dichte der Folge-Wahrscheinlichkeit $P_1(t)$, dass ein Ereignis stattfindet. Für kleine CDW-Ströme (a) ist $P_1(t)$ flach, während für große Ströme (b) ihre Halbwertsbreite stark abnimmt.

Für kleine CDW-Ströme hängt das Leistungsspektrum also nur ab von der Fouriertransformierten des Einzelsignals, von dem CDW-Strom und der Ladung, die in die CDW gebracht wird. Für größere CDW-Ströme variiert die Folge-Statistik stark in der Zeit (vgl. Abb. 4.3 (b)). Die Funktion S kann nicht mehr vernachlässigt werden. Mit Hilfe der Momente der Folge-Statistik können weitere Aussagen über das zu erwartende Leistungsspektrum gemacht werden:

1. Die Lage des Schwerpunkts t_m ist durch den CDW-Gleichstrom bestimmt (vgl. Gl. (4.9), Abb. 4.3).
2. Das Maximum der Verteilung an der Stelle t_1 , die im Folgenden mit Totzeit bezeichnet wird, bestimmt die NBN-Grundfrequenz f_1 (s. Punkt 3)

$$f_1 = 1/t_1, \quad (4.13)$$

wenn die Breite t_s der Verteilung klein ist im Vergleich zu der Totzeit t_1 . Es ergibt sich daraus folgender Zusammenhang zwischen dem CDW-Gleichstrom und der Grundfrequenz:

$$I_c = \frac{eN}{t_m} = \frac{eN}{t_1 + \delta t} \approx eN f_1 (1 - f_1 \delta t) \quad \text{mit} \quad \delta t = t_m - t_1. \quad (4.14)$$

Der CDW-Gleichstrom ist somit proportional zu der Grundfrequenz, wenn der Schwerpunkt t_m und die Totzeit t_1 zusammenfallen, ansonsten sieht man Abweichungen von der linearen Abhängigkeit. Dies gilt für $t_s \ll t_1$.

3. Die Breite t_s der Verteilung ist die doppelte Standardabweichung von $P_1(t)$. Sie bestimmt die Höhe des NBN. Geht man von einer Normalverteilung um den Mittelpunkt $t_m = t_1$ aus

$$P_1(t) = \frac{1}{t_s \sqrt{\pi}} \exp\left(-\left(\frac{t - t_m}{t_s}\right)^2\right), \quad (4.15)$$

ergibt sich für die Funktion S

$$S = \frac{1 + \operatorname{Re}(\hat{P}_1)}{1 - \operatorname{Re}(\hat{P}_1)} = \frac{1 + \cos(x) \exp(-4\beta^2 x^2)}{1 - \cos(x) \exp(-4\beta^2 x^2)} \quad \text{mit} \quad x = 2\pi f t_1, \beta = t_s/t_1. \quad (4.16)$$

Ihre Abhängigkeit von x ist in Abbildung 4.4 für verschiedene Werte von β

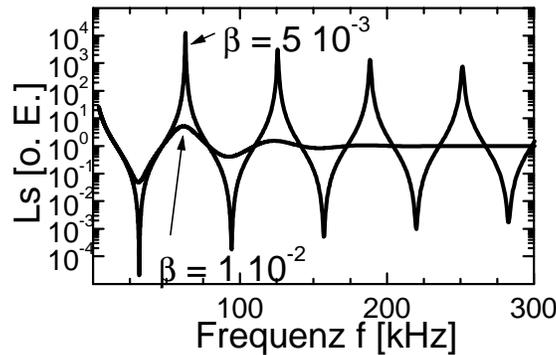


Abbildung 4.4: Einfluss der Folge-Statistik auf das Leistungsspektrum. Für ein kleines Verhältnis $\beta = t_s/t_1$ ergeben sich scharfe Maxima, deren Höhe von t_s bestimmt werden. Für ein großes Verhältnis wird die Güte der Maxima (Verhältnis von Höhe zu Breite) geringer und die Anzahl der Harmonischen reduziert sich.

dargestellt. Die Lage der Maxima ist durch die transzendente Gleichung

$$\tan(x) = -8\beta^2 x \quad (4.17)$$

bestimmt. Für $\beta \ll 1$ ist $x=2n\pi$ und wird für große Werte von n etwas kleiner. Die Höhe der Maxima ist durch

$$S_{\max}^n = \coth(16\pi^2 \beta^2 n^2) \quad (4.18)$$

gegeben. Aus der relativen Höhe des ersten Maximums zum Untergrund ($S=1$) lässt sich $\beta = t_s/t_1$ abschätzen

$$\beta \approx \frac{1}{4\pi\sqrt{S_{\max}^1}}. \quad (4.19)$$

Für die Güte Q mit Δf als Breite des Peaks auf halber Höhe ergibt sich mit $\beta x \ll 1$

$$Q = \frac{f_n}{\Delta f} \approx 8\sqrt{2}\beta n. \quad (4.20)$$

4. Aufgrund der endlichen Breite der Verteilung können sich die Harmonischen zu anderen Frequenzen ($f_n = n2\pi/t_1 + \delta f_n$) verschieben (vgl. Gl. (4.17)). Für eine symmetrische Verteilung gilt

$$\delta f_n = -8\beta^2 f_n. \quad (4.21)$$

Eine zusätzliche Asymmetrie der Verteilung etwa aufgrund von Gln. (4.5) und (4.6) bewirkt eine leichte Verschiebung zu höheren Frequenzen. Allgemein sind die Maxima durch diejenigen von $\text{Re}(\hat{P}_1)$ gegeben.

4.3 Mikroskopische Prozesse in CDW-Systemen

Das Einzelsignal und die Folge-Statistik werden nun detailliert betrachtet. Das Einzelsignal entsteht durch den Ladungstransport der CDW im Volumen. Im Folgenden werde ich mich auf die Diskussion für einen Strang beschränken. Eine einfache Erweiterung auf den Transport in einer Domäne kann durch Multiplikation mit der Anzahl der Stränge, die sich in ihr befinden, erreicht werden. Im Anschluss daran diskutiere ich dann mögliche Konversionsraten der Ladungsträger, die die Folge-Statistik bestimmen können.

4.3.1 Einzelsignal: Ladungstransport im Volumen

Der Ladungstransport im Volumen wird nun betrachtet. Zuerst werde ich die Theorie behandeln, dann auf das Messsignal eingehen, das experimentell zugänglich ist und schließlich die Parameter, die in die Theorie einfließen, für realistische Systeme diskutieren.

Theorie

Der Transport im Volumen kann für einen Strang durch

$$\Gamma \partial_t \varphi(t, z) = \frac{en_c}{Q} (E - E_D) + K \partial_z^2 \varphi(t, z) \quad (4.22)$$

beschrieben werden (Adelman *et al.*, 1996). Diese Bewegungsgleichung geht aus dem FLR-Modell (vgl. Gl. (3.7)) hervor, wenn man zu einer über mehrere Elementarzellen gemittelten Phase $\langle \varphi(t, z) \rangle_z \rightarrow \varphi(t, z)$ übergeht. E_D ist das effektive Feld, das durch die Wechselwirkung der CDW mit den Defekten wirkt; n_c ist die gemittelte Ladungsdichte der CDW und Q ihre Wellenzahl; Γ und K sind jeweils Dämpfungs- und Diffusionskonstante². Der CDW-Strom (vgl. Gl. (2.7)) ist durch

$$i_c(t, z) = \frac{en_c}{Q} \partial_t \varphi(t, z) \quad (4.23)$$

gegeben. Für einen konstanten Gesamtstrom $i_{\text{tot}} = i_s(t, z) + i_c(t, z)$ ist das elektrische Feld $E(t, z)$ orts- und zeitabhängig. Es kann durch den Ausdruck $E(t, z) =$

² K kann auch als Elastizitätskonstante interpretiert werden, wenn man beachtet, dass $\partial_z \varphi$ proportional zu der Ladungsdichte und somit $\partial_z^2 \varphi$ proportional zu dem Ortsgradienten der Ladungsdichte ist.

$i_s(t, z)/\Sigma_s$ mit Hilfe der Leitfähigkeit Σ_s für die Quasiteilchen ausgedrückt werden. Definiert man die CDW-Grenzleitfähigkeit $\Sigma_c = (en_c/Q)^2 \Gamma$ (Adelman *et al.*, 1996; Middleton, 1992) für hohe Ströme, lässt sich Gleichung (4.22) zu

$$i_c(t, z) = \frac{\Sigma_s \Sigma_c}{\Sigma_s + \Sigma_c} \left[\frac{i_{\text{tot}}}{\Sigma_s} - E_D + K \frac{Q}{en_c} \partial_z^2 \varphi(t, z) \right] \quad (4.24)$$

umformen. Zeitliche Schwankungen des CDW-Stromes $i_c(t, z)$ werden dann durch die Diffusionsgleichung

$$\partial_t i_c(t, z) = D \partial_z^2 i_c(t, z) \quad (4.25)$$

beschrieben, wobei die Diffusionskonstante D durch

$$D = \left(\frac{Q}{en_c} \right)^2 \frac{K}{\left(\frac{1}{\Sigma_s} + \frac{1}{\Sigma_c} + \partial_{i_c} E_D \right)} = \left(\frac{Q}{en_c} \right)^2 K \Sigma_{\text{ges}} \quad (4.26)$$

gegeben ist. Der Operator ∂_{i_c} steht für $\frac{\partial}{\partial i_c}$. $1/\Sigma_c + \partial_{i_c} E_D$ ist der spezifische Widerstand der CDW für den jeweiligen CDW-Strom und setzt sich aus der CDW-Grenzleitfähigkeit und dessen Abweichung für kleinere CDW-Ströme zusammen. Über die Gesamtleitfähigkeit Σ_{ges} , die sich als Reihenschaltung aus den Leitfähigkeiten der Einteilchen- und der CDW-Phase zusammensetzt, fließt die Schwankung des CDW-Stromes ab. Die Differentialgleichung (4.25) ist unter folgenden Bedingungen gültig:

- Die Änderung der CDW-Leitfähigkeit $\partial_{i_c} E_D$ ist im Bereich der Schwankungen des CDW-Stromes $i_c(t, z)$ klein gegenüber Σ_s und Σ_c .
- Die Phasenänderung $\varphi(t, z)$ ist in t und z stetig differenzierbar. Im Rahmen dieser Formulierung ist die Konversion von Ladungsträgern (Phasenschlupf) nicht enthalten.

Der Phasenschlupf kann als *nicht-weißer* Rauschterm in die Diffusionsgleichung eingeführt werden: Die Anfangsbedingung der Gleichung (4.25) ist durch den Zustand unmittelbar nach einer Konversion gegeben. Ändert sich die Anzahl der Ladungsträger in der CDW um N , so springt die Phase lokal um πN ($\delta\varphi = \pi N \theta(z - z')$). Daraus ergibt sich für den CDW-Strom mit Gleichung (4.22) die Anfangsbedingung

$$j_c(t = t', z) = j_0 \partial_z \delta(z - z') \quad \text{mit} \quad j_0 = eND. \quad (4.27)$$

Die Lösung $L(t, z)$ der Diffusionsgleichung (4.25) mit dieser Anfangsbedingung ist die räumliche Ableitung der Gaußfunktion $G(t - t', z - z')$

$$\begin{aligned} L(t > t', z) &= \partial_z G(t - t', z - z') \\ &= \frac{2(z - z')}{(4D(t - t'))^{\frac{3}{2}} \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(z - z')^2}{4D(t - t')}\right) \end{aligned} \quad (4.28)$$

Außerhalb der Stromkontakte (vgl. Abb. 4.2), in einem bestimmten Abstand entfernt von ihnen, bleibt die CDW-Phase durch die Defekte entspannt. Der lokale Strom $i_c(t, z)$ ist dort für alle Zeiten Null (Lemay *et al.*, 1996). Geht man von dem Spezialfall $a = b$ aus, sind die Randbedingungen durch

$$i_c(t, z = a) = i_c(t, z = -a) \equiv 0 \quad (4.29)$$

gegeben. Mit Hilfe des Konzeptes der Spiegelladung (Jackson, 1983) erhält man für den lokalen CDW-Strom $j_c(t, z)$ durch ein Phasenschlupf-Ereignis

$$j_c(t - t', z, z') = \partial_z G(t - t', z - z') + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left(\partial_z G(t - t', z - 2an + (-1)^n z') + \partial_z G(t - t', z - 2an + (-1)^n z') \right). \quad (4.30)$$

Eine Lösung ist in Abbildung 4.5 schematisch dargestellt. Der lokale CDW-Strom

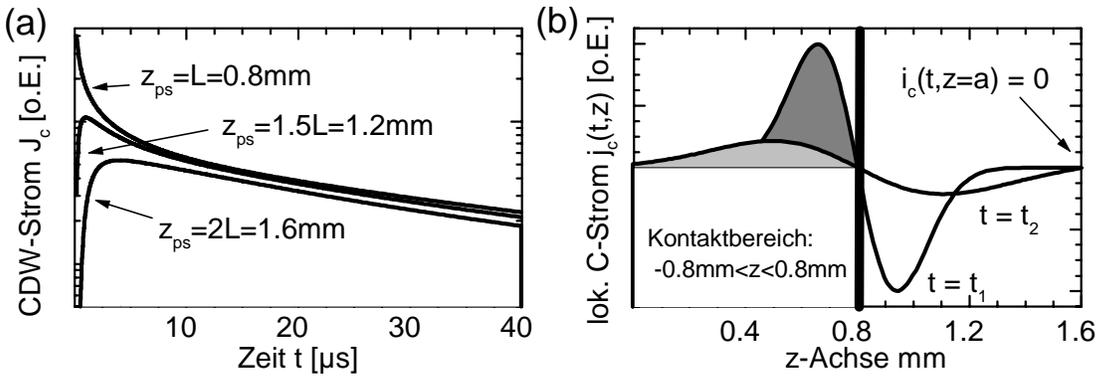


Abbildung 4.5: Graphische Lösung der Diffusionsgleichung mit der Anfangsbedingung einer Ableitung der Dirac-Funktion bei $(t=t', z')$. Es ist der lokale CDW-Strom gegen den Ort für drei verschiedene Zeiten ($t_1 < t_2 < t_3$) aufgetragen. An den Orten $\pm a$ ist die CDW-Dichte konstant, es fließt kein Strom.

$i_c(t, z)$ ist eine Superposition der Einzelsignale mit der entsprechenden Folge-Statistik für Zeitpunkt t_k und Ort z_k

$$i_c(t, z) = \sum_k j_c(t - t_k, z, z_k). \quad (4.31)$$

Messsignal

Da Gleichung (4.31) in der Messung nicht zugänglich ist, werde ich nun auf das Messsignal eingehen. Die Konversion von Ladungsträgern zwischen der Einteilchen- und der CDW-Phase kann an jedem Ort stattfinden. Das Ersatzschaltbild, das dieser (lokalen) Vorstellung entspricht, ist in Abbildung 4.6 (a) gezeigt.

Die Probe kann in infinitesimal kleine Bereiche aufgeteilt werden, in denen die Leitfähigkeit der Einteilchen-Phase Σ_s und der CDW-Leitfähigkeit Σ_c parallel geschaltet sind. Die Übergangleitfähigkeiten Σ_{sc}, Σ_{cs} repräsentieren dann die Konversion der Ladungsträger in die bzw. aus der CDW-Phase. Geht man von diesem lokalen Ersatzschaltbild zu einem einfachen mit nur zwei Elementen über, in dem man gemittelte Leitwerte für die Einteilchen- S_s und die CDW-Phase S_c annimmt (Abb. 4.6 (b)), ergibt sich der CDW-Strom $I_c(t)$ aus dem räumlichen Mittel des lokalen CDW-Stromes $i_c(t, z)$ gemäß

$$I_c(t) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^L i_c(t, z) dz. \quad (4.32)$$

Die Stromkontakte sind bei $\pm L$ (vgl. Abb. 4.2). Für das Einzelsignal $J_c(t)$ erhält

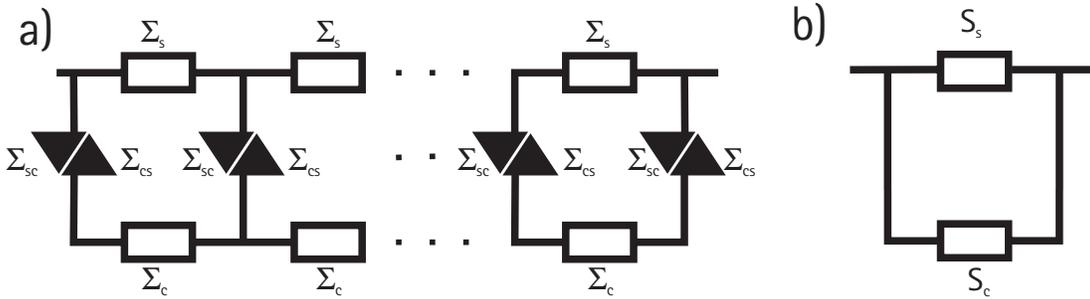


Abbildung 4.6: Ersatzschaltbilder eines CDW-Systems. Darstellung (a) entspricht einem differentiellen Bild; Σ_s, Σ_c sind die jeweiligen Leitfähigkeiten der Einteilchen- bzw. der CDW-Phase; Σ_{sc}, Σ_{cs} repräsentieren die Phasenschlupfwahrscheinlichkeiten in bzw. aus der CDW. Geht man zu integralen Größen über (b), muss der CDW-Strom über alle lokalen CDW-Ströme gemittelt werden. S_s bzw. S_c sind die entsprechenden Leitfähigkeiten der Einteilchen- bzw. der CDW-Phase in dem integralen Ersatzschaltbild.

man dann mit Gleichung (4.30)

$$J_c(t-t', z') = \frac{j_0}{2L} \left[G(t-t', z-z') + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left(G(t-t', z-2an + (-1)^n z') \right) + G(t-t', z-2an + (-1)^n z') \right] \Big|_{z=-L}^{z=L}, \quad (4.33)$$

und der CDW-Gesamtstrom $I_c(t)$ ist dann

$$I_c(t) = \sum_k J_c(t-t_k, z_k). \quad (4.34)$$

Diskussion der Parameter

Das Einzelsignal $J_c(t)$, dessen Fouriertransformation das BBN ergibt, hängt von den folgenden Parametern ab. Die Kontaktpositionen $\pm L$, die Orte, an denen die CDW entspannt bleibt $\pm a$ (mit $b = a$; $a > L$), und der Ort, an dem das Phasenschlupf-Ereignis stattfindet, sind geometrische Parameter. Die Diffusionskonstante D und der Vorfaktor j_0 sind Materialparameter und durch die Gleichungen (4.26), (4.27) bestimmt. Sie hängen von mikroskopischen Größen ab: Die Gesamtleitfähigkeit Σ_{ges} setzt sich aus einer Reihenschaltung von CDW- und Einteilchen-Leitfähigkeit zusammen. Da o-TaS₃ unterhalb der Peierls-Temperatur halbleitend ist, entspricht Σ_{ges} in guter Näherung der Leitfähigkeit der Einteilchen-Phase. Im Folgenden sind die Probenlänge $2L=1.6\text{mm}$ und der Vorfaktor $j_0=0.21\text{nA/cm}^2$ der experimentellen Situation entnommen und konstant gehalten. In Abbildung 4.7 (a) ist das zeitliche Verlaufs des Einzelsignals $J_c(t)$ des CDW-Stroms nach Gleichung (4.33) für Phasenschlupf-Ereignisse gezeigt, die sich direkt an einem Kontakt ($z_{ps}=L$) und etwas neben dem Kontakt ereignen haben ($z_{ps}=L$, $z_{ps}=1.5L$, $z_{ps}=2L$). Ein Phasenschlupf unmittelbar am Kontakt erzeugt sofort ein Stro-

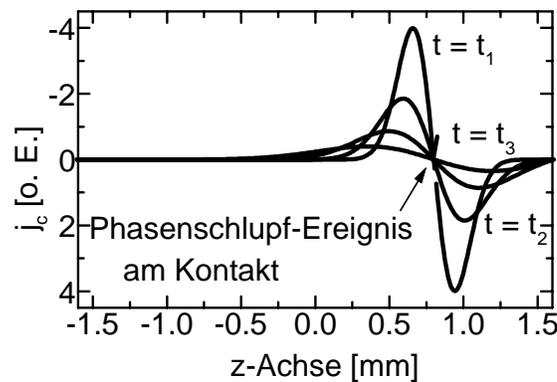


Abbildung 4.7: (a) Zeitlicher Verlauf der Einzelsignale des CDW-Stroms für ein Phasenschlupf-Ereignis direkt am Kontakt ($z_{ps}=L=0.8\text{mm}$) und neben dem Kontakt ($z_{ps}=1.5L=1.2\text{mm}$ bzw. $z_{ps}=2L=1.6\text{mm}$). (b) Räumlicher Verlauf des lokalen CDW-Stroms für ein Ereignis an zwei verschiedenen Zeitpunkten t_1 und $t_2 < t_1$. Der Anteil des lokalen Stroms, der in den gemessenen CDW-Strom eingeht, ist grau unterlegt.

mimpuls im Messsignal, während einer etwas neben dem Kontakt von Null ansteigt und dann wieder abfällt. Dieser Verlauf ist verständlich, wenn man den lokalen Strom in Abb. 4.7 (b) betrachtet und dabei bedenkt, dass das Messsignal ein räumliches Mittel über den Probenbereich zwischen den Messkontakten ist ($-0.8\text{mm} < z < 0.8\text{mm}$). Die Bereiche, die zu dem Stromsignal beitragen, sind in der Abbildung grau unterlegt. Das Einzelsignal entspricht in dem zeitlichen Verlauf einer Gaußfunktion mit Spiegelereignissen an $2a - L$ etc. Für

kleine Zeiten spielt das Spiegelsignal noch keine Rolle und das Einzelsignal skaliert mit $1/\sqrt{t}$. Das Leistungsspektrum skaliert dementsprechend mit $1/f$ (vgl. Abb. 4.8 (a)). Für längere Zeiten und somit kleinere Frequenzen nimmt das Signal aufgrund der Kompensation der Spiegelladung ab, das Leistungsspektrum ist in diesem Bereich konstant. Position des Spiegelsignals und Diffusionskonstante bestimmen die Frequenz, die den Übergang im Leistungsspektrum festlegt. Abbildung 4.8 (a) zeigt das Leistungsspektrum eines Einzelsignals des CDW-Stroms nach einem Phasenschlupf an dem Kontakt ($z_{ps}=L=0.8\text{mm}$) in Abhängigkeit von der Diffusionskonstanten D . Die Position a , ab der die CDW entspannt ist, wird konstant gehalten. Variiert man die Position z_{ps} , an dem der Phasenschlupf stattfindet ($z_{ps}=L$, $z_{ps}=1.5L$ und $z_{ps}=2L$), so ist unmittelbar nach einem Phasenschlupf noch kein Signal messbar; das Leistungsspektrum fällt stärker als mit $1/f$ ab. Die Übergangsfrequenz ändert sich dabei jedoch nicht.

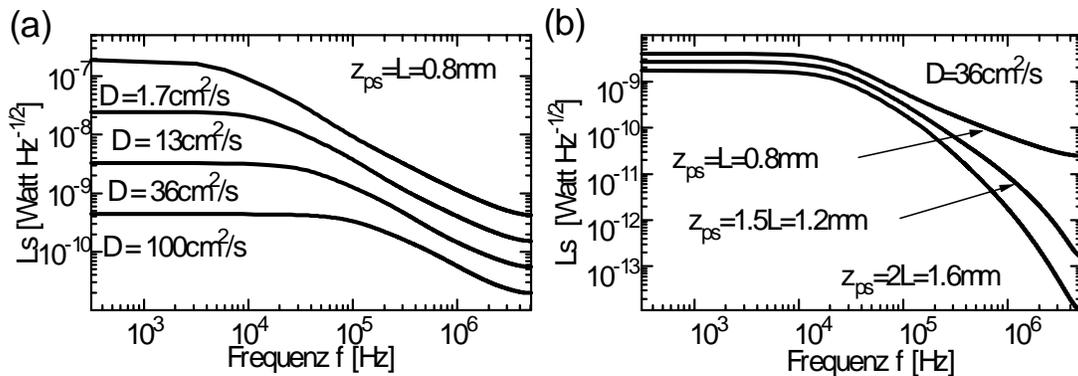


Abbildung 4.8: Berechnetes Leistungsspektrum eines Einzelsignals des CDW-Stroms in Abhängigkeit von der Frequenz. In (a) ist das Spektrum für verschiedene Diffusionskonstanten gezeigt, wenn der Phasenschlupf direkt am Kontakt ($z_{ps}=L=0.8\text{mm}$) stattfindet. In (b) ist seine Abhängigkeit vom Ort des Phasenschlupfs dargestellt für eine feste Diffusionskonstanten von $D=36\text{cm}^2/\text{s}$.

Die Ladungsmenge, die in Folge eines Einzelsignals gemessen werden kann, variiert für unterschiedliche Orte, an dem der Phasenschlupf stattfindet. Finden die Konversionen aber überwiegend an den Kontakten statt, werden die über die Messkontakte gemittelten Einzelsignale in etwa gleiche Ladung tragen. Diese Tatsache findet sich in Abb. 4.8 (b). Die Fläche unter dem Leistungsspektrum ist in etwa konstant, wenn man die doppellogarithmische Auftragung beachtet.

4.3.2 Folge-Statistik: Phasenschlupfrate

Die Konversionsrate $r^\pm(t, z)$ bestimmt Ort und Zeit des jeweils folgenden Phasenschlupf-Ereignisses. Sie ist abhängig von der Verspannung $\epsilon(t, z)$ der CDW. Ist die CDW gestaucht, so werden Ladungsträger aus der kohärenten Phase frei. Ist sie

gedehnt, so werden Ladungsträger in die kohärente Phase kondensieren. Dies passiert an den jeweiligen Kontakten (vgl. Abb. 4.1). Man kann verschiedene Ansätze für die Konversionsrate unterscheiden:

1. Im Rahmen der homogenen, thermischen Nukleation eines Phasenschlupfes es nimmt man an, dass sich Versetzungen aufgrund des Unterschiedes der chemischen Potentiale beider Phasen bilden. Solche Versetzungen wachsen solange, bis ein CDW-Phasenzug vollständig eingefügt oder herausgenommen ist. Die Konversionsrate für homogene thermische Nukleation ist durch

$$r_{ps}(t, z) = r_0 \exp\left(-\frac{\mu_s - \mu_c}{k_B T}\right). \quad (4.35)$$

gegeben. Die Differenz der chemischen Potentiale beider Phasen ist umgekehrt proportional zu der Verzerrung $\epsilon(t, z)$ der CDW (Ramakrishna *et al.*, 1992). Es gilt

$$r_{ps} = \text{sign}(\epsilon(t, z)) r_0 \exp\left(-\frac{\epsilon_0}{|\epsilon(t, z)|}\right), \quad (4.36)$$

wobei ϵ_0 temperaturabhängig und durch Materialparameter bestimmt ist (Adelman *et al.*, 1996).

2. Der heterogenen Nukleation eines Phasenschlupfes hingegen liegt die Vorstellung zugrunde, dass Versetzungen an Verunreinigungen (Keime) im Kristall entstehen. Diese Rate der Konversion an Keimen kann in erster Näherung linear zu der Verspannung angenommen werden (Brasovskii, 1998). Es gilt

$$r_{ps}(t, z) = r_2 \epsilon(t, z). \quad (4.37)$$

Für beide Nukleationsraten gibt es experimentelle Belege (Lemay *et al.*, 1998; Requardt *et al.*, 1998), auf die ich im Rahmen der Diskussion von Messergebnissen im nächsten Kapitel eingehen werde. Der genaue Mechanismus für die Nukleation von Versetzungen und deren Wachstum ist allerdings ungeklärt. Das Phasenschlupf-Ereignis wird aber in beiden Fällen von der Verspannung der CDW getrieben.

Die Verspannung $\epsilon(t, z)$ der CDW (in z -Richtung) ist durch (Feinberg & Friedel, 1989)

$$\epsilon(t, z) = \frac{1}{Q} \partial_z \varphi(t, z) \quad (4.38)$$

definiert. Nach Gl. (2.7) kann die Phasenänderung $\varphi(z)$ als

$$\varphi(t, z) = \frac{Q}{en_c} \int_0^t i_c(t', z) dt' + \varphi_0(z). \quad (4.39)$$

geschrieben werden. Für die Verspannung $\epsilon(t, z)$ ergibt sich unter Beachtung der Gleichungen (4.30), (4.31), (4.38)

$$\epsilon(t, z) = \sum_k \frac{N\pi}{Q} G_{RB}(t - t_k, z - z_k) + \frac{1}{Q} \partial_z \varphi_0(z), \quad (4.40)$$

wobei $G(t - t', z - z')$ die Gaußfunktion ist und das Subskript RB andeutet, dass $G(t - t', z - z')$ durch geeignete Superposition die Randbedingungen (4.29) erfüllt. Die Summation wird über alle Phasenschlupf-Ereignisse ausgeführt. Die Grundverspannung $\partial_z \varphi_0(z)/Q$ ergibt sich im Rahmen der Gleichung (4.22). Für $\partial_t \varphi(t, z) = 0$ resultiert mit $\partial_z \varphi(t, z) = \pi \delta n_c$

$$\frac{e(E - E_D)}{Q} n_c + \pi k \partial_z \delta n_c = 0. \quad (4.41)$$

Beachtet man, dass

$$\int_{-L}^L \delta n_c dz = 0, \quad (4.42)$$

ergibt sich die Grundverspannung zu

$$\frac{\pi}{Qe} \delta n_c = \frac{1}{Q} \partial_z \varphi_0(z) = \frac{v_{\text{eff}}}{\sinh(v_{\text{eff}})} \left(\exp\left(-v_{\text{eff}} \frac{z}{L}\right) - 1 \right). \quad (4.43)$$

Die dimensionslose Größe v_{eff} ist abhängig von dem effektiven Feld $E - E_D$, das an der CDW angreift, und ist durch

$$v_{\text{eff}} = \frac{e(E - E_D)L}{Qk\pi} \quad (4.44)$$

gegeben. Für kleine Werte von v_{eff} ist die Grundverspannung linear und symmetrisch zu dem Mittelpunkt der Probe, wird dann jedoch asymmetrisch für größere angelegte Felder.

Diese Überlegungen zu der Phasenschlupf-Rate stellen mögliche Ansätze für ein mikroskopisches Modell dar. Welche Nukleation in der CDW die dominierende Rolle spielt, ist bis jetzt völlig unklar. Eine Modellbildung kann nur mit Unterstützung geeigneter Experimente stattfinden. Der Prozess des Phasenschlupfes ist jedoch experimentell schwer zugänglich.

Kapitel 5

Experiment

In diesem Kapitel werde ich auf Rauschmessungen eingehen und sie im Rahmen des zeitabhängigen statistischen Phasenschlupf-Modells interpretieren. Die beobachteten dynamischen Phänomene werden mit solchen aus der Literatur für verschiedene CDW-Systeme verglichen. Doch zuvor werde ich die Probenpräparation und die Messtechnik erläutern. Die Messanordnungen wurden jeweils auch für die in den vorangegangenen Kapiteln gezeigten Messungen verwendet.

5.1 Präparations- und Messtechnik

Die Messungen, die in dieser Arbeit gezeigt werden, sind an den Materialien o-TaS_3 und NbSe_3 durchgeführt worden. Die o-TaS_3 -Proben habe ich von Dr. V. Ya. Pokrovskii vom *Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences* in Moskau, Russland, bekommen; die NbSe_3 -Proben stammen von Prof. Dr. R. E. Thorne an der *Cornell University* in Ithaca, USA (s.a. Abb. 1.2). Die Probenparameter sind in Tabelle 5.1 angegeben. Aufgrund der nadelförmigen Gestalt und ihrer Größe von etwa $1\text{cm} \times 20\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ist die Präparation der Proben nur mit Hilfe eines Lichtmikroskops möglich. Ohmsche Kontakte können mit Indiumpresskontakten auf dem jeweiligen Kristall erreicht werden. Saphir-Substrate mit sieben Indium-Kontakten wurden mir von Dr. L. Govor von der *Staatlichen Universität Minsk*, Weißrussland, zur Verfügung gestellt. In diese Kontaktanordnung wurde die Probe hineingedrückt. Damit habe ich 4-Punkt-Gleichstrom-Messungen durchgeführt. Beide Kontaktierungsarten sind in Abbildung 5.1 (a) gezeigt. Bei 4-Punkt-Rausch-Messungen ist jedoch darauf zu achten, dass innere Spannungsabgriffe weniger als $2\mu\text{m}$ Durchmesser besitzen: Durch das aufgebrachte Metall verschwindet das elektrische Feld unter den Kontakten. Dadurch wird die CDW verformt und es können zusätzliche Phasenschlupf-Zentren auftreten, die zeitaufgelöste Messungen verfälschen (Lemay *et al.*, 1998). Da mir solche dünnen Kontaktstrukturen nicht zur Verfügung standen, habe ich für Rauschmessungen 2-Punkt-Kontaktierungen verwendet.

Tabelle 5.1: Übersicht über die verwendeten Proben. Angegeben sind Probenname, Material, Breite, Länge und Höhe, Widerstand bei Raumtemperatur und Peierls-Temperatur. Probe D wurde mittels 4-Punkt-Kontaktierung vermessen. Probe E hatte einen hohen Kontaktwiderstand. Mit ihr konnten keine zuverlässigen Ergebnisse erzielt werden. Sie ist der Vollständigkeit halber mit angegeben.

Probe	Material	L [μm]	B [μm]	H [μm]	R(T=300K) [Ω]	T_P [K]
A	o-TaS ₃	1600	4	3	420	218
B	o-TaS ₃	1500	7	4	199	220
C	o-TaS ₃	1300	7	3	274	221
D	NbSe ₃	470	35	10	2.8	141/59
E	NbSe ₃	1200	6	3	730	142

Die Proben wurden auf einen Saphir-Einkristall als Substrat gebracht und mit *Stycast 2850 FT* (Härter: *Catalyst 23LV*), einem elektrisch isolierenden, thermisch gut leitenden Kleber, auf dem Saphir fixiert. Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines Platinsensors (*PT100*), der neben der Probe auf das Saphir-Substrat geklebt war. Der Saphir-Kristall wurde an einen Kupferblock geklemmt, der wiederum in einem Probenspieß eingebaut war. Die Mess- und Kontrollleitungen sind vakuumdicht aus dem Probenspieß herausgeführt, so dass der gesamte Probenspieß auf 10^{-5} mbar evakuiert werden konnte. Der Probenspieß wurde in einen Badkryostaten eingeführt, der mit flüssigem Stickstoff oder flüssigem Helium als Kältemittel betrieben wurde. Der Kupferblock, auf dem die Probe befestigt war, hatte direkten Kontakt mit dem Kühlmittel. Durch eine eingebaute Heizung konnte gegengeheizt und somit die gewünschte Temperatur eingestellt werden. Es wurde der Temperatur-Regler *Lakeshore 340* verwendet.

o-TaS₃ wird bei tiefen Temperaturen halbleitend. Meine o-TaS₃-Proben zeigten dann einen elektrischen Leitwert von etwa $5 \cdot 10 \mu\text{S}$ bei $T = 77\text{K}$. Im Gegensatz dazu bleibt NbSe₃ auch bei tiefen Temperaturen metallisch. Die Probe D hatte bei $T = 77\text{K}$ z.B. einen elektrischen Leitwert von etwa 0.1S . Aus diesem Grunde wurden unterschiedliche Messgeräte und Messtechniken für die beiden Materialgruppen verwendet: IV-Kennlinien wurden mit der Stromquelle *Keithley 237*, dem Elektrometer *Keithley 617* als Strommessgerät und dem Multimeter *Keithley 2000* oder *Keithley 2001* als Spannungsmessgerät aufgenommen. Für NbSe₃ mit seinem hohen elektrischen Leitwert wurde als Spannungsvorverstärker das Modell *Stanford Research 560* verwendet. Temperaturabhängige Leitwertmessungen an NbSe₃ wurden mit derselben Anordnung durchgeführt. Der temperaturabhängige Leitwert von o-TaS₃ hingegen wurde mit Hilfe des Lock-In-Verstärkers *Stanford Research 830* als Spannungsquelle und Strommessgerät be-

stimmt, da o-TaS_3 bei einem Abkühlprozess von Raumtemperatur bis auf 77K seinen Leitwert um 4 Größenordnungen ändert. So waren Temperatur-Leitwertmessungen ohne Unterbrechung möglich.

Zeitaufgelöste Messungen wurden nur an o-TaS_3 durchgeführt. Aufgrund des bleibenden metallischen Leitwertes von NbSe_3 werden Spannungsfuktuationen durch den metallischen Teil der Probe kurzgeschlossen. Es wären daher sehr kleine Proben mit kleinem Leitwert und somit einem Querschnitt von weniger als $1\mu\text{m}^2$ erforderlich, um Spannungsfuktuationen beobachten zu können, die das Messrauschen übersteigen. Solche Probengrößen waren aber nicht verfügbar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Rauschmessplatz aufgebaut. Bevor ich diesen Messplatz technisch charakterisiere, möchte ich prinzipielle Punkte ansprechen, die bei Rauschmessungen zu beachten sind. Um empfindliche zeitaufgelöste Signale messen zu können, muss man von außen eingestreute Störsignale und durch die Messapparatur verursachte Streusignale minimieren. Deshalb sollte sich der gesamte Messaufbau in einem Faradayschen Käfig befinden, in dem die Spannungsversorgung für die Messgeräte durch einen Tiefpass nur die reine Netzfrequenz enthält. Messleitungen sind kurz zu halten, müssen parallel hin- und zurückgeführt werden und symmetrisch aufgebaut sein. Kontrollleitungen sollten separat geführt werden. Messungen sollten nicht gepulst sein. Eine detaillierte Anleitung zu Rauschmessplätzen findet sich in (Siemens, 1998a). Der Rauschmessplatz wurde in einer Abschirmkammer (Siemens Typ B83101-A101) mit einem Dämpfungsfaktor von 80–100dB (je nach Frequenz) aufgebaut. Die Messanordnung für Rauschmessungen ist schematisch in Abbildung 5.1 (b) gezeigt. Als rauscharme Stromquelle dienten zwei 12V-Bleiakkumulatoren zusam-

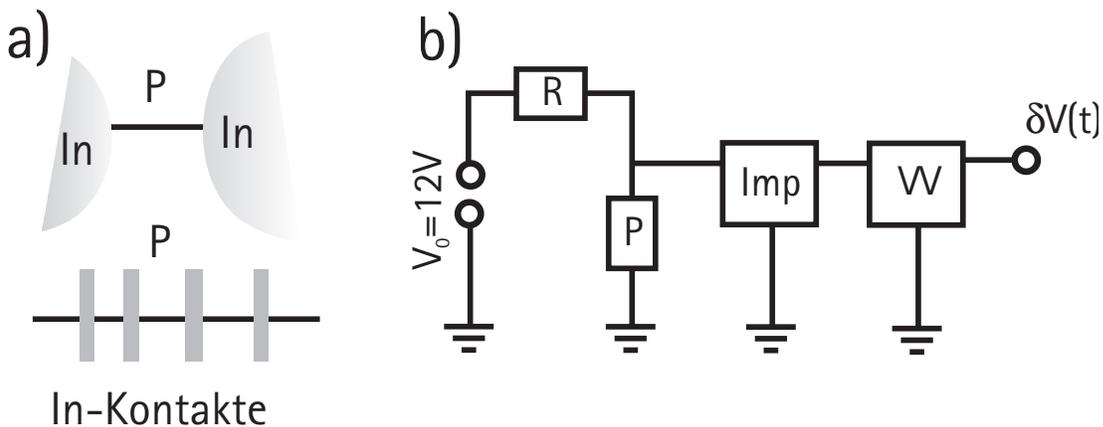


Abbildung 5.1: Schematische Messanordnungen. (a) 2- und 4-Punkt-Kontakt-Schemata der Proben. (b) Für Rauschmessungen an o-TaS_3 wurden 2-Punkt-Messungen verwendet. Über den Lastwiderstand R kann der Gesamtstrom eingestellt werden, der durch die Probe P fließt. Spannungsfuktuationen $\delta V(t)$ werden über einen Impedanzwandler Imp und einen Vorverstärker VV abgegriffen.

men mit einer Widerstandskaskade R , an der Leitwerte von 10nS bis 1S einstellbar sind. Dadurch, dass der Lastleitwert (typischerweise 50nS) wesentlich kleiner ist als der der Probe, kann hier von einer guten Stromquelle ausgegangen werden. Das mittlere Stromrauschen I_{RMS} beträgt nach Nyquist (Bittel, 1978) je nach Temperatur T und Lastleitwert $S=50\text{nS}$ $I_{\text{RMS}}/\sqrt{\Delta F} = \sqrt{4k_{\text{B}}TS} \approx 3\text{fA}/\sqrt{\text{Hz}}$, wobei ΔF die Frequenz-Bandbreite der jeweiligen Messung und k_{B} der Boltzmannfaktor ist. Das dadurch an der Probe mit einem Leitwert von etwa $10\mu\text{S}$ abfallende Spannungsrauschen ist etwa $-180\text{dBV}/\sqrt{\text{Hz}}$. Das Messsignal der Probe wurde mit Hilfe eines einfachen Kryo-Emitterfolgers (Horowitz & Hill, 1989) impedanzgewandelt, so dass ein Tiefpass mit Abschneidefrequenz $f=30\text{kHz}$ aufgrund von Messkapazitäten ($C\approx 100\text{pF}$) zusammen mit dem Probenleitwert ($S\approx 10\mu\text{S}$) umgangen werden konnte. Der nähere Aufbau des Impedanzwandlers, sowie die elektrische Verschaltung und die Übertragungsfunktion finden sich in Anhang B. Das so Impedanzangepasste Messsignal wurde mit dem Vorverstärker *Femto DHPVA* mit einem Eigenrauschen von etwa $-166\text{dBV}\sqrt{\text{Hz}}$ um $40\text{--}60\text{dB}$ verstärkt und mit dem Analog-Digital-Wandler *HP E1430A* digitalisiert. Mit Hilfe des Signalprozessors *HP E1485A*, einer Workstation *HP 9000 V743* und der Software *HP 3587S* konnte dann das Messsignal gespeichert und weiterverarbeitet werden. Die maximale Abtastrate beträgt 10MHz bei einer relativen Auflösung von etwa -130dB . Der Rauschlevel des Messsignals lag in dem Bereich von -80dBV bis -100dBV . Bei der Temperaturkontrolle wurde auf einen selbstgebaute analogen PID-Regler zurückgegriffen (Horowitz & Hill, 1989), da durch den bei Gleichstrom-Messungen verwendeten digitalen Temperatur-Regler *Lakeshore 340* zu starke Störsignale in die Messleitungen eingestreut wurden.

Die Messgröße ist die zeitliche Änderung $\delta V(t)$ der Spannung. Sie wird über einen Hochpass mit Abschneidefrequenz $f=10\text{Hz}\text{--}1\text{kHz}$ abgegriffen. Das Ersatzschaltbild der Probe wurde in Abbildung 4.6 gezeigt. Es setzt sich aus zwei parallel geschalteten Leitwerten zusammen: S_{s} ist der konstante Leitwert der Quasiteilchen und S_{c} der Leitwert der CDW-Phase. Für einen konstanten Gesamtstrom I sind Schwankungen $\delta V(t)$ um den Gleichgewichtswert V_0 proportional zu den zeitlichen Änderungen $\delta I_{\text{c}}(t)$ des CDW-Stromes; denn es gilt

$$\delta I_{\text{c}}(t) = -\delta I_{\text{s}}(t) = -S_{\text{s}}\delta V(t). \quad (5.1)$$

Eine negative Spannungsschwankung bedeutet dementsprechend einen erhöhten CDW-Strom. Im Folgenden werde ich die Symbole $I_{\text{c}}(t)$ für den zeitabhängigen CDW-Strom, I_{c} für sein zeitliches Mittel und $\delta I_{\text{c}}(t)$ für Fluktuationen um den Mittelwert verwenden.

5.2 Messergebnisse

In diesem Abschnitt werden zeitaufgelöste Messungen an den o-TaS_3 Proben A und B diskutiert. Sie haben etwa gleiche Dimensionen von $1.6\text{mm}\times 4\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$

(eine Übersicht über die verwendeten Proben findet sich in Tabelle 5.1). Beide Proben unterscheiden sich in der Kontaktierung.

Homogene Kontakte entsprechen homogenen Randbedingungen: Das elektrische Feld ist für alle Domänen in der Probe gleich groß. Dadurch entsteht ein simultaner Wettbewerb vieler verschiedener Domänen mit etwa gleicher Größe und jeweils ähnlicher charakteristischer Grundfrequenz. Man kann von einer typischen (gemittelten) Domäne ausgehen, die den Transport bestimmt. Das kritische elektrische Schwellenfeld ist räumlich konstant und das Schwellenverhalten ist scharf (Borodin *et al.*, 1986). Da alle Domänen ähnliches NBN im Leistungsspektrum zeigen, werden die charakteristischen Spektrallinien der einzelnen Domänen im Leistungsspektrum überlagern, was ein genaues Studium von Lage und Form der NBN-Grundfrequenz zusammen mit ihren höheren Harmonischen erschwert. Geht man davon aus, dass das BBN innerhalb einer Domäne entsteht, so kann das BBN an solch einer Probe, deren Transport durch eine gemittelte Domäne beschrieben werden kann, gut analysiert werden. Probe A zeigt ein solches Verhalten. Sie hat eine scharfe Schwelle in der IV-Kennlinie (vgl. 3.1 (a) links) und eine Überlagerung vieler Spektrallinien von benachbarten NBN-Grundfrequenzen in einem engen Frequenzbereich (vgl. Abb. 3.4 (a) und 5.9). Sie eignet sich dementsprechend gut für die Analyse des gemessenen BBN.

Inhomogene Kontakte ergeben inhomogene Randbedingungen und bilden die Regel im Experiment. Das elektrische Feld variiert für unterschiedliche Domänen, so dass einige Domänen gegenüber anderen 'bevorzugt' werden und mehr Strom tragen. Die charakteristischen Grundfrequenzen unterscheiden sich stark. Es ist nicht mehr möglich, von einer typischen Domäne auszugehen. Das kritische Schwellenfeld variiert räumlich, so dass ein weiches, gedehntes Schwellenverhalten in der IV-Kennlinie beobachtet wird. Da die NBN-Grundfrequenzen der einzelnen Domänen im Leistungsspektrum deutlich separieren, kann Form und Lage der Grundfrequenz mit ihren höheren Harmonischen gut analysiert werden, während das BBN im Leistungsspektrum sich aus den einzelnen, sehr unterschiedlichen Beiträgen zusammensetzt und einer genauen Analyse nur schwer zugänglich ist. Probe B zeigte sowohl in der IV-Charakteristik¹ als auch in den Leistungsspektren (vgl. Abb. 3.4 (b)) das genannte Verhalten. Deshalb eignet sich diese Probe gut, die Eigenschaften des NBN im Leistungsspektrum zu studieren.

Im Folgenden werde ich zuerst auf gemessene Zeitreihen von Probe A eingehen, danach das BBN dieser Probe analysieren und schließlich das NBN von Probe B erörtern. Im Anschluss eines jeden Abschnittes werde ich dann die Ergebnisse mit Phänomenen, von denen in der Literatur berichtet wird, vergleichen und im Rahmen des zeitabhängigen statistischen Phasenschlupf-Modells interpretieren.

¹Eine genaue Diskussion von Gleichstrom-Messungen an diesen Proben findet sich in der Diplomarbeit von N. Sandersfeld (1997). Probe A entspricht dort Probe Daisy und Probe B Probe Claire.

5.2.1 Zeitsignal

Messungen:

Abbildung 5.2 zeigt typische Schwankungen $\delta I_c(t)$ des CDW-Stromes um seinen jeweiligen Gleichstrom-Wert I_c . Die Daten sind an Probe A gemessen. Für CDW-

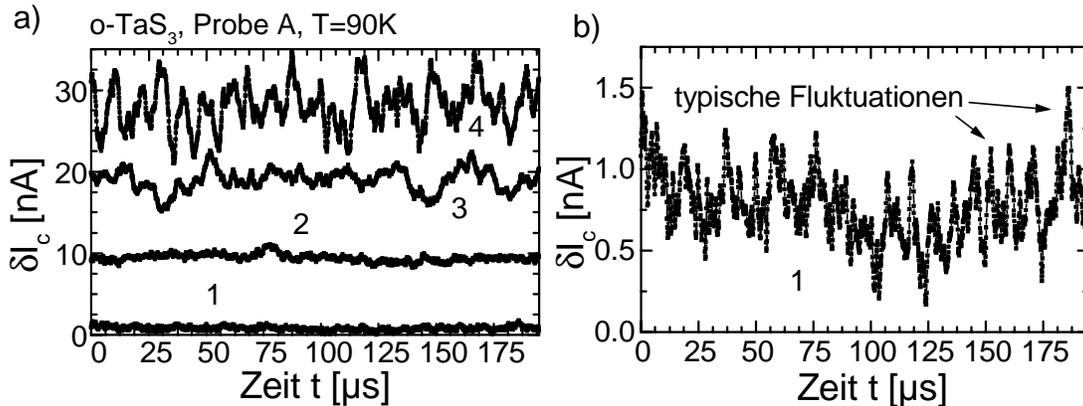


Abbildung 5.2: Zeitliche Schwankungen des CDW-Stromes für verschiedene CDW-Ströme I_c oberhalb des Schwellenstroms I_T . In (b) ist die Stromachse von Kurve 1 in (a) um den Faktor 20 vergrößert.

Ströme I_c ($I_c \approx 0$) erkennt man den Rauschlevel mit einer Amplitude von etwa 1nA (siehe Zeitreihe 1). Für steigende CDW-Ströme ($I_c > 0$) treten solche Schwankungen häufiger auf, werden regelmäßiger, und ihre Amplitude wird größer. In der Zeitreihe 3, die nochmals in Abbildung 5.3 (a) vergrößert dargestellt ist, kann man Strukturen auf einer Zeitskala von 3 bis $5\mu\text{s}$ erkennen. Die typische Periode für Schwankungen liegt in demselben Zeitbereich. Diese Periode wird für höhere Ströme kleiner. Die typische Höhe solcher Stromschwankungen I_c nimmt ungefähr ein Vielfaches von $\Delta I_c \approx 1\text{nA}$ an. Eine Statistik über die Fläche unter solchen typischen Schwankungen in der CDW-Strom-Zeitreihe, die einer Ladung entspricht, ist in Abbildung 5.3 (b) zu sehen. Sie zeigt das häufigere Vorkommen solcher Ladungsmengen für positive Ereignisse (positive Schwankungen in $\delta I_c(t)$). Das Histogramm wurde mit Hilfe des folgenden Algorithmus gewonnen: Die Zeitreihe wurde über 5 Messpunkte geglättet, um den hochfrequenten Rauschanteil zu unterdrücken. (Die Abtastfrequenz betrug 10MHz.) Danach wurde die Standardabweichung über 11 Messpunkte berechnet, um starke Änderungen in der Zeitreihe zu detektieren. Berücksichtigt man zusätzlich das Vorzeichen der Ableitung an der jeweiligen Stelle, so kann man eine positive oder negative Schwankung an der Abfolge der Änderung der Standardabweichung erkennen. Mit Hilfe einer Schwelle, die im Rahmen gewisser Grenzen frei gewählt werden kann, lassen sich positive und negative Ereignisse detektieren, die eine

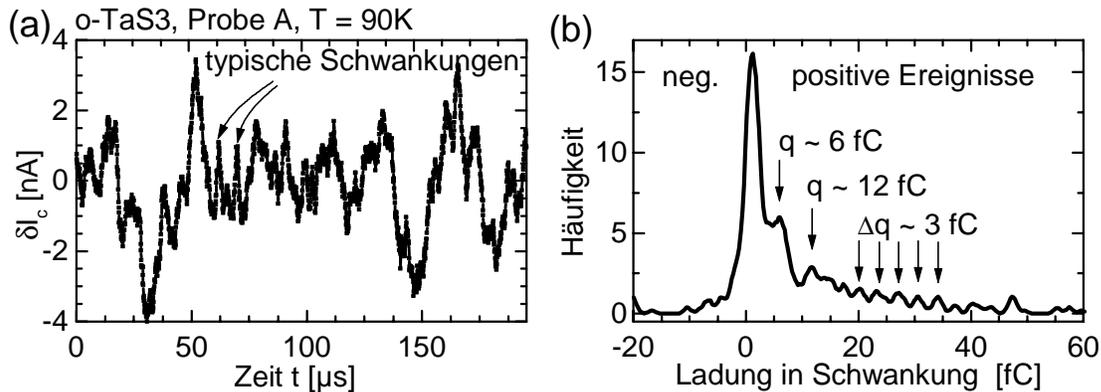


Abbildung 5.3: (a) Vergrößerte Darstellung der Zeitreihe 3 von Abb. 5.2 und (b) Statistik über die Fläche unter einer Stromfluktuation, die einer Ladungsmenge entspricht. Diese Statistik wurde mit Hilfe eines Algorithmus gewonnen, der im Text erklärt wird.

gewisse Höhe haben und regelmäßig verlaufen. Die Fläche unter so erkannten Ereignissen wurde bestimmt und in dem Histogramm 5.3 (b) aufgetragen. Dieser Algorithmus ist symmetrisch für positive und negative Ereignisse. Er ergab bei normal verteilten Zeitreihen eine Poisson-verteilte Statistik. In dem Histogramm ist das häufigere Auftreten der Ladungsmengen von etwa 6fC und 12fC zu sehen. Höhere Maxima mit allerdings geringerem statistischen Gewicht lassen auch auf Ladungspakete von 3fC schließen. Ein solches Ladungspaket entspricht den markierten Schwankungen in Abb. 5.3 (a). Negative Schwankungen mit Minima in der Zeitreihe, die von dem Algorithmus erkannt wurden, kamen wesentlich seltener vor. Auch ist in diesem negativen Teil der Ladungsschwankungen keine signifikante Struktur zu erkennen.

Diskussion

Eine direkte Analyse von Zeitreihen an o-TaS₃, die unter Konstantstrom-Bedingungen aufgenommen wurden, findet sich nicht in der Literatur. Ong (1984a; 1985) berichteten von Zeitreihen, die unter vergleichbaren Messbedingungen an o-TaS₃ aufgenommen wurden. Sie entsprachen denen in Abbildung 5.2. Die Autoren diskutierten allerdings Sprünge der Spannung, die im transienten Verhalten nach dem Aufprägen eines Gleichstroms auftreten. Marley (1994) fand Random-Telegraph-Signale an o-TaS₃, benutzten jedoch eine andere Anordnung der Kontakte, so dass ein Vergleich mit den hier diskutierten Daten nicht möglich ist. Bloom (1993; 1994) beobachtete intermittentes Verhalten in Zeitreihen, die an NbSe₃ aufgenommen wurden. Er sah Spannungsspitzen mit negativem Vorzeichen. Ein ähnliches Verhalten ist auch in *Blauen Bronzen* bekannt, einer Mate-

rialgruppe, die CDW-Systeme ausbildet. Dumas (1983) berichtete ebenfalls von negativen diskreten Spannungssignalen, die positive CDW-Stromimpulse bedeuten. Ihre Breite betrug etwa 50ms beim Einsetzen des CDW-Stromes. Diese nahmen mit wachsendem CDW-Strom zu. Maeda (1986b) analysierte intermittentes Verhalten an der Materialgruppe der Bronzen.

Die hier vorgestellten Messergebnisse stimmen mit denen aus der Literatur überein. Die Zeitreihenanalyse legt die Vermutung nahe, dass Schwankungen im CDW-Strom auf positive Einzelsignale zurückgeführt werden können. Diese Annahme ist auch für andere CDW-Systeme gültig. Die Dauer eines Einzelsignals in der oben diskutierten Zeitreihe beträgt etwa $3\text{--}5\mu\text{s}$. Sie entspricht somit dem Frequenzbereich, in dem das BBN liegt. Die typische Periode stimmt etwa mit der NBN-Grundfrequenz überein. Die Zeitreihenanalyse der Rauschmessungen lässt vermuten, dass die Schwankungen in dem CDW-Strom auf sich ähnelnde Einzelereignisse zurückgeführt werden können.

5.2.2 Breitband-Rauschen (Broad-Band Noise, BBN)

Messungen

In Abbildung 5.4 ist das BBN von Probe A in Leistungsspektren für verschiedene Temperaturen und Ströme dargestellt. Die entsprechenden CDW-Ströme sind in der Abbildung angegeben. Das BBN kann in drei Bereiche aufgeteilt werden:

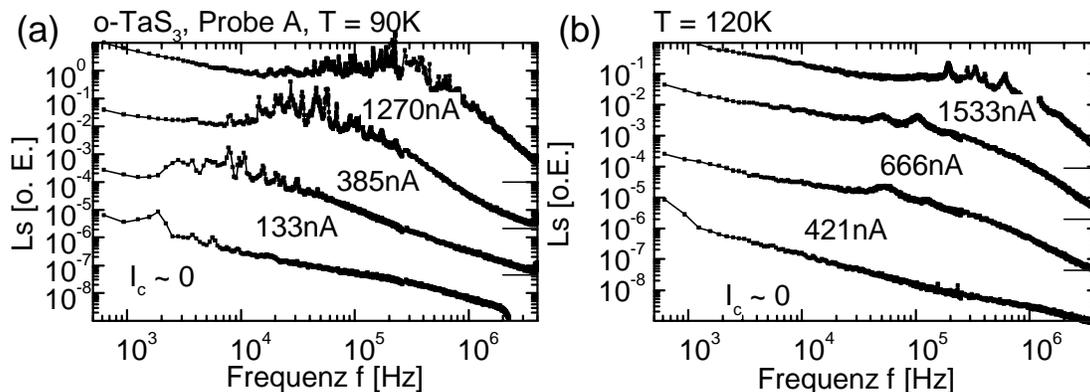


Abbildung 5.4: Leistungsspektrum des zeitabhängigen CDW-Stroms in Abhängigkeit von der Frequenz für o-TaS_3 (Probe A). Man erkennt das Breitband-Rauschen für zwei verschiedene Temperaturen $T=90\text{K}$ (a) und $T=120\text{K}$ (b). Der CDW-Strom ist jeweils angegeben. Die Kurven sind vertikal versetzt dargestellt. Der Vergleichslevel ist durch den Strich rechts angedeutet. Bei $T=90\text{K}$ und $I_c \approx 0$ wurde ein Tiefpass mit einer Abschneidefrequenz $f=2.56\text{MHz}$ verwendet, bei allen anderen Messungen war die Abschneidefrequenz $f=5.12\text{MHz}$.

Von kleinen Frequenzen kommend fällt es leicht, bleibt dann konstant und sinkt danach mit f^{-1} bis f^{-3} ab. Mit wachsendem CDW-Strom verschieben sich die drei Bereiche zu höheren Frequenzen, wobei der gesamte Frequenzbereich der Leistungsspektren konstant bleibt. Dieses Verhalten wird unabhängig von der Temperatur beobachtet. Das Plateau variiert mit der Temperatur.

Diskussion

In der Literatur wird das BBN mit dem Hin- und Herspringen des Systems zwischen diskreten Zuständen in Verbindung gebracht (Bhattacharya *et al.*, 1989; Pokrovskii *et al.*, 1993; Bloom *et al.*, 1994; Marley *et al.*, 1994). Ein solcher Multi-Level-Markov-Prozess ergibt im Leistungsspektrum L_s eine Überlagerung von Lorenzkurven mit verschiedenen Übergangszeiten τ zwischen den einzelnen Zuständen

$$L_s(f) \propto \int g(\tau) \frac{\tau}{1 + (2\pi f\tau)^2} d\tau. \quad (5.2)$$

Mit einer geeigneten Verteilung $g(\tau)$ für die Übergangszeiten kann das BBN interpretiert werden. Das Plateau im Leistungsspektrum (vgl. Abb. 5.4) entspricht einer typischen Übergangszeit, die exponentiell von der Temperatur abhängt. Die gleiche Übergangszeit wird in Messungen der Wechsellleitfähigkeit beobachtet (Bhattacharya *et al.*, 1989). Dieser Zusammenhang zwischen BBN, einem Phänomen, das oberhalb des Schwellenstroms beobachtet wird, und der Wechsellleitfähigkeit, einem Phänomen, das unterhalb des Schwellenstroms beobachtet wird, lässt vermuten, dass das BBN im Volumen entsteht.

Im Rahmen des zeitabhängigen statistischen Phasenschlupf-Modells wird das BBN auf die Fouriertransformierte des Einzelsignals zurückgeführt (vgl. Gl. (4.12)). Geht man von einem räumlich ausgedehnten System aus, so ergibt sich eine Überlagerung von Einzelsignalen, die nach der Häufigkeit des Vorkommens an verschiedenen Orten gewichtet sind. Die Parameter bestehen aus der Probenlänge $2L$, dem Ort a , ab dem die CDW entspannt ist, dem Ort z_{ps} eines Phasenschlupfes, der Diffusionskonstante D und dem Vorfaktor des CDW-Einzelsignals, der mit der transportierten Ladung skaliert. Für eine gemessene Probenlänge von $2L = 1.6\text{mm}$ wurden die übrigen als freie Parameter benutzt, um die Voraussagen der Theorie an die Messdaten anzupassen. Abbildung 5.5 zeigt die Leistungsspektren aus dem Experiment im Vergleich mit denen, die aus der Theorie kommen, für eine Temperatur von 100K und für drei verschiedene CDW-Ströme. Es ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen. Die jeweiligen Fit-Parameter sind Tabelle 5.2 zu entnehmen. Für kleine CDW-Ströme ($I_c \approx 87\text{nA}$) kann das BBN mit Hilfe eines Einzelsignals beschrieben werden, während für den Fit höherer CDW-Ströme zwei ($I_c \approx 230\text{nA}$ und 673nA) Phasenschlupf-Ereignisse benutzt wurden: ein Ereignis in der Nähe des Kontaktes und eines weiter entfernt. Die angegebenen Parameter haben einen relativen Fehler von 20–50%.² Innerhalb dieser

²Die Fehlerabschätzung wurde durch den Vergleich von verschiedenen Sätzen von Fitparametern

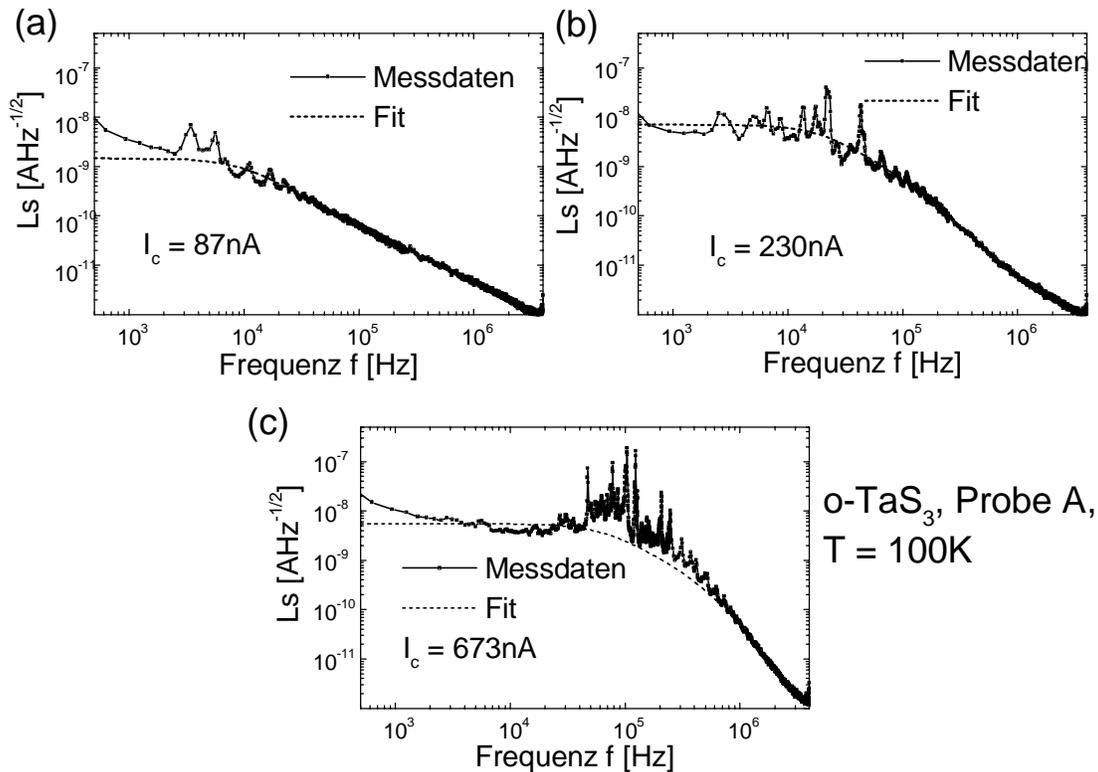


Abbildung 5.5: Vergleich der Leistungsspektren aus der zeitabhängigen Phasenschlupf-Theorie und aus der Messung für verschiedene CDW-Ströme ((a) $I_c = 87\text{nA}$, (b) $I_c = 230\text{nA}$ und (c) $I_c = 673\text{nA}$) und konstanter Temperatur ($T = 100\text{K}$). Die Parameter, die sich aus der Theorie ergeben, sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Toleranz konnten kaum Abweichungen von den angegebenen Kurven beobachtet werden. Die Abhängigkeit der Parameter von der Temperatur ist nicht interpretierbar, da die Variation der Parameter bei Temperaturänderung innerhalb der oben genannten Toleranzen lag. Das Plateau entspricht der Zeit, innerhalb der ein Einzelsignal abgeklungen ist. Die Diffusionskonstanten liegen in dem für Festkörper üblichen Bereich. Sie steigen für höhere CDW-Gleichströme. Der Ort α der ungefähr entspannten CDW ergibt sich zu 3 bis 4mm. Diese Werte sind äquivalent zu denen aus der Literatur (Adelman *et al.*, 1996; Lemay *et al.*, 1998; Requardt *et al.*, 1998). Es muss allerdings beachtet werden, dass diese Autoren exponentielle Abklinglängen von 100–200 μm angegeben haben. Die Tatsache, dass für höhere CDW-Ströme zwei Einzelsignale für den Fit benötigt werden, eines nahe am Kontakt und eines weiter entfernt davon, entspricht der Modellvorstellung, dass für höhere Ströme die CDW stärker verspannt ist. Dadurch treten

gewonnen. Diese Werte sind nur ein grober Schätzwert.

Tabelle 5.2: Fitparameter, die sich aus dem Vergleich von Experiment und zeitabhängigen Phasenschlupf-Theorie ergeben (vgl. Gl. (4.33) und Abb. 4.8). Bei einer halben Probenlänge von $L = 0.8\text{mm}$ wurden für den jeweiligen CDW-Strom I_c die Diffusionskonstante D , der Ort der entspannten CDW a , der Vorfaktor c_0 und der Ort des Phasenschlupfes z_{ps} an die Messdaten angepasst.

L[mm]	I_c [nA]	$D[\text{cm}^2/\text{s}]$	$a[\text{mm}]$	$c_0[\text{Acm}^2/\text{s}]$	$z_{ps}[\text{mm}]$
0.8	87	50	4	$1 \cdot 10^{-10}$	0.96
0.8	230	100	4	$2 \cdot 10^{-10}$ $1 \cdot 10^{-9}$	1.9 0.8
0.8	673	200	3	$5 \cdot 10^{-9}$ $2 \cdot 10^{-10}$	2.5 0.96

vermehrt Phasenschlupf-Ereignisse weiter entfernt vom Kontakt auf. Aus dem Leistungsspektrum ergibt sich der Vorfaktor $c_0 \approx 10^{-10}\text{Acm}^2/\text{s}$. Um den Vorfaktor mit der Theorie vergleichen zu können, muss die Anzahl der Domänen N_D in der Probe und die Schwerpunktszeit $t_m \approx 1/f_1 = 10^{-4}\text{s}$ berücksichtigt werden. Es ist mit Gleichung (4.12) $j_0 = c_0 \sqrt{\frac{t_m}{N_D}} \approx 10^{-14}\text{Acm}^2$, wenn die Signale, die von einer einzelnen Domäne stammen, unkorreliert sind. Für die transportierte Ladung errechnet sich dann nach Gleichung (4.27) $eN = \frac{j_0}{\pi D} \approx 10^{-16}\text{C}$. Diese Ladungsmenge erzeugt das jeweilige Einzelsignal und entspricht der Ladung, die in eine Domäne eingebracht oder aus ihr herausgenommen wird. Mit etwa 10^3 Strängen in einer Domäne (was einem Domänen-Durchmesser von 20nm entspricht (Monceau, 1985)) ergibt sich eine Ladungsmenge von einigen Elementarladungen, die bei einem Phasenschlupf für einen Strang konvertiert wird.

Das BBN in Blauen Bronzen (Maeda *et al.*, 1986a) und in NbSe_3 (Bloom *et al.*, 1994) ist proportional zu $f^{-\alpha}$, wobei $\alpha \approx 1$ ist. Der Frequenzbereich, in dem BBN beobachtet wird, ist stark materialabhängig. Während er sich für o-TaS₃ und die Blauen Bronzen bis zu einigen 10MHz-Bereich erstreckt, reicht er bei NbSe_3 nur bis zu einigen 10kHz-Bereich.

5.2.3 Schmalband-Rauschen (Narrow-Band Noise, NBN)

Messungen

Ein typisches Rauschspektrum von Probe B hatte ich in Abbildung 3.4 (a)-Mitte gezeigt. Das NBN mit den zwei Grundfrequenzen bei etwa 6kHz und 29kHz hat eine unterschiedliche Form. Der Peak bei 29kHz zeigt eine relative Güte $Q = f_1/\Delta f_1$ von 10. Hier ist f_1 die entsprechende Grundfrequenz, während Δf_1 die Halbwertsbreite darstellt. Bei 6kHz sind zwei eng benachbarte Peaks mit einer Güte

von über 100 zu erkennen. Im Folgenden werde ich diese Peaks mit hoher Güte genauer analysieren. Sie zeigen typische Eigenschaften von CDW-Systemen, die Rückschlüsse auf die ihnen zugrunde liegenden mikroskopischen Prozesse zulassen. In Abbildung 5.6 ist der betreffende Frequenzbereich vergrößert dargestellt. Um eine frequenzgenaue, scharfe Darstellung zu erreichen, wurde das Hanning-

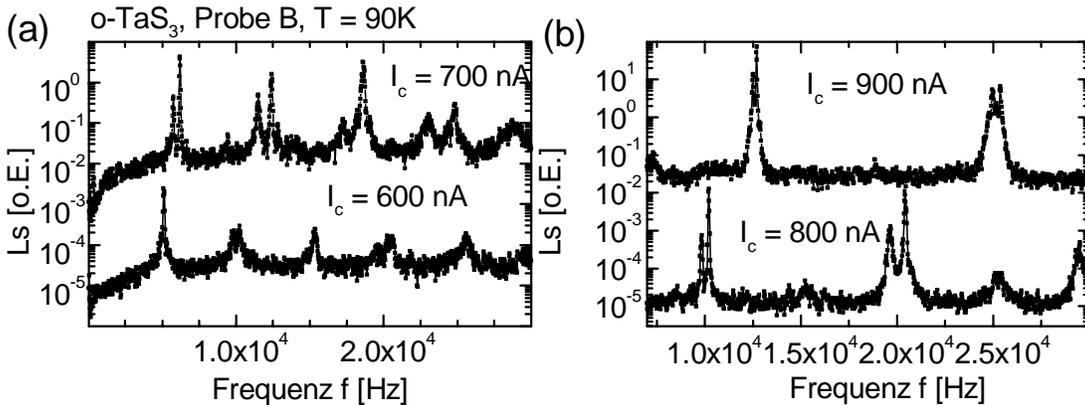


Abbildung 5.6: Leistungsspektrum der Probe B ($o\text{-TaS}_3$) für verschiedene CDW-Ströme. Die Kurven sind jeweils verschoben, um ein übersichtlichere Darstellung zu ermöglichen. Die Skala gilt jeweils für die untere Kurve. Die obere hat denselben Untergrundlevel.

Fenster (Press *et al.*, 1994) für die Fouriertransformation gewählt und über 16 Spektren gemittelt. Bei einem Strom von $I_c = 600\text{ nA}$ ist die NBN-Grundfrequenz 5 kHz , der Peak hat eine Breite von weniger als 60 Hz . Die zweite und vierte Harmonische zeigen eine Aufspaltung, die erste, dritte und fünfte nur ansatzweise oder nicht. Für einen Strom $I_c = 700\text{ nA}$ ist diese Aufspaltung auch bei der Grundfrequenz deutlich zu sehen. Sie beträgt etwa 450 Hz und nimmt für $I_c = 800\text{ nA}$ auf 350 Hz und bei $I_c = 900\text{ nA}$ weiter auf 170 Hz ab. Das Verhältnis von Maximum zu Untergrund bei dem Leistungsspektrum von $I_c = 700\text{ nA}$ ist etwa $20\text{--}30\text{ dB}$ für die eine Grundfrequenz, während sie für die benachbarte zweite Grundfrequenz etwa $10\text{--}20\text{ dB}$ beträgt. Es ist dementsprechend eine asymmetrische Aufspaltung zu erkennen.

In Abbildung 5.7 ist die Leistungsdichte der Probe B in Abhängigkeit von der Frequenz für verschiedene Temperaturen gezeigt. In dieser Auftragung habe ich die Stromwerte für die unterschiedlichen Temperaturen so gewählt, dass jeweils die erste Grundfrequenz in den Leistungsspektren übereinstimmt. Da jedoch experimentell nicht genau die gleiche Frequenz eingestellt werden konnte, wurden die Frequenzachsen in (a) und (b) auf die jeweilige Grundfrequenz von etwa 6.4 kHz bzw. 10.2 kHz normiert. Zur Orientierung ist wieder das Spektrum bei $T = 90\text{ K}$ und $I_c = 700\text{ nA}$ in (a) unten dargestellt (siehe auch Abb. 3.4). In dieser Auftragung ist

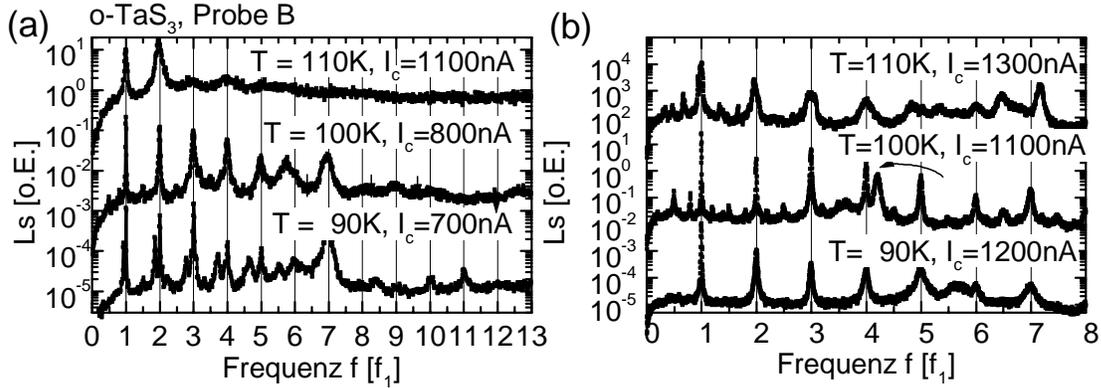


Abbildung 5.7: Leistungsdichten der Probe B im Vergleich für verschiedene Temperaturen aber gleiche NBN-Grundfrequenzen von (a) etwa 6.4kHz und (b) etwa 10.2kHz (erreicht durch Variation des CDW-Stroms I_c). Für die unterste Kurve gilt die Skala, die anderen haben denselben Untergrundlevel. Mischfrequenzen in der mittleren Kurve in (b) sind mit Pfeilen markiert, die Vielfache der beiden NBN-Grundfrequenzen f_1 und $\tilde{f}_1 = 4.2f_1$ sind.

zu erkennen, dass die Harmonischen f_n genaue Vielfache n der Grundfrequenz f_1 im Rahmen der Auflösungsgrenze von $(f_n - nf_1) < 30\text{Hz}$ sind. Der Peak bei $f \approx 7f_1$ ist keine genaue Harmonische und stellt eine zweite Grundfrequenz dar, deren zweite Harmonische in Abbildung 3.4 (a) zu sehen war. Das Verhältnis der Höhe der Spektrallinie bei der NBN-Grundfrequenz zu denen weiterer Harmonischer hängt von der Temperatur und dem CDW-Strom ab. In manchen Fällen wird es größer als eins (für $T=100\text{K}$, $I_c=800\text{nA}$, für $T=90\text{K}$, $I_c=1200\text{nA}$ und $T=110\text{K}$, $I_c=1300\text{nA}$), in manchen Fällen wird es kleiner als eins (für $T=90\text{K}$, $I_c=700\text{nA}$ und $T=110\text{K}$, $I_c=1100\text{nA}$); in manchen Fällen alterniert es (für $T=100\text{K}$, $I_c=1100\text{nA}$). Für höhere Temperaturen nimmt die Güte $Q = f_1/\Delta f_1$ ab, und eine Aufspaltung der Grundfrequenz ist nicht mehr erkennbar. Das Gleiche gilt für höhere Ströme in Abbildung 5.7 (b). Für $T=100\text{K}$ existieren neben der Grundfrequenz f_1 benachbarte Satelliten-Peaks, die sich durch eine Linearkombination von ganzzahligen Vielfachen der NBN-Grundfrequenz f_1 mit der zweiten NBN-Grundfrequenz $\tilde{f}_1 \approx 4.2f_1$ erklären lassen ($nf_1 - \tilde{f}_1$, $n \in [5, 6, 7, \dots]$; $\tilde{f}_1 - mf_1$, $m \in [3, 2, 1, \dots]$). Weitere Maxima sind bei $f = (n + 1/2)f_1$, $n \in [0, 1, 2, \dots]$ zu beobachten.

Die lineare Beziehung zwischen dem CDW-Gleichstrom I_c und der Grundfrequenz des NBN war in Abbildung 3.5 gezeigt worden. Die Bestimmung des CDW-Stroms auf 1% aus der Strom-Spannungskennlinie ist problematisch. Um den funktionalen Zusammenhang zwischen CDW-Strom und NBN-Grundfrequenz genauer zu untersuchen, benutze ich die Annahme, dass die aufgespalteten Grundfrequenzen von jeweils einem Stromkontakt an derselben Domäne herrühren. Experimente von Ong (1984b) und Borodin (1985) an NbSe_3 und o-TaS_3 bestätigen

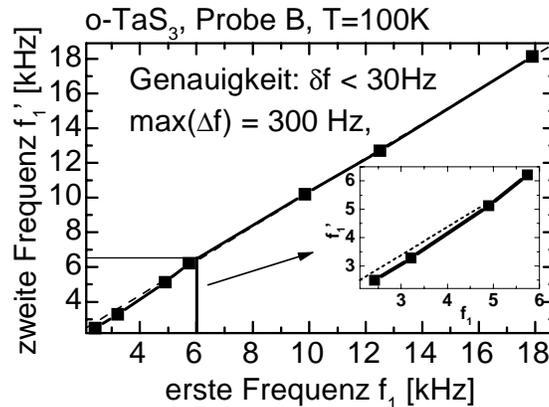


Abbildung 5.8: Abhängigkeit der einen Grundfrequenz von der anderen benachbarten Grundfrequenz für verschiedene CDW-Gesamtströme. Für kleine Frequenzen tritt eine Abweichung $\Delta f \gg \delta f$ von der linearen Beziehung auf. Die Frequenzen wurden mit einer Genauigkeit von $\delta f < 30\text{Hz}$ bestimmt.

diese Annahme. Wenn beide Frequenzen auf eine Domäne zurückgeführt werden können, sind sie beide durch den gleichen CDW-Gleichstrom, der durch diese Domäne fließt, bestimmt. Trägt man beide Frequenzen in Abhängigkeit voneinander auf, so sollte eine Gerade zwischen beiden Grundfrequenzen zu erkennen sein, wenn eine genaue lineare Abhängigkeit zwischen der NBN-Grundfrequenz und dem CDW-Gleichstrom gilt. In Abbildung 5.8 sind beiden Grundfrequenzen in Abhängigkeit voneinander gezeigt. Um ihre Frequenzen genau zu bestimmen, wurden auch die höheren Harmonischen analysiert. Der relative Fehler dieser Analyse liegt unter 1%. Für kleine Frequenzen erkennt man eine Abweichung von 10% von der Geraden, die für höhere Frequenzen und damit höhere CDW-Ströme bestimmt wurde. Die Linearität zwischen dem CDW-Strom und der NBN-Grundfrequenz gilt somit nur asymptotisch für größere Ströme.

Die bis jetzt diskutierten Spektren, die das NBN zeigten, konnten nach einem gewissen Schema analysiert werden. Diese Tatsache beruhte darauf, dass das NBN, das Probe B zeigte, klar in zwei unterschiedliche Frequenzbereiche zerfällt. Für höhere Temperaturen sind jedoch ungeordnete Spektrallinien zu erkennen, deren Frequenzen nur zum Teil miteinander in Beziehung gebracht werden können und deren Form stark variiert. Abbildung 5.9 (a) zeigt ein Leistungsspektrum von Probe B bei $T=77\text{K}$ und bei $T=130\text{K}$ sowie den jeweils angegebenen CDW-Strömen. Eine genaue Analyse dieser Spektren ist nicht möglich. Ein Leistungsspektrum von Probe A mit linearer Frequenzachse ist exemplarisch in Abb. 5.9 (b) gezeigt. Es überlagern viele Spektrallinien mit ähnlichen NBN-Grundfrequenzen, so dass eine Zuordnung der einzelnen NBN-Grundfrequenzen zu ihren höheren Harmonischen sowie ihre Kopplungsfrequenzen sehr komplex ist.

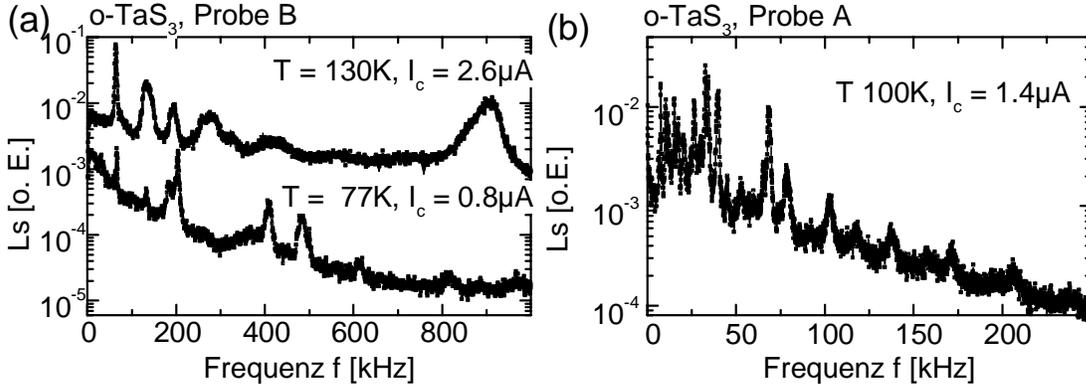


Abbildung 5.9: Leistungsspektrum, das NBN zeigt, in dem allerdings nur teilweise die Frequenzen zugeordnet werden können. (a) zeigt das Rauschen für Probe B. Während die Spektren im Temperaturbereich von 90K bis 120K (vgl. Abb. 5.6 und 5.7) interpretiert werden können, ist dies für tiefere ($T=77\text{K}$) als und für höhere Temperaturen ($T=130\text{K}$) hier problematisch. Die höheren Harmonischen sind nicht eindeutig zuzuordnen und ihre Form variiert stark. In (b) ist ein Leistungsspektrum von Probe A mit linearer Frequenzachse zu sehen. Es sind viele verschiedene Grundfrequenzen des NBN zu erkennen, die teilweise überlagern. Eine Interpretation dieses Spektrums ist ebenso schwierig.

Diskussion

Die hier dargestellten Phänomene konvergieren mit solchen in der Literatur. Borodin (1985; 1987) haben von o-TaS₃ Proben berichtet, die NBN mit einer Güte von 1000 zeigten. Sie fanden eine Aufspaltung der Grundfrequenz sowie die Kopplung von verschiedenen Frequenzen in der Probe oder durch das Aufprägen einer externen Frequenz (mode-locking). Brown (1985) berichtete von mode-locking-Experimenten an o-TaS₃. In NbSe₃ und in Blauen Bronzen wurde ebenfalls das Aufspalten des NBN gefunden (Ong *et al.*, 1984b; Thorne *et al.*, 1987b; Janossy *et al.*, 1987b) und auf eine unterschiedliche Temperatur an beiden Kontakten zurückgeführt.

Aus der NBN-Analyse ergeben sich einige Abschätzungen für die Folge-Statistik von Phasenschlupf-Ereignissen. Die Güte Q gibt eine untere Schranke für die Breite der Wahrscheinlichkeitsdichte $P_1(\Delta t)$. Es ergibt sich mit Gleichung (4.20)

$$\beta = \frac{t_s}{t_1} < 0.01. \quad (5.3)$$

Dieser Wert ist konsistent mit dem, der sich aus dem Verhältnis zwischen Maximum und Untergrund der Grundfrequenz ergibt (vgl. Gl. (4.19)):

$$\beta = \frac{1}{4\pi\sqrt{S_{\text{max}}^1}} < 0.008. \quad (5.4)$$

Die Amplituden-Schwankungen der höheren Harmonischen können damit jedoch nicht erklärt werden.

Die Aufspaltung der Grundfrequenzen ist in der Modellvorstellung plausibel: Phasenschlupf-Ereignisse finden an beiden Kontakten statt. Die Konversionsraten für das Einfügen und das Herausnehmen von Ladungsträgern ist aber nicht gleich. Die Raten sind nur über den CDW-Gleichstrom, der durch den Strang fließt, miteinander verknüpft. Aus diesem Grunde können beide Stromkontakte voneinander unabhängige NBN-Grundfrequenzen ausbilden. Beide Grundfrequenzen können nun auch durch einen Temperaturgradienten in der Probe zusätzlich beeinflusst werden (Ong *et al.*, 1984b). Diese Erklärung stimmt nicht für das Aufspalten der Grundfrequenz in Probe B: Sie war gut an das Kältereservoir gekoppelt. Außerdem nahm die Aufspaltung für größer werdende CDW-Ströme und dadurch mögliche leichte Aufheizung ab.

Für kleine CDW-Gleichströme sieht man eine Abweichung der Linearität zwischen I_c und f_1 . Eine Abschätzung nach Gleichung (4.14) ergibt

$$\delta t = t_m - t_1 > \frac{\delta f}{f_1^2} = 30 \mu\text{s}, \quad (5.5)$$

wobei sich $\Delta f = 300\text{Hz}$ und $f_1 = 3\text{kHz}$ aus dem Einsatz von Abb. 5.8 ergeben. Für die Totzeit gilt dabei $t_1 = 2\text{ms}$.

Als qualitativer Verlauf für die Folge-Statistik kann der in Abbildung 4.3 gezeigte angenommen werden. Für kleinere CDW-Ströme ist das Maximum breiter und nimmt dann für größer werdende CDW-Ströme die Form einer Dirac-Funktion an. Der mikroskopische Prozess, der dieser Folge-Statistik zugrunde liegt, kann jedoch nicht anhand der hier vorgestellten Analyse identifiziert werden. Es ergeben sich aus den gezeigten Daten allerdings einige grundsätzliche Hinweise. Die Folge-Statistik hat eine sehr scharfe Zeitabhängigkeit: Da sie sich aus dem Integral (Gln. (4.4), (4.6)) über den Strang ergibt, muss ein Phasenschlupf-Ereignis von einem Punkt ausgehen und in einem großen Bereich um den Kontakt Phasenschlupf-Ereignisse beeinflussen. Diese Vorstellung ist konsistent mit der Zeitreihen- und der BBN-Analyse. Hier ergaben Schätzwerte, dass ein Phasenschlupf-Ereignis mit einer Konversion von einigen Elementarladungen in einem Strang verbunden ist. Räumlich aufgelöste, stationäre Messungen an NbSe_3 bestätigen dieses Bild des Kollapses an dem Kontakt. Lemay (1998) hat die gemittelte Phasenschlupf-Rate in Abhängigkeit von der Verspannung bestimmt. Er fand eine homogene thermische Nukleation (vgl. Gl. (4.36)) in der Nähe eines Stromkontakts. Entfernt von diesem Kontakt nahm die Rate jedoch bei gleicher Verspannung zu und wich zudem von der inversen exponentiellen Abhängigkeit der Verspannung von der Rate, die einem thermisch aktivierten Prozess entspricht (vgl. Gl. (4.36)), ab. Beachtet man nun, dass die Verspannung an den Kontakten am höchsten ist (Requardt *et al.*, 1998; Lemay *et al.*, 1998) (vgl. Gl. (4.43)), so kann man diese Messung wie folgt interpretieren: Ein Phasenschlupf-Ereignis wird thermisch an einem Kontakt ausgelöst, wenn dort die Differenz der chemischen Potentiale zwischen beiden Phasen am größten und damit die Verspannung

der CDW am stärksten ist. Ein anfänglicher Prozess weiter innen, entfernt vom Kontakt, ist weniger wahrscheinlich. Wenn aber ein Phasenschlupf-Ereignis einmal an einem Kontakt passiert ist, löst es eine Reihe weiterer Phasenschlupf-Ereignisse im inneren der Probe aus, da hier durch die Entspannung der CDW ebenfalls Energie gewonnen werden kann. Nach dem Abfließen (bzw. dem Nachliefern) der Ladung, das durch den Transport im Volumen beschrieben werden kann, verspannt sich die CDW erneut. Ein nächster Kollaps findet statt.

Für eine solche Vorstellung der mikroskopischen Prozesse, die den Ladungstransport in CDW-Systemen bewirken, wurden in *dieser* Arbeit experimentelle Indizien geliefert. Einen Beweis dafür kann jedoch nicht lückenlos anhand des Experiments geführt werden. Hierzu sind zeitlich und räumlich aufgelöste Messungen notwendig. Eine wichtige Rolle, die bislang nur angedeutet wurde, spielen die Domänen in CDW-Systemen. In einigen Leistungsspektren wurde das Mischen von NBN-Grundfrequenzen beobachtet. Diese Kopplung von Frequenzen könnte auf die Wechselwirkung von Domänen untereinander zurückgeführt werden. Die Entwicklung eines mikroskopischen Modells für die Wechselwirkung ist aufgrund des schlechten experimentellen Zugangs noch nicht möglich. Ihre Kopplung kam jedoch dadurch zum Ausdruck, dass NbSe₃-Proben, die eine hohe Güte des NBN zeigten, nach gezieltem Ionenbeschuss Spektrallinien mit verbreitertem NBN-Frequenzbereich zeigten (Thorne *et al.*, 1987a). Solche experimentellen Indizien legen die Vermutung nahe, dass breite NBN-Peaks mit einer Güte von 5 (vgl. Abb. 3.4 (b)) und kleiner auf inhomogene Domänenbereiche (oder unvollständige Phasenkohärenz innerhalb einer Domäne) zurückgeführt werden können (Borodin *et al.*, 1987; Maher *et al.*, 1991).

Kapitel 6

Zusammenfassung

Ladungsdichtewellen-Systeme zeigen ein sehr ungewöhnliches Transport-Verhalten. Die beobachtete nichtlineare Strom-Spannungskennlinie wird auf die Koexistenz von Quasiteilchen und von kondensierten Ladungsträgern, der Ladungsdichtewelle, zurückgeführt. Unterhalb einer Schwelle tragen nur die Quasiteilchen zum Ladungstransport bei. Oberhalb der Schwelle setzt der Stromfluss durch die Ladungsdichtewelle ein. In dem Leistungsspektrum des zeitabhängigen Messsignals, das oberhalb der Schwelle aufgenommen wurde, werden ein breitbandiger Rauschlevel, sowie schmalbandige Frequenzüberhöhungen beobachtet. Das Einsetzen des Ladungsdichtewellen-Stroms kann auf die Konversion von Ladungsträgern zwischen der freien Phase und der kondensierten Phase zurückgeführt werden. Dieser Prozess wird Phasenschlupf genannt und findet bevorzugt an den Stromkontakten statt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein zeitabhängiges statistisches Modell eingeführt und diskutiert, das eine zeitabhängige Erweiterung des Phasenschlupf-Modells ist. Es basiert auf der Annahme, dass der Ladungsdichtewellen-Transport auf Einzelereignissen beruht, deren zeitliche und räumliche Abfolge durch eine Folge-Statistik beschrieben wird. Das Einzelereignis entspricht dabei einem Phasenschlupf (oder einer Reihe von Phasenschlupf-Ereignissen, die sich gegenseitig auslösen). Die Relaxation der Ladungsdichtewelle nach einem Phasenschlupf ist ein diffusiver Prozess und wird durch das räumlich gemittelte Fukuyama-Lee-Rice-Modell wiedergegeben. Die Fouriertransformierte des zeitlichen Verlaufs des Einzelsignals bestimmt das Breitband-Rauschen. Die Phasenschlupf-Rate legt Ort und Zeitpunkt des Phasenschlupf-Ereignisses fest und hängt von der Verspannung der Ladungsdichtewelle durch ein von außen angelegtes elektrisches Feld ab. Das Schmalband-Rauschen ergibt sich aus der Theorie durch den folgenden Mechanismus: Ein Phasenschlupf entspannt die Ladungsdichtewelle, so dass der nächste nicht unmittelbar darauf folgen kann. Diese Totzeit nach einem Ereignis impliziert eine charakteristische Frequenz, die Grundfrequenz des Schmalband-Rauschens. Anhand der Analyse von Rauschdaten, die an α -TaS₃ aufgenommen wurden, habe ich experimentelle Belege gefunden, die diese Theo-

rie stützen und einige Implikationen für den genauen Konversionsprozess haben. Mit Hilfe der Zeitreihenanalyse konnten diskrete positive Ereignisse (Stromfluktuationen) in dem zeitabhängigen Stromsignal identifiziert werden, die als solche Einzelereignisse interpretiert werden. Die Form und die typische Periode entsprechen den jeweiligen Frequenzen des Breitband- und Schmalband-Rauschens überein. Der experimentell gefundene Verlauf des Breitband-Rauschens stimmt mit der in dieser Arbeit entwickelten Theorie überein. Die Parameter, die bei der Anpassung von der Theorie an das Experiment verwendet wurden, sind plausibel und entsprechen Werten aus der Literatur. Form und Lage des Schmalband-Rauschens wurden mit der zeitlichen Wahrscheinlichkeitsdichte für ein nachfolgendes Ereignis in Verbindung gebracht. Abschätzungen, die sich auf der Theorie für Amplituden-Verhältnis, Güte und frequenzgenauer Lage der Maxima ergeben, sind für die Rauschdaten konsistent. Das Aufspalten der Schmalband-Rauschen-Grundfrequenzen, das in der Literatur auf die beiden Stromkontakte zurückgeführt wird, wurde benutzt, um die Relation zwischen Ladungsdichtewellen-Gleichstrom und Grundfrequenz des Schmalband-Rauschens zu analysieren. Es ergaben sich Abweichungen von über 10% für keine Ladungsdichtewellen-Ströme. Diese Abweichung von der Linearität kann mit Hilfe einer unterschiedlichen Wahrscheinlichkeitsdichte für beide Kontakte erklärt werden. Ein mikroskopisches Modell kann jedoch nicht aus den Rauschdaten abgeleitet werden. Um Anhaltspunkte für ein solches Modell zu bekommen, sind orts- und zeitaufgelöste Messungen an CDW-Systemen notwendig, welche im Moment noch nicht vorliegen.

Teil II

Mesoskopische Netzstrukturen

Kapitel 7

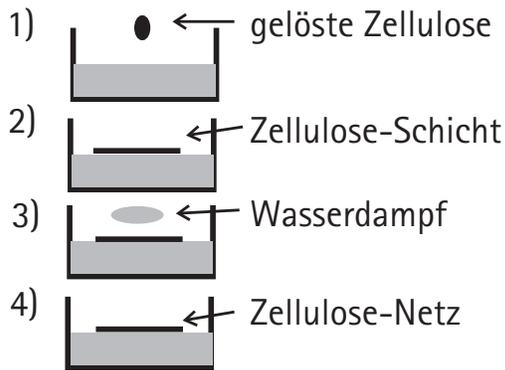
Präparation von mesoskopischen Netzstrukturen

In diesem Teil der Arbeit werde ich nun auf den Ladungstransport in mesoskopischen Kohlenstoff- und Gallium-Arsenid Netzstrukturen mit Rindurchmessern von etwa 1 bis 1.5 μm und Stegbreiten von etwa 50 bis 100nm vorstellen. Sie gehen aus einem sich selbstorganisierenden Prozess hervor, der sehr einfach und faszinierend ist. Die Prozessschritte werde ich nun beschreiben.

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung dieser Netze ist Viskose-Zellulose. Zuerst gehe ich auf die Prozesse ein, die zu einem Zellulose-Netz führen. Dieser Prekursor wird benutzt, um die Kohlenstoff-Netze und auch Gallium-Arsenid-Netze mit gleicher Struktur zu erzeugen. Die Technologie wurde an der Staatlichen Universität Minsk, Weißrussland, entwickelt (Kaputski *et al.*, 1997). Die Prozessschritte sind in Abbildung 7.1 skizziert. Viskose-Zellulose wurde zu 10 vol-% in Amilazetat gelöst. Bringt man einen Tropfen dieser Lösung auf destilliertes Wasser (1) mit einer Temperatur von 3 bis 5°C, verteilt sich die Zellulose-Lösung gleichmäßig auf der Wasseroberfläche und bildet einen dünnen Film mit einer Dicke von wenigen Mikrometern (2). Beide Flüssigkeiten mischen nicht und bleiben in separierten Phasen. Setzt man nun diese Flüssigkeitsschicht Wasserdampf aus (3), bildet sich in Teilbereichen der Zellulose-Lösung eine regelmäßige Struktur aus Hexagonen, Pentagonen oder Ringen (4). Die Abhängigkeit der Struktur von den Prozessparametern wie Temperatur, Materialmenge, Mischverhältnis der Zellulose-Amilazetat-Lösung ist nicht bekannt und bedarf noch weiterer Klärung. Die Zellulose-Schicht mit netzartigen Teilstücken von etwa 300 \times 300 μm^2 Fläche kann nun abgeschöpft werden. Ein geeignetes regelmäßiges Teilstück wird danach unter dem Mikroskop ausgesucht, herauspräpariert und getrocknet. Ein solches Teilstück ist in Abbildung 7.2 (a) gezeigt. Es wurde mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop aufgenommen.

Für die Herstellung von Kohlenstoff-Netzen wurde ein solches Teilstück auf ein Saphir-Substrat übertragen und bei einer Temperatur von 950°C und einem Druck von 10⁻⁴mbar drei Stunden lang getempert (s. Abb. 7.1 (5a)). Dabei dehy-

Zellulose-Netz



5a) Kohlenstoff-Netz



5b) GaAs-Netz



Abbildung 7.1: Prozessschritte der Herstellung des Zellulose-Netzes und der Fabrikation der Kohlenstoff- bzw. GaAs-Netze. (1) Viskose-Zellulose-Lösung wird auf eine Wasseroberfläche aufgebracht; (2) eine dünne Schicht bildet sich; (3) die Schicht wird Wasserdampf ausgesetzt; (4) eine Netzstruktur entsteht; (5a) das Zellulose-Netz wird thermisch bearbeitet, ein Kohlenstoff-Netz entsteht; (5b) das Zellulose-Netz dient als Maske auf einer GaAs-Schicht beim Ionen-Ätzen, ein GaAs-Netz entsteht.

driert die Zellulose, und es bleibt der Kohlenstoff mit derselben Struktur zurück. Der typische Maschendurchmesser betrug $1\text{--}1.5\mu\text{m}$; die Stege hatten eine Breite und Höhe von etwa $100\times 100\text{nm}^2$. Abbildung 7.2 (b) zeigt eine Aufnahme eines Kohlenstoff-Netzes, das mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop aufgenommen wurde. Im Anschluss daran wurden Goldkontakte aufgedampft, die einen ohmschen Kontakt auf den Kohlenstoff-Netzen bilden. Diese Tatsache wurde anhand einer 4-Punktmessung an einem Netz verifiziert. Geometrie- und Materialparameter der Proben sind in Tabelle 8.1 angegeben. Die Proben 1 bis 4 befinden sich auf einem Substrat, die Proben 5 bis 9 auf einem zweiten. Sie stammen aus zwei verschiedenen Teilstücken desselben Herstellungsprozesses.

Für die Herstellung von GaAs-Netzen wurde das Zellulose-Netz auf eine einkristalline GaAs-Schicht mit einer Fläche von $240\times 330\mu\text{m}^2$ und einer Dicke von 250nm gebracht. Ihre Ladungsträgerdichte betrug $1.3\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$; sie war mit Germanium-Gold-Kontakten vorpräpariert. Das Zellulose-Netz diente für das sich daran anschließende Argon-Ionen-Ätzen als Maske (s. Abb. 7.1 (5b)). Bei dem Prozessschritt wurden die Stege des Zellulose-Netzes abgetragen und in seinen Maschen das GaAs selbst weggeätzt. Dieser Prozess wurde mit Hilfe der Auger-Spektroskopie kontrolliert und nach dem Auflösen des Zellulose-Netzes beendet. Da die Ätzgeschwindigkeiten von Zellulose kleiner ist als die von GaAs (Brodie & Muray, 1982), war sichergestellt, dass in den Maschen das GaAs vollständig entfernt war. Eine Abbildung des entstandenen GaAs-Netzes mit dem

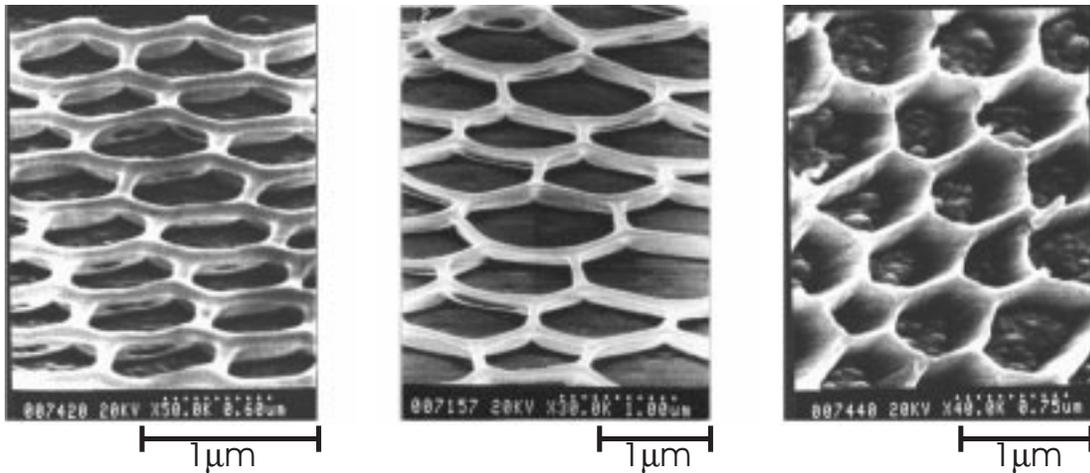


Abbildung 7.2: Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen. (a) Zellulose-Netz, das sich nach dem strukturbildenden Prozess ergibt, (b) Kohlenstoff-Netz, das durch thermische Bearbeitung aus dem Zellulose-Netz gewonnen wurde, (c) GaAs-Netz, das sich durch Ionen-Ätzen mit Hilfe des Zellulose-Netzes als Maske ergibt.

Raster-Elektronen-Mikroskop ist in 7.2 (c) gezeigt. Der Maschendurchmesser betrug $1\mu\text{m}$ und die Stegbreite 50 bis 100nm . Während der Widerstand der GaAs-Schicht vor dem Ätzen $2\text{k}\Omega$ bei einer Temperatur von $T=300\text{K}$ betrug, hatte er sich nach dem Ionenbeschuss auf $5\text{M}\Omega$ erhöht. Diese Zunahme um einen Faktor 1000 kann nicht allein auf die Verringerung des Querschnitts zurückgeführt werden. Das Netz hatte nicht auf der gesamten Probenfläche die in Bild 7.2 (b) gezeigte Struktur. Es zeigte strukturelle Defekte. Diese Defekte haben Auswirkungen auf den beobachteten Transport.

Kapitel 8

Kohlenstoff-Netze

In diesem Kapitel werden Transport-Messungen vorgestellt und die zugrunde liegenden Mechanismen diskutiert. Zuerst werde ich auf die temperaturabhängige Leitfähigkeit der Proben eingehen und die lokale Aktivierungsenergie definieren und bestimmen. Danach wird die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von dem elektrischen Feld erörtert. Eine Interpretation der aus den Messungen gewonnenen Abhängigkeiten wird dann im Anschluss daran geben.

8.1 Messergebnisse

Es wurden insgesamt neun Proben vermessen. Ihre Daten finden sich in Tabelle 8.1. Die Ergebnisse der Leitwertmessungen waren für alle Proben ähnlich, so dass ich mich im Folgenden auf die Proben 4 bis 7 beschränken werde. Probe 4 war die kleinste mit einer Breite von $10\mu\text{m}$ und einer Länge von $26\mu\text{m}$. Die Proben 5, 6 und 7 hatten jeweils die gleiche Breite von $72\mu\text{m}$ und eine Länge von jeweils 6, 12 und $28\mu\text{m}$. Die spezifische Leitfähigkeit Σ ergibt sich aus dem Leitwert S gemäß $\Sigma = S \cdot l/A$, wobei l die Länge und A die Fläche des Netzes im Querschnitt sind. Diese Fläche kann jedoch nur durch die eines Steges und deren Anzahl abgeschätzt werden. Die Fläche eines Steges wurde $100 \times 100 \text{nm}^2$ angenommen, ihre Anzahl gleich der Breite pro Mikrometer.

8.1.1 Temperaturabhängige Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 8.1 (a) zu sehen. Es wurde der natürliche Logarithmus der Leitfähigkeit Σ gegen die Wurzel der inversen Temperatur T aufgetragen. Man erkennt in dieser Auftragung, dass für Temperaturen kleiner als 15K die Leitfähigkeit linear mit der Temperatur verläuft. Die Steigung, die einer charakteristischen Temperatur T_0 entspricht, liegt bei 4.3 bis 5.2K je nach Probe. Trägt man die Leitfähigkeit doppellogarithmisch gegen die Temperatur auf, so ergibt sich in dieser Auftragung eine Gerade mit einer Steigung von 0.26 bis 0.30 in dem Temperaturbereich von 15 bis 150K.

Tabelle 8.1: Parameter der Kohlenstoff-Netze. Für die einzelnen Proben sind die Breite und Länge sowie der Widerstand bei Raumtemperatur und die charakteristische Temperatur angegeben.

Probe	Breite [μm]	Länge [μm]	$R(T=300\text{K})[\text{k}\Omega]$	T_0 [K]
1	50	10	5.5	7.19
2	80	26	6.5	2.73
3	70	220	54.6	2.61
4	10	26	56	2.52
5	72	6	2.7	4.31
6	72	12	4.6	4.72
7	72	28	16.5	5.17
8	112	6	2.4	5.62
9	76	146	56.6	6.8

Abbildung 8.1 (b) zeigt die entsprechende Auftragung. Für die Leitfähigkeit kann eine empirische Abhängigkeit von der Temperatur angegeben werden. Sie lautet

$$\Sigma(T) \propto T^q \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^p\right), \quad (8.1)$$

und ist im Temperaturbereich von 5–150K gültig. Die Koeffizienten ergeben sich zu $q=0.26$ bis 0.30 , $T_0=4.2$ bis 5.2K und $p=1/2$. Es muss beachtet werden, dass für Temperaturen $T > 15\text{K}$ der Quotient T_0/T klein ist und die Exponentialfunktion in diesem Temperaturbereich konstant ist.

Für Temperaturen $T > 150\text{K}$ ist eine funktionale Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur nicht aus den Daten zu gewinnen. Es müssten mindestens 2 thermisch aktivierte Transport-Prozesse angenommen werden, um die Daten in diesem Bereich anzupassen. Eine solche Interpretation ist jedoch nicht zuverlässig und gibt für einen weiten Parameterbereich ähnliche Übereinstimmungen.

Die Betrachtung der lokalen Aktivierungsenergie ϵ_a als Funktion der Temperatur ist eine empfindliche Analyse-Methode, auf die ich im Folgenden näher eingehen werde. Sie wird aus der Ableitung der logarithmischen Leitfähigkeit nach der inversen Temperatur gewonnen (Shklovskii & Efros, 1984). Es ist

$$\epsilon_a(T)/k_B = -\frac{\partial \ln(\Sigma)}{\partial T^{-1}}. \quad (8.2)$$

Für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur mit k_B als Boltzmann-

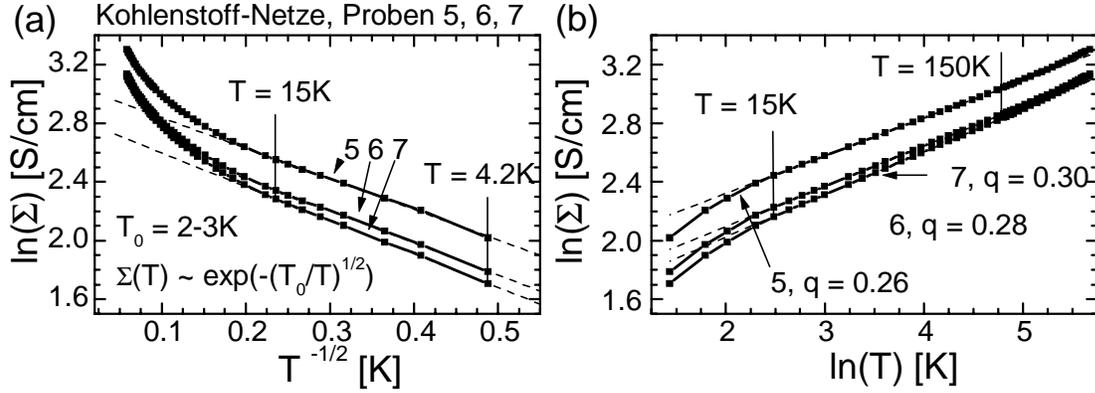


Abbildung 8.1: Leitfähigkeit der Proben 5 bis 7 in Abhängigkeit von der Temperatur in zwei verschiedenen Auftragungen. Aus der Auftragung des Logarithmus gegen die inverse Wurzel ergibt sich in dem Temperaturbereich bis 15K eine Gerade mit einer Steigung T_0 , die einer charakteristischen Temperatur entspricht. In der doppellogarithmischen Auftragung erkennt man eine Gerade im Temperaturbereich von 15 bis 150K. Die Gerade entspricht in der linearen Darstellung einem Potenzgesetz mit der Steigung q .

konstante und $\mathcal{E}_a(T)$ als integrale Aktivierungsenergie gemäß

$$\Sigma(T) \propto T^q \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a(T)}{k_B T}\right) \quad (8.3)$$

ergibt sich die lokale Aktivierungsenergie

$$\epsilon_a(T)/k_B = qT - T \frac{\partial \mathcal{E}_a(T)}{\partial T} + \mathcal{E}_a(T). \quad (8.4)$$

In Abbildung 8.2 (a) ist die lokale Aktivierungsenergie, die numerisch aus den Daten bestimmt wurde, doppellogarithmisch gegen die Temperatur aufgetragen. Der folgende Verlauf ist in der Darstellung zu erkennen: Für kleine Temperaturen ($T \approx 4-5\text{K}$) ist sie konstant, steigt dann langsam für $6\text{K} < T < 15\text{K}$, geht dann zu einer Geraden über und wächst ab $T = 150\text{K}$ stärker an. Die funktionalen Zusammenhänge können entsprechend Gleichung (8.1) angegeben werden:

- $T < 5\text{K}$: $\mathcal{E}_a \approx 130\mu\text{eV} (\cong 2.7\text{K})$;
- $5\text{K} < T < 15\text{K}$: $\mathcal{E}_a \propto \sqrt{T}$;
- $15\text{K} < T < 150\text{K}$: $\mathcal{E}_a \propto qT$, $q \approx 0.3$. Dieser Wert für q wurde aus der linearen Auftragung $\epsilon_a(T)$ gewonnen;
- $150\text{K} < T < 290\text{K}$: $\mathcal{E}_a \propto F(T)$, wobei $F(T)$ nicht näher bestimmt werden kann.

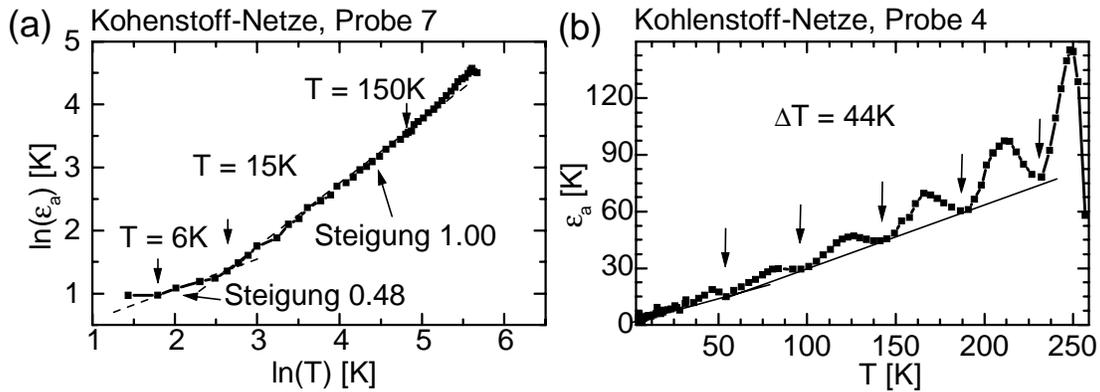


Abbildung 8.2: Lokale Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Temperatur für (a) Probe 5 und (b) Probe 4. In (a) wurde die doppellogarithmische Darstellung gewählt. Die Temperaturbereiche, in denen eine lineare Abhängigkeit gefunden werden kann, sind zusammen mit den jeweiligen Steigungen angegeben. In (b) wurde eine lineare Darstellung gewählt, um auftretenden Oszillationen in der Temperatur mit der angegebenen Periode deutlich zu machen.

Diese Analyse ist für Temperaturen $T < 150\text{K}$ zuverlässig, während sie für $T > 150\text{K}$ aufgrund des kleinen Temperaturbereichs unsicher ist. Die Abhängigkeit der lokalen Aktivierungsenergie von der Temperatur kann mit der empirisch gefundenen Formel für die Leitfähigkeit im Temperaturbereich $T = 5\text{--}150\text{K}$ in Einklang gebracht werden.

Die Temperaturabhängigkeit der lokalen Aktivierungsenergie von Probe 4 ist in Abbildung 8.2 (b) gezeigt. Es wurde eine lineare Darstellung gewählt, um die regelmäßigen Oszillationen im Temperaturbereich von $T = 40$ bis 250K mit einer Periode von $\Delta T = 44\text{K}$ deutlicher hervorzuheben. Die Amplitude der Oszillationen wächst zu größeren Temperaturen hin exponentiell. Der Untergrund nimmt linear in der Temperatur mit einer Steigung von etwa $q = 0.3$ zu. Eine genaue Analyse dieser Steigung ist aufgrund der periodischen Schwankungen nicht möglich. Eventuell können auch zwei Geraden mit ähnlicher, aber unterschiedlicher Steigung angepasst werden, wie es in der Abbildung angedeutet ist. Die Amplitude der Oszillationen nahmen für breitere Netze ab mit der Folge (4 \rightarrow 1 \rightarrow 3) und sind für die Proben 5 bis 7 nicht mehr zu erkennen. Eine Untersuchung der Abhängigkeit der periodischen Schwankungen von der Anzahl der Maschen kann an den vermessenen Proben jedoch nicht durchgeführt werden.

8.1.2 Spannungsabhängige Leitfähigkeit

Im Folgenden werde ich mich auf Probe 4 beschränken, da bei allen Proben dieselbe Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der elektrischen Spannung gefunden wurde.

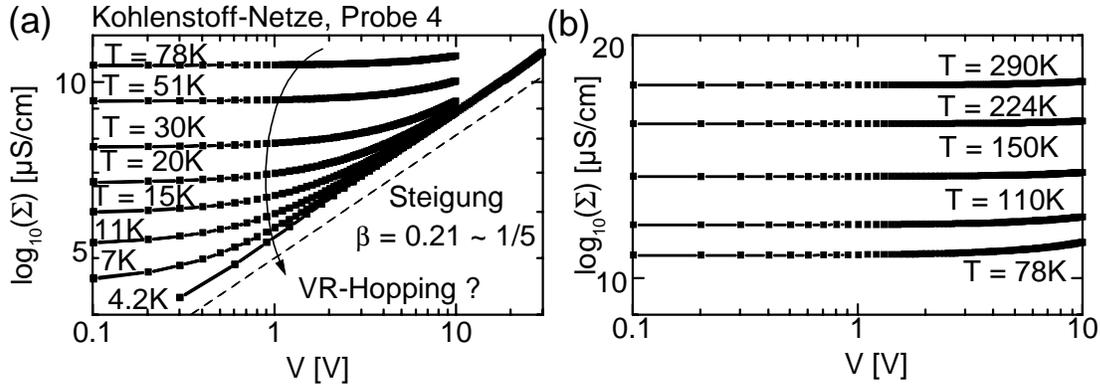


Abbildung 8.3: Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der angelegten Spannung für einen Temperaturbereich von (a) $4.2\text{K} < T < 78\text{K}$ und (b) $78\text{K} < T < 297\text{K}$.

Sie ist in Abbildung 8.3 zu sehen. Für kleine Spannungen ist die Leitfähigkeit konstant (ohmsch) und wird für größere Spannungen nichtlinear. Die kritische Spannung V_c , die beide Bereiche trennt, ist temperaturabhängig. Während sie für eine Temperatur von $T = 50\text{K}$ bei 4V liegt, ist sie bei $T = 7\text{K}$ kleiner als 0.3V . Oberhalb V_c wird die Leitfähigkeit bei Temperaturen $T < 51\text{K}$ unabhängig von der Temperatur. Dieser Bereich kann mit einem Potenzgesetz beschrieben werden:

$$\Sigma(V) \propto V^{0.21} \approx V^{1/5}. \quad (8.5)$$

Für höhere Temperaturen sind die Leitfähigkeiten nochmals in Abbildung 8.3 (b) gezeigt. Hier kann eine leichte Nichtlinearität erkannt werden, die allerdings in dieser Auftragung nicht ausgewertet werden kann.

Eine genauere Analyse der Nichtlinearität und damit des Transport-Mechanismus kann mit Hilfe der differentiellen Leitfähigkeit $\sigma \propto \frac{\partial I}{\partial V}$ durchgeführt werden. Dafür definiere ich den kritischen Strom I_c wie folgt: Die kritische Spannung V_c wurde aus der Änderung der differentiellen Leitfähigkeit um 0.1% von ihrem ohmschen Wert (für kleine Spannungen) bestimmt. Diese Schwelle wurde gewählt, damit alle Leitfähigkeitskurven im gemessenen Temperaturbereich von 4.2K bis 300K mittels des gleichen Kriteriums analysiert werden konnten. Die Schwelle ergibt eine gute Übereinstimmung der numerisch und der mit dem Augenmaß bestimmten kritischen Spannung V_c . Für kleine Temperaturen ($T=4.2\text{K}$) wurde die differentielle Leitfähigkeit sorgfältig aus Messungen um den Spannungsnullpunkt bestimmt. Die kritischen Werte ergaben sich zu $V_c=1.4\text{mV}$ und $I_c = \Sigma_0 V_c = 4.2\text{nA}$. Diese Auswertungsmethode wurde in (Gefen *et al.*, 1986; Chakrabarty *et al.*, 1991; Hui, 1990) angewandt. Die Autoren wählten jedoch eine höhere relative Schwelle von 10% bzw. 40% bei einer gleichzeitig größeren Nichtlinearität. In Abbildung 8.4 (a) ist der kritische Strom gegen die differentielle Leitfähigkeit σ aufgetragen. Die zu den jeweiligen Messpunkten gehörenden Temperaturen können aus der Abbildung (b) abgelesen werden und entsprechen der Reihenfolge nach

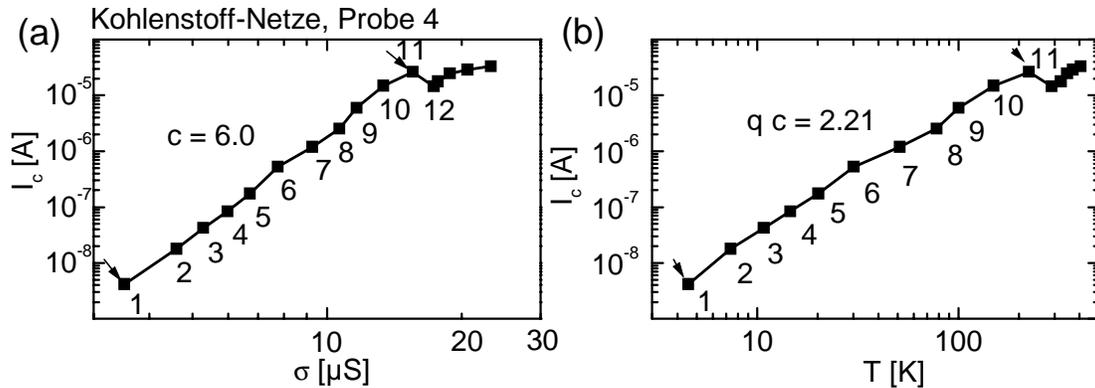


Abbildung 8.4: Kritischer Strom in Abhängigkeit von (a) der Leitfähigkeit und (b) der Temperatur. Es ergibt sich eine Steigung von $c = 6.0$ in (a). Die nummerierten Punkte erlauben eine Zuordnung der Leitfähigkeit zu der Temperatur in (b). Die Zahlenwerte können über Abb. 8.3 ermittelt werden (Messpunkt 1 $\hat{=}$ 4.2K, Messpunkt 2 $\hat{=}$ 7K etc.). q repräsentiert die Potenz in Gl. (8.1). Die Verbindungslinien sollen dem Leser den Verlauf der Kurve verdeutlichen.

den in Abb. 8.3 angegebenen Temperaturwerten. So korrespondiert Messpunkt 1 zu 4.2K, Messpunkt 2 zu 7K etc. Man erkennt einen linearen Bereich für die Messpunkte 1–11 mit einer Steigung von $c = 6.0$. Der relative Fehler des kritischen Stroms liegt bei etwa 1–5%. Für die Punkte 12–14 ist eine deutliche Abweichung von der Geraden zu erkennen. Dasselbe Verhalten ist auch in Abbildung 8.4 (b) zu sehen. Hier ist der kritische Strom doppellogarithmisch gegen die Temperatur aufgetragen. Es sind wieder die zwei Bereiche zu erkennen. Für Temperaturen bis etwa 220K ergibt sich die Steigung von $qc = 2.21$. Für höhere Temperaturen ist es schwierig, eine Steigung anzugeben, da der Temperaturbereich, innerhalb der sie ausgewertet wurde, zu klein ist.

8.2 Diskussion

Nun werde ich die experimentellen Ergebnisse interpretieren. Zuerst wird dabei die Struktur des Kohlenstoffs, die in den Netzen aufgrund der Präparation zu erwarten ist, beschrieben. Danach werde ich den Transport-Mechanismus des 'Variablen Sprungweiten-Hüpfens' (*variable-range hopping*, VRH) diskutieren und mit den Daten vergleichen. Es wird dabei ein dimensionsloser Parameter eingeführt, mit dessen Hilfe große und kleine elektrische Felder definiert werden können. Schließlich werde ich die Abhängigkeit des kritischen Stroms von der differentiellen Leitfähigkeit und der Temperatur analysieren.

8.2.1 Struktur des Kohlenstoff-Netztes

Das Ausgangsmaterial der Netze war die Viskose-Zellulose. Sie ordnet sich während des strukturbildenden Prozesses in parallelen Strängen an, die nach etwa 3nm unterbrochen sind (Fung *et al.*, 1993; Fung *et al.*, 1994; Matsutani & Suzuki, 1996). Abbildung 8.5 zeigt diese Struktur. Durch das Ausheizen der Zellulose bei

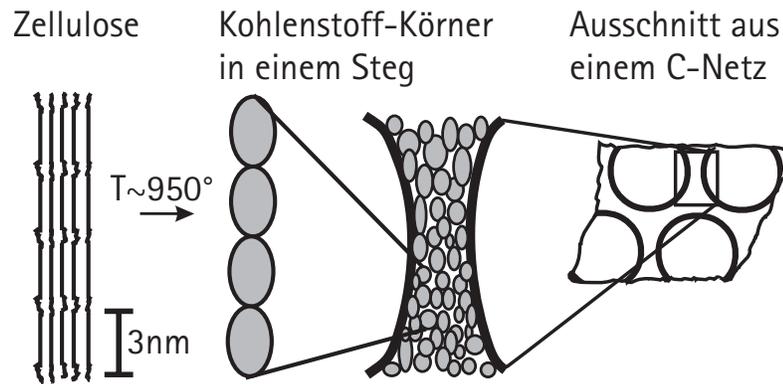


Abbildung 8.5: Struktur von (a) Zellulose und (b) des sich durch thermische Bearbeitung ergebenden Kohlenstoffs.

einer Temperatur von 950°C werden die Elemente O_2 und H_2 frei; es bleibt Kohlenstoff zurück, der eine Leitfähigkeit von etwa $\Sigma \approx 20S/cm$ zeigt (Spain, 1982). Diese Leitfähigkeit bei Raumtemperatur ergab sich in etwa für die Kohlenstoff-Netze. Entsprechend der Zellulose-Struktur bilden sich bei der thermischen Behandlung aus den parallel liegenden Strängen der Zellulose Kohlenstoff-Körner. Die ungeordneten Bereiche in der Zellulose werden dabei zu Korngrenzen (Fung *et al.*, 1994). Die Stege des Kohlenstoff-Netztes setzen sich dementsprechend aus aneinander grenzenden Kohlenstoff-Körnern zusammen. Die Leitfähigkeit ist dabei durch den Transport im Korn und den Übergang zwischen den Körnern bestimmt. Diese Vorstellung ist in Abbildung 8.5 schematisch dargestellt. Der Transport durch das Korn mit vielen Störstellen in der Energielücke oder über Korngrenzen wird mit Hilfe des Hoppings beschrieben, auf das im Folgenden eingegangen wird.

8.2.2 Variable-Range-Hopping als Transport-Mechanismus

Das Variable-Range-Hopping (VRH) beschreibt den Transport in einem defektreichen Festkörper, wenn die Temperatur so niedrig ist, dass der Transport nicht durch Hüpfen zu den nächsten Nachbarn stattfindet, sondern zusätzlich noch die energetische Lage der Nachbarn berücksichtigt werden muss (Shklovskii & Efros, 1984; Böttger & Bryksin, 1985). Es sind nur die Störstellen in der Umgebung ϵ_0 um das Fermi-niveau μ involviert. Dieser Prozess ist in Abbildung 8.6 schematisch

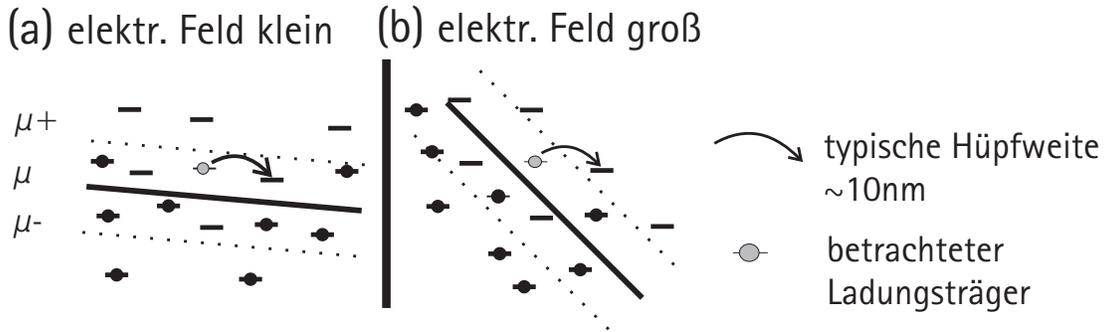


Abbildung 8.6: Störstellenverteilung eines defektreichen Halbleiters um das Fermi-niveau μ im Energie-Ortsraum. Die Energie ε_0 innerhalb der der Transport stattfindet, ist Temperaturabhängig. Die typische Hüpferweite ergibt sich aus dem kleinsten Abstand zu dem nächsten Nachbarn im Energie-Ortsraum. Für kleine elektrische Felder (a) ist die typische Hüpferweite temperaturabhängig. Für große elektrischen Felder ist sie unabhängig von der Temperatur und nur noch feldabhängig. Diesen Transport-Mechanismus nennt man Variable-Range-Hopping.

dargestellt. Die Leitfähigkeit ergibt sich aus dem mittleren Abstand r zwischen zwei Störstellen, ihrer mittleren Ausdehnung a und der Differenz ε ihrer energetischen Lagen gemäß (Shklovskii & Efros, 1984)

$$\Sigma \propto \int \exp\left(-\left(\frac{r}{2a} + \frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right) d\varepsilon. \quad (8.6)$$

Der mittlere Abstand zwischen zwei Störstellen ist durch ihre Dichte N gegeben. Es gilt in drei Dimensionen

$$r \propto \frac{1}{N^{1/3}}. \quad (8.7)$$

Die Defektdichte kann wiederum durch die Zustandsdichte $g(\varepsilon)$ um das Fermi-niveau bestimmt werden. Mit einer quadratischen Abhängigkeit der Zustandsdichte von der Energiedifferenz ε zu dem Fermi-niveau, die durch ein Coulomb-Gap beschrieben werden kann (Shklovskii & Efros, 1984), ergibt sich für die Defektdichte N

$$N \propto \int_{-\varepsilon_0}^{\varepsilon_0} g(\varepsilon) d\varepsilon \propto \varepsilon_0^3. \quad (8.8)$$

ε_0 ist die Energie, die einem Ladungsträger maximal zur Verfügung steht, um zu einem benachbarten Defekt zu gelangen. Ein außen angelegtes elektrisches Feld E neigt die Bänder (vgl. Abb. 8.6 (b)). Geht man von dem driftdominierenden Fall aus, in dem die Bänder gerade bleiben, ergibt sich für die Energiedifferenz zwischen zwei Störstellen diese Korrektur

$$\Delta\varepsilon = -eEr \cos(\theta), \quad (8.9)$$

e ist die positive Elementarladung und θ der Winkel zwischen der Hüpfrichtung und der des Feldes. Mit einer effektiven Hüpfrichtung, die parallel zu dem elektrischen Feld ist, ergibt sich $\cos(\theta) \approx 1$. Die Gesamtleitfähigkeit ist in guter Näherung durch das Maximum des Exponenten in Gleichung (8.6) bestimmt. Es gilt

$$\Sigma(T, E) = H(T, E) \exp\left(-\sqrt{\frac{T_0}{T}(1 - \beta)}\right). \quad (8.10)$$

Diese Herleitung der Feld- und Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit entspricht der von Mott (1968). Der Parameter $\beta = \frac{2e a E}{k_B T}$ gibt an, ob der Transport temperatur- oder felddominiert ist. Für $\beta \ll 1$ ergibt sich die temperaturabhängige Leitfähigkeit mit dem Exponenten $p = 1/2$ (siehe Gl. (8.1)). Die charakteristische Temperatur ist durch $T_0 = \frac{2\alpha}{a k_B}$ gegeben. α ist die Proportionalitätskonstante zwischen Energie und Defektdichte. Die Funktion $H(T, E)$ kann aus dieser Herleitung nicht bestimmt werden; sie hängt von der genauen Form der Defekte ab (Shklovskii & Efros, 1984).

Die Messungen können in diesem Rahmen interpretiert werden und sind in Übereinstimmung mit Werten von Kohlenstoffschichten, die nach einer thermischen Behandlung von Polymeren gewonnen wurden (Carmona *et al.*, 1974; Spain, 1982; Fung *et al.*, 1993; Fung *et al.*, 1994). Für kleine Temperaturen ($T \approx 4$ – 5 K) ist der Transport schon felddominiert aufgrund des kleinen, aber endlichen Messstroms von $I = 0.1 \mu\text{A}$. Für diese Temperaturen wurde der kritische Strom auf $I_c = 4.2 \text{ nA}$ bestimmt. Bis zu Temperaturen von $T = 50$ K sieht man deutlich den Übergang von temperatur- zu felddominiertem Transport. Oberhalb von $T = 51$ K ist der vermessene Feldbereich nicht mehr eindeutig interpretierbar. Im gesamten Bereich erkennt man nur eine schwache Feldabhängigkeit. Aus dem Experiment (vgl. auch Tab. 8.1) ergab sich die Temperaturkonstante $T_0 = 2$ – 7 K. Für diesen Bereich ist β klein und die Exponentialfunktion in Gleichung (8.10) konstant. Der Vorfaktor $H(T, E)$ kann dementsprechend bestimmt werden. Es ist

$$H(T, E \approx 0) \propto T^q \quad \text{mit} \quad q = 0.27 - 0.35. \quad (8.11)$$

Der Vorfaktor, der sich aus der Theorie ergibt, hängt stark davon ab, wie die Form der Ausdehnung der Störstellen ist (Shklovskii & Efros, 1984). Für den Bereich, in dem das Feld dominiert, aber der Exponent in Gleichung (8.10) verschwindet ($\beta \approx 1$), ist die Abhängigkeit von $H(T, E)$ durch das Experiment gemäß

$$H(T \approx 0, E) \propto E^{0.21} \approx E^{1/5} \quad (8.12)$$

gegeben. Für Temperaturen über $T > 50$ K kann jedoch mit Hilfe des VRH keine Aussage über den Transport-Mechanismus getroffen werden.

8.2.3 Spannungsabhängige Leitfähigkeit

Möchte man den Transport-Mechanismus auch für höhere Temperaturen analysieren, kann man den kritischen Strom I_c in Abhängigkeit von der ohmschen

Leitfähigkeit und der Temperatur bestimmen. Um diese Abhängigkeit zu interpretieren, gehe ich von folgendem Ansatz aus: Für den Bereich, in dem eine Schwelle α definiert wird, kann die Abhängigkeit des Stromes von der Spannung gemäß

$$I = aV^\gamma + \Sigma_0 V \quad \text{mit} \quad \gamma > 1 \quad (8.13)$$

angegeben werden. a ist ein Vorfaktor und Σ_0 die Leitfähigkeit für den Grenzfall $V \rightarrow 0$. Mit der Schwelle $\alpha > 1$ und entsprechend der Analyseverfahren, die oben beschrieben wurde, ist die kritische Spannung V_c durch

$$\sigma(V_c) = \frac{\partial I}{\partial V}(V_c) = \alpha \Sigma_0 \quad (8.14)$$

definiert. Für V_c und I_c gilt dann jeweils

$$V_c = \left[\frac{(\alpha - 1)\Sigma_0}{a\gamma} \right]^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (8.15)$$

$$I_c = \left[\frac{\Sigma_0^\gamma}{a} \right]^{\frac{1}{\gamma-1}} \left[\frac{\alpha - 1}{\gamma} \right]^{\frac{1}{\gamma-1}} \left[\left(\frac{\alpha - 1}{\gamma} \right)^\gamma + 1 \right] \propto \Sigma_0^c. \quad (8.16)$$

Mit diesem Ansatz ergibt sich ein Potenzgesetz für den kritischen Strom mit der ohmschen Leitfähigkeit. Aus den Daten erhält man die Steigung $c = 6.0$. Der Exponent γ ist dann

$$\gamma = \frac{c}{c - 1} = 1.2. \quad (8.17)$$

Aus dieser Beziehung erkennt man, dass große Steigungen c eine kleine Nichtlinearität γ in der IV-Kennlinie bedeuten und vice versa. Für den Bereich der IV-Kennlinie um die Schwelle herum kann also die Nichtlinearität mit $\gamma = 1.2$ angegeben werden. Geht man nun davon aus, dass eine bestimmte Nichtlinearität einem entsprechenden Transport-Mechanismus zugeordnet werden kann, so ist das Potenzgesetz ein Indiz für *einen* dominierenden Mechanismus. Obwohl diese Analyse mit einem Ansatz gemäß Gleichung (8.13) nur lokal um die jeweilige Schwelle α gültig ist, kann dieser Ansatz auch den felddominierten Bereich der Leitfähigkeit Σ beschreiben. Aus den Daten ergibt sich die Abhängigkeit $\Sigma \propto V^{0.2}$. Dieselbe Beziehung erhält man aus Gleichung (8.13) $\Sigma = aV^{0.2}$, wenn $aV^{0.2} \gg \Sigma_0$ ist. Die Proportionalitätskonstante a ist in dieser Beschreibung temperaturunabhängig.

Das Potenzgesetz des kritischen Stroms mit der Temperatur kann nun wie folgt erklärt werden: In dem Temperatur-Bereich $T = 20\text{--}150\text{K}$ gilt ein Potenzgesetz zwischen Leitfähigkeit und Temperatur $\Sigma_0 \propto T^q$ (vgl. Gl. (8.1)). Dementsprechend ergibt sich für $I_c(T)$ nach Gleichung (8.16)

$$I_c \propto \Sigma_0^c \propto T^{qc}. \quad (8.18)$$

Für die Probe 4, bei der $q = 0.35$ ist, erkennt man eine gute Übereinstimmung zwischen der Potenz ($qc = 2.1$) aus dem Ansatz und der Steigung aus dem Experiment

($q_{c_{exp}} = 2.21$). Aus dieser Analyse lässt sich schließen, dass in dem Ansatz die Temperatur-Abhängigkeit *allein* auf die ohmsche Leitfähigkeit Σ_0 zurückgeführt werden kann. Es ist daher anzunehmen, dass der Temperaturbereich von 4K bis 150K von dem Variable-Range-Hopping dominiert wird.

Es bleibt die Frage, woher die Nichtlinearität von $\gamma = 1.2$ kommt. Zwei mögliche Mechanismen kommen dabei in Betracht:

1. Die Nichtlinearität begründet sich ausschließlich auf dem Variable-Range-Hopping.
2. Die Nichtlinearität stammt vom jeweiligen Transport-Mechanismus, wird jedoch durch die Netzstruktur verstärkt. Dieses Phänomen ist in (Roux & Herrmann, 1987; Hui, 1990) behandelt worden.

Die Antwort auf diese Frage kann im Rahmen der untersuchten Proben nicht gegeben werden. Dazu muss der Transport in einem Steg untersucht werden.

Eine Analyse des Transports oberhalb einer Temperatur von 150K ist nicht möglich aufgrund des relativ geringen Temperaturbereichs, in dem die Daten gemessen werden können. Es ist dabei zu beachten, dass für Temperaturen von $T > 500K$ sich Kontaktwiderstände ändern und die Struktur nicht stabil ist. Eine verlässliche Aussage ist dementsprechend nicht möglich. Die Leitfähigkeit kann mit mehreren Exponentialfunktionen angepasst werden. Hier werden Defektleitung oder der Bereich, in dem die Defektladungsträger ausfrieren, dominieren. Kohlenstoff hat nach der thermischen Behandlung bei $T=950^\circ C$ etwa eine Bandlücke von 50meV ($\cong T = 500K$). Dies widerspricht dem hohen Temperaturbereich, in dem das Ausfrieren stattfinden soll. Der Grund kann in dem Übergang von einer Korngrenze zur nächsten gefunden werden. Dafür ist ebenfalls eine genaue Analyse eines einzelnen Steges notwendig.

Kapitel 9

Gallium-Arsenid-Netze

Die Gallium-Arsenid-Netze wurden durch Ionen-Ätzen mit Hilfe eines Zellulose-Netzes hergestellt. Sie zeigen Transport-Phänomene, die für amorphe Materialien typisch sind. Diese experimentellen Befunde unterscheiden sich damit stark von denen für die Kohlenstoff-Netze. Im ersten Abschnitt werde ich auf die Messungen und auf daraus ableitbare Abhängigkeiten eingehen. Im darauffolgenden Abschnitt werden mögliche Interpretationen der Messdaten gegeben und der Transport-Mechanismus diskutiert.

9.1 Messergebnisse

Die Probenfläche eines GaAs-Netzes, auf dessen Präparation ich in Kapitel 7 eingegangen bin, betrug $240 \times 330 \mu\text{m}^2$. Um die Auswirkung des Ionen-Ätz-Prozesses auf die GaAs-Schicht zu untersuchen, wurde eine zweite GaAs-Schicht mit derselben Dotierung von $1.3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ nicht dem Ätzprozess unterzogen und als Referenzprobe benutzt. Die Leitfähigkeit der Schicht wird im Vergleich zum Netz untersucht, und als genaue Analysemethode soll die Abhängigkeit der lokalen Aktivierungsenergie von der Temperatur benutzt werden. Danach stelle ich die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der elektrischen Spannung vor und analysiere schließlich den Transport-Mechanismus anhand der Relation zwischen einem kritischen Strom und der dazugehörigen Leitfähigkeit für kleine und große Felder.

9.1.1 Temperaturabhängige Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit der GaAs-Schicht wurde in dem Temperaturbereich von 4.2K bis 293K vermessen (vgl. Abb. 9.1 (a)). Die gefundene Abhängigkeit entspricht der typischen von kristallinem GaAs mit einem Dotierniveau. Es werden kurz die Ergebnisse der Analyse genannt, ohne die Messkurven in Detail zu diskutieren und darzulegen. Von Raumtemperatur bis etwa 160K überwiegt dabei die Defekt-leitfähigkeit. Die Aktivierungsenergie konnte aus den Daten bestimmt werden und betrug etwa $\mathcal{E}_D = 4.6 \text{meV}$ ($\cong 53\text{K}$). Zwischen 160K und 30K ist deutlich das

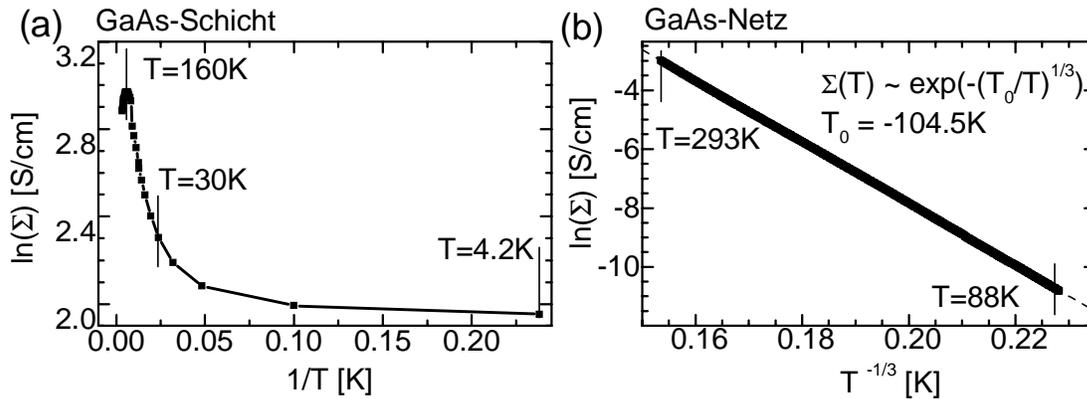


Abbildung 9.1: (a) Leitfähigkeit der GaAs-Schicht in Abhängigkeit von der Temperatur, (b) Leitfähigkeit des GaAs-Netzes in Abhängigkeit von der Temperatur für die dritte Wurzel der reziproken Temperatur.

Ausfrieren von Ladungsträgern an Störstellen zu erkennen. Unterhalb von 30K überwiegt dann die Sprungleitfähigkeit zu den nächsten Nachbarn, die eine Aktivierungsenergie von $\mathcal{E}_H \approx 25\mu\text{eV}$ ($\cong 0.29\text{K}$) besitzt.

Die Leitfähigkeit Σ des GaAs-Netzes hingegen zeigt ein völlig anderes Verhalten. Sie ist in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 9.1 (b) in der typischen Auftragung $\log(\Sigma)$ zu $(1/T)^{1/3}$ dargestellt. Es ergibt sich in guter Näherung eine Gerade im gesamten Temperaturbereich 88K–293K. Aus der Steigung erhält man für die charakteristische Temperatur $T_0=104.5\text{K}$. Eine genauere Analyse ergibt sich aus der lokalen Aktivierungsenergie ϵ_a in Abhängigkeit von der Temperatur (für die Definition siehe Gl. (8.2)). Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 9.2 in doppellogarithmischem Maßstab gezeigt. Die starken Fluktuationen unterhalb von etwa 120K sind dabei auf den starken Abfall des Leitwerts unter $S \approx 1\text{nS}$ zurückzuführen. Ausgehend von dem Ansatz der Leitfähigkeit nach Gleichung (8.3) können drei Temperaturbereiche beobachtet werden:

- $88\text{K} < T < 215\text{K}$: $\mathcal{E}_a(T) \propto T^{0.61}$,
- $215\text{K} < T < 260\text{K}$: $\mathcal{E}_a(T) \propto qT$; der Wert für $q = 5.4$ wurde aus der linearen Auftragung bestimmt,
- $260\text{K} < T < 297\text{K}$: $\mathcal{E}_a(T) \propto T^{0.8}$.

Während der Exponent für den niedrigen Temperaturbereich auf eine Genauigkeit von 5% angegeben werden kann, ist der Fehler bei den beiden anderen Abhängigkeiten deutlich höher (etwa 20%), da hier nur ein kleiner Temperaturbereich zu der Bestimmung der Exponenten zur Verfügung stand. Die Leitfähigkeit kann in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich $88 \leq T \leq 260\text{K}$

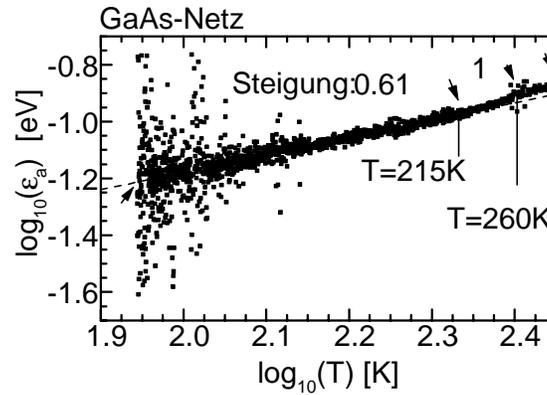


Abbildung 9.2: Lokale Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Temperatur in doppellogarithmischem Maßstab für das GaAs-Netz. Es kann eine Steigung von 0.61 für den unteren Bereich ($T < 215\text{K}$) der Kurve bestimmt werden. In dem mittleren ist sie linear und weicht dann für hohe Temperaturen ($T > 260\text{K}$) ab.

mit folgendem Ansatz

$$\Sigma(T) \propto T^{5.4} \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{0.39}\right) \quad (9.1)$$

beschrieben werden.

9.1.2 Spannungsabhängige Leitfähigkeit

Abbildung 9.3 zeigt die Abhängigkeit der relativen Leitfähigkeit $\Sigma(V)/\Sigma_0$ von der elektrischen Spannung in doppellogarithmischem Maßstab. Für die Temperaturen $100\text{K} \leq T \leq 200\text{K}$ wurden die Kurven jeweils auf die Leitfähigkeit für kleine Spannungen Σ_0 normiert, während die Kurve mit $T = 250\text{K}$ aus Gründen der Übersichtlichkeit um 5% angehoben wurde. Diese Normierung ist notwendig, um die Kurven für verschiedene Temperaturen vergleichen zu können: Während die Variation der Leitfähigkeit mit der elektrischen Spannung im dargestellten Bereich bei 30% liegt, unterscheiden sich die Absolutwerte für die verschiedenen Temperaturen um einen Faktor 10^3 . Nach einem kleinen spannungsunabhängigen Bereich steigt die Leitfähigkeit bei einer kritischen Spannung von $V_c \approx 0.3\text{V}$ stark an und geht ab $V \approx 3\text{V/cm}$ in einen linearen Anstieg über. Die kritische Spannung verschiebt sich mit steigender Temperatur zu *kleineren* Werten. Während die untere Kurvenschar mit Temperaturen von $T=100\text{K}$ bis $T=200\text{K}$ einen ähnlichen Verlauf hat, ist die Abhängigkeit der Leitfähigkeit für die Temperatur von 250K flacher.

Um den Transport-Mechanismus genauer zu untersuchen, wurde der kritische Strom I_c in Abhängigkeit von der differentiellen Leitfähigkeit σ und der Temperatur T bestimmt. Sie sind in Abbildung 9.4 (a,b) jeweils doppellogarithmisch dargestellt. Der kritische Strom wurde nach der Methode bestimmt,

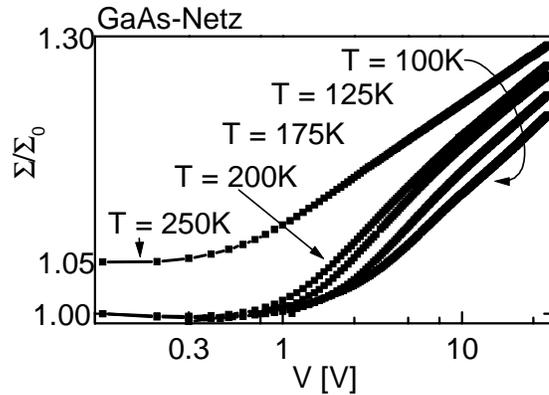


Abbildung 9.3: Leitfähigkeit in Abhängigkeit der elektrischen Spannung. Die jeweiligen Temperaturen sind angegeben. Die Kurven wurden auf die ohmsche Leitfähigkeit normiert, um sie in einem Graphen vergleichen zu können. Die Leitfähigkeit für die Temperatur $T = 250\text{K}$ wurde um 5% angehoben, um die Auftragung übersichtlicher zu gestalten.

die im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde. Um die Schwelle von 0.1% Änderung in der differentiellen Leitfähigkeit bestimmen zu können, wurde die Strom-Spannungskennlinie nochmals von 0 bis 1V in besserer Auflösung vermessen. Die Werte für die kritischen Spannungen V_c , die jeweils mittels Augenmaß und Numerik aus den Kennlinien extrahiert wurden, entsprachen sich. Mit Hilfe der ohmschen Leitfähigkeit Σ_0 wurde dann daraus der kritische Strom bestimmt

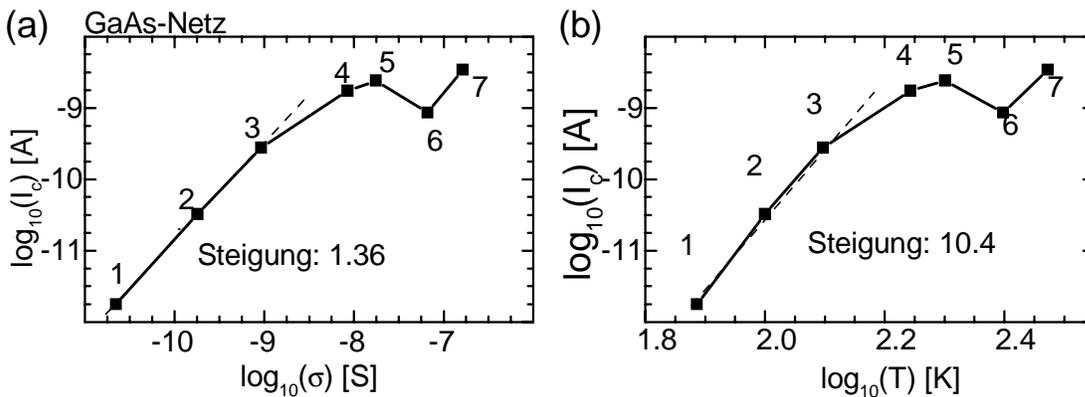


Abbildung 9.4: Kritischer Strom in Abhängigkeit von (a) der differentiellen Leitfähigkeit und (b) von der Temperatur für das GaAs-Netz. Die nummerierten Messpunkte entsprechen in aufsteigender Reihenfolge den folgenden Temperaturen: 77K, 100K, 125K, 175K, 200K, 250K und 297K. Die Verbindungslinien sollen dem Leser den Verlauf der Kurve verdeutlichen.

$I_c = \Sigma_0 V_c$. Im Bereich kleiner Leitfähigkeiten (für $77\text{K} \leq T \leq 125\text{K}$) kann eine Steigung angegeben werden. Sie beträgt etwa 1.36, flacht dann (für $175\text{K} \leq T \leq 200\text{K}$) ab und variiert danach stark. Aufgrund der geringen Anzahl von Stützstellen ist eine genaue Analyse der Daten in dieser Auftragung nicht möglich. Die Abhängigkeit des kritischen Stromes von der Temperatur hat einen ähnlichen Verlauf wie die von der differentiellen Leitfähigkeit. Es kann eine Steigung von 10.4 an die unteren drei Punkte angepasst werden. Aufgrund des kleinen Temperaturbereichs ist jedoch diese Gerade nicht aussagekräftig.

9.2 Diskussion

Für die Interpretation der Daten ist die Struktur des Netzes sowohl auf mikroskopischer als auch auf mesoskopischer Skala wichtig. Das GaAs-Netz hatte eine Maschenweite von etwa $1\mu\text{m}$ und eine Stegbreite von etwa $50\text{--}100\text{nm}$. Die Regelmäßigkeit der Struktur war durch defekte Stege nicht mehr gegeben. Die Kristallstruktur muss sich ebenso durch den Ionen-Beschuss geändert haben. Dies zeigt der Vergleich der Leitfähigkeiten mit der der GaAs-Schicht. Eine Flächenreduktion allein kann die Änderung des Leitwertes um drei Größenordnungen nicht erklären.

9.2.1 Temperaturabhängige Leitfähigkeit

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur für das Hüpfen mit variabler Sprunglänge (VRH) in zwei Dimensionen stimmt mit der der gemessenen Daten überein. In der Literatur wird der Übergang von dreidimensionalem zu zweidimensionalem VRH für amorphes GaAs mit einer Schichtdicke $d \leq 50\text{nm}$ beobachtet (Knotek *et al.*, 1973; Knotek, 1975). Diese Größe entspricht in etwa der Breite der Stege. Aus diesem Grunde nehme ich an, dass das GaAs-Netz eine amorphe Struktur aufweist, und der Transport in dem Netz in zwei Dimensionen stattfindet. Diese Annahme der amorphen, zweidimensionalen Struktur erklärt auch die starken Unterschiede in der Leitfähigkeit zu der Referenz-Schicht.

Die experimentell gefundene Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur kann auf dem Hintergrund des VR-Hoppings in zwei Dimensionen wie folgt interpretiert werden. Mit einer Zustandsdichte $N(\epsilon)$ von

$$N(\epsilon) \propto |\epsilon|^n; \quad (9.2)$$

ϵ gibt den Abstand vom Ferminiveau auf der Energieskala an (vgl. Abb. 8.6), erhält man die temperaturabhängige Leitfähigkeit Σ (Hamilton, 1972)

$$\Sigma(T) \propto \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{n+1}{n+3}}\right). \quad (9.3)$$

Vergleicht man den Exponenten aus dem Experiment ($p = 0.39$) mit dem aus der Theorie ($\frac{n+1}{n+3}$), ergibt sich $n = 0.28$. Die Zustandsdichte ist dann

$$N(\varepsilon) \propto |\varepsilon|^{0.28}. \quad (9.4)$$

Die schwache Abhängigkeit der Zustandsdichte von der Energie steht im Einklang mit Werten aus der Literatur, die für amorphe dünne Schichten aus Messungen gewonnen wurden (Hill, 1971; Hill, 1976b). In amorphem Material blockiert die Umgebung den Hüpfprozess nicht oder nur wenig. Die Zustandsdichte, die ein Ladungsträger sieht, ist dementsprechend schon ab kleinen Energien ungefähr konstant. Typische Aktivierungsenergien liegen in dem Bereich $5.7\text{K} \leq \mathcal{E}_a/k_B \leq 8.1\text{K}$ und entsprechen den in der Literatur genannten Werten von $2\text{K} \leq \mathcal{E}_a/k_B \leq 10\text{K}$ ebenso wie die Abhängigkeit mit einer Potenz von $p = 0.39$ (Hill, 1976a). Für höhere Temperaturen ($215\text{K} \leq T \leq 260\text{K}$) wird die Exponentialfunktion in Gl. (9.3) konstant, und die lokale Aktivierungsenergie zeigt eine lineare Abhängigkeit. Die Steigung $q = 5.4$ (siehe Gl. (9.1)) hängt von dem Material und der mittleren Struktur des Defektes ab und ist deshalb schwer zu interpretieren (Shklovskii & Efros, 1984). Im Temperaturbereich von $260\text{K} \leq T \leq 293\text{K}$ findet ein Übergang von dem Hopping mit variabler Sprunglänge zu dem Hopping zum nächsten Nachbarn statt. Dementsprechend nimmt die Temperaturabhängigkeit der lokalen Aktivierungsenergie ab. Eine Sättigung kann jedoch nicht in dem vermessenen Temperaturbereich beobachtet werden.

9.2.2 Spannungsabhängige Leitfähigkeit

Da die in den Daten gefundene Temperaturabhängigkeit mit dem Hopping-Modell gut erklärt werden kann, möchte ich die Spannungsabhängigkeit im Rahmen des gleichen Modells diskutieren. In den Daten wurden ein ohmscher und ein spannungsabhängiger Bereich identifiziert. Diese Abhängigkeit entspricht der aus der Theorie (Apsley & Hughes, 1975). Die kritische Spannung wird kleiner für steigende Temperaturen und steht somit im Widerspruch zu den Vorhersagen für driftdominiertes Hopping. Während sich in dem Messbereich der angelegten elektrischen Spannungen die Leitfähigkeit jedoch nur um 30% ändert, variiert sie für unterschiedliche Temperaturen um zwei bis drei Größenordnungen. Man findet in dem vermessenen Bereich keinen spannungsdominierten. Wie kann der Verlauf der Leitfähigkeit mit der Spannung verstanden werden?

Ein einfaches Argument ist, dass die angelegten Spannungen zu klein sind, um den spannungsdominierten Bereich zu beobachten. Diese Argumentation ist möglich, kann aber experimentell nicht nachgeprüft werden, zumal die Probe nicht höheren Spannungen und damit höheren Leistungsdichten ohne bleibende Schäden ausgesetzt werden kann. Nimmt man eine Hüpfweite von etwa 10nm an, so kann die Bandverbiegung durch eine elektrische Spannung von 30V (\cong einem elektrischen Feld von 80V/cm) auf $\Delta\Phi_{el} \approx 80\mu\text{eV}$ ($\cong 0.9\text{K}$) für die typische Hüpfweite abgeschätzt werden. Diesem Wert steht die lokale Aktivierungsenergie

von $\epsilon_a \approx 700 \mu\text{eV}$ ($\cong 8\text{K}$) gegenüber (vgl. Abb. 8.6). Die Abschätzung zeigt, dass die maximalen, im Experiment erreichten Spannungen etwa um eine Größenordnung kleiner waren. Ob innerhalb dieser Größenordnung die Leitfähigkeit um einen Faktor 100 ansteigen kann, darf jedoch bezweifelt werden. Diesem einfachen Argument widerspricht außerdem die Abnahme der kritischen Spannung mit steigender Temperatur.

Das Hopping-Modell kann die beobachteten Daten nur mit einem weiteren Mechanismus erklären. Zwei mögliche Erweiterungen erscheinen plausibel, bleiben allerdings spekulativ:

1. Geht man davon aus, dass der Transport entlang eines festen Strompfads (unabhängig von der angelegten Spannung) stattfindet, der nicht immer parallel zu der von außen angelegten elektrischen Spannung verläuft, könnte ein diffusiver Hopping-Mechanismus solche Strecken überbrücken, in denen der Strom entgegengesetzt zu der von außen angelegten Spannung fließt.
2. Verändern sich die Strompfade durch das Netz in Abhängigkeit von der Spannung dadurch, dass einzelne Stege bei unterschiedlichen kritischen Spannungen nichtlinear werden, muss der Transport durch die mesoskopische Netzstruktur mit Hilfe der Perkolationsstheorie beschrieben werden. Je nach Verteilung der kritischen Spannungen in den einzelnen Stegen und deren Verbindungen verteilt sich der Strom für verschiedene Spannungen auf unterschiedliche Bereiche des Netzes. Die beobachtete Nichtlinearität ist dann größer als die eines Steges (Roux & Herrmann, 1987).

Beide Ansätze benutzen die mesoskopische Struktur des Netzes. Meiner Ansicht nach hat sie einen großen Einfluss auf die Spannungsabhängigkeit der Leitfähigkeit.

Die Abhängigkeit des kritischen Stroms von der differentiellen Leitfähigkeit lässt sich mit Hilfe des Ansatzes (vgl. Gl. (8.13)) im vorangegangenen Kapitel interpretieren. Für eine geringe Leitfähigkeit in dem Temperaturbereich von $88\text{K} \leq T \leq 215\text{K}$ ergibt sich eine Steigung von 1.36, die einem steilen Anstieg in dem durch die Schwelle von 0.1% vorgegebenen Abschnitt der IV-Kennlinie entspricht. Der Exponent ergibt sich zu $\gamma = 3.8$. Der Messpunkt 4, der einer Temperatur von 200K entspricht, zeigt dementsprechend schon den Übergang von einem Transport-Mechanismus zu einem anderen an.

Die temperaturabhängige Leitfähigkeit kann im Rahmen des Modells des Variable-Range-Hoppings in zwei Dimensionen interpretiert werden. Der Verlauf wie auch der Absolutwert entsprechen den theoretischen Vorhersagen. Die Spannungsabhängigkeit kann auf die Netzstruktur mit vielen defekten Stegen zurückgeführt werden. Eine abschließende Analyse der Spannungsabhängigkeit ist jedoch nicht möglich.

Kapitel 10

Zusammenfassung

Die temperatur- und feldabhängigen Leitfähigkeitsmessungen an den mesoskopischen Netzstrukturen mit einer Maschenweite von etwa $1\mu\text{m}$ und einer Stegbreite von 50 bis 100nm legen den Schluss nahe, dass sowohl in Kohlenstoff- als auch in GaAs-Netzen Hüpfen mit variabler Sprungweite der dominierende Transport-Mechanismus ist. Für das Kohlenstoff-Netz gibt es eine gute Übereinstimmung der Messdaten im Temperaturbereich 5–150K, wenn man die Zustandsdichte in Abhängigkeit von der Energie (ausgehend von dem Fermi-niveau) quadratisch annimmt und das Hüpfen in drei Dimensionen beschreibt. Diese Eigenschaften werden einem Kristall mit vielen Defekten zugeschrieben. Die Feldabhängigkeit der Leitfähigkeit zeigt einen temperaturdominierten Bereich, der ab einer kritischen Spannung in einen felddominierten Bereich übergeht. Die Abhängigkeit kann im Rahmen des driftdominierten Variable-Range-Hoppings erklärt werden. Es wurde eine phänomenologische Gleichung für die Strom-Spannungscharakteristik gefunden, die in diesem Temperaturbereich die Messdaten beschreibt. Der kritische Strom, der sich aus der kritischen Spannung ergibt, hängt durch ein Potenzgesetz von der differentiellen Leitfähigkeit ab. Dieser experimentelle Befund ist ein Hinweis darauf, dass das driftdominierte Hopping bis zu 150K der dominierende Transport-Mechanismus bleibt. Eine zusätzliche Abhängigkeit der Transport-Eigenschaften von der mesoskopischen Netzstruktur zeigte sich nur für die Kohlenstoff-Netze mit wenigen Maschen in der lokalen Aktivierungsenergie.

In dem GaAs-Netz kann der Transport mit dem Hüpfen mit variabler Sprunglänge in zwei Dimensionen erklärt werden, wenn man eine in der Energie konstante Zustandsdichte annimmt. Der Vergleich dieser Daten mit solchen aus der Literatur sowie der Vergleich der Widerstandsdaten mit einer GaAs-Schicht als Referenz legen die Vermutung nahe, dass die Netzstege aus amorphem GaAs bestehen. Die Feldabhängigkeit kann jedoch nicht mit Hilfe des driftdominierten Hoppings in isotropen Materialien erklärt werden. Dieser Widerspruch impliziert, dass die mesoskopische Netzstruktur einen Einfluss auf das Hopping hat.

Für den Temperaturbereich oberhalb des Variable-Range-Hoppings kann eine genaue Diskussion des Transports nicht durchgeführt werden. Während bei

GaAs-Netzen die Vermutung vertretbar ist, dass in diesem Bereich ($T > 200\text{K}$) ein Übergang zu der Defektleitung zu dem nächsten Nachbarn stattfindet, ist der Mechanismus in den Kohlenstoff-Netzen oberhalb der Temperatur $T > 150\text{K}$ unklar.

Um den Einfluss der mesoskopischen Netzstruktur auf das Transport-Verhalten genauer zu untersuchen, sind Messungen an einzelnen Stegen und an Netzen mit unterschiedlicher Maschenzahl notwendig. Erste Hinweise auf diesen Einfluss wurden sowohl in der lokalen Aktivierungsenergie kleiner Kohlenstoff-Netze als auch in der Feldabhängigkeit der Leitfähigkeit im GaAs-Netz gefunden.

Ausblick

In dieser Arbeit wurde der Transport in dimensionsreduzierten Festkörpern an Ladungsdichtewellen-Systemen aus Tantaltrisulfid bzw. Niobtriselenid und mesoskopischen Netzstrukturen aus Kohlenstoff bzw. Gallium-Arsenid untersucht. In beiden Systemen bestimmt oder verändert die Dimensionalität der Elektronenkonfiguration maßgeblich die jeweiligen Transport-Eigenschaften. Durch gezielte Beeinflussung ihrer Dimensionalität können neuartige Phänomene hervorgerufen bzw. verstärkt werden.

Ladungsdichtewellen-Systeme (CDW) bilden sich aus einem quasi-eindimensionalen Elektronengas und stellen einen makroskopischen Quantenzustand dar, der eine Kohärenz im Submikrometer-Bereich hat. *Metall – CDW – Metall*-Übergänge oder netzartige Strukturierungen der CDW mit Abmessungen kleiner als diese Kohärenzlänge sind interessante neue Probensysteme, die Kohärenzeffekte erwarten lassen (Rejaei & Bauer, 1996; Visscher & Bauer, 1996; Latyshev *et al.*, 1997). Die Präparation ist jedoch noch eine Herausforderung. Transport-Messungen an solchen Strukturen können auch weiteren Aufschluss über den zugrunde liegenden Transport-Mechanismus in CDW-Systemen geben.

Die mesoskopischen Netzstrukturen wurden mit Hilfe eines instabilen, sich selbst organisierenden Prozesses gewonnen. Die daraus hergestellten Kohlenstoff- und GaAs-Netze waren die ersten so präparierten Probensysteme. Es bleiben viele Fragen offen: Der Einfluss der Größe des Netzes sowie die Anzahl der Ringe auf den Ladungstransport sind ungeklärt; magnetische und optische Eigenschaften sind noch unbekannt. Basierend auf dem Prekursor, dem Zellulose-Netz, gibt es darüber hinaus zahlreiche vielversprechende Anknüpfungspunkte. Durch unterschiedliche thermische Behandlung des Prekursors kann die Modifikation des sich bildenden Kohlenstoffs und damit seine Leitfähigkeit stark verändert werden. Durch chemische Variation von Liganden der verwendeten Zellulose können die Materialeigenschaften darüber hinaus beeinflusst werden.

Durch die Strukturierungsmöglichkeiten (extrinsisch, intrinsisch, selbstorganisiert), die eine Dimensionsreduzierung der Elektronenkonfiguration in Festkörpern ermöglichen, sind vielfältige, neuartige Möglichkeiten entstanden, Transport-Phänomene zu beeinflussen oder sogar zu erzeugen. Diese Transport-Phänomene zu verstehen und dadurch nutzbar für Anwendungen zu machen, stellt für die nächsten Jahre eine große Herausforderung dar. Einen kleinen Beitrag zu diesem Themenkomplex versucht diese Arbeit zu leisten.

Anhang A

Nebenrechnung

Die Autokorrelation $a(\tau)$ lässt sich wie folgt vereinfachen:

$$a(\tau) = \sum_m \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta t P_m(\Delta t) \langle J_c(t) J_c(t + \Delta t + \tau) \rangle_t \quad (\text{A.1})$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{m \geq 0} \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta t P_m(\Delta t) \langle J_c(t) J_c(t + \Delta t + \tau) \rangle_t \\ &\quad + \sum_{m < 0} \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta t P_m(\Delta t) \langle J_c(t) J_c(t - \Delta t + \tau) \rangle_t \\ &= \sum_{m \geq 0} \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta t P_m(\Delta t) \\ &\quad \cdot \left[\langle J_c(t) J_c(t + \Delta t + \tau) \rangle_t + \langle J_c(t) J_c(t - \Delta t + \tau) \rangle_t - 1 \right] \quad (\text{A.2}) \end{aligned}$$

Die Autokorrelation beinhaltet ein zeitliches Mittel über die Periode $T = N t_m$, wobei t_m die mittlere Zeit zwischen zwei Ereignissen ist und N die Anzahl der Ereignissen angibt. Vollzieht man den Grenzübergang $T \rightarrow \infty$, was dem Übergang $N \rightarrow \infty$ entspricht, so kann man die Randterme, die sich durch ein endliches N ergeben, vernachlässigen. Da sich die Folge-Statistik $P_m(t)$ für das m -te nachfolgende Ereignis aus m Faltungen mit der Folge-Statistik $P_1(t)$ für das erste nachfolgende Ereignis ergibt (vgl. Gl. (4.7)), gilt für die jeweiligen Fouriertransformierten

$$\hat{p}_m = \hat{p}^m. \quad (\text{A.3})$$

Das Leistungsspektrum L_s ist die Fouriertransformierte der Autokorrelation $a(\tau)$. Es ist

$$L_s = \hat{F}\hat{T}(a(\tau)) \quad (\text{A.4})$$

$$= \frac{|\hat{J}_c|^2}{t_m} \left(\sum_{m \geq 0} \hat{p}^m + \hat{p}^{*m} - 1 \right). \quad (\text{A.5})$$

Beachtet man, dass die Fouriertransformierte für endliche Frequenzen immer kleiner als eins ist, so erhält man mit der Summationsregel für eine geometrische Reihe für das Leistungsspektrum L_s

$$L_s = \frac{|\hat{J}_c|^2}{t_m} \frac{1 - |\hat{P}_1|^2}{1 - 2\operatorname{Re}(\hat{P}_1) + |\hat{P}_1|^2}; \quad (\text{A.6})$$

$\operatorname{Re}(\hat{P}_1)$ gibt den Realteil der Fouriertransformierten der Folge-Statistik an. Nun kann der Verlauf der Folge-Statistik für negative Zeiten beliebig gewählt werden. Nimmt man eine Folge-Statistik an, die symmetrisch zu dem Zeit-Ursprung ist, so ist

$$\operatorname{Re}(\hat{P}_1) \equiv \hat{P}_1. \quad (\text{A.7})$$

Gleichung A.6 reduziert sich dann auf die Form

$$L_s = \frac{|\hat{J}_c|^2}{t_m} \frac{1 + \operatorname{Re}(\hat{P}_1)}{1 - \operatorname{Re}(\hat{P}_1)}. \quad (\text{A.8})$$

Anhang B

Kryo-Impedanzwandler

Bei den Rauschmessungen an α -TaS₃ wurde ein Kryo-Impedanzwandler verwendet. Er hatte die Aufgabe, die hohe Probenimpedanz von $R_p > 10^5 \Omega$ in eine kleine Ausgangsimpedanz von $R_a = 100 \Omega$ zu konvertieren. Durch die Ausgangsimpedanz und die Messkabel-Kapazität ergibt sich ein Tiefpass. Seine Abschneidefrequenz konnte somit um einen Faktor 1000 angehoben werden. Folgende Anforderungen hatte der Kryo-Impedanzwandler zu erfüllen:

1. lineare Signalübertragung im Frequenzbereich $1 \text{ Hz} < f < 10 \text{ MHz}$ ohne Phasen-schub;
2. geringes Eigenrauschen;
3. Funktionsfähigkeit auch bei tiefen Temperaturen bis $T = 77 \text{ K}$;
4. geringer Platzbedarf.

Als Impedanzwandler wurde ein einfacher Emitterfolger verwendet, dem ein Hochpass mit einer Abschneidefrequenz von 0.2 Hz vorgeschaltet war (s. Abb. B.1). Durch den Hochpass wurde der Arbeitspunkt des Impedanzwandlers um den Nullpunkt gehalten und somit über die Ausgangsimpedanz fließende Ströme minimiert. Das Eigenrauschen des Transistors konnte somit reduziert werden. Es wurde der GaAs-Feldeffekt-Transistor CFY 30 verwendet, der die oben genannten Anforderungen erfüllte. (Das Datenblatt kann unter der Referenz (Siemens, 1998b) gefunden werden.) Der schematische Aufbau und das verwendete Bauteil sind in Abbildung B.1 gezeigt. Das Eigenrauschen war fast temperaturunabhängig und ist in Abbildung B.2 zu sehen. Die Dämpfung betrug -7 dB im benutzten Frequenzbereich.

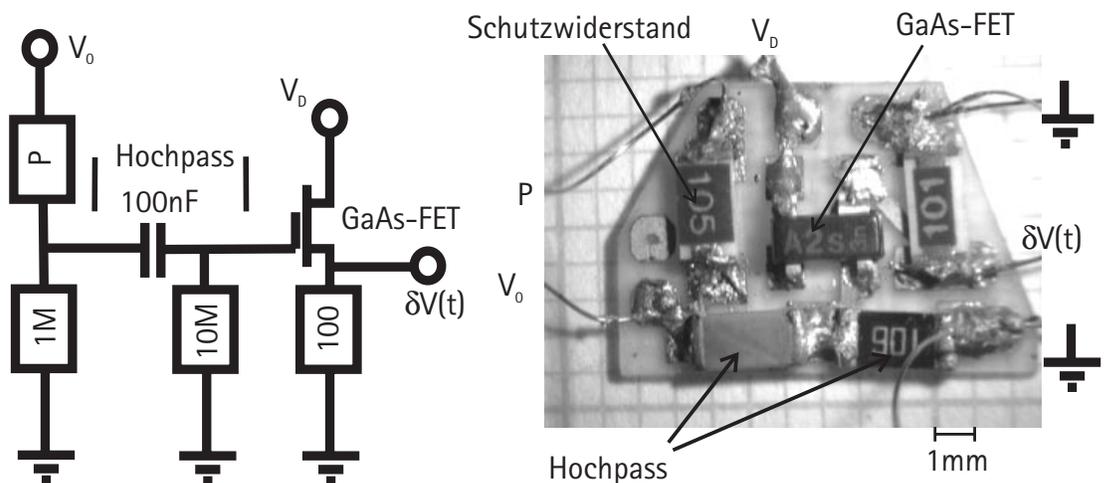


Abbildung B.1: Schaltbild und Photo des Kryo-Impedanzwandlers

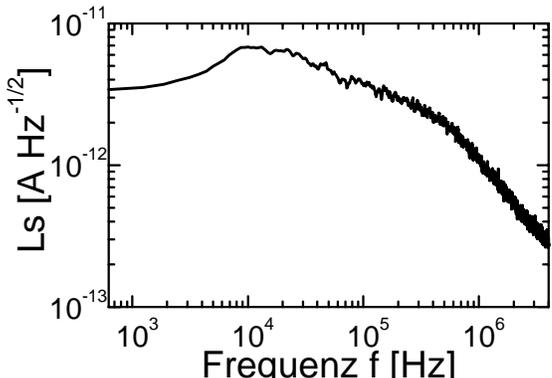


Abbildung B.2: Leistungsspektrum in Abhängigkeit von der Frequenz. Diese Kurve stellt das Eigenrauschen des Kryo-Impedanzwandlers dar. Sie ist temperaturunabhängig.

Literaturverzeichnis

- Adelman, T. L., deLind van Wijngaarden, M. C., Zaitsev-Zotov, S. V., DiCarlo, D., & Thorne, R. E. 1996. Spatially resolved studies of charge-density-wave dynamics and phase slip in NbSe₃. *Phys. Rev. B*, **53**(4), 1833–1849.
- Apsley, N., & Hughes, H. P. 1975. Temperature- and field-dependence of hopping conduction in disordered systems, II. *Phil. Mag.*, **31**, 1327–1339.
- Artemenko, S. N., Pokrovskii, V. Ya., & Zaitsev-Zotov, S. V. 1996. Electron-hole balance and semiconductor properties of quasi-one-dimensional charge-density-wave conductors. *JETP*, **83**(3), 590–596.
- Ashcroft, Neil W., & Mermin, David N. 1976. *Solid State Physics*. New York: Saunders College Publishing.
- Baršić, S. 1985. *Ground state properties of conduction trichalcogenides*. Vol. 1. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company. in Ref. (Monceau, 1985). Pages 1–35.
- Batistić, I., Bjeliš, A., & Gor'kov, L. P. 1984. Generation of the coherent pulses by the CDW-motion. Solutions of the microscopic model equations. *J. Phys.*, **45**(6), 1049–1059.
- Bhattacharya, S., Stokes, J. P., Higgins, M. J., & Robbins, M. O. 1989. Broadband-noise spectrum in sliding-charge-density-wave conductors. *Phys. Rev. B*, **40**(8), 5826–5829.
- Bittel, H. 1978. *Rauschen*. Berlin: Springer Verlag.
- Bleher, M., Gleisberg, F., & Wonneberger, W. 1986. Linear and non-linear ac response of the stochastic classical model for sliding charge density waves. *Z. Phys. B, Condensed Matter* **62**, 179–187.
- Bloom, I., Marley, A. C., & Weissman, M. B. 1993. Nonequilibrium dynamics of discrete fluctuators in charge-density waves in NbSe₃. *Phys. Rev. B*, **71**(26), 4385–4388.

- Bloom, I., Marley, A. C., & Weissman, M. B. 1994. Nonequilibrium dynamics of discrete fluctuators in charge-density waves in NbSe₃. *Phys. Rev. B*, **50**(8), 5081–5088.
- Borodin, D. B., Zaitsev-Zotov, S. V., & Nad, F. Ya. 1987. Coherence of a charge density wave and phase slip in small samples of a quasi-one-dimensional conductor TaS₃. *JETP*, **66**(4), 793–802.
- Borodin, D. V., Zaitsev-Zotov, S. V., & Nad, F. Ya. 1985. Line splitting and frequency locking of narrow-band emission in short TaS₃ samples. *JETP Lett.*, **41**(8), 416–419.
- Borodin, D. V., Nad, F. Ya., Savitskaya, Ya. S., & Zaitsev-Zotov, S. V. 1986. Non-linear effects in small o-TaS₃ samples. *Physica B*, **143**, 73–75.
- Böttger, H., & Bryksin, V. V. 1985. *Hopping Conduction in Solids*. Berlin: Akademie-Verlag.
- Brasovskii, S. 1998. *private Communication*.
- Brodie, I., & Muray, J. J. 1982. *The Physics of Microfabrication*. New York: Plenum Press.
- Brown, S. E., & Grüner, G. 1985. Shapiro steps in orthorhombic TaS₃. *Phys. Rev. B*, **31**(12), 8302–8304.
- Carmona, F., Delhaes, P., Keryer, G., & Manceau, U. P. 1974. Non-metal transition of non-crystalline carbon. *Solid State Comm.*, **14**, 1183–1187.
- Chakrabarty, R. K., Bardhan, K. K., & Basu, A. 1991. Nonlinear i-v characteristics near the percolation threshold. *Phys. Rev. B*, **44**(13), 6773–6779.
- Conwell, E. M. 1988. *Highly Conducting Quasi-One-Dimensional Organic Crystals, Semiconductors and Semi-metals*. Vol. 27. Boston: Academic Press.
- Coppersmith, S. N. 1990. Phase slips and the instability of the Fukuyama-Lee-Rice model of charge-density waves. *Phys. Rev. Lett.*, **65**(8), 1044–1047.
- Cross, M. C., & Hohenberg, P. C. 1993. Pattern formation outside of equilibrium. *Rev. Mod. Phys.*, **65**(3), 851–1112.
- Dumas, J., Schlenker, C., Marcus, J., & Buder, R. 1983. Nonlinear conductivity and noise in the quasi one-dimensional Blue Bronze K_{0.30}MoO₃. *Phys. Rev. Lett.*, **50**(10), 757–760.
- Feinberg, Denis, & Friedel, Jacques. 1989. *Imperfections of charge-density waves in Blue Bronzes*. Vol. 11. Dordrecht: Claire Schenker. Pages 407–448.
- Fischer, D. A. 1985. Sliding charge-density waves as a dynamic critical phenomenon. *Phys. Rev. B*, **31**(3), 1396–1427.

- Fukuyama, H., & Lee, P.A. 1978. Dynamics of the charge-density wave. I. Impurity pinning in a single chain. *Phys. Rev. B*, **17**(2), 535–541.
- Fung, A. W. P., Dresselhaus, M. S., & Endo, M. 1993. Transport properties near the metal-isulator transition in heat-treated activated carbon fibers. *Phys. Rev. B*, **48**(20), 14953–14962.
- Fung, A. W. P., Wang, Z. H., & Dresselhaus, M. S. 1994. Coulomb-gap magnetotransport in granular and porous carbon structures. *Phys. Rev. B*, **49**(24), 17325–17335.
- Gefen, Y., Shih, W. H., Laibowitz, R. B., & Viggiano, J. M. 1986. Nonlinear behavior near the percolation metal-isulator transition. *Phys. Rev. Lett.*, **57**(24), 3097–3100.
- Gill, J. C. 1993. Charge-density wave phase-slip in niobium triselenide: dislocations and the growth of an electronic crystal. *J. Phys. IV*, **C2**, 3, 165–170.
- Goldbach, Matthias, Meyer, Thorsten, Sandersfeld, Nils, & Parisi, Jürgen. 1998. Statistical model for time-dependent transport in charge-density-wave systems. *Phys. Lett. A*, **238**, 179–184.
- Gorkov, L. P. 1983. Boundary conditions and generation of periodic noise by a space-charge wave. *JETP Lett.*, **38**(2), 87–90.
- Gorkov, L. P. 1985. Generation of oscillations by a running charge density wave. *Sov. Phys. JETP*, **59**, 1057–1064.
- Grüner, G. 1994. *Density Waves in Solids*. New York: Addison-Wesley.
- Hamilton, E. M. 1972. Variable range hopping in a non-uniform density of states. *Phil. Mag.*, **26**, 1043–1045.
- Heinz, Georg. 1997. *Räumliche Strukturbildung in quasi-eindimensionalen Leitern*. Ph.D. thesis, University of Oldenburg, Germany.
- Hill, R. M. 1971. Hopping conduction in amorphous solids. *Phil. Mag*, **24**(192), 1307–1325.
- Hill, R. M. 1976a. On the observation of variable-range-hopping. *Phys. Stat. Sol. a*, **35**, k29–k34.
- Hill, R. M. 1976b. Variable-range-hopping. *Phys. Stat. Sol. a*, **34**, 601–613.
- Horowitz, Paul, & Hill, Winfield. 1989. *The Art of Electronics*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Hui, P. M. 1990. Enhancement in nonlinear effects in percolating nonlinear resistor networks. *Phys. Rev. B*, **41**(3), 1673–1675.

- Ito, Hiriyuki. 1989. Metastability, adaptability and memory in charge density waves. I. Resetting property. *J. Phys. Sec. Jpn*, **58**(6), 1968–1984.
- Jackson, John David. 1983. *Klassische Elektrodynamik*. Berlin: Walter de Gruyter.
- Janossy, A., Kriza, G., Pekker, S., & Kamaras, K. 1987a. Linear current-field relation of charge density waves near the depinning threshold in alkali-metal Blue Bronzes $A_{0.3}MoO_3$. *Europhys. Lett.*, **3**(9), 1027–1033.
- Janossy, A., Mihaly, G., Pekker, S., & Roth, S. 1987b. Rigidity of charge density wave current under inhomogeneous conditions in the Blue Bronzes $A_{0.3}MoO_3$. *Solid State Comm.*, **61**(1), 33–36.
- Kagoshima, Seiichi, Nagasawa, Hiroshi, & Sambongi, Takashi. 1988. *One-Dimensional Conductors*. Solid-State Science, vol. 72. Berlin: Springer-Verlag.
- Kaputski, F. N., Bashmakov, I. A., Grigorieva, I. M., Samuilov, V. A., Govor, L. V., Butylina, I. B., Solovieva, L. V., & Ksenevich, V. K. 1997. Thickness network carbon structures: fabrication and electrophysical properties. *Vessti AN Belarusi. Ser. Chim. Navuk*, **45**(4), 56–60.
- Knotek, M. L. 1975. Temperature and thickness dependence of low temperature transport in amorphous silicon thin films: a comparison to amorphous germanium. *Solid State Comm.*, **17**(11), 1431–1433.
- Knotek, M. L., Pollak, M., Donovan, T. M., & Kurtzman, H. 1973. Thickness dependence of hopping transport in amorphous Ge films. *Phys. Rev. Lett.*, **30**(18), 853–856.
- Landau, L. D., & Lifschitz, E. M. 1987. *Statistische Physik*. Vol. Band V. Berlin: Akademie-Verlag.
- Latyshev, Yu. I., Laborde, O., Monceau, P., & Klaumünzer, S. 1997. Aharonov-Bohm effect on charge density wave (CDW) moving through columnar defects in $NbSe_3$. *Phys. Rev. Lett.*, **78**(5), 919–922.
- Lee, P. A., & Fukuyama, H. 1978. Dynamics of the charge-density wave. II. Long-range coulomb effects in an array of chains. *Phys. Rev. B*, **17**(2), 542–548.
- Lee, P. A., & Rice, T. M. 1979. Electric field depinning of charge density waves. *Phys. Rev. B*, **19**(8), 3970–3980.
- Lee, P. A., Rice, R. M., & Anderson, P. W. 1973. Fluctuation effects at a Peierls transition. *Phys. Rev. Lett.*, **31**(7), 462–465.

- Lemay, S. G., Thorne, R. E., Saint-Lager, M. C., & Monceau, P. 1996. Frequency locking and nonlocal transport in charge-density-wave conductors. *Phys. Rev. B*, **54**(23), 16341–16344.
- Lemay, S. G., deLind van Wijngaarden, M. C., Adelman, T. L., & Thorne, R. E. 1998. Spatial distribution of charge-density-wave phase slip in NbSe₃. *Phys. Rev. B*, **57**(20), 12781–12791.
- Littlewood, P. B. 1986. Sliding charge-density waves: a numerical study. *Phys. Rev. B*, **33**(10), 6694–6708.
- Littlewood, P.B., & Rammal, R. 1988. Glassy relaxation in the Fukuyama-Lee-Rice model of charge-density waves. *Phys. Rev. B*, **38**(4), 2675–2690.
- Maeda, A., Furuyama, T., Uchinokura, K., & Tanaka, S. 1986a. Broadband noise in Blue Bronze K_{0.3}MoO₃. *Physica B*, **143**, 108–110.
- Maeda, A., Furuyama, T., Uchinokura, K., & Tanaka, S. 1986b. Intermittent impulse oscillations in K_{0.3}MoO₃. *Solid State Comm.*, **58**(1), 25–28.
- Maher, M. P., Adelman, T. L., McCarten, J., DiCarlo, D. A., & Thorne, R. E. 1991. Size effects, phase slip, and the origin of $f^{-\alpha}$ noise in NbSe₃. *Phys. Rev. B*, **43**(12), 9968–9971.
- Marley, A. C., Weissman, M. B., & Hardner, H. T. 1994. Out-of-phase noise in charge-density waves carrying ac current. *Phys. Rev. B*, **50**(7), 4878–4880.
- Matsukawa, H., & Takayama, H. 1984. Numerical study on one-dimensional incommensurate charge-density wave in the weak pinning regime. *Solid State Communication*, **50**(4), 283–286.
- Matsutani, S., & Suzuki. 1996. Hopping conductivity associated with activation energy in disordered carbons. *Phys. Lett. A*, **216**, 178–182.
- McCarten, J., DiCarlo, D. A., & Thorne, R. E. 1994. Dimensionality dependence of mode-locking dynamics in charge-density-wave transport. *Phys. Rev. B*, **49**(15), 10113–10119.
- McKenzie, Ross H. 1995. Microscopic theory of the pseudogap and Peierls transition in quasi-one-dimensional materials. *Phys. Rev. B*, **52**(23), 16428–16442.
- Middleton, A. Alan. 1992. Asymptotic Uniqueness of the sliding state for charge-density waves. *Phys. Rev. B*, **68**(5), 670–673.
- Monceau, P., Richard, J., & Renard, M. 1980. Interference Effects of the charge-density-wave motion in NbSe₃. *Phys. Rev. Lett.*, **45**(1), 43–46.
- Monceau, Pierre. 1985. *Electronic Properties of Inorganic Quasi-one-dimensional Compounds*. Physics and Chemistry of Materials with Low-dimensional Structures, vol. 2. Lancaster: D. Reidel Publishing Company.

- Mott, N. F. 1968. Conduction in glasses containing transition metal ions. *J. Non-Cryst. Solids*, **1**, 1–17.
- Nad, F., & Monceau, P. 1995. Charge-density-wave glass state in quasi-one-dimensional conductors. *Phys. Rev. B*, **51**(4), 2052–2060.
- Ong, N. P., & Maki, Kazumi. 1985. Generation of charge-density-wave conduction noise by moving phase vortices. *Phys. Rev. B*, **32**(10), 6582–6590.
- Ong, N. P., Kalem, C. B., & Eckert, J. C. 1984a. Quantized voltage jumps observed in the charge-density-wave conduction noise in TaS₃. *Phys. Rev. B*, **30**(5), 2902–2905.
- Ong, N. P., Verma, G., & Maki, K. 1984b. Vortex-array model for charge-density-wave conduction noise. *Phys. Rev. Lett.*, **52**(8), 663–666.
- Pokrovskii, V. Ya., Zaitsev-Zotov, S. V., Monceau, P., & Nad, F. Ya. 1993. Spontaneous resistance fluctuations and their evolution near the threshold in o-TaS₃ below the liquid-nitrogen temperature. *J. Phys. 4*, **C2**, 189–192.
- Press, William H., Teukolsky, Saul A., Vetterling, William T., & Flannery, Brian P. 1994. *Numerical Recipes in C, The Art of Scientific Computing*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Ramakrishna, S., Maher, M. P., Ambegaokar, V., & Eckern, U. 1992. Phase Slip in Charge-Density-Wave Systems. *Phys. Rev. Lett.*, **68**(13), 2066–2069.
- Ramakrishna, Satish. 1993. Phase slip and current flow in finite samples of charge-density-wave materials. *Phys. Rev. B*, **48**(8), 5025–5030.
- Rejaei, B., & Bauer, G. E. W. 1996. Collective transport through charge-density-wave heterostructures. *Phys. Rev. B*, **54**(12), 8487–8490.
- Requardt, H., Nad, F. Ya., Monceau, P., Currat, R., Lorenzo, J. E., Brasovskii, S., Kirova, N., Grübel, G., & Vettier, Ch. 1998. Direct observation of charge density wave current conversion by spatially resolved synchrotron X-ray studies in NbSe₃. *Phys. Rev. Lett.*, **80**(22), 5631–5634.
- Richard, J., Chen, J., & Artemenko, S. N. 1993. Narrow-band 'noise' and damping in NbSe₃. *J. Phys. IV*, **3**, 33–38.
- Roux, S., & Herrmann, H. J. 1987. Disorder-induced Nonlinear conductivity. *Europhys. Lett.*, **4**(11), 1227–1231.
- Sandersfeld, Nils. 1997. *Rauschmessungen an Ladungsdichtewellen-Systemen*. M.Phil. thesis, Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg.
- Schlenker, Claire. 1989. *Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides*. Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures, vol. 11. Dordrecht: Kluwer Academic Press.

- Servin, Mario, & Salva, Horacio R. 1996. Classical model of charge-density waves applied to mixed samples of TaS₃. *Phys. Rev. B*, **54**(8), 5418–5427.
- Shklovskii, B. I., & Efros, A. L. 1984. *Electric Properties of Doped Semiconductors*. Solid-State Sciences, vol. 45. Berlin: Springer.
- Siemens. 1998a. *Filters for Installations and Shielded Rooms*. Tech. rept. B84204..B84226. Siemens. <http://www.siemens.de/pr/inf/35/d0000000.htm>.
- Siemens. 1998b. *GaAs FETs and HEMTs*. Tech. rept. Siemens. <http://www.siemens.de/semiconductor/products/35/3516.htm>.
- Simon, Arndt. 1988. Clusters of valence electron poor metals – structure, bonding, and properties. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**(1), 159–183.
- Snyder, Donald L., & Miller, Michael I. 1991. *Random Point Processes in Time and Space*. Berlin: Springer Verlag.
- Solyom, J. 1979. The fermi gas model of one-dimensional conductors. *Adv. Phys.*, **28**(2), 201–303.
- Spain, I. L. 1982. Electronic transport properties of graphite, carbon and related materials. *Chem. Phys. carbon*, **16**, 119–304.
- Thompson, Larry F., Willson, C. Grant, & Bowden, Murrae J. 1994. *Introduction to Microlithography*. ACS Professional Reference Book, vol. second Edition. Washington DC: American Chemical Society.
- Thorne, R. E., Lyons, W. G., Lyding, J. W., & Tucker, J. R. 1987a. Charge-density-wave transport in quasi-one-dimensional conductors. I. Current oscillations. *Phys. Rev. B*, **35**(12), 6348–6359.
- Thorne, R. E., Tucker, J. R., & Bardeen, J. 1987b. Experiment versus the classical model of deformable charge-density waves: interference phenomena and mode-locking. *Phys. Rev. Lett.*, **58**(8), 828–831.
- Tinkham, M. 1975. *Introduction in Superconductivity*. New York: McGraw Hill.
- Turgut, S., & Falicov, L. M. 1994. Phenomenological Ginzburg-Landau theory of charge-density-wave spectra. *Phys. Rev. B*, **50**(12), 8221–8229.
- Visscher, Mark I., & Bauer, Gerrit E. W. 1996. Mesoscopic charge-density-wave junctions. *Phys. Rev. B*, **54**(4), 2798–2805.
- Whangbo, Myung-Hwan, & Gressier, Pascal. 1984. Characterization of the charge density waves in NbSe₃ by band electronic structure. *Inorg. Chem.*, **23**(9), 1305–1306.
- Wiesendanger, Roland. 1994. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press.

Wilson, J. A. 1979. Bands, bonds, and charge-density waves in the NbSe₃ family of compounds. *Phys. Rev. B*, **19**(12), 6456–6468.