# Präparation, Charakterisierung und Magnetowiderstand dünner inhomogener Silberchalkogenid-Filme

Fachbereich Biologie und Chemie Justus-Liebig-Universität Gießen

zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften -Dr. rer. nat.-

> vorgelegte Dissertation von

Diplom-Chemiker Boris Mogwitz geboren am 4. Januar 1973 in Fulda

Gießen 2008

Die Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation wurden am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig Universität Gießen durchgeführt. Die Betreuung und Anleitung erfolgte durch Prof. Dr. Jürgen Janek.

Dekan 1. Gutachter 2. Gutachter Prof. Dr. Peter R. Schreiner Prof. Dr. Jürgen Janek Prof. Dr. Peter J. Klar

eingereicht: 21. Januar 2009

Ich erkläre:

Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der "Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis" niedergelegt sind, eingehalten.

# Acknowledgment / Danksagung

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jürgen Janek für die Möglichkeit, diese Arbeit unter seiner Betreuung anfertigen zu können und die Unterstützung im Verlauf des Projekts.

Ebenso danke ich Herrn Dr. Marc von Kreutzbruck und Dr. Carsten Korte für die Hilfe bei meiner Arbeit in theoretischen und praktischen Fragen.

Auch möchte ich Frau Dr. Friederike E. Gruhl und Frau Dr. Gertrud Lembke für die Messungen am Hochfeldmagneten sowie Herrn Dr. Lorentz Kienle für die TEM-Untersuchungen danken.

Desweiteren gilt mein dank Herrn Dr. Rainer Dargel und Herrn Mohamed Azeroual für die Mikro-RFA Untersuchungen und Frau Dr. Nagarajan Lakshmi für die in situ XRD Messungen.

Besonders danken möchte ich auch Bernhard Franz, Alicia Robledo und Klaus Peppler sowie auch allen andern Mitarbeitern der Arbeitsgruppe und des Instituts für die vielfältige Unterstützung, die vielen hilfreichen Diskussionen und die freundliche Arbeitsathmosphäre.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung				
2	Theoretische Grundlagen				
	2.1	Defini	tion des Magnetowiderstands	5	
	2.2	Magn	etowiderstandsverhalten verschiedener Materialien	6	
		2.2.1	Übersicht	6	
		2.2.2	Metalle und elementare Halbleiter	7	
		2.2.3	Verbindungen	8	
		2.2.4	Heterogene Materialien	11	
	2.3	Theor	etische Modelle zum Magnetowiderstand in Silberselenid und		
		Silber	tellurid	16	
		2.3.1	Linearer Quanten-Magnetowiderstand nach Abrikosov	16	
		2.3.2	Linearer MR-Effekt nach Parish und Littlewood	18	
		2.3.3	Linearer MR-Effekt nach Bulgadaev und Kusmartsev	19	
		2.3.4	Linearer MR-Effekt nach Guttal, Stroud und Bergman	21	
		2.3.5	Vergleich und Einordnung der Modelle	26	
3	Experimente				
	3.1	Herste	ellung von Silberselenid	29	
	3.2	2 Herstellung dünner Silberselenidfilme		29	
		3.2.1	Aufdampfen von Selen auf Silberschichten und anschließende		
			Reaktion bei erhöhter Temperatur	29	
		3.2.2	Direktes thermisches Verdampfen von Silberselenid	30	
		3.2.3	Gepulste Laserabscheidung - PLD	32	
		3.2.4	Silberselenid/Silber-Multischichtsysteme	37	
		3.2.5	Silberselenid/Silberiodid/Silber-Multischichtsysteme	37	
	3.3	Herste	ellung anderer Silberchalkogenide und Kupferchalkogenide	37	
		3.3.1	Volumenproben	37	
		3.3.2	Herstellung von Silbersulfid- und Silbertelluridfilmen	38	
		3.3.3	Herstellung von Kupferselenidfilmen	38	
4	Exp	erimen	telle Ergebnisse	39	
	4.1	Hocha	aufgelöste Rasterelektronenmikroskopie (HREM) und energie-		
		disper	sive Röntgenanalyse (EDX)	39	

		4.1.1 Silberselenidschichten, hergestellt durch gepulste Laserdepo-
		sition (PLD) $\ldots \ldots 42$
		4.1.2 Silbertelluridschichten, hergestellt durch gepulste Laserdeposition
		(PLD)
		4.1.3 Silbersulfidschichten, hergestellt durch gepulste Laserdeposi-
		tion (PLD) $\ldots \ldots 48$
		4.1.4 Silberselenidschichten, hergestellt durch thermisches Verdamp-
		fen von Silberselenid (PVD) sowie aus Silber und Selen (HTSD) $53$
		4.1.5 Kupferselenidschichten, hergestellt durch thermisches Verdamp-
		fen von Kupferselenid (PVD)
		4.1.6 Kupferselenidschichten bedampft mit Silber 60
	4.2	Hochaufgelöste Transmissions-Elektronenmikroskopie (HRTEM) 64
		4.2.1 EDX-Untersuchungen
		4.2.2 Selected Area Electron Diffraction (SAED)
	4.3	Röntgendiffraktometrie (XRD)
		4.3.1 Analyse der Reflexform - Reflexverbreiterung 67
		$4.3.2  \text{Silberselenid}  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  $
		$4.3.3  \text{Silbertellurid}  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  $
	4.4	Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu$ -RFA)
	4.5	In situ-Leitfähigkeitsuntersuchungen
	4.6	Magnetowiderstand
		$4.6.1 Silbersulfid \dots 86$
		$4.6.2  \text{Silberselenid}  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  $
		$4.6.3 Silbertellurid \dots 100$
		$4.6.4  \text{Kupferselenid} - \text{Silber} \dots \dots$
5	Zus	ammenfassung 105
•	5.1	Herstellung
	5.2	Magnetowiderstand
6	۸nh	100
U	6 1	Frlöuterung der Zeichen und Symbole
	0.1 6 9	Konstanton 111
	0.2 6.3	Stoffdaton 111
	0.0	6.3.1 Silborehallzogonido 119
		6.3.2 Kupfarchalkogenide 112
	64	Vorwandata Chamikalian und Substrata
	65	Fingesetzte Computerprogramme 114
	6.6	Publikationen 115
	0.0	I UDIIMUUUUUUUU

# 1 Einleitung

Mitte der 80er Jahre wurden - ausgehend von theoretischen Vorhersagen von Hinchey und Mills [1] - für Schichtsysteme aus ferromagnetischen und antiferromagnetischen Materialien durch Grünberg et al. [2] erstmals die ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften von Eisen/Chrom-Multischichten gemessen. Dieses führte dann etwas später zu der Entdeckung des so genannten "Giant Magnetoresistance" GMR-Effektes dieses Systems durch Baibich et al. [3] und wurde schließlich 2007 mit der Verleihung des Nobelpreises an A. Fert und P. Grünberg gewürdigt. Ausgehend von diesen Entdeckungen und getrieben von der zunehmenden Miniaturisierung bei der magnetischen Datenspeicherung setzten umfangreiche Forschungsaktivitäten im Bereich des Magnetotransports in heterogenen Materialien ein.

Diese führten in der Folge zur Entdeckung des "Colossal Magnetoresistance" CMR-Effektes in magnetischen Halbleitern (Manganat-Perovskite) durch Kusters et al. [4] sowie zur Wiederendeckung eines bereits 1975 von Julliere [5] beschriebenen Effektes, etwa zeitgleich durch Miyazaki et al. und Moodera et al. [6,7] an Ferromagnet/Aluminiumoxid/Ferromagnet-Schichtsystemen (Tunneling Magnetoresistance (TMR) Effekt).

Allen diesen Effekten sowie auch dem schon lange technisch eingesetzten "Anisotropic Magnetoresistance" AMR-Effekt, ist gemein, dass sie in Systemen auftreten, die (ferro)magnetische Komponenten enthalten.

Für nicht-magnetische Materialien findet man den relativ kleinen "Ordinary Magnetoresistance" OMR-Effekt. Dieser kann für kleine Felder klassisch durch die Lorenzkraft, die auf die bewegten Ladungsträger im Magnetfeld wirkt, erklärt werden (Drude-Theorie). Bei Halbleitern ist hier eine positive quadratische Magnetfeldabhängigkeit zu erwarten (der Widerstand nimmt mit der magnetischen Feldstärke zu). Aus diesem Grund war auch die Veröffentlichung von Xu et al. [8] über einen ungewöhnlich großen, positiven und linearen Magnetowiderstandseffekt in den an sich rein diamagnetischen Halbleitern Silberselenid und Silbertellurid der Auslöser für zahlreiche weitere Untersuchungen an diesen Materialien [9–14].

Aufgrund der in der ursprünglichen Arbeit von Xu et al. angegebenen Zusammensetzung für das Selenid von  $Ag_{2,3}$ Se und der bekannten kleinen Phasenbreite dieses Materials im thermodynamischen Gleichgewicht mit Silber [15] konnte geschlossen werden, dass es sich hierbei um ein zweiphasiges System aus Silber und Silberselenid handeln muss. Ausgehend von diesen ersten Überlegungen wurden von Beck [16,17] erste systematische Untersuchungen zur Abhängigkeit dieses Effekts von der exakten Zusammensetzung des Materials durchgeführt. Hierbei zeigte sich unter anderem, dass die thermische Behandlung der heterogenen Proben einen großen Einfluss auf die Größe und Art der Magnetfeldabhängigkeit hat. So konnte auch ein linearer Effekt reproduziert werden [18].

Um den Einfluss der Mikrostruktur dieses mehrphasigen Materials eingehender untersuchen zu können, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Schichten des Silberselenids, wie auch anderer Chalkogenide, hergestellt. Hierfür wurden zum einen die in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Schichtherstellung, wie das thermische Verdampfen der Verbindungen und das sukzessive Verdampfen der Elemente, gefolgt von der Reaktion zur eigentlichen Schicht, eingesetzt. Zum anderen wurde aber auch die bisher für diese Verbindungen nicht verwendete Methode der gepulsten Laserabscheidung (PLD) verwendet.

Die eigentlichen Unteruchungen der Transporteigenschaften im Magnetfeld wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen im Rahmen einer zweiten Dissertation duchgeführt [19]. Für diese Messungen wurde ein bereits vorhandener Supraleiter-Hochfeldmagnet (Magnetische Flussdichte 17 Tesla) neu aufgebaut und automatisiert.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: Im Theorieteil wird zunächst die in dieser Arbeit verwendete Definition des Magnetowiderstands erläutert und zur Orientierung eine Übersicht über das Transportverhalten einiger ausgewählter Elemente gegeben. Der Hauptteil dieses Kapitels beschäftigt sich dann mit den bisher veröffentlichten theoretischen Abeiten zu diesem Thema und versucht, diese zusammenzufassen und miteinander zu vergleichen. Im zweiten Teil werden die zur Herstellung der Schichten verwendeten Methoden sowie die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Konstruktion der dafür eingesetzten Apparaturen beschrieben. Der dritte Teil beschäftigt sich dann mit der mikroskopischen und chemischen Charakterisierung der Schichten sowie der Auswertung und Interpretation der Ergebnisse der Magnetotransport-Untersuchungen. Zum Abschluss folgen eine Zusammenfassung und Bewertung der gefunden Ergebnisse dieser Arbeit. \_\_\_\_\_

# 2 Theoretische Grundlagen

# 2.1 Definition des Magnetowiderstands

Unter dem Magnetowiderstands-Effekt (MR) versteht man die Änderung des elektrischen Widerstands eines Materials in einem angelegten homogenen Magnetfeld. In der Literatur werden unterschiedliche Definitionen verwendet. Die Üblichste ist die Änderung des spezifischen Widerstands  $\Delta \rho$ , normalisiert auf den spezifischen Widerstand  $\rho_0$  ohne Magnetfeld. In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich diese Definition verwendet:

$$MR = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = \frac{\Delta \rho}{\rho_0}$$
(2.1)

Weiterhin ist eine Einteilung nach der Geometrie der Messanordnung erforderlich. Hier werden meist zwei verschiedene Methoden zur Messung unterschieden. Für Schichten kommt eine dritte Messanordnung hinzu.

#### Der transversale Magnetowiderstand

Hier wird die Änderung eines Stromflusses senkrecht zum angelegten Magnetfeld gemessen. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Experimente im Rahmen dieser Arbeit in dieser Anordnung gemessen. (Vergleiche auch: polarer Magnetowiderstand)

### Der longitudinale Magnetowiderstand

Beim longitudinalen Magnetowiderstand ist der Stromfluss parallel zum Magnetfeld gerichtet.

#### Der polare Magnetowiderstand

Der polare Magnetowiderstand ist eine spezielle Form des transversalen Magnetowiderstands, der in Schichten auftritt, deren Schichtdicke kleiner oder gleich dem Zyklotronradius<sup>1</sup> der Ladungsträger ist. In diesem Fall hat auch die Ausrichtung der Schicht relativ zum Magnetfeld einen Einfluss auf den MR-Effekt. Bei der üblichen Anordnung (meist einfach als transversaler MR-Effekt bezeichnet) ist das Magnetfeld parallel zur Schicht ausgerichtet. Beim polaren MR-Effekt dagegen wird die Schicht so ausgerichtet, dass ihre Ebene die Magnetfeldlinien schneidet.

# 2.2 Magnetowiderstandsverhalten verschiedener Materialien

# 2.2.1 Übersicht

Für eine sinvolle Charakterisierung von Materialien bezüglich ihres Magnetowiderstandsverhaltens kann man sehr unterschiedliche Ansätze wählen. Eine Möglichkeit ist es, die Abhängigkeit des MR-Effekts vom Magnetfeld  $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = f(H)$  und somit im Wesentlichen den physikalischen Mechanismus des jeweiligen Effekts als Ordnungskriterium zu nutzen:

- positiv, negativ
- sättigend, nicht sättigend
- eventuell  $\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = const \cdot H^x$  (Kohler-Regel)

Ein anderer Ansatz zur Einteilung beruht auf der Zuordnung zu einer Materialklasse:

- Homogene Materialien
  - Metalle
  - Halbleiter

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Unter dem Zyklotronradius versteht man den Radius einer Kreisbahn die ein Elektron in einem homogenen Magnetfeld (bei klassischer Betrachtung) beschreibt.

- Verbindungen
- Zusätzlich die Angabe des Typs des Magnetismus: Diamagnetismus, Paramagnetismus, Ferromagnetismus
- Heterogene Materialien
  - gezielt strukturiert
  - statistisch strukturiert

Beide Ansätze haben ihre Vor- und Nachteile. Der erste Ansatz ist sicher der Bessere, da er direkt das physikalische Verhalten grob wiedergibt. Dennoch soll im Weiteren die zweite, eher chemisch/technische Einteilung verwendet werden, da sie für die folgenden Betrachtungen einfacher anwendbar ist.

## 2.2.2 Metalle und elementare Halbleiter

Für den einfachsten Fall der metallischen Leitung in einem transversalen Magnetfeld würde man bei klassischer Betrachtung keinerlei MR-Effekt erwarten. Bei der Leitung mittels eines einzelnen Typs von Ladungsträger, auf den im Magnetfeld die Lorenzkraft wirkt, würde das sich aufbauende Hall-Feld die Ablenkung der Ladungsträger durch das Magnetfeld genau kompensieren. In der Praxis zeigen aber die Messungen trotzdem einen, wenn auch meist nur sehr kleinen, MR-Effekt. Wie bei der Messung für Magnesium in Abbildung 2.1 zu sehen ist, findet man bei kleinen Feldern eine annähernd quadratische Abhängigkeit des MR und bei größeren magnetischen Flussdichten einen linearen Zusammenhang (gestrichelt eingezeichnet). Dieses Verhalten ist bei den meisten diamagnetischen Metallen zu beobachten. Bemerkenswert ist der Fall des Bismuts: Hier erfolgt der Übergang in den linearen Bereich schon bei relativ kleinen Flussdichten, und bei Temperaturen von kleiner 80 K beobachtet man, wie in Abbildung 2.2 zu sehen ist, einen annähernd linearen MR-Effekt.

Wenn man nun von einem System, in dem der Transport der Ladungen nur in einem Band erfolgt (im Fall von Metallen: dem elektronischen Leitungsband), zu einem System übergeht, in dem der Transport in zwei Leitungsbändern erfolgt, also z. B. über positive und negative Ladungsträger, so lässt sich einfach zeigen, dass hier kein bzw. kein vollständiges kompensierendes Hall-Feld aufgebaut werden kann [20]. Aufgrund ihrer entgegengesetzten Ladung bewegen sich die Ladungsträger im elektrischen Feld in entgegengesetzte Richtungen und werden somit im Magnetfeld in die gleiche Richtung abgelenkt. Für das Magnetowiderstandverhalten bedeutet dies, dass der Ladungstransport auf einer gekrümmten und somit längeren Bahn erfolgt, was die Wahrscheinlichkeit einer Streuung erhöht (kleinere mittlere freie Weglänge) und damit den Widerstand des Leiters im Magnetfeld erhöht. Wie sich einfach z. B. im Rahmen des Drude-Modells zeigen lässt, würde man für einen solchen Leiter eine positive quadratische Abhängigkeit des MR von der Magnetfeldstärke erwarten [17]. Dieser Effekt wird auch als OMR (Ordinary Magnetoresistance) bezeichnet. Bei der Untersuchung von Halbleitern sieht man oft Abweichungen von diesem Verhalten. Dies ist vor allem bei sehr hohen Magnetfeldern oder auch bei tiefen Temperaturen zu beobachten. So ist bei Halbleitern vom n-Typ je nach Ladungsträgerkonzentration und Temperatur bei kleinen Magnetfeldern oft ein negativer MR-Effekt zu beobachten, der in den entsprechenden p-dotierten Systemen nicht auftritt. Dies ist gut bei den Messungen des mit Arsen bzw. Gallium dotierten Germaniums in Abbildung 2.3 zu sehen.

Nochmals komplizierter wird der Fall, wenn das untersuchte Element ein magnetisches Moment besitzt. Hier kommt es je nach Ausrichtung dieser magnetischen Momente zu einer unterschiedlichen Streuung der Elektronen. Dies ist besonders gut bei ferromagnetischen Materialien wie Eisen, Nickel und Kobalt zu beobachten, die ein sehr komplexes, stark richtungsabhängiges MR-Verhalten zeigen. In Abbildung 2.4 sind zwei transversale MR-Messungen an Eisen-Whiskern (dünnen Drähten mit einer einheitlichen Kristallausrichtung entlang der Drahtachse) mit [111]- und [100]-Ausrichtung gezeigt [21]. Auffällig ist, dass es auch hier bei bestimmten Magnetfeldstärken zu negativen Effekten kommen kann.

### 2.2.3 Verbindungen

Eine der wichtigsten Materialklassen hinsichtlich ihres MR-Verhaltens sind die Verbindungshalbleiter. Analog zu den elementaren Halbleitern unterscheiden sie sich stark bezüglich ihrer Majoritätsladungsträger (n- oder p-Typ). So zeigt z. B. das n-leitende CdSe bei tiefen Temperaturen einen ausgeprägten negativen MR-



Abbildung 2.1: Transversaler Magnetowiderstand von Magnesium für verschiedene Temperaturen. [22].



Abbildung 2.2: Transversaler Magnetowiderstand von Bismut [23] für zwei unterschiedliche Ausrichtungen des trigonalen Kristallsystems ( $a_1 = a_2 = a_3 \neq c$ ) im Magnetfeld; T = 77 K.



Abbildung 2.3: Transversaler Magnetowiderstand von p- bzw. n-dotiertem Germanium [24]; T = 4.2 K.



Abbildung 2.4: Transversaler Magnetowiderstand von Eisen-Wiskern; rot: Stromfluss entlang eines Wiskers mit [111]-Achse; blau: Stromfluss entlang eines Wiskers mit [100] Achse [21]; T = 4.2 K.

Effekt [25]. Dies ist auch bei anderen n-Leitern zu beobachten. Der Effekt hängt dabei immer stark von der Ladungsträgerkonzentration ab, wie in Abbildung 2.5 für In-dotiertes CdS gut zu sehen ist.

Bei den Halbleitern vom p-Typ treten in der Regel nur positive MR-Effekte auf. Bei kleinen Magnetfeldstärken ist im Allgemeinen ein quadratisches OMR-Verhalten zu beobachten. Aber auch hier gibt es Abweichungen: So zeigt z. B. PbTe ein annähernd lineares, nicht sättigendes Verhalten, wie in Abbildung 2.6 zu sehen, wohingegen das ebenfalls p-leitende  $Bi_2Te_3$  schon bei magnetischen Flussdichten von 2 T - 3 T erste Anzeichen einer Sättigung des MR-Effekts zeigt (Abbildung 2.7).

In einem ganz anderen Typ von Verbindungen, insbesondere in dotierten gemischtvalenten Perowskiten auf der Basis von Manganoxid, tritt der sogenannte CMR-Effekt ("Colossal Magnetoresistance") auf. Dieser negative MR-Effekt unterscheidet sich vor allem dadurch von den anderen Effekten, dass er ein ausgeprägtes Maximum bei einer bestimmten Temperatur zeigt. In Abbildung 2.8 ist der Magnetowiderstand von  $La_{0.72}Ca_{0.25}MnO_x$  bei einer Temperatur von 200 K dargestellt, die zum Maximalwert des CMR für dieses Material führt.

Das Transportverhalten dieser Materialien beruht im einfachsten Fall auf dem so genannten Doppelaustausch zwischen den  $Mn^{3+}$ - und  $Mn^{4+}$ -Ionen, d. h. ein Elektron kann von einem  $Mn^{3+}$  zu einem  $Mn^{4+}$  Ion springen. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Sprung hängt dabei aber von der Ausrichtung der magnetischen Momente der Mn-Ionen ab. Eine parallele Ausrichtung der Spins führt so zu einer besseren Leitfähigkeit (siehe auch GMR; Abschnitt 2.2.4). Das bedeutet, dass der Widerstand der Probe abnimmt, wenn sich die magnetischen Momente in einem externen Magnetfeld ausrichten.

# 2.2.4 Heterogene Materialien

Die zur Zeit technisch wichtigsten Magnetowiderstands-Sensoren basieren auf dem so genannten GMR-("Giant Magnetoresistance")-Effekt. Diese Sensoren werden aus Schichtsystemen aufgebaut, in denen ferromagnetische Schichten durch sehr dünne, nicht magnetische Schichten getrennt sind, so dass sich eine schwach antiferromagnetische Kopplung zwischen den Ferromagnet-Lagen aufbauen kann. Elektronen,



Abbildung 2.5: Magnetowiderstand von CdS dotiert mit In [26]; T = 3 K.



Abbildung 2.6: Magnetowiderstand von PbTe [27]; T = 4.2 K.



Abbildung 2.7: Magnetowiderstand von  $Bi_2Te_3$  [28]; T = 78 K.



Abbildung 2.8: Magnetowiderstand von  $La_{0.72}Ca_{0.25}MnO_x$  [29]; T = 200 K.

die sich senkrecht durch das Schichtsystem bewegen, werden so in den Schichten je nach Ausrichtung ihres Spin unterschiedlich gestreut. Beim Anlegen eines externen Magnetfeldes wird sich die antiferromagnetische Kopplung mit zunehmender Stärke des Feldes mehr und mehr aufheben, bis zu einem Maximum, bei dem sich alle ferromagnetischen Momente im Magnetfeld ausgerichtet haben (Sättigung). In diesem Fall gibt es einen *Kanal* für Elektronen (mit parallel ausgerichtetem Spin), in dem diese eine sehr viel geringe Streuung erfahren. Das bedeutet, dass der gesamte Widerstand der Probe kleiner wird. Dieses Verhalten ist sehr schön in der Abbildung 2.9 am Beispiel eines Fe/Cr-Schichtsystems zu sehen. Auch kann man hier erkennen, dass mit zunehmender Dicke der Chromschicht der Magnetowiderstand abnimmt (die antiferromagnetische Kopplung wird schwächer).

Eine Variante dieses Aufbaus sind die so genannten Spinventile, in denen eine der magnetischen Schichten bei den zu untersuchenden Magnetfeldstärken ihre Ausrichtung beibehält. Dies führt zu einem größeren Schalteffekt und kann durch gezielte Optimierung vor allem zum einfachen Auslesen von magnetisch gespeicherten (binären) Informationen verwendet werden.

Wenn anstatt der beim GMR verwendeten nicht magnetischen, aber metallischen Zwischenschichten eine sehr dünne (1 nm) und nichtleitende Schicht (z. B.  $Al_2O_3$ oder MgO) verwendet wird, spricht man vom TMR-("Tunnel Magnetoresistance")-Effekt [6,7]. Hierbei wird die unterschiedliche Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen bei paralleler oder antiparalleler Ausrichtung der ferromagnetischen Schichten ausgenutzt. Dieser Effekt ist noch größer als der im Fall von Spinventilen und gewinnt daher immer mehr an technischer Bedeutung.

Sowohl der GMR- als auch der TMR-Effekt können nicht nur in diesen gezielt strukturierten Schichtsystemen, sondern auch in granularen Systemen beobachtet werden. Ein ungewöhnliches Beispiel ist der Tunnelmagnetowiderstand in halbmetallischem  $CrO_2$  (siehe Abbildung 2.10). Hierbei bildet sich vermutlich eine Tunnelbarriere aus  $Cr_2O_3$  [30,31] an den Korngrenzen der polykristallinen Proben aus.



Abbildung 2.9: Magnetowiderstand eines Schichtsystems aus Eisen (30 Å) und Chrom (9 Å bzw. 12 Å) [3]; T = 4.2 K.



Abbildung 2.10: Magnetowiderstand eines polykristallinen  $CrO_2$  Films. [32]; T = 5 K.

# 2.3 Theoretische Modelle zum Magnetowiderstand in Silberselenid und Silbertellurid

Der Magnetowiderstand von homogenem Silberselenid wurde bereits von G. Beck [17] in einer vorangegangenen Arbeit beschrieben. Demnach verhält sich homogenes Silberselenid wie ein klassischer Halbleiter mit einer kleinen Bandlücke. Der MR-Effekt lässt sich im Zweiband-Modell beschreiben, und die Übereinstimmung von Experiment und Theorie ist sehr gut. Der lineare MR-Effekt in inhomogenem Silberselenid ist daher der Ausgangspunkt für eine Reihe neuer theoretischer Modelle, die nachfolgend betrachtet werden sollen.

## 2.3.1 Linearer Quanten-Magnetowiderstand nach Abrikosov

Abrikosov formuliert eine Quantentheorie [33–35], die davon ausgeht, dass alle Elektronen in einem Metall nur das unterste Landauband besetzen. Er betrachtet damit den so genannten "extreme quantum case". Damit sich der Widerstand linear mit dem Magnetfeld ändert, ist es weiterhin notwendig, dass sich der Abstand dieser Bänder proportional mit dem magnetischen Feld ändert. Das Problem ist, dass diese Eigenschaften nur unter Annahme bestimmter Randbedingungen auftreten, z. B. niedrigen Temperaturen oder sehr hohen Feldstärken, und sie sind abhängig von der effektiven Masse der Ladungsträger  $m^*$  und ihrer Konzentration  $n_e$  (s. Gl. 2.2).

$$n_e \ll \left(\frac{eH}{\hbar c}\right)^{3/2} ; \ T \ll \left(\frac{eH\hbar}{m^*c}\right)$$
 (2.2)

Um diese Theorie anwenden zu können, muss die Bandlücke möglichst klein bzw. gleich Null sein, so dass die Energie-Impuls-Beziehung (Dispersionsrelation) linear wird. Es wird spekuliert, dass durch die hohe Mobilität der Silberionen die Unordnung im Material erhöht wird und so "tails" im Leitungs- und im Valenzband erzeugt werden, die die Bänder zum Überlappen bringen.

Silberselenid und besonders das Silbertellurid erfüllen aufgrund der kleinen effektiven Masse der Elektronen Gl. 2.2 auch bei höheren Temperaturen. Allerdings ist die erste Ungleichung bei den hohen Ladungsträgerdichten nur bei sehr hohen Feldern erfüllt. Da sich die Arbeit von Abrikosov auf die Daten in Ref. [8] bezieht und dort auch eine Linearität bei sehr kleinen Magnetfeldstärken gefunden wurde, wird vermutet, dass die in Hall-Messungen ermittelten Werte durch die Inhomogenitäten im Material nicht den für den LQMR relevanten *effektiven* Ladungsträgerdichten entsprechen. Das bedeutet, dass nur bestimmte, an Ladungsträgern verarmte Bereiche in den untersuchten Proben den anomalen linearen Magnetowiderstand erzeugen.

# 2.3.2 Linearer MR-Effekt nach Parish und Littlewood

Hierbei handelt es sich um ein klassisches Magnetowiderstandsmodell für ein zweidimensionales Netzwerk aus vierpoligen Hall-Widerständen [36, 37]. Die einzelnen Widerstandselemente werden für homogene Scheiben mit gleichem Radius und gleicher Dicke t durch die Lösung der Laplace-Gleichung berechnet. Als Randbedingung wird angenommen, dass durch die Kontakte, bestehend aus einem widerstandslosem Material (mit einem Öffnungswinkel  $\theta$ ), eine gleichförmige Stromzuführung stattfindet.

#### Weitere Voraussetzungen sind:

- Abhängigkeit des Leitfähigkeitstensors nur von der Ladungsträgerbeweglichkeit und der skalaren Leitfähigkeit ( $\beta \equiv \mu H$ ).
- Die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der Ladungsträger ist viel kleiner als die Ausdehnung der Scheiben.
- Isotrope Phasen (Scheiben).
- Die Variation der Ladungsträgerbeweglichkeit in den einzelnen Phasen wird durch eine Gauß-Verteilung beschrieben.
- Die Gesamt-Hall-Mobilität der Probe beträgt durchschnittlich: <br/>  $\langle \mu \rangle \sim 0$
- Es existiert ein Majoritätsladungsträger in einer Phase.
- Ladungsträger besitzen unterschiedliche Vorzeichen in den verschiedenen Phasen.

#### **Ergebnisse:**

- Aufgrund der Geometrie ist nur ein transversaler MR-Effekt berechenbar.
- Auch für das homogene Modell (alle Scheiben sind identisch) erhält man einen nicht-sättigenden MR-Effekt (für das unendlich große Netzwerk).

- MR  $\propto H^2$  für  $\beta \ll 1$  und MR  $\propto H$  für  $\beta \gg 1$
- Die Magnetfeldstärke beim Übergang vom quadratischen zum linearen Verhalten (das Übergangsfeld) ist abhängig von der Verteilung der Beweglichkeiten Δμ/μ über die Netzwerkelemente.
- Die Inhomogenität der Mobilitäten verursacht große räumliche Fluktuationen im Leitfähigkeitstensor und somit einen großen MR (s. Abb. 2.11).

Abb. 2.11 zeigt, dass die Leitfähigkeit lokal stark fluktuiert. Aufgrund dieser Inhomogenitäten entstehen lokal Ringströme.

# 2.3.3 Linearer MR-Effekt nach Bulgadaev und Kusmartsev

Wie Parish und Littlewood gehen auch Bulgadaev und Kusmartsev von einem klassischen Magnetowiderstandsmodell aus. Allerdings benutzen sie einen geschlossenen Ansatz auf der Basis der so genannten "Duality Transformation". Durch dieses Verfahren lässt sich aus dem effektiven Leitfähigkeitstensor  $\hat{\sigma}_e$  (ohne Magnetfeld) ein Leitfähigkeitstensor unter Berücksichtigung eines Magnetfelds ableiten [38,39].

### Weitere Vorausetzungen:

- Diese Transformation ist aufgrund der so genannten Keller-Dykhne-Dualität [40, 41] möglich, die aber nur auf ein planares (zweidimensionales) System anwendbar ist.<sup>2</sup>
- Es werden drei unterschiedliche Modelle (Näherungen) zum Ermitteln der effektiven Leitfähigkeit angewendet.
  - Random-Droplets-Modell Kompakte Einschlüsse in verschiedenen Größen und Formen [42]
  - 2. *Random-Parquet-Modell* [42] Eine lückenlose und überlappungsfreie, aus Rechtecken aufgebaute Fläche.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Die Leitfähigkeit eines zweiphasigen dünnen Films kann für den Fall zweier zufällig verteilter Phasen in gleicher Konzentration durch das geometrische Mittel der Leitfähigkeit der Einzelphasen beschrieben werden.



Abbildung 2.11: Die Grafik zeigt die Ströme (Pfeile) und Spannungen in einem 20x20 Netzwerk mit statistisch verteilten Ladungsträgermobilitäten. (Entnommen aus [37] Fig:11b)

- 3. *Effective medium approximation* (EMA), basierend auf einem Netzwerk aus Leitungen. [38]
- Es wird angenommen, dass das System aus zwei Komponenten/Phasen aufgebaut ist, die sich in ihren elektronischen Eigenschaften unterscheiden.

### **Ergebnisse:**

- Für den Fall, dass die beiden Komponenten/Phasen in gleichen Mengen vorliegen (also x = 1/2), gehen alle drei Modelle ineinander über.
- Nach [38] erhält man mit Gleichung 2.3 (Magnetowiderstand: R(x, H)) eine quadratische Abhängigkeit des MR-Effekts von der magnetischen Feldstärke H für den Niedrigfeldfall und eine lineare für den Hochfeldfall. Der Übergang vom quadratischen zum linearen Fall (Übergangsfeld) hängt dabei vom Verhältnis der Beweglichkeiten der zwei Komponenten ab. Beim Einsetzen der Werte für Silber und Ag<sub>2</sub>Se erhält man einen Wert von ca. 0.03 T (bei reiner Elektronenleitung) und von 0.1 T (bei reiner Lochleitung) für das Übergangsfeld (siehe Abbildung 2.12). Eine ähnliche Lösung wurde auch in [43] und [44] veröffentlicht.

$$\begin{aligned} R(1/2,H) &= \sigma_{\rm ed}(1/2,0) \frac{\sigma_{\rm ed}(1/2,H)}{\sigma_{\rm ed}(1/2,H)^2 + \sigma_{\rm et}(1/2,H)^2} - 1, \\ \sigma_{\rm ed}(1/2,H) &= \frac{\sqrt{\sigma_{10}\sigma_{20}}}{\sqrt{(1+H^2)(1+\eta^2H^2)}} A(H), \\ A(H) &= \sqrt{1 + H^2 \left(\frac{(1+\eta^2H^2) - \eta z(1+H^2)}{(1+\eta^2H^2) + z(1+H^2)}\right)^2}, \end{aligned}$$
(2.3)  
$$\sigma_{\rm et}(1,2,H) &= \frac{\sigma_{20}(1+\eta)H}{(1+\eta^2H^2) + z(1+H^2)}, \\ z &= \frac{\sigma_{20}}{\sigma_{10}}, \\ \eta &= \frac{\mu_2}{\mu_1} \end{aligned}$$

 $\begin{array}{ll} \frac{\sigma_{20}}{\sigma_{10}} & : & \mathrm{Verh\"altnis} \ \mathrm{der} \ \mathrm{Einzelleit} \\ \frac{\mu_2}{\mu_1} & : & \mathrm{Verh}\"{a}ltnis \ \mathrm{der} \ \mathrm{Beweglichkeiten} \ \mathrm{der} \ \mathrm{Ladungstr} \\ \\ \mathrm{agerder} \ \mathrm{Phasen} \end{array}$ 

Diese Gleichung hat den den Vorteil, dass sie noch einfach genug ist, um mit ihr die MR-Messwerte der dünnen  $Ag_{2+x}$ Se-Filme anzupassen (siehe Kapitel 4.6.2).

Für beliebige Zusammensetzungen müssen die drei Modelle unterschieden werden. Die in Abb. 2.13 dargestellten Graphen zeigen für das *random-droplets-* und das *EMA*-Modell die stärkste Abhängigkeit des MR-Effekts von der Konzentration. Das *random-parquet*-Modell zeigt fast keine Konzentrationsabhängigkeit.

# 2.3.4 Linearer MR-Effekt nach Guttal, Stroud und Bergman

Die ersten Arbeiten zur Beschreibung der galvanomagnetischen Eigenschaften von heterogenen Proben wurden bereits Anfang der sechziger Jahre von Herring [45] veröffentlicht. Dieses Modell auf der Basis von Störungsrechnungen lieferte schon eine Erklärung für einen positiven linearen und nicht sättigenden MR-Effekt. Aufgrund des störungstheoretischen Ansatzes ist das Modell aber nur gültig, wenn die räumlichen Fluktuationen nur kleine Änderungen in der Gesamtleitfähigkeit bewirken. Der von Stroud und Pan [46] gewählte Ansatz über die *effective medium aproximation* (EMA) oder dem *self-consistent field approach* besitzt diese Einschränkung nicht. Für ihr Modell gehen sie von einem zweiphasigen System aus einem Metall



Abbildung 2.12: Simulation des Magnetowiderstandseffekts nach [38] mit Gleichung 2.3 für ein Zwei-Komponentensystem (hier für Silber und Silberselenid) mit der Zusammensetzung x = 1/2; blau: exakte Lösung; rot: asymptotisches Verhalten für hohe Felder.



Abbildung 2.13: Die Grafik zeigt die Abhängigkeit des Magnetowiderstandes R von der Zusammensetzung x (Molenbruch) für die verschiedenen Modelle: 1) Random-Droplets-Modell (schwarz), 2) Random-Parquet-Modell (rot) und 3) Effective medium approximation (blau) bei einem Verhältnis der Leitfähigkeiten von  $\sigma_2/\sigma_1 = 0.01$ ; (entnommen aus [38])

(free electrons) mit einem kleinen Volumenanteil ( $\leq 1\%$ ) an isotropen, isolierten und sphärischen Einschlüssen aus [46, 47].

### Weitere Voraussetzungen:

- Die Größe der Einschlüsse muss folgende Bedingung erfüllen: Freie Weglänge  $\lambda \ll d_{\text{inclusion}} \ll l_{\text{sample}}$
- Isolierte Einschlüsse mit einer unendlich kleinen ( $\sigma' = 0$ ) oder hohen Leitfähigkeit ( $\sigma' \to \infty$ ).

### **Ergebnisse:**

- Berechnung des transversalen MR-Effekts als  $\Delta \rho(H)_{xx}$  und des longitudinalen MR-Effekts als  $\Delta \rho(H)_{zz}$
- Einschlüsse mit  $\sigma' = 0$  zeigen im Niedrigfeld ein Verhalten gemäß  $\Delta \rho(H)_{xx,zz} \propto H^2$  und im Hochfeld  $\Delta \rho(H)_{xx,zz} \propto H$ .

- Einschlüsse mit  $\sigma' = \infty$  zeigen für das Hochfeld  $\Delta \rho(H)_{xx} \propto H$ , aber  $\Delta \rho(H)_{zz} \propto const$
- Einschlüsse mit einer höheren Leitfähigkeit führen auch zu einem größeren  $\Delta \rho(H)_{xx}$

Bei höheren Volumenanteilen (insbesondere, wenn die Einschlüsse nicht mehr isoliert sind) ist die Linearität nach diesem Modell (EMA) nicht mehr gegeben. Für höhere Konzentrationen (bis zum Perkolationslimit) konnten Lösungen mit der *self-consistent effective-medium approximation* (SEMA) Methode [48] gefunden werden. Diese wird für ein 3D-System aus zwei Komponenten (Metall-Metall, Metall-Isolator oder Metall-Supraleiter) ausführlich in [49] diskutiert.

#### **Ergebnisse:**

- Eine lineare Magnetfeldabhängigkeit des MR-Effekts entsteht für den Metall-Isolator-Fall für alle Konzentrationen, bei denen noch eine makroskopische Leitfähigkeit besteht, wobei der MR mit höherem Metallanteil abnimmt und der transversale Effekt kleiner als der longitudinale ist.
- Eine lineare Abhängigkeit des MR zu $H^{\frac{2}{3}}$  für den Metall-Metall-Fall (transversal).

In einer späteren Veröffentlichung von Guttal und Stroud [43] wird der Fall eines makroskopisch inhomogenen Halbleiters noch einmal näher untersucht. Ähnlich wie Bulgadaev und Kusmartsev [38, 39] gehen die Autoren von einem 2D-System aus und benutzen das Duality-Theorem [50], um das galvanomagnetische Verhalten zu beschreiben. Alternativ untersuchen sie noch mit einer EMA die Konzentrationsabhängigkeit. Dieser Ansatz wird ebenfalls in [51] benutzt, um dieses System für den dreidimensionalen Fall zu beschreiben.

#### Weitere Voraussetzungen:

• Zwei Leiter A und B mit den Flächenanteilen  $p_A$  und  $p_B = 1 - p_A$ 

- Die Komponenten werden mit unterschiedlichen Ladungsträgerdichten und verschiedenen Vorzeichen der Ladungsträgerbeweglichkeiten  $\mu_A = -\mu_B$  angenommen.
- Symmetrische Geometrie: Wenn die Komponenten gegeneinander ausgetauscht würden, ergäbe sich keine Änderung in der Leitfähigkeit.

# **Ergebnisse:**

- Eine exakte Lösung über den *duality*-Ansatz ist nur für  $p_{\rm A} = p_{\rm B} = 1/2$  möglich.
- Der MR-Effekt ist linear bis zu niedrigen Feldern.
- Der Hall-Widerstand  $\rho_{xy}$  ändert sich linear mit dem Magnetfeld. Der Hall-Koeffizient  $R_{\rm H}$  ändert bei einem Flächenanteil  $p_{\rm A} = 1/2$  sein Vorzeichen.
- Der EMA-Ansatz stimmt mit dem linearen Ergebnis (MR, $\rho_{xy}$ ) für die Bedingung  $p_A = 1/2$  überein.
- Für  $p_A \neq 1/2$  ergibt sich keine lineare MR-Abhängigkeit.

In [51] wird schließlich eine Erweiterung des EMA-Ansatzes dazu benutzt, das System für den dreidimensionalen Fall zu beschreiben. Hierbei geht man von einer Matrix mit der Leitfähigkeit  $\sigma_A$  aus, in die ellipsoide Körper aus einem Material mit  $\sigma_B$  eingebettet sind. Der *Radius* der Einschlüsse ist klein im Vergleich zur Probengröße. Es werden zwei Modelle berechnet:

- **Modell I** Mit  $\mu_{\rm B} = k\mu_{\rm A}$  und  $\sigma_{\rm B,0}/\sigma_{\rm A,0} = k$ . (gleiche Ladungsträgerdichte)
- **Modell II** Mit  $\mu_{\rm B} = k\mu_A$  sowie  $n_{\rm A} = kn_{\rm B}$  und  $\sigma_{\rm B,0} = \sigma_{\rm A,0}$ . (unterschiedliche Ladungsträgerdichte)

Wobei  $\mu_i$  die Beweglichkeit,  $n_i$  die Ladungsträgerkonzentration und  $\sigma_{i,0}$  die Leitfähigkeit der Komponente *i* bei einem Magnetfeld von H = 0 bezeichnet.

#### **Ergebnisse:**

- Es zeigt sich ein nicht-sättigender transversaler MR-Effekt.
- Für keines der Modelle und keine der Konzentrationen wurde eine exakt lineare Magnetfeldabhängigkeit gefunden (im Gegensatz zum zweidimensionalen Fall).
- Das Maximum des MR-Effekts wurde immer bei der jenigen Zusammensetzung gefunden, bei der der Hall-Koeffizient sein Vorzeichen ändert.

# 2.3.5 Vergleich und Einordnung der Modelle

Parish und Littlewood betrachten ein zweidimensionales Modell aus einem *Four*terminal Resistor Network, das numerisch für Gauß-artige Fluktuationen der Mobilität berechnet wird. Es unterscheidet sich von den anderen Methoden vor allem darin, dass hier nicht von zwei definierten Phasen (heterogene Dispersion), sondern von einer inhomogenen Verteilung der Zusammensetzung (Mobilitäten) ausgegangen wird [37].

Mit Hilfe des *Duality*-Ansatzes sind einfache zweidimensionale Modelle, wie das Random-droplets-Modell bzw. das Random-Parquet-Modell lösbar; für einen Flächenanteil von  $p_A = 1/2$  sogar exakt. Für beliebige Zusammensetzungen muss aber ein EMA-Ansatz verwendet werden [38,43]. Zu erwähnen ist hierbei, dass das *Random-Parquet-Model* nahezu keine Konzentrationsabhängigkeit aufweist.

Herring, Bergman und Stroud et al. gehen für ihre Berechnungen von einer Matrix mit zufällig verteilten Einschlüssen, dem *Random-Droplets-Modell* vergleichbar, aus wobei Herring Störungsrechnungen verwendet, die voraussetzen, dass die Inhomogenitäten nur eine geringe Abweichung vom Idealverhalten verursachen. Der universellere Ansatz ist die *effective-medium approximation* (EMA) und dessen Erweiterungen, wie die der *self-consistent effective-medium approximation* (SEMA). Diese ermöglichen die Berechnung von sowohl zweidimensionalen als auch dreidimensionalen Systemen mit beliebigen Konzentrationen einer zweiten Phase bis hin zum Perkolationslimit [44, 45, 51].

Ein Sonderfall stellt die Theorie von Abrikosov dar, da sie die einzige ist, die

nicht auf dem klassischen Magnetotransport-Verhalten beruht und zum anderen keine näheren Aussagen zur Mikrostruktur der Inhomogenitäten macht [35].

Bemerkenswert ist auch, dass die Simulationen von Parish und Littlewood schon für den homogenen Fall (alle Elemente im Netzwerk haben die gleichen Eigenschaften) einen linearen MR vorhersagen. Dieses Verhalten wird von den Autoren auf die für das Modell gewählten Randbedingungen (zum Lösen der Laplace-Gleichung) zurückgeführt, nämlich, dass die einzelnen Hall-Widerstände über *unendlich* gut leitende Brücken verbunden sind, womit streng genommen wiederum die Zweiphasigkeit eingeführt wird. Das Interessante ist nun, dass Stroud und Pan mit ihrem Ansatz für ein Metall mit Einschlüssen aus supraleitendem Material auf die gleichen Feld-Abhängigkeiten für den transversalen MR-Effekt kommen.

Damit kann zusammengefasst werden, dass ein linearer MR-Effekt bei hohen Temperaturen in allen Modellen auf einer mindestens inhomogenen, meist jedoch heterogenen Verteilung einer zweiten Komponente in einer leitenden Matrix beruht.
# **3** Experimente

## 3.1 Herstellung von Silberselenid

Das in dieser Arbeit verwendete Silberselenid wurde durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen an Silber (Chempur 99.999%) und Selen (Aldrich 99.999+ %) in evakuierten Kieselglasampullen hergestellt. Hierfür wurden die Ampullen innerhalb von mehreren Stunden in einem Muffelofen auf 1300 K aufgeheizt und für 24 h auf dieser Temperatur gehalten. Das Abkühlen erfolgte innerhalb von ca. 15 min an der Luft.

Eine weitere Methode zur Synthese von Silberselenid ist das eindimensionale Wachstum in einer Kapillare. Hierbei wächst ein polykristalliner Kristall in eine mit flüssigem Chalkogen gefüllte Glaskapillare [17].

## 3.2 Herstellung dünner Silberselenidfilme

# 3.2.1 Aufdampfen von Selen auf Silberschichten und anschließende Reaktion bei erhöhter Temperatur

Die in der Literatur am häufigsten beschriebene und am besten untersuchte Methode zur Herstellung dünner Silberselenidschichten ist die des Aufdampfens einer Schicht Selen auf eine Silberschicht, die in einer Festkörperreaktion zu Silberselenid reagieren [52–54]. Dieses Verfahren wird in einigen Publikationen auch als *High Temperature Successive Deposition* (HTSD) bezeichnet.

Für die hier untersuchten Schichten wurden zunächst Silberfilme durch a) thermisches Verdampfen, b) DC-Magnetron-Sputtern hergestellt, die anschließend mit Selen (immer thermisch) bedampft und dann bei höheren Temperaturen zur Reaktion gebracht wurden.

Hierfür wurde ein Sputter-Coater der Firma Tectra verwendet, der mit zwei (1750 W) Verdampferschiffen (für diese Versuche aus Wolfram) und einem DC-Magnetron (1000 W) ausgestattet ist. Die Abscheidungsrate und somit auch die Schichtdicke können während der Bedampfung mittels einer Quarzmikrowaage (Intellemetrics IL 150) bestimmt werden.

Die thermischen Verdampfungen erfolgten bei Drücken unterhalb von  $1 \cdot 10^{-3}$  Pa, beim Sputtern von Silber wurde ein Argondruck von 40 Pa - 60 Pa eingestellt. Die Silberschichten wurden bei einer Substrattemperatur von 120 °C aufgedampft bzw. aufgesputtert. Die Abscheidung von Selen erfolgte zwischen 100 °C und 200 °C. Anschließend wurde eine Nachbehandlung bei 200 °C über eine Stunde und bei einem Druck von weniger als  $1 \cdot 10^{-3}$  Pa durchgeführt. Als Substrate wurden Kieselglas und Saphir verwendet.

#### Aufbau der Kammer zur thermischen Verdampfung

Aufgrund der fest in der Kammer positionierten Verdampferquellen (im Gegensatz zur PLD, s.u.) wurde hier der Probenhalter so konstruiert, dass das Substrat ohne Öffnung der Kammer über den jeweiligen Quellen platziert werden kann. Zur Kontrolle des Bedampfungsprozesses verfügt jeder der drei Verdampfer über einen eigenen elektrisch steuerbaren (Quarzmikrowaage) Shutter.

In Abbildung 3.1A ist der Innenraum der Aufdampfanlage zu sehen. In den Abbildungen 3.1B und 3.1C ist der schematische Aufbau des Probenhalters mit der Heizung sowie dessen Aufhängung dargestellt. Zum genauen Aufbau der Kammer siehe auch [20].

#### 3.2.2 Direktes thermisches Verdampfen von Silberselenid

Das thermische Verdampfen von Silberselenid ist die einfachste Methode, um Silberselenidschichten zu erzeugen [55, 56]. Hierfür wurde dieselbe Anlage wie für die HTSD-Abscheidung eingesetzt. Als Ausgangsmaterial wurde das durch Zusammenschmelzen hergestellte Silberselenid in Wolframschiffchen bei einem Kammerdruck



Abbildung 3.1: A) Aufdampfanlage: Unten zwei Verdampferschiffchen; rechts DC-Magnetron; oben links Probenhalter; oben Mitte Quarzmikrowaage; B) Schematischer Aufbau des Probenhalters; C) Schematischer Aufbau der Probenhalter-aufhängung

von weniger als  $1 \cdot 10^{-3}$  Pa verdampft und bei Temperaturen von 60 °C bis 200 °C abgeschieden. Da sich die Zusammensetzung (wie zu erwarten) im Verdampfer (und Film) mit der Dauer der Abscheidung ändert (präferenzielles Verdampfen des Selens), ist die Menge an Silberselenid im Verdampfer zu Beginn einer Abscheidungsserie entscheidend. Hier wurden Mengen zwischen 0.6 g bis 0.8 g eingesetzt (begrenzt durch das Fassungsvermögen der Verdampfer). [20].

### 3.2.3 Gepulste Laserabscheidung - PLD

### Aufbau der Bedampfungskammer

Eine bisher in der Literatur nicht beschriebene Methode zu Herstellung von Silberselenidschichten ist die gepulste Laserabscheidung. Hierfür wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Vakuumdepositionskammer konstruiert (Abbildung 3.2), in der auch mit toxischen und flüchtigen Verbindungen gearbeitet werden kann.

Die Anlage besteht im Wesentlichen aus vier Teilen:

- 1. dem Vakuumsystem aus Kammer, Pumpen und Druckregelung/-messung,
- 2. dem Laser und der Optik zur Einkopplung,
- 3. dem Targethalter und
- 4. dem Substrathalter.

Das Vakuumsystem: Der Grundriss der Kammer ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Das Pumpensystem besteht aus einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe (Leybold), die über einen Plattenschieber direkt an der Kammer angebracht ist. Hiermit können Drücke von weniger als  $5 \cdot 10^{-4}$  Pa erreicht werden. Zum Schutz der Pumpen vor frei werdendem Selen wurde eine Kühlfalle, befüllt mit flüssigem Stickstoff, als Bypass zum Plattenschieber eingebaut. Die Druckmessungen erfolgten über ein Pirani- und ein Penningmanometer. Für die Druckregelung des Hintergrundgases wurde zusätzlich ein Baratronmanometer verwendet, mit dessen Ausgang ein Magnetnadelventil geregelt werden kann (einfache Proportionalregelung).



Abbildung 3.2: Seitenansicht der PLD-Kammer für die Herstellung von Chalkogenid-Schichten; Laser im Hintergrund; der Strahlengang (rechts) ist komplett eingekapselt.



Abbildung 3.3: Grundriss der PLD-Kammer (Betrachtung von oben).

Laser und Optik: Für die Abscheidung der Schichten stand ein KrF-Excimer-Laser Compex 201 der Firma Lambda-Physik mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 248$  nm zur Verfügung. Die Puls-Energie  $E_{\text{pulse}}$  kann zwischen 200 mJ und 450 mJ variiert werden. Die Pulsdauer beträgt etwa 25 ns. Die Fokussierung erfolgt über eine Sammellinse aus Kieselglas (25 cm Brennweite) außerhalb der Kammer. Diese ist in all drei Raumrichtungen positionierbar. Zusätzlich ist es möglich, die Linse innerhalb der optischen Achse um 20° zu kippen und über einen Motor zu rotieren  $(f = 0.5 \text{ s}^{-1})$ . Dies wurde dazu benutzt, um die Position des Brennpunkts auf dem Target kontinuierlich zu variieren. Der Brennpunkt kann mit diesem Aufbau auf einen Durchmesser von ca 1.5 mm eingestellt werden, was einer Energiedichte von etwa (6 - 14)  $\frac{J}{\text{cm}^2}$  entspricht. Die Einkopplung des Lasers in die Kammer erfolgt über eine planparallel geschliffene Kieselglasplatte, die zur besseren Reinigung nach der Bedampfung mit einem leicht wechselbaren Flansch angebracht wurde. Um die Bedampfung an Fensters zu minimieren, wurde der Einlass für das Prozessgas direkt vor dessen Flansch angebracht.

Targethalter: Der Targethalter wurde so aufgebaut, dass vier verschiedene Targets gleichzeitig eingebaut und während des Betriebs ausgewechselt werden können. Hierzu wird ein Planetengetriebe eingesetzt, das es ermöglicht, die Targets für einen gleichmäßigeren Abtrag in Rotation zu versetzen und eine Auswechselbarkeit der



Abbildung 3.4: Blick von oben in die PLD-Kammer (rechts: Ausbreitung des grünen Ag<sub>2</sub>Se-Plasmas)

Targetpositionen (durch Rotation des Getriebes) erlaubt. Zum Antrieb wurde ein Getriebemotor ausserhalb der Kammer verwendet ( $f = 0.5 \text{ s}^{-1}$ ).

Substrathalter: Der Substrathalter besteht aus einer Edelstahlplatte, die entlang von dreier Rundstäbe beliebig verschoben werden kann, so dass Abstände zum Target von 4 cm bis 10 cm eingestellt werden können (Abbildung 3.4). Die Heizung erfolgt durch einen in der Platte spiralförmig gewickelten Mantelheizleiter (Thermocoax). Die Temperaturmessung für die PID-Regelung erfolgt mit einem Thermoelement vom Typ K, das direkt in der Frontplatte des Heizers eingelassen ist. Auf dieser Platte wird der eigentliche Substrathalter, eine weitere Edelstahlplatte, mittels eines Bajonettverschlusses befestigt. Die hier verwendeten Substrate wurden durch ein Tantalblech mit einem Ausschnitt der Größe 1 cm x 1 cm gehalten. Dies ermöglicht eine immer gleiche Positionierung. Zur besseren Kontrolle der Substrattemperatur ist in die Kammer noch ein zweites Thermoelement (Typ K) eingebaut, das individuell platziert werden kann.

#### Durchführung

Bei der Aufdampfung von Schichten mittels PLD wurden aus den Silberchalkogenidschmelzkörpern Scheiben von ca. 2 cm Durchmesser und einer Dicke von ca. 5 mm ausgesägt und mittels Vakuum-Epoxidkleber (Epotek H77) auf die Targethalter aufgeklebt. Als Hintergrundgas wurde Argon bei verschiedenen Drücken (1 Pa - 10 Pa) sowohl unter ständigen Durchfluss, als auch als stationäre Atmosphäre eingesetzt. Die Temperaturen wurden von Raumtemperatur bis zu 573 K, die Laserpulsenergie zwischen 200 mJ und 400 mJ sowie die Repetitionsrate zwischen 5 Hz und 10 Hz variiert. Als Substrate für die MR-Messungen wurden (an Luft) frisch gespaltene MgO-Einkristalle (100) verwendet. Für die Röntgendiffraktometrie wurde poliertes Kieselglas, und für die TEM-Untersuchungen wurden gespaltene NaCl-Einkristalle (100) eingesetzt.

#### In situ-Leitfähigkeitsmessungen wärend der PLD

Während der Abscheidung und der nachfolgenden Abkühlung der Schichten wurden kontinuierlich Messungen der Gesamtleitfähigkeit durchgeführt. Dazu wurden Substrate mit zwei thermisch aufgedampften Goldelektroden (200 nm dick, kontaktiert mit Golddrähten) verwendet. Zur Isolation zum Substrathalter wurde ein 0.5 mm dickes Saphirplättchen und eine Haltemaske aus einem PTFE-Rahmen verwendet, siehe Abbildung 3.5. Zur einfacheren Auswertung wurde die Geometrie der Maske und Elektroden so gewählt, dass eine annähernd quadratische Schicht gemessen werden kann (also nur eine Abhängigkeit von der Schichtdicke besteht). Die Messung erfolgte mit einem SourceMeter 2400 der Fa. Keithley.



Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau des Probenhalters für in situ Leitfähigkeitsmessungen während und nach der PLD.

### 3.2.4 Silberselenid/Silber-Multischichtsysteme

Für die Präparation von Silberselenid/Silber-Multischichtsystem wurden Silberselenidschichten mittels der HTSD-Technik hergestellt, die dann bei unterschiedlichen Temperaturen mit Silber thermisch bedampft bzw. mit dem Magnetron besputtert wurden. Die dabei entstandenen Silberabscheidungen wurden mittels HREM untersucht.

## 3.2.5 Silberselenid/Silberiodid/Silber-Multischichtsysteme

Zur Untersuchung der Möglichkeit des Aufbaus von Dünnschicht-Titrationszellen wurde Silberiodid auf mittels PLD hergestellten Silberselenidfilmen aufgedampft (thermisch, Schichtdicke 150 nm, 300 K Substrattemperatur) und anschließend mit 200 nm Silber bedampft (thermisch, 300 K Substrattemperatur). Zur Strukturierung wurde die Schicht in der Mitte nacheinander mit unterschiedlich dicken Streifen aus PTFE-Band abgedeckt, so dass eine Struktur wie sie in Abbildung 3.6 skizziert ist, entsteht.

# 3.3 Herstellung anderer Silberchalkogenide und Kupferchalkogenide

### 3.3.1 Volumenproben

Analog zur Herstellung des Silberselenids wurden auch die anderen untersuchten Silber- und Kupferchalkogenide durch Zusammenschmelzen bei 1300 K (bzw. bei 1500 K für die Kupferverbindungen) in evakuierten Kieselglasampullen hergestellt.



Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau einer Ag<sub>2</sub>Se-Dünnschicht-Titrationszelle. Von unten nach oben: Quarzglassubstrat, Ag<sub>2</sub>Se-Schicht (PLD), AgI-Schichten, Silberschichten

## 3.3.2 Herstellung von Silbersulfid- und Silbertelluridfilmen

Mittels PLD wurden auch Silbersulfid- und Silbertelluridfilme hergestellt. Die Herstellung erfolgte auf gleichem Wege wie die der Silberselenidfilme.

## 3.3.3 Herstellung von Kupferselenidfilmen

Kupferselenidfilme wurden nur durch direktes thermisches Verdampfen der Verbindung abgeschieden. Zusätzlich wurden auch Multischichtsysteme durch Aufdampfen bzw. Sputtern von Silber hergestellt.

# 4 Experimentelle Ergebnisse

# 4.1 Hochaufgelöste Rasterelektronenmikroskopie (HREM) und energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie wurde ein hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop (LEO Gemini 982) verwendet, das mit einem energiedispersiven Röntgenstrahlungsdetektor (INCAx-sight: lithiumdotierter Siliciumhalbleiter, EDX) der Firma Oxford Instruments ausgestattet ist.

Mit diesem System sind die Zusammensetzungen der Schichten untersucht worden (Beschleunigungsspannung 10 keV, Arbeitsabstand 7 mm - 8 mm, Auswertung der Ag-L- und die Se-L-Strahlung durch die mitgelieferte Software INCA). Zur Flächenanalyse der Probe wurden an drei bis vier verschiedenen Stellen jeweils ca. 100 µm x 100 µm große Bereiche abgerastert und das Röntgenspektrum darüber gemittelt. Bei der Untersuchung der Mikrostruktur tritt das EDX-spezifische Problem auf, dass durch Sekundärelektronenprozesse in einem größeren Bereich (um den Elektronenstrahl) eine Anregung der Atome stattfindet und man somit eine wesentlich schlechtere räumliche Auflösung erhält. Eine Abschätzung der Eindringtiefe  $Z_m$ , und somit der maximalen Auflösung, kann man nach der folgenden Formel treffen:

$$Z_m = 0.033 \cdot \frac{(E_0^2 - E_c^2)}{\rho} \tag{4.1}$$

 $\rho$  = Dichte in  $\frac{g}{cm^3}$ 

- $E_0$  = Energie der eingestrahlten Elektronen in keV
- $E_c$  = Energie der beobachteten Röntgenstrahlung in keV
- $Z_m = \text{Eindringtiefe in } \mu \text{m}$

Für die oben erwähnten Beobachtungsparameter ergibt sich so ein Wert von etwa 400 nm für Silberselenid. Eine weitere Komplikation ist die Absorption der Röntgenstahlung durch die Schicht selbst, insbesondere, wenn die Schicht nicht homogen zusammengesetzt und die Oberfläche nicht eben ist.

Dies ist auch in den Abbildungen 4.1 und 4.2 zu erkennen. Zu Beginn der Untersuchungen gab es das Problem, dass die großen Silberausscheidungen (wie sie bei den TEM/EDX-Untersuchungen gefunden wurden) über REM/EDX nicht zuverlässig identifiziert werden konnten. Um dieses Problem zu untersuchen, wurden u.a. EDX-Linienprofile an verschiedenen Stellen eines Films aufgenommen. Wie in den Profilen in Abb. 4.1 zu sehen, wird bei den aus der Schicht herausragenden Kristalliten nur eine erhöhte Silberkonzentration gefunden, wenn der Elektronenstrahl an dem unteren Rand einer Ausscheidung vorbei geführt wird. Wird ein Linienprofil am oberen Rand gemessen, zeigen die gleichen Partikel keine erhöhte Silberkonzentration mehr. Dies lässt vermuten, dass es sich hierbei um Abschattungseffekte handelt, die durch die geometrische Anordung zum EDX-Detektor zustande kommen. Eine weitere Besonderheit ist am Ort x = 1.2 µm des roten Profils zu sehen. In der Mitte des großen Partikels existiert ein lokales Minimum der Silberkonzentration. Diesen Effekt sieht man auch bei Punktanalysen der Kristallite, bei denen nur die durchschnittliche Zusammensetzung der Gesamtschicht gemessen wird.

Wenn man sich die Intensitäten der registrierten Röntgenstrahlung für die einzelnen Bestandteile (Silber und Selen) in Abbildung 4.2 ansieht, fällt auf, dass diese gerade an den Stellen mit erhöhtem Silberanteil (markiert mit den senkrechten schwarzen Linien) deutlich kleiner sind. Diese Abschwächung ist im Signal des Magnesiums (vom Magnesiumoxidsubstrat) und auch in dem Signal des auf der Oberfläche immer vorhandenen Kohlenstoffs zu erkennen. Was die Vermutung nahelegt, dass es sich hierbei um einen geometrischen Effekt zwischen der Probe und dem Messaufbau handelt.

4.1 Hochaufgelöste Rasterelektronenmikroskopie (HREM) und energiedispersive 41 Röntgenanalyse (EDX)



Abbildung 4.1: HREM-Aufnahme und EDX-Linienprofile eines Ag<sub>2</sub>Se-Films. Der rote und blaue Graph zeigen das Verhältnis der Silber- zur Selenkonzentration (größere Werte entsprechen mehr Silber) an den im Bild eingezeichneten Linien.



Abbildung 4.2: HREM-Aufnahme und EDX-Linienprofile an verschiedenen Stellen eines Ag<sub>2</sub>Se-Films. Der rote und schwarze Graph zeigen einen zur Konzentration proportionalen Wert, der blaue das Verhältnis von Silber zu Selen.

# 4.1.1 Silberselenidschichten, hergestellt durch gepulste Laserdeposition (PLD)

Die Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigen Schichten, die bei unterschiedlichem Argon-Kammerdruck mittels gepulster Laserdeposition hergestellt wurden. Die Abbildungen 4.5 und 4.6 zeigen Schichten, die mit unterschiedlicher Repetitionsrate abgeschieden wurden. Sowohl bei größerem Druck wie auch bei kleinerer Repetitionsrate, nehmen die Anzahl und die Größe der Kristallite, die aus der Schicht wachsen, zu. Der Druck hat aber auch einen wesentlichen Einfluss auf die Selenkonzentration in der Schicht. Bei höherem Druck und der damit verbundenen höheren Durchflussrate nimmt die Selenkonzentration in der Schicht ab; in diesem Beispiel von  $(30.1\pm0.3)$  Atom-% auf  $(28.8\pm0.4)$  Atom-%. Ebenso steigt der Silberanteil mit abnehmender Repetitionsrate an (Siehe Tabelle 4.1).

Repetitions rate / Hz	2	7	10
Stöchiometrischer Koeffizient $x$ (Ag <sub>x</sub> Se)	3.0	2.5	2.3

Tabelle 4.1: Mit abnehmender Laser-Repetitionsrate steigt der Silberanteil.

Um Schichten mit noch höheren Selenkonzentrationen bzw. Selenüberschüssen zu erzeugen, ist die Verwendung eines entsprechend selenreichen Targets notwendig (siehe Abb. 4.9). An dem in Abb. 4.8 dargestellten Querschnitt einer ca. 2 µm dicken Schicht ist gut zu erkennen, dass die Schichten dichtgepackt polykristallin und offenbar kolumnar aufwachsen. Eine systematische Variation der verschiedenen Depositionsparameter zeigte, dass folgende Werte zu Schichten mit einer möglichst gleichmäßigen Oberfläche führen:

- Ein Kammerdruck von p = 2 Pa Argon.
- Kein Durchfluss an Argon.
- Eine Repetitionsrate von  $\nu_{\rm rep} = 10$  Hz.
- Eine Pulsenergie von  $E_{\text{pulse}} = 200 \text{ mJ}.$
- Ein Abstand von Target zum Substrat von d = 45 mm.



Abbildung 4.3: HREM-Aufnahme eines Ag<sub>2</sub>Se-Films (Schichtdicke 500 nm, abgeschieden mittels PLD auf MgO(100)) (p = 2 Pa (Ar), T = 383 K,  $\nu_{rep} = 10$  Hz,  $E_{pulse} = 200$  mJ)



Abbildung 4.4: HREM-Aufnahme eines Ag<sub>2</sub>Se-Films (Schichtdicke 500 nm, abgeschieden mittels PLD auf MgO(100)) (p = 10 Pa (Ar), T = 383 K,  $\nu_{rep} = 10$  Hz,  $E_{pulse} = 200$  mJ)



Abbildung 4.5: HREM-Aufnahme eines Ag<sub>2</sub>Se-Films (Schichtdicke 600 nm, abgeschieden mittels PLD auf MgO(100)) (p = 2 Pa (Ar), T = 383 K,  $\nu_{rep} = 10$  Hz,  $E_{pulse} = 200$  mJ)



Abbildung 4.6: HREM-Aufnahme eines Ag<sub>2</sub>Se-Films (Schichtdicke 700 nm, abgeschieden mittels PLD auf MgO(100)) (p = 2 Pa (Ar), T = 383 K,  $\nu_{rep} = 7$  Hz,  $E_{pulse} = 200$  mJ)

4.1 Hochaufgelöste Rasterelektronenmikroskopie (HREM) und energiedispersive 45 Röntgenanalyse (EDX)



Abbildung 4.7: HREM-Aufnahme eines Ag<sub>2</sub>Se-Films (Schichtdicke 5 nm, abgeschieden mittels PLD auf MgO(100)) (p = 2 Pa (Ar), T = 383 K,  $\nu_{rep} = 10$  Hz,  $E_{pulse} = 200$  mJ)



Abbildung 4.8: Querschnitt (gespalten, unpoliert) eines Ag<sub>2</sub>Se-Films (Schichtdicke 2050 nm, abgeschieden mittels PLD auf MgO(100)) (p = 2 Pa (Ar), T = 383 K,  $\nu_{\rm rep} = 10$  Hz,  $E_{\rm pulse} = 200$  mJ)



Abbildung 4.9: HREM-Aufnahme eines Ag<sub>2</sub>Se-Films mit Selenüberschuss (270 nm, abgeschieden mittels PLD auf MgO(100)) (p = 2 Pa (Ar), T = 383 K,  $\nu_{rep} = 10$  Hz,  $E_{pulse} = 200$  mJ)

Der Vergleich der verschiedenen untersuchten Substrate:

- Kieselglas (poliert, Herasil)
- Magnesiumoxid ((100), gespalten)
- Natriumchlorid ((100), gespalten)
- Saphir (zufällig orientiert, poliert)
- Silizium (zufällig orientiert, poliert)

zeigte im HREM keine signifikanten Unterschiede der Oberfläche. Die Unterschiede zwischen zwei Versuchen mit gleichen Depositionsparametern waren im Allgemeinen größer als diejenigen bei Verwendung verschiedener Substrate.

An den Schichten, die während der in situ-Leitfähigkeitsmessungen (Abb. 4.5) gemacht wurden, konnte reproduzierbar beobachten werden, dass aus den Schichten, die über den Metallelektroden abgeschieden wurden, weniger Einzelkristalllite herauswuchsen als aus der über Magnesiumoxid (100) abgeschiedenen Oberfläche (Abb. 4.10).

4.1 Hochaufgelöste Rasterelektronenmikroskopie (HREM) und energiedispersive 47 Röntgenanalyse (EDX)



Abbildung 4.10: HREM-Aufnahme eines Ag<sub>2</sub>Se-Films. Auf der linken oberen Seite ist noch der Rand (kammartige Struktur) der zuvor aufgebrachten Platinschicht zu erkennen. (500 nm Ag<sub>2</sub>Se, abgeschieden mittels PLD auf MgO/Pt) (p = 2 Pa (Ar),  $\nu_{\rm rep} = 10$  Hz,  $E_{\rm pulse} = 200$  mJ)

# 4.1.2 Silbertelluridschichten, hergestellt durch gepulste Laserdeposition (PLD)

Wie auch bei der Herstellung der Silberselenidschichten wurde bei den Telluridschichten der Einfluss der verschiedenen Abscheidungsparameter (Abscheidungstemperatur, Pulsenergie, Repetitionsrate, Kammerhintergrundgasdruck) auf die im HREM beobachtbare Morphologie untersucht. Hierbei wurde von den für das Selenid ermittelten Standard-Parametern ausgegangen, die dann einzeln variiert wurden (siehe Tabelle 4.2).

Abbildung	T/K	$E_{\rm Pulse}/{\rm mJ}$	$\nu_{ m rep}/{ m Hz}$	$p/\mathrm{Pa}$
4.11, 4.12	393	200	10	2
4.13, 4.14	393	300	10	2
4.15,  4.16	393	200	5	2
4.17	293	200	10	2
4.18	393	200	10	6

Tabelle 4.2: PLD-Abscheidungsbedingungen für die Herstellung der Silbertelluridschichten.

In der in Abbildung 4.11 abgebildeten Schicht sind, ähnlich wie bei den Silberselenidschichten, viele kleine Kristallite zu erkennen, die aus der Schicht herausgewachsen sind. Der Untergund ist homogen und leicht gewellent (Abbildung 4.12). Bei höherer Pulsenergie (300 mJ) (Abbildungen 4.13 und 4.14) sind die herausgewachsenen Kristallite etwa doppelt so groß, zusätzlich sind hier auch sehr viele kleinere ( $\ll$  100 nm) und homogen verteilte Kristallite zu erkennen.

Die Abbildungen 4.15 und 4.16 (Repetitionsrate von 5 Hz) zeigen Kristallite, deren Größe und Häufigkeit zwischen denen der beiden oben erwähnten Schichten liegen.

Die bei ca. 300 K abgeschiedenen Schichten (Abbildungen 4.17 und 4.18) zeigen außer den i.d.R. immer vorhandenen Droplets fast keine größeren Störungen in der Oberfläche. Allerdings sieht man in Abbildung 4.18, dass die Oberfläche eine stark ausgeprägte wellenartige Struktur aufweist (sich brechende Wasserwellen)

Die EDX-Untersuchungen ergaben auch hier (Abbildungen 4.19) wie bei den Ag<sub>2</sub>Se-Schichten beim Übergang von der Schicht zu einigen der herausgewachsenen Kristallite eine erhöhte Silberkonzentration.

# 4.1.3 Silbersulfidschichten, hergestellt durch gepulste Laserdeposition (PLD)

Das auffälligste Merkmal der Silbersulfidschichten im Vergleich zu den Selenidund Telluridschichten ist die grobe polykristalline Struktur mit gut abgegrenzten Kristalliten, vgl. Abb. 4.20 (ausgeprägte Kongrenzen). Bei der Abscheidung über der Phasenumwandlungstemperatur (T = 449 K) entstehen schwammartige Strukturen, siehe Abbildung 4.21. Im Unterschied zu den Seleniden und Telluriden verändert sich die Oberfläche der Sulfide im Elektronenstrahl des HREM schon bei Beschleunigungsspannungen von 3 kV, was wahrscheinlich auf die um vier Größenordnungen kleinere elektronische Leitfähigkeit des Silbersulfids zurückzuführen ist. Eine Erhöhung der Pulsenergie von 200 mJ auf 300 mJ führt (wie auch bei den Telluridschichten beobachtet) zur Bildung von mehr und größeren Kristalliten, die



Abbildung 4.11: HREM-Aufnahme eines Ag<sub>2</sub>Te-Films (Schichtdicke 500 nm, abgeschieden mittels PLD auf MgO(100)). (p = 2 Pa (Ar), T = 393 K,  $\nu_{rep} = 10$  Hz,  $E_{pulse} = 200$  mJ)



Abbildung 4.12: HREM-Aufnahme eines Ag<sub>2</sub>Te-Films (Schichtdicke 500 nm, abgeschieden mittels PLD auf MgO(100)) (p = 2 Pa (Ar), T = 393 K,  $\nu_{rep} = 10$  Hz,  $E_{pulse} = 200$  mJ)



Abbildung 4.13: HREM-Aufnahme eines Ag<sub>2</sub>Te-Films (Schichtdicke 500 nm, abgeschieden mittels PLD auf MgO(100)) (p = 2 Pa (Ar), T = 393 K,  $\nu_{rep} = 10$  Hz,  $E_{pulse} = 300$  mJ)



Abbildung 4.14: HREM-Aufnahme eines Ag<sub>2</sub>Te-Films (Schichtdicke 500 nm, abgeschieden mittels PLD auf MgO(100)) (p = 2 Pa (Ar), T = 393 K,  $\nu_{rep} = 10$  Hz,  $E_{pulse} = 300$  mJ)



Abbildung 4.15: HREM-Aufnahme eines Ag<sub>2</sub>Te-Films (Schichtdicke 500 nm, abgeschieden mittels PLD auf MgO(100)) (p = 2 Pa (Ar), T = 393 K,  $\nu_{rep} = 5$  Hz,  $E_{pulse} = 200$  mJ)



Abbildung 4.16: HREM-Aufnahme eines Ag<sub>2</sub>Te-Films (Schichtdicke 500 nm, abgeschieden mittels PLD auf MgO(100)) (p = 2 Pa (Ar), T = 393 K,  $\nu_{rep} = 5$  Hz,  $E_{pulse} = 200$  mJ)



Abbildung 4.17: HREM-Aufnahme eines Ag<sub>2</sub>Te-Films (Schichtdicke 500 nm, abgeschieden mittels PLD auf MgO(100)). Die hier zu erkennenden Stufen entstehen bei Spaltung des MgO. (p = 2 Pa (Ar), T = 293 K,  $\nu_{rep} = 10$  Hz,  $E_{pulse} = 200$  mJ)



Abbildung 4.18: HREM-Aufnahme eines Ag<sub>2</sub>Te-Films (Schichtdicke 500 nm, abgeschieden mittels PLD auf MgO(100)) (p = 2 Pa (Ar), T = 293 K,  $\nu_{rep} = 10$  Hz,  $E_{pulse} = 200$  mJ)

4.1 Hochaufgelöste Rasterelektronenmikroskopie (HREM) und energiedispersive 53Röntgenanalyse (EDX)



Abbildung 4.19: HREM-Aufnahme und EDX-Linienprofile des  $Ag_2$ Te-Films in Abb. 4.11 bzw. 4.12. Das rote und schwarze Profil zeigen einen zur Konzentration proportionalen Wert, der blaue das Verhältnis von Silber zu Tellur.

aus der Schicht herauswachsen (Abb. 4.22 und 4.23).

Da im Falle des Ag<sub>2</sub>S keine ungewöhnlichen galvanomagnetischen Eigenschaften festgestellt werden konnten, wurden hier keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

# 4.1.4 Silberselenidschichten, hergestellt durch thermisches Verdampfen von Silberselenid (PVD) sowie aus Silber und Selen (HTSD)

Die Herstellung von Schichten durch die Reaktion einer auf einem Silberfilm aufgedampften Selenschicht bei höherer Temperatur (HTSD) sowie die Untersuchung ihrer Eigenschaften wurden in der Literatur [52–54,57] oft beschrieben. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl möglichst stöchiometrische als auch sehr silberreiche Schichten hergestellt.

In der HREM-Aufnahme 4.24 ist eine typische homogen polykristalline und nahezu stöchiometrische  $Ag_{1.99}$ Se-Schicht zu erkennen, die in einer Stunde bei 470 K hergestellt wurde.



Abbildung 4.20: HREM-Aufnahme eines Ag<sub>2</sub>S-Films (Schichtdicke 500 nm, abgeschieden mittels PLD auf Kieselglas) (p = 2 Pa (Ar), T = 443 K,  $\nu_{rep} = 10$  Hz,  $E_{pulse} = 200$  mJ)



Abbildung 4.21: HREM-Aufnahme eines Ag<sub>2</sub>S-Films (Schichtdicke 500 nm, abgeschieden mittels PLD auf Kieselglas). (p = 2 Pa (Ar), T = 473 K,  $\nu_{rep} = 10$  Hz,  $E_{pulse} = 200$  mJ)



Abbildung 4.22: HREM-Aufnahme eines Ag<sub>2</sub>S-Films (Schichtdicke 500 nm, abgeschieden mittels PLD auf Kieselglas) (p = 2 Pa (Ar), T = 443 K,  $\nu_{rep} = 10$  Hz,  $E_{pulse} = 300$  mJ)



Abbildung 4.23: HREM-Aufnahme eines Ag<sub>2</sub>S-Films (Schichtdicke 500 nm, abgeschieden mittels PLD auf Saphir) (p = 2 Pa (Ar), T = 443 K,  $\nu_{rep} = 10$  Hz,  $E_{pulse} = 300$  mJ)



Abbildung 4.24: HREM-Aufnahme eines  $Ag_2Se$ -Films (Schichtdicke 150 nm, hergestellt aus einer 90 nm dicken Selenschicht auf einem 67 nm dicken Silberfilm durch Festkörperreaktion bei 470 K )

In Abbildung 4.25 ist ein nur teilselenierter Film zu sehen. Auffällig hierbei ist die noch an den ursprünglichen Silberfilm (eingefügtes Bild) erinnerende Morphologie ("Kieselsteinbett"), allerdings mit wesentlich größeren Strukturen. Weiterhin sind noch kleinere, gleichmäßig auf der Oberfläche verteilte Ausscheidungen (10 nm) zu erkennen. Da diese zu klein für eine weitere Analyse waren, kann nur vermutet werden, dass es sich hierbei um Silber handelt.

Das Problem bei diesem Herstellungsverfahren ist, dass das Silber als mobile Spezies in die Selenschicht wandert und somit die Haftung auf dem Substrat sehr schlecht wird. Wie in Abbildung 4.26 zu sehen, treten Risse und Löcher in den Schichten auf, die auch einen Hohlraum zwischen Substrat und Schicht erkennen lassen. Dies führte bei den späteren elektronischen Untersuchungen zu schlechten bis nicht reproduzierbaren Messungen (Kontaktierungsprobleme).

Beim thermischen Verdampfen von Silberselenid tritt das Problem auf, dass Selen bevorzugt verdampft wird und sich somit der Metallgehalt der jeweils abgeschiedenen Schicht mit der Zeit ändert. Dies macht eine gezielte Herstellung von Filmen mit einer bestimmten Zusammensetzung und Morphologie mit dieser Methode nahezu unmöglich. Aus diesem Grund wurde dieses Verfahren dazu benutzt, um viele Schichten mit einer statistisch verteilten Zusammensetzung zu erzeugen und deren



Abbildung 4.25: HREM-Aufnahme eines  $Ag_2Se$ -Films (Schichtdicke 150 nm, hergestellt aus einer 67 nm dicken Selenschicht auf einem 67 nm dicken Silberfilm (Silberüberschuss) durch Festkörperreaktion bei 470 K); eingefügt HREM-Aufnahme einer unreagierten Silberschicht (gleicher Maßtab)



Abbildung 4.26: HREM-Aufnahme eines  $Ag_2Se$ -Films (Schichtdicke 150 nm, hergestellt aus einer 90 nm dicken Selenschicht auf einem 67 nm dicken Silberfilm durch Festkörperreaktion bei 470 K); eingefügt: fünffach vergrößerter Ausschnitt

Einfluss auf die Morphologie und auf das MR-Verhalten zu untersuchen.

In den Abbildungen in 4.27 sind zwei sehr selenreiche Schichten dargestellt, abgeschieden unter den gleichen Bedingungen mit der gleichen Zusammensetzung. Wie man sieht, ist die Morphologie sehr ähnlich. Es entsteht eine kleinteilige, löchrige Unterstruktur mit darauf aufgewachsenen großen isolierten und flachen Kristalliten.



Abbildung 4.27: HREM-Aufnahmen von zwei 150 nm dicken Filmen (PVD) mit der gleichen formalen Zusammensetzung  $Ag_{0.9}Se; A$ ) und C) Film 1 sowie B) und D) Film 2

Bei den  $Ag_{1.5}$ Se-Schichten in Abbildung 4.28 kann man große, zum Teil zusammenhängende (B-D) homogen aufgebaute Bereiche sehen. In den Zwischenräumen erkennt man hellere (höhere Sekundärelektronen-Rückstreuung), kegelartige Abscheidungen (B und C aber auch A links oben).

Die Schichten der Zusammensetzung  $Ag_{1.9}Se$  in Abb. 4.29 sind im Vergleich zu den vorherigen im Durchschnitt dichter, und es sind mehr der helleren (hier rundlicheren) Strukturbestandteile zu erkennen. Die HREM-Aufnahme B zeigt eine ungewöhnliche, kristallin aussehende Struktur, die nur bei dieser einen Probe beobachtet wurde.

Bei geringem Silberüberschuss  $(Ag_{2.1}Se)$  zeigen sich die in Abb. 4.30 gezeigten

4.1 Hochaufgelöste Rasterelektronenmikroskopie (HREM) und energiedispersive 59 Röntgenanalyse (EDX)



Abbildung 4.28: HREM-Aufnahmen von vier 150 nm dicken Filmen (PVD) mit der gleichen formalen Zusammensetzung  $Ag_{1.5}Se$ 

Muster. Vergleicht man diese mit den noch silberreicheren Schichten in Abb. 4.31, erkennt man, dass mit steigendem Silberanteil auch die Anzahl der Ausscheidungen, die aus der eigentlichen Filmoberfläche herauswachsen (bzw. aufwachsen), zunimmt. Ab einer formalen Zusammensetzung "Ag<sub>4</sub>Se" fangen diese dann an, eine eigene Oberfläche zu bilden (Abbildung 4.31 F). Die in der Aufnahme B zu erkennende Untergrundstruktur ist nicht ungewöhnlich und in höheren Vergrößerungen auch bei den Schichten (A,C,D) zu erkennen.

#### Silberselenidschichten: gezielte Strukturierung

Zur gezielten Herstellung von Schichtsystemen aus Silber und Silberselenid wurde versucht, auf durch HTSD hergestellte Schichten eine Silberschicht aufzudampfen (hier durch Magnetronsputtern). Wie in den Abbildungen in 4.32 zu erkennen ist, bildeten sich auf den Schichten große kegelartige Aufwachsungen. Diese sind denen sehr ähnlich, die bei PVD-Silberselenidschichten mit mäßigem Silberüberschuss (z.B. Ag<sub>2.3</sub>Se) zu beobachten sind (siehe Abbildung 4.31 A). EDX-Untersuchungen finden an den Stellen der Ausscheidungen eine höhere Silberkonzentration.



Abbildung 4.29: HREM-Aufnahmen von zwei 150 nm dicken Filmen (PVD) mit der gleichen formalen Zusammensetzung  $Ag_{1.9}Se; A$ ) und C) Film 1 sowie B) und D) Film 2

# 4.1.5 Kupferselenidschichten, hergestellt durch thermisches Verdampfen von Kupferselenid (PVD)

Beim thermischen Verdampfen von Kupferselenid findet ähnlich wie beim Silberselenid eine bevorzugte Verdampfung von Selen statt, allerdings ist hier nicht diese starke Änderung in der Morphologie beim Übergang von selen- zu metallreichen Schichten zu beobachten. Es zeigt sich immer eine Schicht, die aus 100 nm bis 500 nm großen kantigen und mehr oder weniger miteinander verwachsenen Einzelkristalliten aufgebaut ist (siehe Abbildungen in 4.33).

## 4.1.6 Kupferselenidschichten bedampft mit Silber

In Ref. [20] wurde für eine Volumenprobe (Schmelze) aus  $CuAg_{1.05}Se$  ein relativ großer MR-Effekt gemessen. Aus diesem Grund und um die Möglichkeit der Abscheidung von geschlossenen Silberfilmen auf Kupferselenid zu untersuchen, wurden einige Proben mit Silber bedampft. Die Abbildungen in 4.34 zeigen einige dieser Schichten.

4.1 Hochaufgelöste Rasterelektronenmikroskopie (HREM) und energiedispersive 61 Röntgenanalyse (EDX)



Abbildung 4.30: HREM-Aufnahmen von vier 150 nm dicken Filmen (PVD) mit der formalen Zusammensetzung  $Ag_{2.1}Se$  (A) und C));  $Ag_{2.2}Se$  (B) und D))

Die Bilder in der ersten Reihe zeigen eine 150 nm Selenidschicht, die bei 120 °C mit Silber (äquivalent einer 12 nm dicken Schicht) bedampft wurden. Die Schichten in den anderen Bildern wurden duch Aufdampfen einer Sequenz von 75 nm Cu<sub>2</sub>Se, 6 nm Ag und 75 nm Cu<sub>2</sub>Se hergestellt. Die Schicht in der letzten Reihe wurde zusätzlich zwei Stunden bei 350 °C getempert. Auffällig ist eine Ähnlichkeit der Ausscheidungen zu denen des Systems Ag<sub>2</sub>Se/Ag in Abbildung 4.31, und auch hier konnten keine deckenden dünnen Silberschichten hergestellt werden. EDX-Untersuchungen zeigen eindeutig eine höhere Silberkonzentration (ca. 80 %) an den Stellen der Ausscheidungen, bei der Schicht in Abb. 4.34 C) D) zeigt sich an diesen Stellen zudem auch eine höhere Kupferkonzentration (ca. 13 %).



Abbildung 4.31: Übersicht über HREM-Aufnahmen von 150 nm dicken Filmen (PVD) mit steigendem Silberanteil: A) Ag<sub>2.3</sub>Se, B) Ag<sub>2.4</sub>Se, C)Ag<sub>2.7</sub>Se, D) Ag<sub>3.0</sub>Se, E) Ag<sub>3.5</sub>Se, F) Ag<sub>4.1</sub>Se, G) Ag<sub>8.2</sub>Se, H) Ag<sub>18.6</sub>Se



Abbildung 4.32: Übersicht über HREM-Aufnahmen von 150 nm dicken Filmen (HTSD): A) Schicht nach der Bildung des Silberseleids bei 200 °C; B) Schicht nach dem Aufsputtern von Silber (120 s) bei ca. 30 °C; C) Schicht nach dem Aufsputtern von Silber (180 s) unter den gleichen Bedingungen



Abbildung 4.33: HREM-Aufnahmen von 150 nm dicken Schichten hergestellt durch eine Verdampfungsreihe von Kupferselenid, abgeschieden bei 125 °C. A) Cu<sub>1.6</sub>Se, B) Cu<sub>1.7</sub>Se, C) Cu<sub>2.3</sub>Se, D) Cu<sub>2.4</sub>Se .

# 4.2 Hochaufgelöste

## Transmissions-Elektronenmikroskopie (HRTEM)

Für die TEM-Untersuchung der Silberselenidfilme wurden sowohl PVD- als auch PLD-Filme mit einer Schichtdicke von 30 nm bis 50 nm auf Natriumchlorid-Einkristallen ((100)-Fläche) abgeschieden. Zum Übertragen der Schichten auf TEM-Netze wurde das Substrat auf einer Wasseroberfläche schwimmend (Oberflächenspannung) langsam aufgelöst und die von dem Kristall getrennte Schicht mit einem TEM-Netz herausgefischt und an der Luft getrocknet. Zuerst wurden hierfür Kupfernetze verwendet, die aber für die weiteren Untersuchungen durch Aluminiumnetze ersetzt werden mussten, da das Silberselenid mit dem Kupfer eine Verschiebungsreaktion eingeht. Hierbei wandern größere Mengen an Kupfer in die Schicht, und Silber wird ausgeschieden <sup>1</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Die TEM-Untersuchungen und Strukturbestimmungen/Simulationen wurden am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung von PD. Dr. L. Kienle in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. Simon durchgeführt


Abbildung 4.34: Übersicht über HREM-Aufnahmen von 150 nm dicken Filmen (PVD). A) und B) Cu<sub>2.3</sub>Se mit einer 12 nm Silber Schicht, C) und D) Cu<sub>2.7</sub>Se mit einer 6 nm Silberschicht, E) und F) Cu<sub>2.6</sub>Se mit einer 6 nm Silberschicht nach zweistündigem Tempern bei 350 °C.

## 4.2.1 EDX-Untersuchungen

Bei den TEM/EDX-Untersuchungen von dünnen Schichten (< 50 nm) konnten, da diese relativ unabhängig von der Oberflächenmorphologie einsetzbar sind, im Unterschied zu den Messungen im HREM Silberausscheidungen im Nanometerbereich nachgewiesen werden. Der Anteil dieser Ausscheidungen entspricht in etwa dem Silberüberschuss des Silberselenids. Die jeweilige Schicht selbst besteht (im Rahmen der Messgenauigkeit) aus fast stöchiometrischem Ag<sub>2</sub>Se (Ag: (68.8±1.1) Atom-%).

Dunkelfeldaufnahmen der PLD-Proben zeigten eine rechtwinklige parkettartige Struktur aus lamellaren Domänen, bestehend aus zwei kohärent aufgewachsenen Silberselenid-Phasen.

## 4.2.2 Selected Area Electron Diffraction (SAED)

Bei der Untersuchung der Struktur der einzelnen Domänen mittels SAED wurde sowohl die vom Volumenmaterial bekannte orthorhombische Tieftemperaturphase (TT1) des Naumannits [58] also auch eine in dieser Form noch nicht genauer beschriebene pseudotetragonale Phase (TT2) gefunden. (In [53] wurde für über das HTSD-Verfahren hergestellte Schichten auch eine zweite Phase beschrieben, allerdings wurde hierfür ein anderer Strukturvorschlag gemacht.) Durch Kippexperimente und entsprechende kinematische Simulationen konnte gezeigt werden, dass sich diese zweite Phase mit einer vom Akantit  $(Ag_2S)$  abgeleiteten Struktur beschreiben lässt. Aus den SAED-Mustern konnten hierfür folgende Gitterparameter ermittelt werden: a = 4.26 Å, b = 7.08 Å, c = 9.98 Å und  $\beta = 126.3^{\circ}$  [59]. Die zwei Phasen bilden lamellare Strukturen, in denen sie völlig kohärent mit einander verwachsen sind. Es konnte auch gezeigt werden, dass die Mikrostruktur durch Tempern des Films (unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur von 406 K) zugunsten breiterer Lamellen der Phase TT2 beeinflusst werden kann [59]. Versuche, die TT2-Phase mittels XRD durch Tempern von dickeren Filmen nachzuweisen, sind bisher allerdings nicht gelungen.

Die in Abb. 4.35 gezeigte SAED-Aufnahme zu erkennende pseudo-vierzählige Symmetrie kommt durch eine Superposition der rechtwinklig aufgewachsenen TT1Domänen zustande (Parkett). In Abb. 4.36 ist ein Gebiet zu erkennen, in dem eine alternierende Struktur aus Streifen der beiden Tieftemperaturphasen auftritt. Die SAED-Abbildungen zeigen das Beugungsbild für die jeweilige Phase.

# 4.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

## 4.3.1 Analyse der Reflexform - Reflexverbreiterung

Zur Analyse der Reflexform stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Die bekanntesten sind u.a. das *Fundamental-Parameters-Line-Profile-Fitting* [60,61], die *Warren-Averbach-Methode* [62] sowie *Einzel-Reflex-Analysen* [63]. Da im Rahmen dieser Arbeit die Größe der Silberausscheidungen mit nur einem auswertbaren Reflex bestimmt werden musste, konnte nur die letzte Methode angewendet werden.

Hierfür ist die Anpassung des Reflexes mit einer speziellen Funktion nötig, deren Art sich u.a. danach richtet, welche Parameter aus den Daten gewonnen werden sollen; wie hier z.B. bei der Untersuchung der Kristallitgrößen. Die einfache Methode ist die Bestimmung der integralen Breite  $\beta$ , die über eine Konstante in die volle Breite auf halber Höhe (FWHM) umgerechnet werden kann. Zur Berechnung wird die Fläche des Reflexes ausgemessen und durch seine Höhe dividiert. Mit dem so erhaltenen Wert kann unter der Anwendung der Scherrer-Gleichung eine Abschätzung der Größe der untersuchten Kristallite durchgeführt werden (Gleichung 4.3). Wobei aber zu beachten ist, dass die Reflexbreiten nicht allein von der Kristallitgröße, sondern auch von gerätebedingten Parametern abhängen, sodass hier immer eine Kalibrierung durchzuführen ist.

Für weitergehende Untersuchungen stehen verschiedene Funktionen zur Anpassung an die Messwerte zur Verfügung. Dies sind beispielsweise die Lorentz-Funktion, sowie deren Faltung mit der Gauß-Funktion, die Voigt-Funktion, oder aber eine weitergehende Formulierung der Lorentz-Funktion - die Pearson<sub>VII</sub>-Funktion - und einige andere [64].

Zur Bestimmung der genauen Beugungswinkel wurden einfache Funktionen, wie die Pearson<sub>VII</sub>- oder die Pseudo-Voigt-Funktion verwendet. Für die Bestimmung der Verbreiterung des Silber (111)-Reflexes wurde die Voigt-Funktion eingesetzt



Abbildung 4.35: SAED-Aufnahme der parkettartigen Realstruktur eines  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Se-Films. Die Pfeile markieren eine dicke und eine atomar dünne Lamelle der Tieftemperaturphase TT2.

(Realteil der komplexen Faddeeva-Funktion) [65].

$$\operatorname{Voigt}(x) = \frac{\sigma}{\sigma_{\rm L}} \mathscr{R} \left[ \operatorname{erfi}\left(\frac{\sqrt{\pi}x}{\sigma_{\rm G}} + i\frac{\sigma_{\rm L}}{\sqrt{\pi}\sigma_{\rm G}}\right) \right]$$
(4.2)

Wobei  $\sigma$  für die Parameter der Verteilungsfunktion (Lorentz- bzw Gauß-Breite), erfi für die imaginäre Fehlerfunktion und  $\mathscr{R}$  für den Realteil steht.

Um diese Funktion an die Messdaten anpassen zu können, wurde ein einfaches Programm mit dem Daten-Analyse-Framework root [66] entwickelt (siehe Anhang). Der verwendete Algorithmus ermittelt iterativ den Lorentz- und den Gauß-Anteil an der Reflexbreite. Durch Verwendung des Minuit-Pakets (Function Minimization and Error Analysis) [67] und unter der Annahme, dass die einzelnen Messpunkte x mit einem Fehler von  $\sqrt{x}$  behaftet sind, erhält man die einzelnen Ergebnisse mit einer guten Fehlerabschätzung. In Abbildung 4.37 ist eine solche Anpassung dargestellt.

Es wurde für jeden Einzelreflex eine lineare Untergrundfunktion angenommen.



Abbildung 4.36: a) SAED-Aufnahme der im Bild b) erkennbaren Gebiete  $[010]_{TT1}$ . b) HRTEM-Aufnahme mit nahezu periodischer Sequenz von einkristallinen Schichtdefekten in einem breiten Abschnitt aus der Tieftemperaturphase TT1.



Abbildung 4.37: Röntgendiffraktogramm: Voigt-Fit für den (111) Silber-Reflex einer 170 nm dicken Ag<sub>2</sub>Se-Schicht; Cu-K<sub> $\alpha$ </sub> (Fehlerbalken  $\sqrt{x}$  in blau).

Die Korrektur der gerätebedingten Reflexverbreiterung wurde anhand einer mit Si-Pulver ermittelten Kalibrierungsfunktion durchgeführt.

### Scherrer-Analyse

Die Scherrer-Gleichung gibt einen einfachen Zusammenhang zwischen der Teilchengröße und der Reflexbreite eines an ihnen gestreuten Röntgenstrahls:

$$D_{\rm cub,mono,vol} = \frac{\lambda}{\beta_{2\theta} \cos \theta_0} = \frac{\lambda 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}}{f_{\rm FWHM} \cos \theta_0}$$
(4.3)

D ist die Teilchengröße von monoklinen Kristalliten in kubischer Form,  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $\beta_{2\theta}$  die integrale Breite des Reflexes. Der dritte Term ist die analoge Formulierung für die Halbwertsbreite  $f_{\text{FWHM}}$  und  $\theta_0$  der Beugungswinkel am Maximum.

Eine Voraussetzung für diese Gleichung ist aber, dass die zur Berechnung verwendete integrale Breite bzw. die FWHM ausschließlich durch den Größeneffekt zustande kommt. Da aber auch andere Probeneffekte eine verbreiternde Wirkung haben, müssen diese abgetrennt werden.

Durch den Einsatz des oben angeführten Voigt-Profils (Gl. 4.2) kann man den Lorentz- und den Gauß-Anteil an der Verbreiterung bestimmen und über die folgenden zwei Gleichungen den Größeneffekt (Lorentz) von dem Strain-Effekt  $\tilde{\epsilon}$  (Gauss) trennen:

Größeneffekt  $\langle D \rangle_V$  (Lorentz-Anteil):

$$\langle D \rangle_V = \frac{K_{\rm S}\lambda}{\beta_{\rm C}^f \cos\theta}$$

$$\tag{4.4}$$

Strain-Effekt  $\tilde{\epsilon}$  (Gauss-Anteil):

$$\tilde{\epsilon} = \frac{1}{4} \beta_{\rm G}^f \cot \theta \tag{4.5}$$

Hier stehen  $\beta_{\rm G}^f$  und  $\beta_{\rm C}^f$  für den jeweiligen probenbedingten Anteil an der integralen Breite des Reflexes.  $K_{\rm S}$  ist die *Scherrer-Konstante*, die vom Kristallsystem und der

Form	$\mathbf{h} \ge \mathbf{k} + \mathbf{l}$	$\mathbf{h} \leq \mathbf{k}  +  \mathbf{l}$
Kugel	$K_{\rm S} = \frac{4}{3} \sqrt[3]{\frac{\pi}{6}}$	$K_{\rm S} = \frac{4}{3} \sqrt[3]{\frac{\pi}{6}}$
Würfel	$K_{\rm S} = \frac{6h^3(6h^2 - 2(k+l)h + kl)}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$	$K_{\rm S} = \frac{6h^3(6h^2 - 2(k+l)h + kl)}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
Tetraeder	$K_{\rm S} = \frac{2h}{\sqrt[3]{3}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$	$K_{\rm S} = \frac{h+k+l}{\sqrt[3]{3}\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$

angenommenen Kristallgestalt abhängt (Tabelle 4.3).

Tabelle 4.3: Scherrer-Konstanten für verschiedene Kristallsysteme und Kristallformen, siehe auch [68]

## 4.3.2 Silberselenid

Zur Untersuchung der Silberselenidfilme wurden sowohl normale Pulverdiffraktogramme als auch einige Heizdiffraktogramme in situ aufgenommen. Die Standardmessungen erfolgten mit einem Bruker/Siemens-Diffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie und Cu<sub>K $\alpha$ </sub>-Strahlung unter Rotation der Proben. Die Heizdiffraktogramme wurden mit einem entsprechenden Heiztisch und Co<sub>K $\alpha$ </sub>-Strahlung gemessen.<sup>2</sup>

Abbildung 4.38 zeigt eine Übersicht der bei einem solchen Experiment aufgenommen Messwerte. In diesem Fall wurde die Temperatur eines 170 nm dicken Films (abgeschieden per PLD auf Kieselglas bei ca. 300 K) unter Argon als Schutzgas in Schritten (10 K) von 303 K auf 503 K erhöht und nach jedem Schritt ein Diffraktogramm aufgenommen. Nach Abkühlung der Schicht wurde nochmals bei 303 K

 $<sup>^2 \</sup>mathrm{Diese}$  Messungen wurden von Dr. Lakshmi an der RWTH Aachen in der Arbeitsgruppe von Prof. Martin durchgeführt

ein abschließendes Diffraktogramm aufgenommen. In Abb. 4.39 und 4.40 sind die Ergebnisse der in situ-XRD-Experimente bei 303 K und 473 K der Übersichtlichkeithalber einzeln dargestellt.

Der erste auffällige Befund ist die zwischen 403 K und 413 K deutlich zu erkennende Phasenumwandlung von der monoklinen Tieftemperatur-Phase (TTP), zur kubischen Hochtemperaturphase (HTP). Es fällt auch auf, dass beim Aufheizen über die Phasenumwandlungstemperatur und dem Abkühlen auf Raumtemperatur die Reflexe der TTP wesentlich stärker ausgeprägt sind, dass sich also die Mikrostruktur des Films erheblich geändert hat.

Die Zuordnung der Reflexe gestaltet sich schwierig. Die bei Raumtemperatur abgeschiedenen Filme scheinen zum überwiegenden Teil in der orthorombischen (Naumanit)-Phase vorzuliegen [69]. Es sind aber auch Reflexe zu erkennen, die einer tetragonalen Phase (a = 7.06 Å und c = 4.67 Å [70]) zugeordnet werden könnten. Aber aufgrund der relativ niedrigen Symmetrie ( $P2_12_12_1$ ) und somit hohen Anzahl an möglichen Reflexen sind diese nicht immer eindeutig zu indizieren.

Die Reflexe (211) und (220) für die kubische HT-Phase [70] sind gut zuzuordnen, der Reflex bei (110) ist sehr schwach. Bei 503 K erhält man für die Gitterkonstante einen Wert von a = 4.99 Å.

In dem bei T' = 303 K aufgenommenen Diffraktogramm (nach dem Phasenübergang) sind die Reflexe wieder der orthorhombischen TT-Phase zuzuordnen, allerdings mit einer etwas vergrößerten *b*-Achse (ca. 1%). Hierbei fallen die stark geänderten Intensitäten der Reflexe auf, was durch Texturierungseffekte, also das bevorzugte Wachstum einer bestimmten Kristallorientierung, erklärt werden kann. Auch sind die Peaks schärfer, was auf die Ausbildung von größeren Kristalliten in der Schicht hindeutet. Die Art bzw. die Verteilung der Texturierung kann sich schon bei leichten Abweichungen in den Herstellungsbedingungen und der thermischen Vorgeschichte ändern.

In allen untersuchten Filmen mit Silberüberschuss wurde auch immer der Silber (111)-Reflex gefunden. Dieser ist aufgrund der geringen Silberüberschusskonzentration und der kleinen Partikel meist sehr schwach (Intensität) und stark verbreitet. Nach dem Aufheizen des Selenids nimmt die Breite des Refexes aber deutlich ab, was auf ein Anwachsen der Silberausscheidungen (Reifung) hinweist [71].



Abbildung 4.38: Röntgendiffraktogramme einer Ag<sub>2</sub>Se-Schicht (Schichtdicke 170 nm; Co K $\alpha$ ); die Temperatur wurde von 303 K ausgehend schrittweise um 10 K erhöht.



Abbildung 4.39: Röntgendiffraktogramm: Ag<sub>x</sub>Se; Schichtdicke 170 nm; Co-K<sub> $\alpha$ </sub>; T = 303 K a) Film abgeschieden bei 303 K; b) Film nach einer doppelten Phasenumwandlung  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -Phase. Die Reflexe des Silbers (Fm $\bar{3}$ m) sind mit \* markiert. Alle anderen Reflexe sind der orthorhombischen Naumanit-Tieftemperaturphase (P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>) zuzuordnen.



Abbildung 4.40: Röntgendiffraktogramm: Ag<sub>x</sub>Se; Schichtdicke 170 nm; Co-K<sub> $\alpha$ </sub>; T = 473 K (abgeschieden bei 303 K). Reflexe der kubischen Hochtemperaturphase (Im3m); Die Reflexe des Silbers (Fm $\bar{3}$ m) sind mit \* markiert.

Unter Verwendung von Gl. 4.4<sup>3</sup> für Kristallite mit kubischer Form erhält man für die in 4.39 gezeigten Diffraktogramme eine Zunahme der Silberpartikelgröße nach der Wärmebehandlung um einen Faktor von 1,6 bzw. 2,3.

Ein Einfluss der anderen Abscheidungsparameter außer der Temperatur auf die Silberpartikelgröße ist - wenn überhaupt vorhanden - dann nur sehr klein, meist innerhalb der Fehlergrenzen. So sinkt z.B. die Größe der Ausscheidungen beim Erhöhen des Hintergrundgasdrucks von 2 Pa auf 6 Pa von  $(122 \pm 12)$  nm auf  $(111 \pm 14)$  nm ab, wobei auch hier ein Temperatureinfluss nicht ausgeschlossen werden kann.

In Abbildung 4.41 ist die Größe der Silberpartikel für das oben beschriebene Heizexperiment in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. In diesem Experiment wurde für jede Temperatur jeweils ein Diffraktogramm über einen großen Winkelbereich aufgenommen. Um hierbei mögliche kinetische Untersuchungen durchführen zu können und die Röntgenbelastung der Probe gering zu halten, wurde eine möglichst kurze Messzeit gewählt. Dies hatte zur Folge, dass das Signal-zu-Rausch-Verhält-

 $<sup>^3{\</sup>rm Zum}$  Anpassen des Silbersignals wurde beim Silberselen<br/>id stets nur der Bereich von  $1.5^\circ$  bis 2° um den Reflex verwendet.

nis des Silberreflexes nicht besonders hoch ist, so dass nur einige der Messungen überhaupt erfolgreich angepasst werden konnten und diese meist noch einen sehr großen Fehler aufweisen.

Ein nicht zu vernachlässigendes Problem bei den röntgenographischen Untersuchungen der schnell abgekühlten Filme ist, dass sich bei langen Bestrahlungszeiten signifikante Änderungen in der Morphologie der Schichten zeigen. So konnte nach einer ca. 12-stündigen Bestrahlung, bei einer Siberselenidschicht, eine Zunahme von bis zu 20% in der Silberpartikelgröße gemessen werden. Zur Minimierung dieses Effekts wurden die Schichten mit kleinen Partikeln möglichst schnell vermessen, was aufgrund der großen Verbreiterung gut möglich ist. Bei großen Partikeln, deren FWHM nahe der gerätebedingten Halbwertsbreite liegt, wurde dann entsprechend länger gemessen; in Einzelfällen bis zu 54 h für  $2\Theta = 2.5^{\circ}$ .

## 4.3.3 Silbertellurid

Die röntgenographische Untersuchung der in den Abbildungen 4.13 und 4.14 gezeigten Silbertelluridschicht zeigt eine relativ gute Übereinstimmung der Reflexpositionen mit dem Strukturvorschlag 34-142 der PDF-Datenbank (siehe Abb. 4.42)  $(a = 8.1698 \text{ Å}, b = 8.940 \text{ Å}, c = 8.0653 \text{ Å}, \beta = 112.793^{\circ})$ . Wie auch beim Silberselenid weisen die Schichten aber eine starke Texturierung auf, weshalb die Intensitäten nicht mit denen für Pulverproben übereinstimmen. Ein weiteres Problem ist, dass die meisten Linien durch Überlagerung von mehreren Reflexen gebildet werden und meist nur andeutungsweisse aufgelöst werden können. Dies macht eine weitere Interpretation der vorhandenen Daten sehr schwierig. In Tabelle 4.4 sind einige der wichtigsten beobachteten Reflexe für die Tieftemperaturphase des Ag<sub>2</sub>Te aufgeführt<sup>4</sup>:

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>für Cu-K<sub> $\alpha$ </sub>-Strahlung



Abbildung 4.41: Größen von Silberausscheidungen in  $Ag_xSe$  (170 nm Schichtdicke; Co- $K_\alpha$ ); in Abhängigkeit der Temperatur für kubische Silberausscheidungen berechnet nach Gl. 4.4; der Wert zu dem blauen Datenpunkt bei 300 K (mit Pfeil markiert) wurde nach dem Durchlaufen einer Phasenumwandlung (TT  $\rightarrow$  HT  $\rightarrow$  TT) bestimmt.

hkl	$2\Theta$	hkl	$2\Theta$	
$(20\overline{2})$	23.624	$(21\overline{3})$	36.647	
(110)	23.857	$(11\overline{3})$	36.806	
(200)	26.364	$(31\overline{2})$	38.753	
$(11\overline{2})$	28.159	(112)	39.157	
$(21\overline{1})$	29.755	(300)	40.006	
(111)	29.946	$(20\overline{4})$	40.151	
$(21\overline{2})$	31.046	(020)	40.339	
(012)	31.292	(211)	40.365	
(210)	33.223			

Tabelle 4.4: XRD-Reflexe für die Tieftemperaturphase des  $Ag_2Te$  (Cu- $K_{\alpha}$ )

Die Bestimmung der FWHM des Silber (111)-Reflexes zur Auswertung mittels der Scherrer-Gleichung gestaltet sich schwieriger als beim Selenid, da dieser Reflex sehr nahe bei denen des Tellurids liegt ( $(31\overline{2})$  bzw (112)). Um hier sichere Werte



Abbildung 4.42: Röntgendiffraktogramm einer Ag<sub>x</sub>Te-Schicht (500 nm Schichtdicke); Co-K<sub> $\alpha$ </sub>; T = 473 K (abgeschieden bei 390 K). Reflexe der monoklinen P2/n Tieftemperaturphase; in schwarz Strukturvorschlag PDF: 34-142; der Reflex des Silbers Fm $\bar{3}$ m ist mit \* markiert.

erhalten zu können, wurde dieser Reflex daher immer als unabhängiges Voigt-Profil mit angepasst (siehe Abb. 4.43).

Für die Silberpartikelgröße erhält man im Fall der oben gezeigten Schicht, einen Wert von  $(69\pm9)$  nm für kubische Ausscheidungen. Für die bei 290 K abgeschiedene Schicht (Abbildungen 4.17 und 4.18) ergibt sich ein nur unwesentlich kleinerer Wert von  $(65\pm10)$  nm, also noch innerhalb des Fehlers des oberen Wertes. Beide Werte liegen im Bereich der Größe der Ausscheidungen, die in HREM-Bildern zu sehen sind.

# 4.4 Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (µ-RFA)

Die µ-RFA ist ein spezielles Verfahren auf Basis der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), bei der der analysierende Röntgenstrahl wie bei der Röntgenmikroskopie durch eine spezielle Optik (hier eine Kapillaroptik) fokussiert wird und somit ähnlich wie bei EDX-Untersuchungen im REM ortsaufgelöste Materialanalysen gemacht werden können [72].

Für diese Messungen wurde ein energiedispersives Mikro-Röntgenfluoreszenz--



Abbildung 4.43: Röntgendiffraktogramm: Voigt-Fit für den (111)-Silber-Reflex einer 700 nm dicken Ag<sub>2</sub>Te-Schicht; Cu-K<sub> $\alpha$ </sub>. In schwarz sind die Messpunkte mit Fehlerbalken ( $\sqrt{x}$ ) sowie die lineare Funktion für den Untergrund dargestellt. In grün ist die Voigt-Funktion des Ag<sub>2</sub>Te und in blau die Voigt-Funktion des Silbers dargestellt. Die rote Kurve zeigt die Summe der drei Funktionen.

Spektrometer der Fa. Röntgenanalytik Messtechnik GmbH (Eagle  $\mu$ -Probe) mit einer Auflösung von 50  $\mu$ m eingesetzt. Als Röntgenquelle wurde eine Rhodiumröhre (40 kV, 1 mA) verwendet <sup>5</sup>.

Zur Kalibration des Gerätes wurden zehn Ag<sub>2</sub>Se-Schichten mit Dicken im Bereich zwischen 5 nm und 5000 nm (bestimmt durch Untersuchung des Querschnitts im HREM), die mittels PLD auf MgO (100) abgeschieden wurden, in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Die Konzentrationen der so hergestellten Lösungen wurden dann mittels ICP-OES (Inductively-Coupled-Plasma Optical Emission Spectrometry), sowie ICP-MS (Inductively-Coupled-Plasma Mass-Spectrometry) bestimmt [73].

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Diese Messungen wurden in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Vogt an der Universität Hannover am Institut für Anorganische Chemie von M. Azeroual und R. Dargel durchgeführt.

#### Auswertung

Die Abbildungen 4.44 und 4.45 zeigen die Schichtdickenverteilung einer im Mittel ca. 60 nm dicken Ag<sub>2</sub>Se-Schicht. Bei der ersten Aufnahme wurde das Selensignal der K-Line ausgewertet, bei der zweiten das der Silber L-Linie. Wie man sieht, ist die Verteilung des Selens homogener als die des Silbers. Dies wird bei dickeren Schichten, wie der ca. 230 nm dicken Schicht in Abb. 4.46 noch deutlicher. Hierfür sind u.a. folgende Erklärungen denkbar:

- Das flüchtigere Selen (siehe auch Kap. 4.1.4) *diffundiert* schon während der Abscheidung in der Plasmasäule nach außen, so dass im Zentrum eine höhere Silberkonzentration vorhanden ist.
- Da die Oberfläche des Substrats durch das Laserplasma aufgeheizt wird (siehe Abschnitt 4.5), verdampft das Selen zwischen den Laserpulsen an den heißeren Stellen, also um das Zentrum des Auftreffpunkts, stärker.

Eine Abschätzung, welcher Effekt überwiegt, ist schwierig. Bei einer Ausbreitungsgeschwindigkeit von  $v = 10 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  für Mikropartikel ( $v \gg 2000 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  für verdampfte/ionisierte Teilchen je nach Energie und Art der Teilchen) [74] ist die Zeit zwischen zwei Abscheidungsprozessen bei 10 Hz etwa um den Faktor 15 größer als die Zeit während des Abscheidungsprozesses (bei der hier verwendeten Geometrie). Da aber durch die Nichtgleichgewichtsbedingungen die auftretenden Temperaturen nur schwer abzuschätzen sind, kann man hier keine brauchbare Aussage treffen.

# 4.5 In situ-Leitfähigkeitsuntersuchungen

Eine experimentell einfach zu realisierende Methode zur in situ-Untersuchung des Schichtbildungsprozesses ist die Durchführung von DC-Leitfähigkeitsmessungen. Die PLD eignet sich hierfür besonders, da keine starken elektrischen Störfelder wie z.B. beim Sputtern auftreten und die Abscheidung homogen erfolgt (kein mehrstufiger Prozess wie bei der HTSD, aber auch keine Konzentrationsänderungen, wie sie bei der PVD auftreten). In den Abbildungen 4.48 und 4.49 ist eine Übersicht über ein solches Experiment gegeben:



Abbildung 4.44: Verteilung der Schichtdicke einer dünnen Ag<sub>2</sub>Se-Schicht (PLD). Gewonnen aus dem Se-K-Röntgenintensitäten mittels µ-RFA.



Abbildung 4.45: Verteilung der Schichtdicke einer dünnen  $Ag_2Se$ -Schicht (PLD). Gewonnen aus den Ag-L-Röntgenintensitäten mittels  $\mu$ -RFA.



Abbildung 4.46: Inhomogene Verteilung der Schichtdicken aufgrund eines kleinen Ausbreitungswinkels der PLD-Plasmasäule. Gewonnen aus den Ag-L-Röntgenintensitäten mittels µ-RFA.



Abbildung 4.47: Inhomogene Verteilung der Schichtdicken (Streifenbildung). Gewonnen aus den Ag-L-Röntgenintensitäten mittels µ-RFA.

- Start der gepulsten Laserdeposition (10 Hz, 200 mJ, 15000 Pulse) bei 130 °C.
- Halten der Temperatur für ca. 20 min.
- Ausschalten der Heizung (Abkühlung bis auf (40 50) °C ).
- Erneutes Aufheizen auf 140 °C und Beginn einer neuen Abscheidung.
- Wiederholen dieser Prozedur unter Erhöhung der Abscheidungstemperatur um jeweils 10 K.
- Potentiostatische Messung bei einer Spannung von 10 mV.
- Eine Messung erfolgte alle 0.8 s.
- Während einer Messreihe wurde alle 600 s die Spannung für 60 s umgepolt, um sicherzustellen, dass sich keine Polarisation aufbaut.

In den vergrößerten Darstellungen in Abb. 4.50 für die Leitfähigkeit nach der PLD bei 130 °C und bei 140 °C erkennt man einige interessante Effekte. Unmittelbar nach dem letzten Laserpuls fällt die Leitfähigkeit der Schichten innerhalb weniger Sekunden steil ab. Bei der bei 130 °C deponierten Schicht nimmt die Leitfähigkeit für etwa 90 s weiter ab, bis sich ein annähernd konstanter Wert einstellt. In dem Experiment bei 140 °C (wie auch bei noch höheren Temperaturen) steigt die Leitfähigkeit wie hier über einen Zeitraum von ca. 200 s wieder an. Wenn man davon ausgeht, dass ab 140 °C die metallische Hochtemperaturphase vorliegt, kann dieser Leitfähigkeitsanstieg durch den Abfall der Temperatur nach dem Beenden des Abscheidungsprozesse erklärt werden. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, dass nach Abschalten des Heizers bei 8000 s kurzfristig ein weiterer Anstieg in der Leitfähigkeit zu beobachten ist. Erst wenn die Phasenumwandlungstemperatur bei 133 °C unterschritten wurde und die Umwandlung in die halbleitende Tieftemperatur zu beobachten.

Unter Verwendung der Messdaten aus Fig.1 [75] (für mit Silber gesättigtes Ag<sub>2</sub>Se) lässt sich ein Temperaturabfall (nach Beendigung der Deposition) von  $\Delta T \approx 2$  K berechnen.



Abbildung 4.48: Übersicht über die Änderung der Leitfähigkeit einer Silberselenidschicht während ihrer Abscheidung in Abhängigkeit der Zeit und unter Variation der Temperatur.



Abbildung 4.49: Leitfähigkeit einer Silberselenidschicht während des Abscheidungsexperiments in Abhängigkeit der Zeit. Die Farbkodierung zeigt die zur jeweiligen Zeit gemessene Temperatur des Heizers.



Abbildung 4.50: Leitfähigkeit einer Silberselenidschicht nach der Abscheidung bei 130 °C (oben) und 140 °C (unten). Die Farbkodierung zeigt die zur jeweiligen Zeit gemessene Temperatur des Heizers.

Der schnelle Abfall der Leitfähigkeit, unmittelbar nach dem Ausschalten des Lasers, könnte durch den Wegfall einer Teilleitfähigkeit durch ionisierte Teilchen des Plasmas erklärt werden. Dieser Effekt (in umgekehrter Richtung) ist auch beim Einschalten des Lasers zu beobachten. Wenn man die Schichtdicke anhand der Abscheidungsparameter abschätzt und damit die spezifische Leitfähigkeit berechnet, so kommt man auf einen Anstieg in der Leitfähigkeit von über 100  $\frac{S}{cm}$ .

# 4.6 Magnetowiderstand

Alle Magnetowiderstandsmessungen wurden in einem supraleitenden Hochfeld-Magnetsystem durchgeführt (maximale Flussdichte von 17 T). Für die Untersuchungen wurde ein spezieller Probenhalter aufgebaut, der es erlaubt, Messungen im Temperaturbereich von 2 K - 320 K durchzuführen. Die Proben können im Probenhalter durch ein Stecksystem parallel oder senkrecht zum Feld positioniert werden (hier für Messungen des transversalen Magnetowiderstandes senkrecht zum Feld), ebenso ist eine Messung des polaren Magnetowiderstands möglich. Die Messungen erfolgten in einer Vierpunkt-Anordnung (HP digital Multimeter), wobei der Messstrom zwischen 0,1 mA und 1 mA lag.

## 4.6.1 Silbersulfid

Bei den Silbersulfid-Schichten zeigte sich nur der normale MR-Effekt eines Halbleiters. Aufgrund des relativ kleinen Effektes zeigte die Messung ein starkes Rauschen (siehe Abb. 4.51). Wenn man annimmt, dass die Ladungsträgerkonzentrationen (Elektronen und Löcher) annähend konstant sind, so sollte eine quadratische Abhängigkeit des Magnetowiderstands vom Magnetfeld zu finden sein. Passt man die Messwerte an eine solche Funktion an, erhält man einen Wert für das Produkt der Ladungsträgerbeweglichkeiten  $\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = \mu_e \cdot \mu_h \cdot B^2$ . Für die in 4.51 gezeigte Messung bei 250 K ist dieser  $(1.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-5} \frac{m^4}{V^2 \cdot s^2}$  und somit in dem Bereich der aus der Literatur (Tabelle 6.3.1) bekannten Werte.

## 4.6.2 Silberselenid

### Übersicht

Bei den durch Zusammenschmelzen aus den Elementen hergestellten Volumenproben mit deutlichem Silberüberschuss zeigte sich bei kleinen Magnetfeldern eine quadratische Abhängigkeit, die dann bei höheren Feldern ( $\gtrsim 8$  T) langsam in eine Sättigung überzugehen scheint (Abbildung 4.52).

Ein anderes Verhalten zeigen dünne Filme. Hier ist bei kleinen Feldern ebenfalls eine quadratische Magnetfeldabhängigkeit zu beobachten, die aber bei größeren



Abbildung 4.51: MR-Effekt für einen Ag<br/>2S-Film (Abb. 4.20) gemessen bei 250 K



Abbildung 4.52: Magnetowiderstandseffekt einer Ag<sub>2.1</sub>Se-Schmelzprobe bei 130 K (schwarz: jeder 25. Messwert; rot: Anpassung der empirischen Funktion  $\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = \frac{a \cdot B^2}{b + c \cdot B^2} + d \cdot B$  an die Messwerte.

Feldstärken in eine lineare Abhängigkeit übergeht und auch bei Flussdichten von 12 T noch keinerlei Sättigung erkennen lässt (Abbildung 4.53). Die Größe des MR-Effekts ist bei den Schichten in der Regel immer kleiner (etwa eine Größenordung) als bei Volumenproben. Die Messwerte der Schichten lassen sich gut mit der empirischen Funktion

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{a \cdot B^2}{b + c \cdot B} \tag{4.6}$$

anpassen (Abbildung 4.63).

Es ist aber unter bestimmten Bedingungen eine Anpassung an die u.a. von Bulgadaev et al. [38] vorgestellten Theorie möglich. Für den einfachsten Fall, in dem angenommen wird dass die Schicht aus zwei Phasen mit jeweils gleichem Anteil von x = 0.5 zusammengesetzt ist, erhält man eine analytische Gleichung, die mit entsprechender Software <sup>6</sup> an die Messdaten angepasst werden kann (Abbildung 4.54). Dieses Modell wird im Folgenden als EMA-1/2 bezeichnet.

Um die Güte der Anpassungen an die Messungen quantifizieren und so die verschiedenen Schichten vergleichen zu können, wurde folgende Beziehung verwendet:

$$\chi^2 = \int \frac{(Y_{\text{Theo}} - Y_{\text{Mess}})^2}{|Y_{\text{Theo}}|}$$
(4.7)

Es wurde numerisch integriert (Trapez), und die Punkte der verschiedenen Messungen wurden immer im gleichen Messintervall (0 T - 12 T) untersucht. Größere  $\chi^2$ -Werte bedeuten also eine größere Abweichung der Messwerte von der angepassten Funktion. Die hier verwendeten Daten sind die aller vorhandenen Messungen an PLD-Schichten, bei denen die Hysterese bei  $B_0$  kleiner als 0.002  $\Omega$  ist.

Trägt man nun  $\chi^2$  gegen die Schichtdicke auf, zeigt sich bei tiefen Temperaturen eine fast lineare Abhängigkeit (Abbildung 4.55).

Da die Schichtdicke aber auch einen wesentlichen Einfluss auf die Größe des MR-Effekts hat (Abbildung 4.56), liegt es nahe zu vermuten, dass dieser einen Einfluss auf die Güte der Anpassung hat. Wie man in Abbildung 4.57 sieht, steigt  $\chi^2$  bei

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Es wurde die Mathematik-Software Maple 9.5 verwendet. Zur Berechnung wurde ein Gleichungsystem bestehend aus Gleichungen für die einzelnen Messpunkte aufgestellt, welches dann mittels *LSSolve* (*least-squares solve*) numerisch berechnet wurde.



Abbildung 4.53: MR-Effekt für einen  $Ag_2Se$ -Film (Abb. 4.4) für verschiedene Temperaturen (es ist nur jeder fünfte Messwert dargestellt).



Abbildung 4.54: Schwarz: Messung des MR-Effekts bei 4 K für einen  $Ag_2Se$ -Film abgeschieden per PLD (nur jeder fünfte Messwert ist dargestellt); Rot: Angepasste Kurve nach dem EMA-1/2 Modell.



Abbildung 4.55: Auftragung der in Gleichung 4.7 definierten Größe  $\chi^2$  für das EMA-1/2 Modell gegen die Schichtdicke der PLD-Proben.



Abbildung 4.56: Auftragung des maximalen MR-Effekts bei 12 T gegen die Schichtdicke der PLD-Proben.

einem MR-Effekt größer 0.2 deutlich an, während für kleinere Werte mit wenigen Ausnahmen nahezu keine Änderung zu beobachten ist. Wird nun  $\chi^2/(\Delta \rho/\rho_0)_{B_{\text{Max}}}$ gegen die Schichtdicke aufgetragen, erhält man den in Abbildung 4.58 dargestellten Zusammenhang.

Hierbei fällt auf, dass sich (wie zu erwarten für ein 2D-Modell) die Ergebnisse für die dünneren Filme relativ gut anpassen lassen. Der starke Anstieg der Streuung bei den sehr dünnen Filmen kann dadurch erklärt werden, dass:

- bei tiefen Temperaturen (kleiner 100 K) quantenmechanische Effekte (*Schwache Lokalisierung*) auftreten, die zu einer starken Abweichung der Messwerte vom angenommenen Modell führen.
- bei höheren Temperaturen (grösser 150 K) messtechnische Probleme (z.B. eine Hysterese durch eine minimale Temperaturdrift) auftreten, die sich hier aufgrund des kleinen Effektes  $(\Delta \rho / \rho_0)_{B_{\text{Max}}}$  stark auswirkt).

#### Schwache Lokalisierung

Bei der schwachen Lokalisierung (weak localization) handelt es sich um einen quantenmechanischen Effekt, der vor allem bei sehr tiefen Temperaturen beobachtet werden kann. Er beruht im Wesentlichen auf einer Veränderung der Leitfähigkeit durch die Beinflussung der Diffusion von an Verunreinigungen gestreuten Elektronen durch Quanteninterferenz [76,77].

Dieser Effekt ist gut bei den MR-Messungen der HTSD-Schichten (3.2.1) bei 4 K in Abbildung 4.59 zu erkennen. Diese Schichten sollten aufgrund der Herstellungsmethode in ihrer Zusammensetztung relativ nahe am oder sogar im Einphasengebiet von Ag<sub>2</sub>Se liegen. Bemerkenswert bei diesen Messungen ist, dass die in ihrem MR-Verhalten von den anderen deutlich abweichende Schicht (schwarze Kreise) unter den gleichen Bedingungen abgeschieden wurde wie die zur Kurve mit den roten Messpunkten gehörende Probe. Die anderen Schichten unterscheiden sich in der Abscheidungstemperatur und der Menge des Selenüberschusses (Tabelle 4.5). Das ungewöhnliche Verhalten der ersten Probe zeigt sich auch bei anderen Temperaturen (siehe Abbildung 4.60). Erst bei etwa 150 K gleicht sich das MR-Verhalten wieder dem der anderen an.



Abbildung 4.57: Auftragung des in Gleichung 4.7 definierten Parameters  $\chi^2$  für das EMA-1/2 Modell gegen den MR-Effekt bei 12 T $(B_{\rm Max})$ 



Abbildung 4.58: Auftragung der Abweichung der MR-Messwerte von den durch das EMA-1/2 Modell ermittelten Werte. Werte näher an Null deuten einen bessere Anpassung an. Die hier verwendeten Daten sind die aller vorhandenen Messungen an PLD-Schichten, bei denen die Hysterese bei  $B_0$  kleiner als 0.002  $\Omega$  ist.

Farbcode Abb.	Silber		Selen		Tempern	
4.59 - 4.62	$d/\mathrm{nm}$	T/K	$d/\mathrm{nm}$	T/K	$t/\min$	T/K
schwarz	67	393	90	473	60	473
rot	67	393	90	473	60	473
grün	67	393	89	373	60	473
blau	67	393	67	473	60	473

Tabelle 4.5: Abscheidungsparameter der HTSD-Schichten. d: Schichtdicke; T: Abscheidungs- bzw. Tempertemperatur

Ein ganz anderes Verhalten zeigen Schichten, die nach einer analogen Herstellung (Schicht grün, Tabelle 4.5) nochmals bei 373 K mit Silber bedampft wurden. Hier ist kein negativer MR-Effekt zu beobachten (Abbildung 4.61), und das MR-Verhalten entspricht dem der per PLD oder PVD hergestellten Schichten. Auch ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Silberüberschuss der MR-Effekt bis zu einem gewissen Punkt zunimmt. In Abbildung 4.62 ist das von den anderen Proben bekannte Verhalten zu beobachten, bei dem das Maximum des MR-Effektes mit zunehmender Silberkonzentration bei höheren Temperaturen liegt.

#### Abhängigkeit von der Mikrostruktur

In Abbildung 4.63 sind zwei Messreihen für einen per PLD bei Raumtemperatur abgeschiedenen Silberselenidfilm dargestellt. Die erste Messreihe wurde direkt nach der Abscheidung aufgenommen, die zweite nach einem mehrstündigen Auslagern bei ca. 430 K. Die Auswertung der Halbwertsbreite des Silber-(111)-Röntgenreflexes mittels Scherrer-Gleichung vor und nach dem Auslagern ergab eine Zunahme der mittleren Silberpartikelgröße von  $(131 \pm 13)$  nm auf  $(237 \pm 52)$  nm.

Wie in Abschnitt 4.3.2 gezeigt, ändert sich beim Tempern der Schichten allerdings nicht nur die Größe der Silberausscheidungen, sondern auch die Mikrostruktur der Silberselenid-Matrix.



Abbildung 4.59: MR-Effekt von vier per HTSD (3.2.1) hergestellten Ag<sub>2</sub>Se-Filmen; T = 4 K; d = 150 nm. Die Abscheidungsparameter für die Filme mit den roten und schwarzen Messpunkten waren im Rahmen der jeweiligen Messgenauigkeiten identisch (Tabelle 4.5).



Abbildung 4.60: MR-Effekt von vier per HTSD (3.2.1) hergestellten Ag<sub>2</sub>Se-Filmen (Tabelle 4.5); bei B = 12 T; d = 150 nm. Die gepunkteten Linien dienen nur der Verdeutlichung und stellen keinen funktionalen Zusammenhang dar.



Abbildung 4.61: MR-Effekt-Messungen von per HTSD hergestellten Ag<sub>2</sub>Se-Filmen mit einer zusätzlichen Silber-Bedampfung; T = 4 K; d = 150 nm; zusätzliches Silber (Angabe in äquivalenter Schichtdicke): schwarz 30 nm, rot 15 nm, blau 5 nm.



Abbildung 4.62: MR-Effekt bei B = 12 T von per HTSD hergestellten Ag<sub>2</sub>Se-Filmen mit einer zusätzlichen Silber Bedampfung; d = 150 nm; zusätzliches Silber (Angabe in äquivalenter Schichtdicke): schwarz 30 nm, rot 15 nm, blau 5 nm. Die gepunkteten Linien dienen nur der Verdeutlichung und stellen keinen funktionalen Zusammenhang dar.



Abbildung 4.63: MR-Effekt gemessen bei 4 K für einen Ag<sub>2</sub>Se-Film mit einer Schichtdicke von 2  $\mu$ m, a) nach der Abscheidung (bei  $\approx 300$  K); b) nach dreistündiger Auslagerung bei 433 K

#### Konzentrationsabhängigkeit

Für die Untersuchung der Abhängigkeit des MR-Effektes vom Silbergehalt der Filme wurden vor allem die durch das direkte Verdampfen von Silberselenid (PVD) hergestellten Filme verwendet (siehe 3.2.2), da diese den größten Konzentrationsbereich abdecken. Die hierfür verwendeten Proben hatten eine Dicke von etwa 150 nm (gemessen mittels Quarzmikrowaage) und wurden auf Kieselglas abgeschieden. Zusätzlich wurden noch einige PLD-Schichten (MgO Substrat) mit einer vergleichbaren Schichtdicke zur Auswertung hinzugezogen.

In Abbildung 4.64 ist die Abhängigkeit der Temperatur des Metall-Halbleiter-Übergangs von der Konzentration gezeigt. Zum Vergleich wurden auch einige der bisher veröffentlichten Daten anderer Arbeitsgruppen mit eingezeichnet. Es zeigt sich ein stufenartiger Verlauf der (gestrichelt eingezeichneten) Kurve, deren Wendepunkt im Bereich der stöchiometrischen Zusammensetzung liegt.

Interessanterweise zeigt auch die Leitfähigkeit der Schichten einen ähnlichen stufenartigen Anstieg mit zunehmendem Silbergehalt. In Abbildung 4.65 ist der der Leitfähigkeit  $\sigma$  proportionale Wert  $\lambda n^{2/3}$  ( $\lambda$ : mittlere freie Weglänge der Elektro-



Abbildung 4.64: Temperatur  $T_c$  des Metall-Halbleiter-Übergangs von Ag<sub>2+x</sub>Se in Abhängigkeit der Filmzusammensetzung x. Zum Vergleich wurden verschiedene Werte aus der Literatur [8, 10, 14] mit eingetragen.

nen; n: Elektronendichte; siehe Gleichung 4.10) gegen den Silbergehalt aufgetragen. Die Auswertung zu dieser Grafik erfolgte über die Berechnung von  $\lambda n^{2/3}$  über die Anwendung der Kohler Regel [78–80]. Diese besagt, dass sich das MR-Verhalten der meisten Metalle und Halbmetalle durch die Gleichung:

$$\Delta \rho / \rho_0 = f(H/\rho_0) \tag{4.8}$$

beschreiben lässt. Abweichungen von diesem Verhalten werden durch zusätzliche Streumechanismen verursacht. Durch das Anpassen des linearen Anteils der MR-Messungen mit folgender Gleichung:

$$\Delta \rho / \rho_0 = \alpha H / \rho_0 + \beta \tag{4.9}$$

können die Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  ermittelt werden. Diese können über die Beziehung:

$$\frac{\frac{\Delta\rho}{\rho_0} - \beta}{\alpha \cdot H} \cdot \frac{\hbar \cdot (3 \cdot \pi^2)^{1/3}}{e^2} = \lambda \cdot n^{2/3} \sim \sigma$$
(4.10)

in  $\lambda n^{2/3}$  ( $\lambda$ : mittlere freie Weglänge der Elektronen; n: Elektronendichte) umgerechnet werden [59, 81]. Damit erhält man einen zur Leitfähigkeit proportionalen Ausdruck.



Abbildung 4.65: Stufenförmige Änderung in der Leitfähigkeit, berechnet aus der Kohler-Auswertung (metallischer Leiter) von MR-Messungen:  $\lambda n^{2/3}$  für Ag<sub>x</sub>Se-Filme (hergestellt mittels PVD) mit unterschiedlicher Zusammensetzung x für 4 K und 300 K. Die untere Abbildung zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus der oberen Grafik [81].

Dieser stufenartige Anstieg in der Leitfähigkeit mit zunehmendem Silbergehalt kann in drei Bereiche a, b und c eingeteilt werden (siehe Abbildung 4.65 unten).

- a: Im ersten Bereich wird, nachdem die Sättigungskonzentration des Silbers im Ag<sub>2</sub>Se überschritten wurde, das überschüssige Silber in den Korngrenzen abgeschieden. Dies führt zu einem steilen Anstieg der Leitfähigkeit durch ein Netzwerk aus dünnen Silberpfaden in dem polykristallinen Material. Die Möglichkeit, zusätzliches Silber in Kongrenzen und Versetzungen von Silberselenid zu speichern, wird auch in Ref. [82] beschrieben.
- b: Nach der Sättigung der Kongrenzen wird weiteres Silber in Form von immer größer werdenden Ausscheidungen deponiert. Da diese zuerst isoliert auftreten, nimmt die Leitfähigkeit hier nur geringfügig zu. Das Verhalten, dass sich zusätzliches Silber zu größeren isolierten Ausscheidungen zusammenlagert, die dann mit steigendem Silbergehalt wachsen, wurde so auch bei den zusätzlich mit Silber bedampften Schichten beobachtet (siehe 4.1.4).
- c: Bei sehr hohen Silberkonzentrationen werden die Ausscheidungen so groß, dass sie sich ab einem bestimmten Punkt berühren und Perkolation einsetzt, d.h. es bilden sich neue Leitfähigkeitspfade in den Proben aus, und die Leitfähigkeit steigt wieder stark an. Diese endet dann schließlich bei dem Wert des reinen Silbers.

Dieses Verhalten konnte auch durch Simulationen mittels FEM (Finite-Elemente-Methode) bestätigt werden [81,83,84].

# 4.6.3 Silbertellurid

Von Silbertellurid (Ag<sub>2+ $\delta$ </sub>Te) wurden nur einige Volumenproben hergestellt und bezüglich ihres Magnetotransportverhaltens untersucht. In Abbildung 4.66 ist die Messung einer Probe mit großem Silberüberschuss gezeigt. Wie die entsprechenden Silberselenidproben (4.6.2) zeigen diese eine Sättigung des MR-Effekts bei großen Feldern. Auch die Größe des MR-Effekts ist mit dem entsprechender Selenidproben vergleichbar.


Abbildung 4.66: Auftragung des Magnetowiderstands (mit  $\rho_0 = 2.79 \text{ m}\Omega$ ) für eine Volumenprobe mit der Zusammensetzung Ag<sub>2.142</sub>Te bei 130 K. Die rote Kurve zeigt die Anpassung von Gleichung 4.6 an die Messwerte (es ist nur jeder fünfte Messwert dargestellt).

#### 4.6.4 Kupferselenid - Silber

Der Magnetowiderstand einer Volumenprobe Kupfersilberselenid (Abbildung 4.67) zeigt im Unterschied zu den Silberselenenid/-tellurid-Schmelzproben nicht das deutliche quadratische Anstiegsverhalten bei kleinen Feldern, sondern ein lineares Verhalten, insbesondere bei der Messung bei 4 K. Eine weitere Besonderheit ist die starke Temperaturabhängigkeit; so zeigt die Messung bei 4 K einen Magnetowiderstandseffkekt bei 12 T von fast 40 %, wogegen bei 50 K nur noch 12 % zu beobachten sind. Hier liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem ungewöhnlichen Verhalten bei 4 K wieder um einen Weak-Localisation-Effekt handelt, wie er auch schon bei den Silververbindungen beobachtet wurde [84]. Ein ähnliches Verhalten konnte auch bei Messungen an Kupferselenid/Silber-Filmen beobachtet werden.

In der Grafik 4.68 ist das MR-Verhalten einer Kupferselenidschicht (Abb. 4.34 C und D) mit etwa einem Atom-% Silber dargestellt. Es fällt auf, dass im Unterschied zu den Silberselenidschichten bis zu einer Flussdichte von etwa drei Tesla keine Abhängigkeit vom Magnetfeld zu beobachten ist. Für größere Werte findet man dann eine kleine, aber nahezu lineare Feldabhängigkeit ohne Anzeichen einer Sättigung im Gegensatz zu den Volumenproben. Dieser Unterschied zwischen Volumen- und Filmproben steht aber wiederum im Einklang mit dem Messungen an  $Ag_{2+x}Se$ . Das ungewöhnliche Verhalten bei 4 K (Abb. 4.68, kleine Grafik) deutet - wie schon erwähnt - auf einen Weak-Localisation-Effekt hin. Abgesehen von diesem zusätzlichen Effekt zeigt aber auch die Messung bei 4 K eine lineare Abhängigkeit im Bereich von (3-12) T mit einer vergleichbaren Steigung. Die Größe des MR-Effektes entspricht in etwa den in Ref. [85] veröffentlichten Werten für reine Kupferselenid-Volumenproben. Allerdings zeigen diese Messungen nicht das hier gefundene Verhalten bei kleinen Magnetfeldstärken.



Abbildung 4.67: Auftragung des transversalen Magnetowiderstands einer CuAgSe-Volumenprobe. Die Messwerte können mit der Gleichung  $\Delta \rho / \rho_0 = aB^c + bB^2$  [24] beschrieben werden (4 K: a = 0.067; b = 0.89).



Abbildung 4.68: Magnetowiderstand einer Kupferselenidschicht mit etwa 1 Atom-% Silber. Die linke Ordinate ist für die Messung bei 4 K gültig, die rechte für alle anderen Messungen. Um die Messungen besser vergleichen zu können, wurde die linke Ordinate um 0.03  $\Delta \rho / \rho_0$  verschoben. In der eingefügten Grafik ist die vollständige Messung bei 4 K dargestellt. Die durchgezogenen Kurven zeigen eine lineare Anpassung für die Werte größer 3 T

# 5 Zusammenfassung

#### 5.1 Herstellung

Das Ziel dieser Arbeit war es, Siberselenidschichten mit definierten Silberausscheidungen herzustellen und hinsichtlich ihres Magnetowiderstandsverhaltens zu charakterisieren. Die bisher in der Literatur beschriebenen Methoden zum Herstellen von Silberselenidschichten waren darauf ausgelegt, möglichst homogene oder sogar einkristalline Filme zu produzieren. Im Hinblick auf die Charakterisierung der genauen Zusammensetzung und der Kontrolle der Silberausscheidungen existieren daher nur wenige Informationen.

So ist die High-Temperature-Successive-Deposition-Methode zwar sehr gut geeignet, um möglichst stöchiometrisches (einphasiges) und gut kristallisiertes Material herzustellen. Da die Filme aber unter Gleichgewichtsbedingungen bei höherer Temperatur synthetisiert werden, ist es mit dieser Methode aufgrund der hohen Mobilität des Silbers nahezu unmöglich, Schichten mit gezielten Silberausscheidungen herzustellen. Auch das zweite Verfahren, die direkte thermische Verdampfung, bietet nur sehr begrenzte Möglichkeiten für eine gezielte Strukturierung. Wie die Untersuchungen in dieser Arbeit gezeigt haben, ist diese Methode gut geeignet, Schichten herzustellen, wenn auch nicht gezielt, deren Zusammensetzungen in einem weiten Konzentrationsgebiet liegen. Das dritte zur Herstellung von Silberselenidschichten eingesetzte Verfahren ist die gepulste Laser Deposition (PLD). Dieses wurde im Rahmen dieses der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal beschrieben. Hiermit war es erstmals möglich, Schichtdicken im Bereich weniger Nanometer bis hin zu mehreren Mikrometern herzustellen, deren Zusammensetzung für eine einzelne Probe über einen großen Bereich einstellbar und über die gesamte Schichtdicke annähernd konstant ist. Aufgrund der extremen Nichtgleichgewichtsbedingungen während dieser Aufdampfmethode ist es bei den zweiphasigen Siberselenid-/Silberschichten möglich, die Größe der Silberaggregate besser zu kontrollieren. Durch die Wahl geeigneter Abscheidungsbedingungen (vor allem der Substrattemperatur) konnte ein vorzeitiges Reifen der Ausscheidungen minimiert werden. Dies konnte durch Auswerten der Halbwertsbreite (FWHM) des (111)-Silberreflexes in Röntgendiffraktogrammen mittels der Scherrergleichung gezeigt werden. Ebenso konnte auch gezeigt werden, dass man die Silberpartikel in den bei Raumtemperatur abgeschiedenen PLD-Filmen durch vorsichtiges Tempern gezielt wachsen lassen kann.

Ein Problem ist noch immer die genaue Charakterisierung der Filme sowohl hinsichtlich der exakten Zusammensetzung als auch der Größe und Position der Silberausscheidungen. Die hier als Standardverfahren angewandten EDX-Untersuchungen (sowohl im HREM als auch bei einigen Proben im TEM) sind zwar im Bereich höherer Silberkonzentrationen gut anwendbar aber gerade in dem für den Magnetowiderstand interessanten Bereich der kleinen Überschusskonzentrationen zu ungenau. Auch die im Rahmen der µ-RFA gemachten nasschemischen Kalibrationsmessungen mittels ICP-OES und ICP-MS sind hier nicht genau genug.

#### 5.2 Magnetowiderstand

Das Magnetowiderstandsverhalten von Silberselenid wurde im Rahmen dieses Projekts schon in den Dissertationen von Beck, Gruhl und Lembke [17, 19, 84] beschrieben. So konnte Beck für bestimmte polykristalline Volumenproben mit sehr kleinem Silberüberschuss (Ag<sub>2.02</sub>Se) u.a. einen linearen MR-Effekt beobachten, der im Gegensatz zu dem bei den Silberselenidschichten beobachteten Effekt (vgl. Kap. 4.6) auch bei kleinen Magnetfeldern noch eine lineare Abhängigkeit zeigte. Lembke konnte in ihrer Arbeit u.a. durch Auswertung der Weak-localization-Effekte die von Gruhl gemachten Untersuchungen an den Silberselenid-Filmen noch erweitern und so Voraussagen des theoretischen Modells von Parish bestätigen.

Bei den hier gemachten Untersuchungen wurden auch die Messungen an Silbersulfid und Kupfersilberselenid ausgewertet. Beim Silbersulfid zeigte sich nur der OMR-Effekt eines Zweibandhalbleiters mit einer quadratischen Abhängigkeit von der magnetischen Flussdichte. Aus den Messungen konnte das Produkt der Leitfähigkeiten  $(\mu_h \mu_e)$  bestimmt werden, das gut mit den in der Literatur beschriebenen Werten übereinstimmt.

Bei den Kupfersilberselenidproben konnte im Gegensatz zum reinen Kupferselenid Ref. [19] wieder der ungewöhnliche MR-Effekt des Silberselenids beobachtet werden.

Als eine der wenigen Theorien zum Magnetowiderstand in diesem System liefert der Ansatz über die Effective-Medium-Approximation für den einfachen Fall einer 1:1-Zusammensetzung eine analytische Lösung, die man an die Messdaten anpassen kann. Es ist so möglich, die Messungen an den verschiedenen Schichten zu vergleichen, wenn auch diese Vorgehensweise aufgrund des stark vereinfachten Modells nur begrenzt aussagekräftig ist. Es wird aber deutlich, dass dieses 2D-Modell - wie zu erwarten ist - vor allem bei den dünnen Schichten zu einer guten Anpassung führt.

# 6 Anhang

## 6.1 Erläuterung der Zeichen und Symbole

MR	Magnetowiderstand [%]
В	Magnetische Induktion (Flußdichte) [T]
Η	Magnetische Feldstärke [H]
ρ	Spezifischer Widerstand [Ωcm]
R	Elektrischer Widerstand $\left[\Omega\right]$
U	Elektrische Spannung [V]
Ι	Stromstärke [A]
t	Zeit [s]
T	Temperatur [K]
m	Masse [kg]
$m^*$	Effective Masse [kg]
$\sigma$	Leitfähigkeit $\left[\frac{1}{\Omega_m}\right]$
$\mu$	Beweglichkeit $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}\right]$
$\lambda$	Mittlere freie Weglänge [m]
n	Ladungsträgerdichte $[m^{-3}]$
$E_{\rm g}$	Energie der Bandlücke [eV]
v	Geschwindigkeit $\left[\frac{\mathbf{m}}{\mathbf{s}}\right]$
E	Energie [J]
$E_g$	Energie der Bandlücke [eV]
$\delta$	Metallüberschuss []
f	Frequenz $\left[\frac{1}{s}\right]$
d	Dicke [m]
l	Länge [m]
$\lambda$	Wellenlänge [m]
erfi	Imaginäre Fehlerfunktion
${\mathscr R}$	Realteil der imaginären Fehlerfunktion
$\sigma$	Standardabweichung
$\theta$	Beugungswinkel [Winkel]
$f_{\rm FWHM}$	Halbwertsbreite [Winkel]
eta	Integrale Breite [Winkel]
h,k,l	Millersche Indizes
$K_{\rm S}$	Scherrer-Konstante
D	Scherrer-Kristallitgröße [m]
$\tilde{\epsilon}$	Lattice-Strain-Effekt [Winkel]

### 6.2 Konstanten

Plancksches Wirkungsquantum geteilt durch $2\pi$
Elektrische Elementarladung
Wellenlänge Kupfer $K_{\alpha,1}$ -Strahlung
Wellenlänge Cobalt $K_{\alpha}$ -Strahlung

## 6.3 Stoffdaten

In den nachfolgenden Tabellen sind einige der bekannten Stoffdaten [19] der eingesetzten Silber- und Kupferchalkogenide zusammengestellt.

# 6.3.1 Silberchalkogenide

	$Ag_2S$	$Ag_2Se$	Ag <sub>2</sub> Te
Struktur	P 21/c	P 21 21 21	P 21/c
Phasenumwandlungs-	$176 \ ^{\circ}\mathrm{C}$	133 °C	$145 \ ^{\circ}\mathrm{C}$
Temperatur $(\alpha \rightarrow \beta)$			
Phasenbreite $\Delta \delta$ [86]	$5 \cdot 10^{-6} (150 \ ^{\circ}\text{C})$	$8 \cdot 10^{-4} (100 \ ^{\circ}\text{C})$	$1 \cdot 10^{-3} (100 \ ^{\circ}\text{C})$
Ionische Fehlordnung	Frenkel-Typ	Frenkel-Typ	Frenkel-Typ
Elektronische Fehl-	Halbleiter	Halbleiter	Halbleiter
ordnung			
Bandlücke bei	$E_g = 1.34 \text{ eV}$	$E_g = 0.07 \text{ eV} [87]$	$E_g = 0.064 \text{ eV} [88]$
(0  K)			
Beweglichkeiten der	$\mu_p = 63.5 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$	$\mu_p = 1920 \frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{Vs}}$	$\mu_p = 5430 \frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{Vs}}$
Löcher bei 100 °C	- • • •	- 10	- • • •
Beweglichkeiten der	$\mu_n = 18.7 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$	$\mu_n = 505 \frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{Ve}}$	$\mu_n = 80 \frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{Vs}}$
Elektronen bei 100 °C	. vo		
Effektive Masse der	$\frac{m_{p}^{*}}{2} = 4.55$	$\frac{m_{p}^{*}}{2} = 0.32$	$\frac{m_{p}^{*}}{2} = 0.08$
Löcher bei 100 °C	$m_0$	$m_0$	$m_0$
Effektive Masse der	$\frac{m_n^*}{2} = 7.69$	$\frac{m_{n}^{*}}{2} = 0.53$	$\frac{m_n^*}{2} = 1.49$
Elektronen bei 100 °C	$m_0$	$m_0$ and $m_0$	$m_0$
$n_m = n_m$ : Ladungs-	$n_{\rm mn} \simeq 10^{15} {\rm ~cm}^{-3}$	$n_{\rm m,m} \cong 10^{18} {\rm ~cm}^{-3}$	$n_{\rm m,m} \cong 10^{15} {\rm ~cm^{-3}}$
trägerkonzentration	$(100 \ ^{\circ}C)$ [89]	$(100 \ ^{\circ}C)$ [89]	$(100 \ ^{\circ}\text{C}) [75 \ 90 \ 91]$
dragoritonizoneración			
Ionische Leitfähigkeit	$10^{-2}$ <u>s</u>	$10^{-2}$ <u>S</u>	$10^{-3}$ <u>S</u>
2011000110 201010110010	$(150 \ ^{\circ}C) \ [92]$	$(100 \degree C)$ [88]	$(100 \degree C)$ [88]
		(100 0)[00]	(100 0) [00]
Elektronische Leit-			
fähigkeit	$10^{-1}$ <u>s</u>	10 <sup>3<u>S</u></sup>	10 <sup>3<u>S</u></sup>
0	$(100 \ ^{\circ}C) \ [89]$	$(100^{\circ} C)$ [89]	$(100^{\circ} C)$ [88]
	\ /LJ	\ /LJ	\ /LJ

## 6.3.2 Kupferchalkogenide

	$Cu_2S$	$Cu_2Se$	$Cu_2Te$
Struktur	Р 1 21/с 1	$F \bar{4} 3 m$	P 6m m m
Phasenumwandlungs-	103.5 °C	$123 \ ^{\circ}\mathrm{C}$	227 °C -
Temperatur $(\alpha \rightarrow \beta)$			$362 \ ^{\circ}\mathrm{C}$
Phasenbreite $\Delta \delta$	0.03[34]		
Ionische Fehlordnung	Kationenplätze mit $Cu^{2+}$	Frenkel-Typ	
	besetzt und Leerstellen		
Bandlücke bei	$E_q = 1.2 \text{ eV} [93]$	$E_q \approx 2.2 \text{ eV} [94]$	
(0  K)  (optisch)	<i>.</i>		
Elektronische Fehl-	Halbleiter	Metallischer	Metallischer
ordnung		Leiter	Leiter
Ionische Leitfähigkeit	$5 \cdot 10^{-4} \frac{\rm s}{\rm cm} (100 \ {\rm ^{\circ}C})$	$0.5 \frac{S}{cm}$ (105 °C)	
Elektronische Leit-			
fähigkeit bei 100 °C	$(10^{-2} - 10^2) \frac{s}{cm}$	$10^{2} \frac{S}{cm}$	$10^{3} \frac{S}{cm}$

# 6.4 Verwendete Chemikalien und Substrate

Material	Spezifikation	Hersteller
Silber	99.999~%	ChemPur
Kupfer	99.99+%	ChemPur
Selen	99.999 + %	Aldrich
Tellur	99.999~%	Fluka
Schwefel	99.999~%	Fluka
Magnesiumoxid	(100)	Kelpin, ChemPur
Kieselglas	Herasil 102	Heraeus
Natriumchlorid	(100)	-

Name	Version	Entwickler
Grace	1.5	Grace Development Team
ROOT	5.1	CERN
Fityk	0.8	M. Wojdyr
CMPR		NIST
PowderCell	2.3	BAM
Gnumeric	1.8	GNOME Office team
GIMP	2	The GIMP Development Team
Maple	9.5	Waterloo Maple Inc.
Python	2.4	Python Software Foundation
Gawk	3.1	GNU Project
GNU Scientific Library	1.1	GNU Project
Linux GPIB	3.2	F. M. Hess, et al.
COMEDI	0.7	D. Schleef, et al.
LabVIEW	7.2	National Instruments
INCA Microanalysis system		Oxford Instruments

# 6.5 Eingesetzte Computerprogramme

#### 6.6 Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht:

Preparation and magnetoresistance of  $Ag_{2+x}Se$  thin films deposited via pulsed laser deposition.

B. Mogwitz, C. Korte, M. v. Kreutzbruck, L. Kienle, J. Janek J. Appl. Phys. **101** (2007) 043510

Magnetoresistance Effect in  $\alpha$ -Ag<sub>2+ $\delta$ </sub>Se with high silver excess M. von Kreutzbruck, B. Mogwitz, F. Gruhl, C. Korte and J. Janek Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 07102

The magnetoresistance of metal-rich  $Ag_{2+x}Se$  - A prototype nanoscale metal/semiconductor dispersion? J. Janek, B. Mogwitz, G. Beck, M. v. Kreutzbruck, L. Kienle, C. Korte

Progress Solid State Chemistry 32 (3-4) (2004) 179-205

Non-destructive Analysis of silver selenide films obtained by Pulsed Laser Deposition (PLD) with Micro-XRF
M. Azeroual, R. Dargel, B. Mogwitz, J. Janek, C. Vogt
Journal of Materials Science 42 (2007) 7375-7380

Realstrukturen in Filmen und bulk-Proben von  $\mathrm{Ag}_{2+x}\mathrm{Se}$  und verwandten Verbindungen

L. Kienle, B. Mogwitz, M. v. Kreutzbruck, C. Korte, J. Janek, V. Duppel Z. Kristallogr. Suppl. **22** (2005)

Magnetoresistance of Silver Selenide Thin Films - Size Effect and Composition Dependence

B. Mogwitz, F. Gruhl, M. von Kreutzbruck, C. Korte, J. Janek

Z. Anorg. Allg. Chemie 630 11 (2004) 1744 - 1744

Magnetoresistance in non-stoichiometric silver chalcogenides B. Mogwitz, G. Beck, F. Gruhl, M. von Kreutzbruck and J. Janek Z. Anorg. Allg. Chemie **628** (2002) 2223

# Literaturverzeichnis

- HINCHEY, L. L. und D. L. MILLS: Magnetic properties of superlattices formed from ferromagnetic and antiferromagnetic materials. Physical Review B: Condensed Matter, 33(5):3329–3343, 1986.
- [2] GRÜNBERG, P., R. SCHREIBER, Y. PANG, M. B. BRODSKY und H. SOWERS: Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers. Physical Review Letters, 57(19):2442, 1986.
- [3] BAIBICH, M. N., J. M. BROTO, A. FERT, F. NGUYEN VAN DAU, F. PE-TROFF, P. EITENNE, G. CREUZET, A. FRIEDERICH und J. CHAZELAS: Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. Physical Review Letters, 61(21):2472-2475, 1988.
- [4] KUSTERS, R. M., J. SINGLETON, D. A. KEEN, R. MCGREEVY und W. HAYES: Magnetoresistance measurements on the magnetic semiconductor Nd<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>. Physica B, 155:362, 1989.
- [5] JULLIERE, M.: Tunneling between ferromagnetic films. Physics Letters A, 54(3):225-226, 1975.
- [6] MIYAZAKI, T. und N. TEZUKA: Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe junction. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 139(3):L231–L234, 1995.
- [7] MOODERA, J. S., LISA R. KINDER, TERRILYN M. WONG und R. MESER-VEY: Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions. Physical Review Letters, 74(16):3273–3276, 1995.
- [8] XU, R., A. HUSMANN, T. F. ROSENBAUM, M. L. SABOUNGI, J. E. ENDER-BY und P. B. LITTLEWOOD: Large magnetoresistance in non-magnetic silver chalcogenides. Nature, 390:57, 1997.
- [9] CHUPRAKOV, I. S. und K. H. DAHMEN: Large positive magnetoresistance in thin films of silver telluride. Applied Physics Letters, 72(17):2165, 1998.
- [10] OGORELEC, Z., A. HAMZIC und M. BASLETIC: On the optimization of the large magnetoresistance of  $Ag_2Se$ . Europhysics Letters, 46:56–61, 1999.

- [11] LIANG, B. Q., X. CHEN, Y. J. WANG1 und Y. J. TANG: Abnormal Magnetoresistance Effects at Low Temperature in Silver Telluride Thin Films. Physical Status Solidi B, 215:1145–1150, 1999.
- [12] LIANG, B. Q., X. CHEN, Y. J. WANG und Y. J. TANG: Abnormal magnetoresistance effect in self-doped  $Ag_{2+\delta}Te$  thin films ( $\delta < 0.25$ ). Physical Review B: Condensed Matter, 61(5):3239–3242, 2000.
- [13] SCHNYDERS, H. S., M.-L. SABOUNGI und T. F. ROSENBAUM: Magnetoresistance in n- and p-type Ag<sub>2</sub>Te: Mechanisms and applications. Applied Physics Letters, 76(13):1710–1712, 2000.
- [14] MANOHARAN, S. SUNDAR, S. JOHN PRASANNA, D. ELEFANT KIWITZ und C. M. SCHNEIDER: Magnetoresistance in microwave synthesized  $Ag_2Se$  (0.0  $\leq \delta \leq 0.2$ ). Physical Review B: Condensed Matter, 63:2124051, 2001.
- [15] OEHSEN, U. V. und H. SCHMALZRIED: Thermodynamic investigations of  $Ag_2Se$ . Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 85:7–14, 1981.
- [16] BECK, G. und J. JANEK: Positive and negative magnetoresistance in the system silver-selenium. Physica B, 308-310:1086, 2001.
- [17] BECK, GESA: Magnetowiderstands-Effekt im System Silberselenid-Silber. Doktorarbeit, Physikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Giessen, 2002.
- [18] BECK, G., C. KORTE, J. JANEK, F. GRUHL und M. KREUTZBRUCK: The magnetoresistance of homogeneous and heterogeneous silver-rich silver selenide. Journal of Applied Physics, 96(10):5619–5624, 2004.
- [19] GRUHL, FRIEDERIKE: Magnetowiderstandseffekte in Silberselenid-Schichten. Doktorarbeit, Institut fuer Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Giessen, Giessen, März 2004.
- [20] MOGWITZ, B.: Untersuchungen zum Magnetowiderstand von Silberselenid. Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität, Giessen, 2002.
- [21] DHEER, P. N.: Galvanomagnetic Effects in Iron Whiskers. Physical Review, 156(2):637, Apr 1967.
- [22] KAPITZA, P.: The Change of Electrical Conductivity in Strong Magnetic Fields. Part I. Experimental Results. Proceedings of the Royal Society of London A, A123(791):292, 1929.

- [23] KAPITZA, P.: The Study of the Specific Resistance of Bismuth Crystals and Its Change in Strong Magnetic Fields and Some Allied Problems. Proceedings of the Royal Society of London A, 119(782):358, 1928.
- [24] ROTH, H., W. D. STRAUB, W. BERNARD und J. E. MULHERN: Empirical Characterization of Low-Temperature Magnetoresistance Effects in Heavily Doped Ge and Si. Physical Review Letters, 11(7):328–331, Oct 1963.
- [25] ZHANG, YOUZHU und M. P. SARACHIK: Negative magnetoresistance in the variable-range-hopping regime in n-type CdSe. Physical Review B: Condensed Matter, 43(9):7212–7215, Mar 1991.
- [26] KHOSLA, R. P. und J. R. FISCHER: Magnetoresistance in Degenerate CdS: Localized Magnetic Moments. Physical Review B: Condensed Matter, 2(10):4084–4097, Nov 1970.
- [27] GUPTA, S. C., K. N. S. RAJWANSHI und A. K. SREEDHAR: High-field magnetoresistance in p-type PbTe. Journal of Applied Physics, 49(1):469–470, 1978.
- [28] TESTARDI, L. R. und E. BURSTEIN: Low- and High-Field Galvanomagnetic Properties of p-Type Bi<sub>2</sub> Te<sub>3</sub>. Physical Review B: Condensed Matter, 6(2):460– 469, 1972.
- [29] CHAHARA, KEN ICHI, TOSHIYUKI OHNO, MASAHIRO KASAI und YUZOO KOZONO: Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure. Applied Physics Letters, 63(14):1990–1992, 1993.
- [30] MANOHARAN, S. SUNDAR, D. ELEFANT, G. REISS und J. B. GOODENOUGH: Extrinsic giant magnetoresistance in chromium (IV) oxide, CrO<sub>2</sub>. Applied Physics Letters, 72(8):984–986, 1998.
- [31] RABE, M., J. DREEN, D. DAHMEN, J. POMMER, H. STAHL, U. RDIGER, G. GNTHERODT, S. SENZ und D. HESSE: Preparation and characterization of thin ferromagnetic CrO<sub>2</sub> films for applications in magnetoelectronics. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 211(1):314–319, 2000.
- [32] HWANG, H. Y. und S. W. CHEONG: Enhanced Intergrain Tunneling Magnetoresistance in Half-Metallic CrO<sub>2</sub> Films. Science, 278(5343):1607–1609, Nov 1997.
- [33] ABRIKOSOV, A. A.: Quantum magnetoresistance. Physical Review B: Condensed Matter, 58(5):2788, 1998.
- [34] ABRIKOSOV, A. A.: Quantum linear magnetoresistance. Europhysics Letters, 49(6):789–793, 2000.

- [35] ABRIKOSOV, A. A.: Quantum linear magnetoresistance; solution of an old mystery. Journal of Physics A: Mathematical and General, 36:9119–9131, 2003.
- [36] PARISH, M. M. und P. B. LITTLEWOOD: Non-saturating magnetoresistance in heavily disordered semiconductors. Nature, 426:162, 2003.
- [37] PARISH, MEERA M. und PETER B. LITTLEWOOD: Classical magnetotransport of inhomogeneous conductors. Physical Review B: Condensed Matter, 72:094417, 2005.
- [38] BULGADAEV, S.A. und F.V. KUSMARTSEV: Large linear magnetoresistivity in strongly inhomogeneous planar and layered systems. Physics Letters A, 342(1-2):188–195, 2005.
- [39] BULGADAEV, S.A. und F.V. KUSMARTSEV: Planar isotropic two-phase systems in perpendicular magnetic field: effective conductivity. Physics Letters A, 337(4-6):449–456, 2005.
- [40] KELLER, JOSEPH B.: A Theorem on the Conductivity of a Composite Medium. Journal of Mathematical Physics, 5(4):548–549, 1964.
- [41] DYKHNE, A. M.: Conductivity of a two-dimensional two-phase system. Soviet Physics JETP, 32:63–65, 1971.
- [42] BULGADAEV, S.A.: On the effective conductivity of flat random two-phase models. Europhysics Letters, 64:482, 2003.
- [43] GUTTAL, V. und D. STROUD: Model for a macroscopically disordered conductor with an exactly linear high-field magnetoresistance. Physical Review B: Condensed Matter, 71:201304, 2005.
- [44] MAGIER, RONEN und DAVID J. BERGMAN: Strong-field magnetotransport of two-phase disordered media in two and three dimensions: Exact and approximate results. Physical Review B: Condensed Matter, 74:094423, 2006.
- [45] HERRING, CONYERS: Effect of Random Inhomogeneities on Electrical and Galvanomagnetic Measurements. Journal of Applied Physics, 31(11):1939– 1953, 1960.
- [46] STROUD, D. und F. P. PAN: Effect of isolated inhomogeneities on the galvanomagnetic properties of solids. Physical Review B: Condensed Matter, 13(4):1434, 1976.
- [47] STROUD, D.: Generalized effective-medium approach to the conductivity of an inhomogeneous material. Physical Review B: Condensed Matter, 12(8):3368, 1975.

- [48] BRUGGEMAN, D. A. G.: The calculation of various physical constants of heterogeneous substances. I. The dielectric constants and conductivities of mixtures composed of isotropic substances. Annalen der Physik, 24:636, 1935.
- [49] BERGMAN, DAVID J. und DAVID G. STROUD: High-field magnetotransport in composite conductors: Effective-medium approximation. Physical Review B: Condensed Matter, 62:6603–6613, 2000.
- [50] MENDELSON, K. S.: A theorem on the effective conductivity of a twodimensional heterogeneous medium. Journal of Applied Physics, 46(11):4740– 4741, 1975.
- [51] GUTTAL, V. und D. STROUD: Nonsaturating magnetoresistance and Hall coefficient reversal in a model composite semiconductor. Physical Review B: Condensed Matter, 73:085202, 2006.
- [52] SAFRAN, G., P. KEUSCH, J. R. GÜNTER und P. B. BARNA: Development and properties of single-crystal silver selenide layers. Thin Solid Films, 215:147, 1992.
- [53] GÜNTER, J. R. und P. KEUSCH: Thickness dependence of structure in thin films of low-temperature silver selenide. Ultramicroscopy, 49:293–307, 1993.
- [54] SAFRAN, G., O. GESZTI, G. RADNOCZI und P. B. BARNA: TEM study of Ag<sub>2</sub>Se developed by the reaction of polycrystalline silver films and selenium. Thin Solid Films, 317:72, 1998.
- [55] DAS, V. DAMODARA und D. KARUNAKARAN: Variations of energy gap, resistivity, and temperature coefficient of resistivity in annealed β-Ag<sub>2</sub>Se thin films. Physical Review B: Condensed Matter, 39(15):10872, 1989.
- [56] DAS, V. DAMODARA und D. KARUNAKARAN: Thickness dependence of the phase transition temperatur in  $Ag_2Se$  thin films. Journal of Applied Physics, 68(5):2105, 1990.
- [57] SOMOGYI, K. und G. SAFRAN: Hysteresis of the phase transformation detected by galvanomagnetic measurements of  $Ag_2Se$  layers. Journal of Applied Physics, 78(11):6855, 1995.
- [58] WIEGERS, G. A.: The crystal structure of the low-temperature form of silver selenide. American Mineralogist, 56:1882, 1971.
- [59] JANEK, J., B. MOGWITZ, G. BECK, M. KREUTZBRUCK, L. KIENLE und C. KORTE: The magnetoresistance of metal-rich Ag<sub>2+x</sub>Se - A prototype nanoscale metal/semiconductor dispersion? Progress in Solid State Chemistry, 32:179, 2004.

- [60] ALEXANDER, LEROY: The Synthesis of X-Ray Spectrometer Line Profiles with Application to Crystallite Size Measurements. Journal of Applied Physics, 25(2):155–161, 1954.
- [61] CHEARY, R. W., A. A. COELHO und J. P. CLINE: Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 109:1–25, 2004.
- [62] WARREN, B. E. und B. L. AVERBACH: The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns. Journal of Applied Physics, 21(6):595–599, 1950.
- [63] WARREN, B. E.: X-Ray Diffraction. Dover Publications, New York, 1990.
- [64] BISH, D.L., L.W. FINGER, S.A. HOWARD, R. JENKINS, J.E. POST, K.D. PRESTON, JR. R.C. REYNOLDS, D.K. SMITH, R. SNYDER und R. VON DREELE: *Modern Powder Diffraction*, Band 20 der Reihe *Reviews in Mineralogy*. The Mineralogical Society of America, Washington, D.C, 1989.
- [65] WELLS, R. J.: Rapid Approximation to the Voigt/Faddeeva Function and its Derivatives. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 62(1):29, 1999.
- [66] BRUN, R. und F. RADEMAKERS: ROOT An Object Oriented Data Analysis Framework. Nuclear Instruments and Methods in Physical Research Section A, 389(1-2):81, 1997 1997. http://root.cern.ch/.
- [67] JAMES, F.: CERN Program Library Long Writeup D506; MINUIT Function Minimization and Error Analysis; Version 94.1. Computing and Networks Division CERN, CERN-IT Division CH-1211 Geneva 23, 1998.
- [68] MARIO BIRKHOLZ, PAUL F FEWSTER, CHRISTOPH GENZE: Thin Film Analysis by X-Ray Scattering. Wiley-VCH, 1 Auflage, 2006.
- [69] RAHLFS, P.: Über die kubischen Hochtemperaturmodifikationen der Sulfide, Selenide und Telluride des Silbers und des einwertigen Kupfers. Zeitschrift fur Physikalische Chemie, 31(3):157, 1935.
- [70] BOETTCHER, A., G. HAASE und H. TREUPEL: Untersuchungen über die Struckturen und die Struckturumwandlungen der Sulfide und Selenide des Silbers und des Kupfers. Zeitschrift für Angewandte Physik, 7(10):478, 1955.
- [71] OSTWALD, W. Z. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 37:385, 1901.
- [72] JANSSENS, KOEN H. A., FREDDY C. V. ADAMS und ANDERS RINDBY: *Microscopic X ray uorescence analysis.* John Wiley and Sons, New York, April 2000.

- [73] AZEROUAL, M., R. DARGEL, B. MOGWITZ, J. JANEK und C. VOGT: Nondestructive Analysis of silver selenide films obtained by Pulsed Laser Deposition (PLD) with Micro-XRF. Journal of Materials Science, 42(17):7375–7380, 2007.
- [74] LENK, A., B. SCHULTRICH und T. WITKE: Diagnostics of laser ablation and laser induced plasmas. Applied Surface Science, 106:473, 1996.
- [75] MIYATANI, S.: Ionic Conduction in  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Te and  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Se. Journal of the Physical Society of Japan, 14(8):996–1002, 1959.
- [76] BERGMANN, GERD: Physical interpretation of weak localization: A time-offlight experiment with conduction electrons. Physical Review B: Condensed Matter, 28(6):2914–2920, Sep 1983.
- [77] ABRAHAMS, E., P. W. ANDERSON, D. C. LICCIARDELLO und T. V. RA-MAKRISHNAN: Scaling Theory of Localization: Absence of Quantum Diffusion in Two Dimensions. Physical Review Letters, 42(10):673–676, Mar 1979.
- [78] KOHLER, MAX: Zur magnetischen Widerstandsänderung reiner Metalle. Annalen der Physik, 424(1-2):211–218, 1938.
- [79] CHAMBERS, R. G.: Magneto-Resistance Effects in the Group I Metals at High Fields. Proceedings of the Royal Society of London Series A, 238(1214):344– 357, Jan 1957.
- [80] KOHLER, MAX: Theorie der magnetischen Widerstandseffekte in Metallen. Annalen der Physik, 441(1):18–38, 1950.
- [81] KREUTZBRUCK, M. VON, B. MOGWITZ, F. GRUHL, C. KORTE und J. JA-NEK: Magneto resistance Effect in  $\alpha$ -Ag<sub>2+ $\delta$ </sub>Se with high silver excess. Applied Physics Letters, 86:072102, 2005.
- [82] OHACHI, T., M. HIRAMOTO, Y. YOSHIHARA und I. TANIGUCHI: Silver atomic trap measurement in Ag<sub>2</sub>Se by coulometric titration method. Solid State Ionics, 51:191, 1992.
- [83] KREUTZBRUCK, M. VON, B. MOGWITZ, K. ALLWEINS, F. GRUHL, L. KIEN-LE, C. KORTE und J. JANEK: Percolation Phenomena in Polycrystalline Ag<sub>2</sub>Se Film with High Silver Excess. In: 104. Bunsentagung, C27. Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V., May 2005.
- [84] LEMBKE, GERTRUD: Magnetotransport in heterogenen Zwei-Phasen-Systemen am Beispiel der Silberchalkogenide. Doktorarbeit, Institut für Angewandte Physik, Justus-Liebig-Universitüt Giessen, November 2007.

- [85] HAMZIC, A., Z. OGORELEC, K. ZADRO und M. BASLETIC: Magnetic transitions in Cu<sub>2-x</sub>Se below room temperature. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 233:181–186, 2001.
- [86] VALVERDE, N.: Coulometrische Titrationen zur Bestimmung des Homogenitätsbereiches von festem Silbersulfid, Silberselenid und Silbertellurid. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 70:113–127, 1970.
- [87] DALVEN, RICHARD und ROBERT GILL: Energy Gap in  $\beta Ag_2Se$ . Physical Review, 159(3):645, 1967.
- [88] DALVEN, RICHARD und ROBERT GILL: Energy Gap in  $\beta Ag_2Te$ . Physical Review, 143(4):666–670, 1966.
- [89] JUNOD, P. Helv. Phys. Acta, 32:567–600, 1959.
- [90] ALIEV, S.A. und F.F. ALIEV: Thermomagnetic and thermoelectric properties of silver telluride. Inorganic Materials, 24(2):272–274, 1988.
- [91] ALIEV, F. F.: *Phase Transition of Ag-Enriched Ag*<sub>2</sub>*Te.* Inorganic Materials, 38(10):995–997, 2002.
- [92] VALVERDE, N.: Ion and electron motion in solid silver sulfide, silver selenide, and silver telluride (Electron and ion conductivity measurements on solid silver sulfide, silver selenide, and silver telluride). Zeitschrift für Physikalische Chemie, 70(3-4):128–138, 1970.
- [93] KLIMOV, VICTOR I. und VLADIMIR A. KARAVANSKII: Mechanisms for optical nonlinearities and ultrafast carrier dynamics in Cu<sub>x</sub>S nanocrystals. Physical Review B: Condensed Matter, 54(11):8087–8094, 1996.
- [94] LAKSHMI, M., K. BINDU, S. BINI, K. P. VIJAYAKUMAR, C. SUDHA KAR-THA, T. ABE und Y. KASHIWABA: Chemical bath deposition of different phases of copper selenide thin films by controlling bath parameters. Thin Solid Films, 370:89, 2000.