

# Magnetowiderstands-Effekt im System Silberselelenid-Silber

von

**Dipl.-Chem. Gesa Beck**

aus Hamburg

Vom Fachbereich 08 (Chemie)  
der Justus-Liebig-Universität Giessen  
zur Verleihung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
– Dr. rer. nat. –  
genehmigte Dissertation

Giessen 2002

Arbeit eingereicht am: 28.10.2002

Tag der mündlichen Prüfung: 03.12.2002

Referent: Prof. Dr. J. Janek

Koreferent: Prof. Dr. C.-D. Kohl

Die vorliegende Dissertation wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Janek angefertigt. Die praktischen Arbeiten wurden in der Zeit von August 1997 bis September 1999 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover (PCI Hannover) begonnen. Nach dem Wechsel der Arbeitsgruppe von Prof. Janek nach Gießen wurden die Arbeiten zur Promotion am Physikalisch Chemischen Institut der Universität Gießen (PCI Gießen) von Oktober 1999 bis September 2002 fortgesetzt.

Die ersten Messungen des Magnetowiderstand-Effektes wurden im Physikalisch Chemischen Institut der Universität Marburg von Dr. Matthias Boll im Arbeitskreis von Dr. Michael Pilgrim durchgeführt. Der größte Teil der Messungen wurde danach selbstständig an einem bis  $B = 8$  Tesla regulierbaren Kryomagneten im Arbeitskreis von Prof. P. Heitjans am PCI in Hannover durchgeführt. In Gießen wurde eine Kooperation mit Dr. M. v. Kreuzbruck und Dipl. Phys. Fredericke Gruhl aus dem Institut für Angewandte Physik gegründet, und es wurden hier von Fredericke Gruhl weitere Magnetowiderstands-Messungen an einem bis  $B = 17$  Tesla regulierbaren Kryomagneten durchgeführt.

Die ersten Messungen der magnetischen Suszeptibilität erfolgten an einem SQUID-Magnetometer im Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover (ACI Hannover) unter Anleitung von Dr. Helmut Person aus dem Arbeitskreis von Prof. W. Urland. Weitere Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden von Frau M.-L. Wolff aus dem Arbeitskreis von Prof. M. Fröba im Anorganisch Chemischen Institut der Universität Gießen (ACI Gießen) mit einer Faraday-Waage durchgeführt. Röntgendiffraktogramme wurden sowohl im PCI Hannover von Dr. Silvio Indris als auch im ACI Gießen von Dipl. Chem. Jörg Huber aus dem Arbeitskreis von Prof. W. Laqua aufgenommen.

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. J. Janek für die interessante Themenstellung, seine gründliche Einführung in die Festkörperelektrochemie und für das große Vertrauen, dass er mir entgegen gebracht hat, wodurch er mir die Möglichkeit zur freien wissenschaftlichen Entfaltung bot.

Herrn Prof. C.-D. Kohl danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Herrn Prof. P. Heitjans danke ich ganz herzlich für die vielen Messzeiten, die ich „seinen“ Magneten in Beschlag nehmen durfte und sein Interesse an meiner Arbeit. Ein ganz besonderes Dankeschön geht hierbei an Dr. Sylvio Indris, der den Betrieb des Magneten unermüdlich durch regelmäßiges Stickstoff- und Helium-Auffüllen sowie Ladestab-Ein- und -Ausbauen gewährleistete. Zudem danke ich ihm für die Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen zur Korngrößenbestimmung.

Bei Dr. Matthias Boll und bei Dipl. Phys. Fredericke Gruhl bedanke ich mich herzlich für die von ihnen durchgeführten Magnetowiderstands-Messungen. Dr. Helmut Person und Frau M.-L. Wolff danke ich für die Messungen der magnetischen Suszeptibilität. Dipl. Chem. Jörg Huber gilt mein Dank für seine stete Hilfsbereitschaft und die von ihm aufgenommenen Röntgendiffraktogramme zur Identifizierung von Silberausscheidungen. In dem Zusammenhang möchte ich auch den „Chefs“ Dr. Michael Pilgrim, Dr. Marc v. Kreuzbruck, Prof. W. Urland, Prof. W. Laqua und Prof. M. Fröba für die Möglichkeit danken, dort die Messungen durchführen lassen zu können. Ein besonderer Dank geht noch an Dr. Marc v. Kreuzbruck für seine Diskussionsbereitschaft und das Korrekturlesen des Theorie-Kapitels dieser Arbeit.

Der „Kaffeerunde“ in Hannover danke ich für das angenehme und freundschaftliche Arbeitsklima. Den wissenschaftlichen MitarbeiterInnen in Gießen danke ich für ihre Hilfsbereitschaft, wobei ich vor allem Dr. Martin Vennekamp herausstreichen möchte, dem ich für seine Freundschaft und das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit danken. Außerdem danke ich Dr. Carsten Korte für: von ihm präparierte und mir überlassene Schmelzproben, Versuche zur Präparation von Silberselenid-Schichten, seine Gesprächsbereitschaft und seinen Rat bei einigen Problemen gerade im Hinblick auf die irreversible Thermodynamik.

Allen Angestellten aus dem PCI Hannover und dem PCI Gießen danke ich für ihre stete Hilfsbereitschaft und Freundlichkeit. Besonders möchte ich mich bei Frau Majoni für die Mithilfe bei der Probenpräparation, bei Herrn Bieder für die Konstruktion des Probenhalters für die Magnetowiderstands-Messungen und bei Herrn Düngefeld für die Konstruktion unzähliger Glasapparaturen bedanken.

Ein ganz großes Dankeschön geht an meinen „Ex“ Dr. Kai Tiedtke, der mich durch das Studium und die ersten Jahre dieser Arbeit begleitet hat und mich bei allen kleineren und größeren Katastrophen, die in so einer Zeit passieren, immer wieder moralisch aufgebaut hat. Außerdem danke ich ihm ganz besonders für das sehr sorgfältige Korrekturlesen und seine konstruktive Kritik beim Zusammenstellen dieser Arbeit.

Meinen Freundinnen, meinem Bruder, Andrea und natürlich Mäxchen danke ich für ihre moralische Unterstützung und ihr Verständnis vor allem in den letzten Wochen des Zusammenschreibens dieser Arbeit.

Ganz herzlich möchte ich auch Holger danken, der mir im letzten Jahr den Rücken gegen die Frustrationen nicht nur in der Wissenschaft gestärkt hat. Außerdem danke ich ihm für seine „Betreuung“ durch Hähnchen-Champignon-Reis, Ratatui, Rührei, Tee, Aquarius... in den letzten Wochen des Zusammenschreibens und für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meinen Eltern gilt mein größter Dank. Ohne ihre Unterstützung hätte ich mein gesamtes Studium nicht durchführen können. Besonders danke ich Ihnen aber für Ihre finanzielle und moralische Unterstützung gerade zum Ende dieser Arbeit, ohne die diese Arbeit nicht hätte fertiggestellt werden können.

Marek Nicolas danke ich, dass er mir die Zeit gelassen hat, diese Arbeit fertigzustellen.

## Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde erstmals der Magnetowiderstands-Effekt im System Silbersele­nid-Silber systematisch in Abhängigkeit vom Silbergehalt untersucht. Für homogenes einphasiges Silbersele­nid konnte ein normaler Magnetowiderstands-Effekt bestimmt werden, der sich durch die Ablenkung der Ladungsträger im Magnetfeld (Lorentz-Kraft) erklären lässt. Silbersele­nid mit heterogenem Silberüberschuss zeigt hingegen ein völlig anderes, mannigfaltiges magneto­resistives Verhalten. Bei geringem Silberüberschuss findet sich sowohl ein linearer positiver als auch ein sättigender negativer Magnetowiderstands-Effekt, beziehungsweise eine Überlagerung beider Effekte. Welcher Effekt auftritt, ist entscheidend von der Art der Silberausscheidungen und somit von der Mikrostruktur der Proben abhängig. So können durch thermische Behandlung und damit durch Änderung der Mikrostruktur beide Effekte ineinander überführt werden. Bei großem Silberüberschuss zeigt sich ein Magnetowiderstands-Effekt, der bezüglich seiner Magnetfeldabhängigkeit dem normalen Magnetowiderstands-Effekt entspricht.

## Abstract

Within the scope of the present work, the magnetoresistance effect in the system silver selenide-silver has been studied for the first time systematically as a function of silver content. In homogeneous single-phase silver selenide, an ordinary magnetoresistance effect has been observed, which can be explained by deflection of charge carriers in the magnetic field (Lorentz-force). On the other hand, silver selenide with a heterogeneous silver excess shows a completely different, diverse behaviour. At low silver excess, one finds a linear positive as well as a saturating negative magnetoresistance effect or rather a superposition of both effects. Which type of effect occurs, depends on the type of silver segregation and thus, on the microstructure of the sample. Therefore, both effects can be transformed into each other by means of thermal treatment, which changes the microstructure of the sample. At high silver excess one finds a magnetoresistance effect, which corresponds to the ordinary magnetoresistance effect regarding its dependence on the magnetic field.



in memoriam STEFAN TIMM





für meinen Sohn Marek



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Magnetismus im Atom und im Festkörper . . . . .	3
2.2	Magnetowiderstands-Effekte . . . . .	10
2.2.1	Der normale Magnetowiderstands-Effekt . . . . .	11
2.2.2	Magnetowiderstands-Effekt im Quantenbereich . . . . .	41
2.2.3	Der linearer Quanten-Magnetowiderstands-Effekt . . . . .	43
2.2.4	Magnetowiderstands-Effekte in ungeordneten Systemen . . . . .	44
2.2.5	Das Bandelektron im Magnetfeld . . . . .	46
2.2.6	Der magnetische Durchbruch . . . . .	47
2.2.7	Size-Effekt . . . . .	48
2.2.8	Magnetowiderstands-Effekte in magnetischen Systemen . . . . .	49
2.2.9	Vergleich der Magnetowiderstands-Effekte . . . . .	53
2.3	Silberselenid . . . . .	55
2.3.1	Thermodynamik und Gitterstruktur . . . . .	55
2.3.2	Defektstruktur und Transporteigenschaften . . . . .	56
2.3.3	Mikrostruktur . . . . .	63
2.3.4	Coulometrische Titration . . . . .	65
2.3.5	Transporteigenschaften im Magnetfeld . . . . .	69
2.3.6	Magnetismus . . . . .	70
2.3.7	Messung des Magnetowiderstands-Effektes . . . . .	71
<b>3</b>	<b>Experimente</b>	<b>75</b>
3.1	Darstellung der Silberselenidproben . . . . .	75

---

3.1.1	Synthese aus der Schmelze . . . . .	75
3.1.2	Eindimensionales Wachstum . . . . .	75
3.1.3	Mechanische Zerkleinerung . . . . .	77
3.1.4	Präparation von Silberselenid-Schichten . . . . .	77
3.2	Darstellung von Silberrubidiumiodid ( $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ ) . . . . .	77
3.3	Charakterisierung . . . . .	78
3.4	Messung der magnetischen Suszeptibilität . . . . .	78
3.5	Indirekte coulometrische Titration . . . . .	78
3.6	Magnetowiderstands-Messungen . . . . .	82
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>85</b>
4.1	Röntgenpulverdiffraktogramme (XRD) . . . . .	85
4.2	REM-Aufnahmen silberreicher Proben . . . . .	86
4.3	Korngrößenbestimmung . . . . .	94
4.4	Impedanzmessung . . . . .	98
4.5	Qualität der Silberselenid-Schichten . . . . .	99
4.6	Coulometrische Titration und Phasendiagramm . . . . .	100
4.7	Magnetische Suszeptibilität von $\alpha$ -Silberselenid . . . . .	104
4.8	MR-Effekte im System Silberselenid-Silber . . . . .	107
4.8.1	Transversaler Magnetowiderstands-Effekt in Abhängigkeit vom Silber- gehalt . . . . .	107
4.8.2	Transversaler Magnetowiderstands-Effekt in Abhängigkeit von der Mikro- struktur . . . . .	118
4.8.3	Magnetowiderstands-Effekte von Silberselenid-Schichten . . . . .	122
4.8.4	Longitudinaler Magnetowiderstands-Effekt . . . . .	122
<b>5</b>	<b>Fehlerbetrachtung</b>	<b>127</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>131</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG</b>	<b>135</b>
7.1	Grenzfallbetrachtung für den OMR-Effekt . . . . .	135
7.2	Elementare Silberausscheidungen . . . . .	138

---

7.2.1	Ausscheidungen an Versetzungen . . . . .	138
7.2.2	Ausscheidungen an Korngrenzen . . . . .	139
7.3	Die Festkörperkette $\text{Pt1} \text{Ag} \text{RbAg}_4\text{I}_5 \alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se} \text{Pt2}$ . . . . .	140
7.3.1	Die Zellspannung . . . . .	140
7.3.2	Die Zersetzungsspannung . . . . .	147
7.4	Fehlordnung . . . . .	148
7.5	Brouwer-Diagramm . . . . .	149
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>153</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>		<b>159</b>
<b>Lebenslauf</b>		<b>163</b>



# 1 Einleitung

In den letzten Jahren fand eine rasante Entwicklung der Forschungsaktivität auf dem Gebiet der Magnetowiderstands-Effekte (MR: MagnetoResistance) [1] statt, die z. T. schon in angewandte magnetoelektronische Technologien umgesetzt wurden. Angestoßen wurde diese Entwicklung durch die Entdeckung des Gigantischen Magnetowiderstands-Effektes (GMR) [2, 3], dem die Entdeckung weiterer großer MR-Effekte wie dem Tunnel MR-Effekt (TMR) [4] und dem Kolossalen MR-Effekt (CMR) [5] folgten. Diese Magnetowiderstands-Effekte wurden in speziellen Systemen mit permanenten magnetischen Momenten gefunden.

In der Magnetoelektronik wird neben der elektrischen eine weitere physikalische Grundfunktion, nämlich der Magnetismus, in die Elektronik integriert. Die magnetoelektronischen Effekte werden für einige Grundfunktionen der modernsten Technologien (Sensoren, Datenspeicherelemente) genutzt. Beispielsweise stellen moderne Festplattenleseköpfe spezielle Sensoren für Magnetspeicher dar. Hier werden Multischichtsysteme mit 3d-Elementen eingesetzt, welche einen GMR-Effekt zeigen und magnetisch kodierte Informationen in ein elektrisches Signal umwandeln.

Vor kurzem wurde an silberreichen Proben von  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  ein anormal großer Magnetowiderstands-Effekt mit einer nahezu linearen Magnetfeldabhängigkeit gefunden [6]. Diese bemerkenswerte Beobachtung an nichtmagnetischen Materialien lässt sich auf der Basis bisher bekannter Magnetowiderstands-Effekte nicht interpretieren und eröffnet aus theoretischer Sicht eine Reihe von Fragen.

Das Silberselenid stellt ein klassisches Modellsystem in der Festkörperelektrochemie dar und ist im Hinblick auf seine Ladungs- und Massetransporteigenschaften gut verstanden. Allerdings gibt es über die galvanomagnetischen Eigenschaften wenig Arbeiten. Es ist zu vermuten, dass Nichtgleichgewichtsdefekte (vor allem Silberausscheidungen) zu dem beobachteten ungewöhnlichen Magnetowiderstands-Effekt beitragen. Aus diesem Grund werden in der vorliegenden Arbeit die galvanomagnetischen Transporteigenschaften von Silberselenid systematisch unter Variation des Metallgehalts studiert. Die größte experimentelle Schwierigkeit liegt in der Einstellung eines sehr genauen Silbergehalts im Silberselenid. Dies ist vor allem in Hinblick auf das sehr schmale Phasengebiet des Silberselenid entscheidend. In dieser Arbeit wird daher eine abgewandelte Form der coulometrischen Titration eingesetzt, mit der es auch bei niedrigen Temperaturen möglich ist, die Zusammensetzung äußerst genau einzustellen. Es können damit homogene Proben mit unterschiedlichem Silbergehalt, aber auch Proben von Silberselenid mit einem heterogenen Silberüberschuss hergestellt werden. Zudem wird an Proben definierter Zusammensetzung die Mikrostruktur durch thermische Behandlung der Proben verändert.

Die Arbeit gliedert sich in folgende Teile: Das erste Kapitel fasst die relevanten theoretischen Grundlagen zusammen. Im wichtigsten Unterkapitel werden die bekannten Magnetowiderstands-Effekte zusammenhängend dargestellt. Hierfür konnte in den wenigsten Fällen auf Lehrbücher zurückgegriffen werden, vielmehr musste der bekannte Wissensstand aus der Primärliteratur zusammengetragen werden. Der Normale Magnetowiderstands-Effekt (OMR = Ordinary MagnetoResistance) wird besonders ausführlich besprochen, da dieser phänomenologisch vollständig beschrieben werden kann. Er wird dabei ausgehend von verschiedenen Ansätzen erörtert. Hierbei erfolgt im Rahmen des Zwei-Band-Modells eine Betrachtung des OMR-Effektes im Hinblick auf die Frage, bei welchen Systemen dieser besonders groß wird. Zudem wird der OMR-Effekt erstmals im Rahmen der irreversiblen Thermodynamik vollständig behandelt. Für die übrigen MR-Effekte existiert noch keine geschlossene Theorie. Sie werden hauptsächlich mit vereinfachten Modellen gedeutet. Im zweiten Unterkapitel werden die wichtigen Eigenschaften des Silberselenids vorgestellt und die für diese Arbeit relevanten Transporteigenschaften zusammengefasst. In diesem Zusammenhang wird ausführlich auf die Defektstruktur (Gleichgewichtsdefekte) eingegangen. Ein Abschnitt wird der Mikrostruktur der Verbindung – also den Nichtgleichgewichtsdefekten – gewidmet, wobei Ergebnisse aus der Literatur genannt und durch eigene Überlegungen zur Mikrostruktur ergänzt werden. Zudem wird in diesem Unterkapitel auf die phänomenologischen Grundlagen zur coulometrischen Titration und die Entmischung des Silberselenids im elektrischen Feld eingegangen. Das dritte Kapitel beschreibt die experimentellen Aspekte. Zunächst werden die verwendeten Präparationsmethoden vorgestellt. Danach wird die durchgeführte indirekte coulometrische Titration ausführlich erläutert. Zudem wird der Aufbau zur Messung der MR-Effekte beschrieben. Im nächsten Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen experimentellen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Den Abschluß bildet eine Zusammenfassung und Bewertung der wichtigsten Ergebnisse.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Magnetismus im Atom und im Festkörper

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Grundgrößen des Magnetismus eingeführt [1, 7, 8, 9], welche in den späteren Abschnitten zu den Magnetowiderstands-Effekten und zum Magnetismus im Silberselenid verwendet werden. Zur Beschreibung eines Magnetfeldes können die magnetische Feldstärke  $\vec{H}$  sowie die magnetische Flussdichte oder Induktion  $\vec{B}$  herangezogen werden. Sie hängen in Materie folgendermaßen zusammen:

$$\vec{B} = \vec{H} \mu_0 \mu_r \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante, die der Permeabilität des Vakuums entspricht und einen Wert von  $4 \cdot \pi 10^{-7} \text{Vs/Am}$  hat, und  $\mu_r$  die einheitenlose Permeabilitätszahl des jeweiligen Materials (im Vakuum hat diese den Wert Null). Die Grundgleichungen zur Theorie des elektromagnetischen Feldes sind die Maxwell'schen Gleichungen:

$$\nabla \vec{D} = q \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \dot{\vec{D}} \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\dot{\vec{B}} \quad (2.4)$$

$$\nabla \vec{B} = 0 \quad (2.5)$$

In Worten ausgedrückt lauten sie:

- Die Ursache eines elektrischen Feldes ( $\nabla \vec{D}$ ) sind elektrische Ladungen bzw. Monopole ( $q$ ).
- Ein magnetisches Wirbelfeld kann durch einen Stromfluss ( $\vec{j}$ ) oder ein sich zeitlich änderndes elektrisches Feld ( $\dot{\vec{D}}$ ) erzeugt werden.
- Ein elektrisches Wirbelfeld ( $\nabla \times \vec{E}$ ) kann durch ein sich zeitlich änderndes Magnetfeld ( $\dot{\vec{B}}$ ) erzeugt werden.
- Es gibt keine magnetischen Monopole ( $\nabla \vec{B} = 0$ ).

In der Praxis werden Magnetfelder durch stromdurchflossene Spulen oder durch Permanentmagnete erzeugt. Materie in einem Magnetfeld wird magnetisch polarisiert. Dies kann über die Magnetisierung  $\vec{M}$  bzw. über das magnetische Moment  $\vec{m} = \vec{M}/n_0$  (mit  $n_0$ : Teilchendichte) ausgedrückt werden. Bei vielen Stoffen sind die Magnetisierung und die magnetische Feldstärke proportional entsprechend:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.6)$$

Die Proportionalitätskonstante  $\chi$  ist die magnetische Suszeptibilität.<sup>1</sup> Mit ihr werden Stoffe bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften klassifiziert. Häufig wird auch die massebezogene Suszeptibilität  $\chi_m = \chi/\rho$  (in  $\text{cm}^3/\text{g}$ , mit  $\rho$ : Dichte) angegeben. Für viele Substanzen ist die Suszeptibilität unabhängig von  $\vec{H}$ . Ist sie zudem negativ, so wird die Substanz als *diamagnetisch* bezeichnet. Für die meisten Stoffe liegt die diamagnetische Suszeptibilität in der Größenordnung von  $-10^{-6}$ . Ist  $\chi_m$  dagegen positiv, wird die Substanz als *paramagnetisch* bezeichnet.  $\chi_{para}$  liegt für die meisten Stoffe in der Größenordnung von  $+10^{-3}$ . Bei einigen Stoffen ist  $\chi$  eine Funktion der magnetischen Feldstärke und kann sehr große positive Werte annehmen. Es kann dabei sogar ohne Gegenwart eines Magnetfeldes eine Magnetisierung vorliegen. Hierbei handelt es sich dann um *ferromagnetische* oder um *ferrimagnetische* Stoffe. Die Suszeptibilität dieser Stoffe beträgt das  $10^7$ - bis  $10^{10}$ -fache der normalen paramagnetischen Suszeptibilität.

Zur theoretischen Berechnung des magnetischen Moments eines Atoms wird die Zusatzenergie angesetzt, die das Atom bei einem von außen angelegten Magnetfeld erhält. Wird ein Atom im homogenen Magnetfeld  $\vec{B}$  parallel zur z-Achse betrachtet, so ergibt sich aus dem Hamilton-Operator für  $Z$  Elektronen im Coulombfeld eines Atoms in erster Näherung folgender Ausdruck für diese Zusatzenergie:

$$E_0(B) = g\mu_B \vec{B} \vec{M} + \frac{e_0^2}{8m_e} B^2 \sum_i \overline{(x_i^2 + y_i^2)} \quad (2.7)$$

Der erste Term ist der *paramagnetische Term*. Hier ist  $\mu_B (= 9,2741 \cdot 10^{-24} \text{Am}^2)$  das Bohrsche Magneton und  $g$  der Landésche Aufspaltungsfaktor. Für diesen gilt i.a. nach der Russell-Saunders-Kopplung der Spin-Bahnmomente der einzelnen Elektronen im Atom folgender Zusammenhang:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.8)$$

Hierbei ist  $L$  die Bahndrehimpuls-Quantenzahl,  $S$  die Spin-Quantenzahl und  $J$  die Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl des Atoms. Für den Grundzustand eines freien Atoms ergeben sich

<sup>1</sup>Sie ist mit der Permeabilitätszahl wie folgt verknüpft:  $\mu_r = 1 + \chi$

die Quantenzahlen gemäß dem Pauli-Prinzip und den Hundschen Regeln [1]. Die paramagnetische Energie nach Gleichung 2.7 ist nur von Null verschieden, wenn das Atom im Grundzustand ein magnetisches Moment hat. Dafür müssen im Atom ungepaarte Elektronen vorliegen. Sind alle Elektronen gepaart, so sind L, S und J Null.

Der zweite Term in Gleichung 2.7 ist der *diamagnetische Term*. Er beschreibt die Polarisation der Elektronen im Magnetfeld. Enthalten ist mit  $e_0$  die Elementarladung, mit  $m_e$  die Ruhemasse des Elektrons und mit  $\overline{(x_i^2 + y_i^2)}$  das mittlere Quadrat des Abstandes des i-ten Elektrons eines Atoms von einer Achse durch den Atomkern, die in Richtung des Magnetfeldes verläuft.

Das magnetische Moment wird i.a. als Ableitung dieser Zusatzenergie nach dem Magnetfeld definiert:

$$|\vec{m}| = -\frac{dE_0(B)}{dB} \quad (2.9)$$

Damit ergibt sich für den (permanenten) paramagnetischen Anteil:

$$\vec{m}_{para} = -g\mu_B\vec{M} \quad (2.10)$$

und für den magnetfeldabhängigen (induzierten) diamagnetischen Anteil:

$$\vec{m}_{dia} = -\frac{e_0^2}{4m_e}\vec{B}\sum_i\overline{(x_i^2 + y_i^2)} \quad (2.11)$$

Bislang wurde somit das magnetische Moment für ein Atom ermittelt. Die Berechnung des magnetischen Moments eines Atoms in einem Festkörper bzw. der Magnetisierung des Festkörpers ist schwieriger. Im einfachsten Fall wird von einem Isolator ausgegangen, der sich als ein Gas aus gleichartigen Atomen beschreiben lässt, welche nicht untereinander wechselwirken. Es kann dann ausgehend von Gleichung 2.10 der parametische Anteil der Magnetisierung berechnet werden, indem über alle Atome (mit magnetischen Quantenzahlen von +J bis -J) summiert wird. Dabei ergibt sich für den paramagnetischen Anteil der Magnetisierung:

$$\vec{M}_{para} = n_0\frac{g^2\mu_B^2J(J+1)}{3kT}\vec{B} \quad (2.12)$$

mit der Boltzmann-Konstante  $k$  und der Temperatur  $T$ . Für den paramagnetischen Anteil der magnetische Suszeptibilität eines solchen Festkörpers gilt mit Gleichung 2.12, 2.1 und 2.6:

$$\chi_{para} = n_0 \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1) \mu_0}{3kT} \quad (2.13)$$

oder

$$\chi_{para} = \frac{C}{T} \quad (2.14)$$

mit der Curie-Konstante C:

$$C = n_0 \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1) \mu_0}{3k} . \quad (2.15)$$

Die paramagnetische Suszeptibilität ist somit positiv und umgekehrt proportional zur Temperatur. Diese Aussage beschreibt das sogenannte Curie-Gesetz.

Im Folgenden soll der Ausdruck für die diamagnetische Magnetisierung eines derartigen Festkörpers formuliert werden. Dazu wird Gleichung 2.11 mit der Teilchendichte  $n_0$  multipliziert. Ausserdem muss ein Ausdruck für den Term  $\overline{(x_i^2 + y_i^2)}$  gefunden werden. Da für freie Atome keine Richtung ausgezeichnet ist, gilt:

$$\overline{x_i^2} = \overline{y_i^2} = \overline{z_i^2} = \frac{\overline{r_i^2}}{3} \quad (2.16)$$

und damit:

$$\overline{(x_i^2 + y_i^2)} = \frac{2\overline{r_i^2}}{3} . \quad (2.17)$$

Für den diamagnetischen Anteil der Magnetisierung ergibt sich dann:

$$\vec{m}_{dia} = -n_0 \frac{e_0^2}{6m_e} \vec{B} \sum_i \overline{r_i^2} \quad (2.18)$$

und für die diamagnetische Suszeptibilität:

$$\chi_{dia} = -n_0 \frac{\mu_0 e_0^2}{6m_e} \sum_i \overline{r_i^2} . \quad (2.19)$$

Die diamagnetische Suszeptibilität ist somit negativ und temperaturunabhängig.

Die gesamte magnetische Suszeptibilität sowohl eines Atoms als auch eines Festkörpers ergibt sich aus der Summe des jeweiligen diamagnetischen und paramagnetischen Anteils:

$$\chi = \chi_{dia} + \chi_{para} \quad (2.20)$$

Nach dem einfachen Modell von wechselwirkungsfreien Atomen in einem Festkörper ergibt sich – wie erläutert – die paramagnetische Suszeptibilität nach Gleichung 2.13. Tatsächlich geht beim Einbau von Atomen in einen Festkörper das permanente magnetische Moment fast aller Atome verloren. Folglich gibt es nur wenige magnetische Festkörper. Hauptgrund dafür ist die Delokalisierung der Valenzelektronen, die sich durch die Überlappung der Wellenfunktionen benachbarter Atome ergibt. Die Energieniveaus werden in Bänder aufgespalten, in denen im Grundzustand nur die energetisch günstigen Zustände besetzt werden. Das betrifft vor allem die äußeren s- und p-Elektronen, aber auch die 3d-Elektronen. Als paramagnetischer Beitrag muss jetzt der Anteil der Leitungselektronen zur magnetischen Suszeptibilität (*Bandmagnetismus*) berücksichtigt werden. Dieser Beitrag ist oft klein, da die Zustände in den Bändern bevorzugt paarweise besetzt werden.<sup>2</sup> Nur wenige Materialien – wie z. B. Eisen, Kobalt und Nickel – zeigen einen ausgeprägten Bandmagnetismus. Abbildung 2.1 zeigt die elektronische Bandstruktur für Eisen und Nickel mit spinpolarisierten Zustandsdichten. Die Elektronen mit Spin in Richtung der Magnetisierung werden Majoritätselektronen und die mit Spin entgegen der Magnetisierung Minoritätselektronen genannt. Hierbei geben die Begriffe „Majorität“ und „Minorität“ die Quantität der jeweiligen Elektronen an, woraus die Magnetisierung der Substanz resultiert.

Nur die 4f-Elemente zeigen auch in Festkörpern praktisch die gleichen magnetischen Momente wie im Atom, da die 4f-Elektronen sehr gut lokalisiert sind.

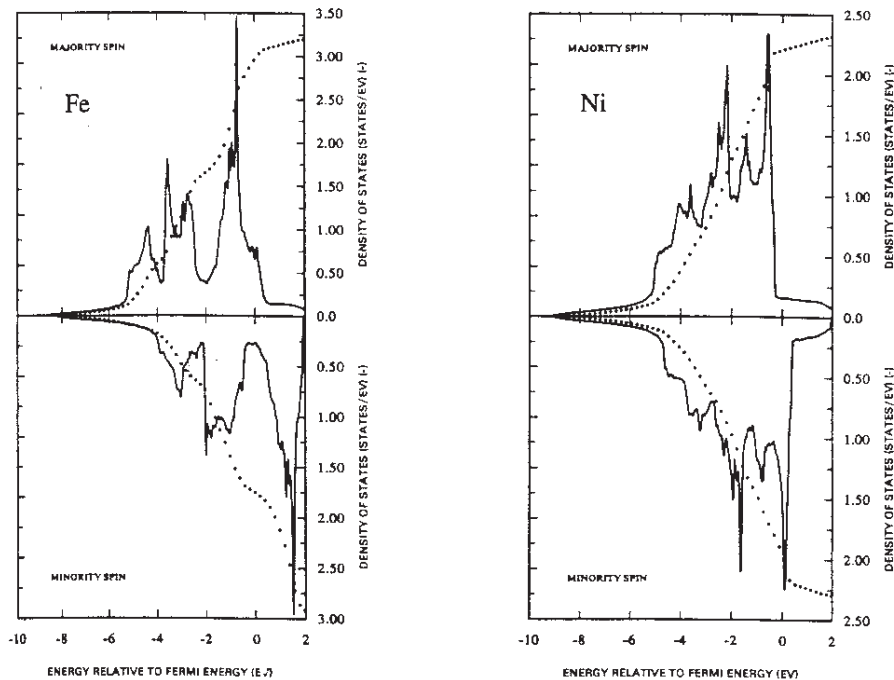
In Festkörpern können die permanenten magnetischen Momente der Atome miteinander wechselwirken. Diese Wechselwirkungen können zur kooperativen Ausrichtungen der magnetischen Momente führen. Es gibt verschiedene Formen dieser Wechselwirkungen, wobei eine scharfe Abgrenzung der verschiedenen Mechanismen nicht möglich ist. Die Übergänge sind fließend, genau wie die Übergänge zwischen den unterschiedlichen Bindungsarten in Kristallen. Im Folgenden sollen die möglichen Wechselwirkungen kurz erläutert werden:

1. *Direkter Austausch*: Bei der Überlappung der Elektronen-Wellenfunktionen benachbarter Atome resultiert genau wie im Atom eine Korrelation der Elektronen. Es gibt dann eine energetisch bevorzugte Spinkonfiguration. Die Größe dieser Energie hängt vom Abstand der Atome voneinander ab. Für den Magnetismus von Molekülen kann dieser direkte Austausch relevant sein.

2. *Indirekter Austausch*: Das magnetische Moment von Valenzelektronen kann indirekt durch Spinpolarisation der Leitungselektronen vermittelt werden. Dies ist der Fall bei den 4f-Elektronen der Selten-Erd-Metalle.

---

<sup>2</sup>Der Grund dafür ist, dass durch Parallelstellung der Spins zwar Austauschenergie gewonnen wird, andererseits aber die kinetische Energie stark ansteigt. Diese starke Zunahme der kinetischen Energie kann durch die gewonnene Austauschenergie im allgemeinen nicht kompensiert werden, so dass vollständig delokalisierte Elektronen keine Tendenz zum Magnetismus zeigen.



**Abbildung 2.1:** Zustandsdichten für ferromagnetisches Eisen (links) und Nickel (rechts) aus Spin-dichtefunktionalrechnungen. Die Zustandsdichten der Majoritätselektronen sind nach oben und die der Minoritätselektronen nach unten aufgetragen. Die Energieskala ist auf die Fermi-Energie normiert, d. h. Null entspricht der Fermi-Energie. Zustände bei negativen Energien sind besetzt, Zustände bei positiven Energien sind unbesetzt. (entnommen aus Ref. [1])

3. *Itineranter Austausch:* Sind die zum magnetischen Moment beitragenden Elektronen selbst delokalisiert, so kann es auch durch Korrelation der Elektronen zur energetischen Bevorzugung von magnetischen Strukturen kommen. Dies führt bei Fe, Co, Ni, Cr und Mn zum Magnetismus.

4. *Superaustausch:* Ein spezieller indirekter Austausch kann in ionischen oder kovalent gebundenen Isolatoren gefunden werden. Hier kann das magnetische Moment einer Atomsorte über die kovalente Bindung mit Zwischenatomen vermittelt werden. Innerhalb der kovalenten Bindung ist eine bestimmte Spinausrichtung energetisch bevorzugt, was für den Festkörper insgesamt zu einer magnetischen Kopplung führt. Ein Beispiel für Magnetismus durch Superaustausch ist das antiferromagnetische MnO.

Die genannten Wechselwirkungen können zu vier verschiedenen Formen des kollektiven Magnetismus führen: *Ferromagnetismus* tritt auf, wenn alle Elektronenspins innerhalb eines gewissen Bereichs (Domäne) parallel zueinander ausgerichtet sind. Kommt es zu einer antiparallelen Einstellung der Elektronenspins in zwei magnetischen Teilgittern, so tritt bei gleicher Größe dieser magnetischen Momente *Antiferromagnetismus* und bei verschiedener Größe *Ferrimagnetismus* auf. Eingefrorene *Spindichtewellen* sind dadurch charakterisierbar, dass die Magnetisierung sich wellenartig im Raum verändert und die gesamte Magnetisierung wie

beim Antiferromagnetismus verschwindet. Alle vier kooperativen magnetischen Phänomene sind nur bis zu einer bestimmten stoffabhängigen Temperatur zu messen. Oberhalb dieser Temperatur brechen die Spinkopplungen infolge der zunehmenden Wärmebewegung auf und die Stoffe verhalten sich paramagnetisch. Bei antiferromagnetischen Stoffen nimmt dabei die Suszeptibilität bis zur sogenannten Néel-Temperatur  $T_N$  zu, bei ferromagnetischen und ferrimagnetischen Stoffen nimmt sie bis zur jeweiligen Curie-Temperatur  $T_C$  ab. In Substanzen, die ferromagnetisch oder ferrimagnetisch sind, können die vorhandenen Domänen durch ein äußeres Magnetfeld so ausgerichtet werden, dass sie auch nach Abschalten des Magnetfeldes magnetisch bleiben (Remanenz).

Bislang wurde auf den Magnetismus im Atom und im reinen Festkörper eingegangen. Neuerdings wird in der Festkörperphysik der Magnetismus von Strukturen niedriger Dimensionalität untersucht und diskutiert. Ein erster Schritt in Richtung niedriger Dimensionalität ist die Betrachtungen des Magnetismus von Legierungen: Legierungen magnetischer Metalle untereinander oder mit nicht-magnetischen Metallen zeigen eine große Vielfalt in den magnetischen Eigenschaften. Die Magnetisierung der reinen magnetischen Metalle kann durch lokale magnetische Momente der zulegierten Atome verstärkt oder reduziert werden.

Auch die Betrachtung des Magnetismus von Oberflächen ist in diesem Zusammenhang interessant. Allgemein gibt es auf Oberflächen zwei zu berücksichtigende Tendenzen. Zum einen sollte das magnetische Moment auf einer Oberfläche erhöht sein, da die reduzierte atomare Koordinationszahl an der Oberfläche die Tendenz zu atomarem Magnetismus fördern sollte. Bei Substanzen, die einen ausgeprägten Bandmagnetismus zeigen, ist zudem die Bandverengung an der Oberfläche relevant. Durch diese Bandverengung kann es abhängig von der Bandstruktur des Materials zu einer Erhöhung oder einer Erniedrigung der Anzahl der Majoritätselektronen kommen und damit zu einer Steigerung bzw. Reduktion des magnetischen Moments auf der Oberfläche.<sup>3</sup> Sämtliche Ferromagnete zeigen jedoch an Oberflächen ein erhöhtes magnetisches Moment, woran deutlich wird, dass die Bandverengung auf den Magnetismus der Oberfläche im allgemeinen nur einen untergeordneten Einfluss hat.

Der tatsächliche Übergang vom Magnetismus im Volumen zu dem in niedriger Dimensionalität wird aber erst bei der Betrachtung von Monolagen oder Nanodrähten (siehe hierzu Ref. [10]) erreicht. Eine Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten hierzu findet sich im Übersichtsartikel von Bader [11]. Wichtig im Zusammenhang mit den Magnetowiderstandseffekten ist die Zwischenschicht-Austauschkopplung (siehe bspw. Ref. [12]). Hierbei wird ein Schichtsystem magnetischer Metalle betrachtet, die durch Zwischenschichten getrennt sind. Die Zwischenschichten können dia- oder paramagnetische Metalle, Antiferromagnete oder Isolatoren sein. Das magnetische Moment der magnetischen Schichten kann auf unterschiedliche Art über die Zwischenschichten koppeln, wodurch Systeme mit ferromagnetischer, antiferromagnetischer oder senkrechter Ausrichtung der Magnetisierung entstehen. Ausführlich wird die Austauschkopplung und der Magnetismus in dünnen Schichten in Ref. [1] diskutiert.

---

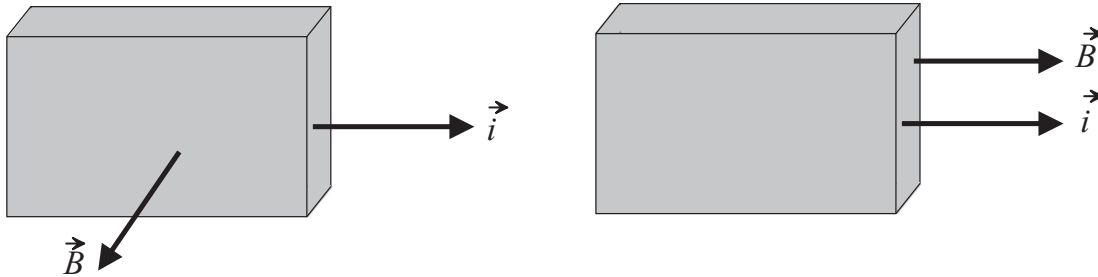
<sup>3</sup>Bei Kobalt und Nickel führt die Bandverengung zu einer Erniedrigung der Anzahl der Majoritätselektronen, bei Eisen zu einer Erhöhung der Majoritätselektronenanzahl.

## 2.2 Magnetowiderstands-Effekte

Der Magnetowiderstands- oder MR-Effekt (MR: MagnetoResistance) beschreibt die relative Änderung des elektrischen Widerstandes ( $\rho$ : spezifischer Widerstand,  $\rho = RA/l$  mit R: ohmscher Widerstand, A: Durchtrittsfläche, l: Länge) eines Leiters beim Anlegen eines Magnetfeldes  $\vec{B}$  (meist in Prozent angegeben).

$$MR = \frac{\rho_B - \rho_{B=0}}{\rho_{B=0}} \cdot 100\% \quad (2.21)$$

Je nach Orientierung des elektrischen Strom- und des Magnetfeldvektors zueinander wird entweder vom transversalen MR-Effekt (Magnetfeld senkrecht zur Stromrichtung) oder vom longitudinalen MR-Effekt (Magnetfeld und Stromrichtung parallel) gesprochen. Wird keine Unterscheidung gemacht, so ist im allgemeinen der transversale MR-Effekt gemeint.



**Abbildung 2.2:** Links: Anordnung bei der Messung des transversalen Magnetowiderstands-Effektes. Das Magnetfeld  $\vec{B}$  greift senkrecht zum Stromfluß  $\vec{i}$  an. Rechts: Bei der Messung des longitudinalen MR-Effektes sind  $\vec{B}$  und  $\vec{i}$  parallel zueinander.

Eine grobe Unterteilung der auftretenden MR-Effekte kann danach erfolgen, in welchen Systemen – nicht-magnetisch oder magnetisch – sie auftreten. Im Folgenden wird deshalb zuerst der normale Magnetowiderstands-Effekt (OMR: Ordinary MagnetoResistance)<sup>4</sup> in nicht-magnetischen Leitern beschrieben. Danach erfolgt eine anschauliche Darstellung, in welchen Bereichen nicht mehr mit der klassischen Beschreibung gearbeitet werden kann (Quantenlimitbereiche), sondern der MR-Effekt quantenmechanisch beschrieben werden muss. Hier werden die Lösungen für den MR-Effekt aus quantenmechanischen Betrachtungen für einige Systeme aufgelistet. Im nächsten Abschnitt wird kurz auf den von Abrikosov [13] neu definierten Quanten MR-Effekt eingegangen. Im Anschluß wird der Sonderfall von ungeordneten nicht-magnetischen Systemen behandelt. In drei weiteren kurzen Abschnitten wird auf den Einfluss der Bandstruktur auf den MR-Effekt eingegangen, es werden einige Befunde zum magnetischen Durchbruch aufgeführt und der Size-Effekt für den Magnetowiderstands-Effekt in dünnen Schichten wird erörtert. Anschließend werden die in magnetischen Systemen und

<sup>4</sup>In der Literatur wird keine klare Aussage getroffen, welche Erscheinungen zum OMR-Effekt zu zählen sind. Es erscheint sinnvoll, damit einen transversalen MR-Effekt zu bezeichnen, der in einem nicht-magnetischen Leiter auftritt und sich noch klassisch beschreiben lässt. Diese Definition wird in dieser Arbeit benutzt.



darin auftretenden MR-Effekte vorgestellt: der Anisotrope MR-, der Gigantische MR-, der Tunnel MR- und der Kolossale MR<sup>5</sup>-Effekt.

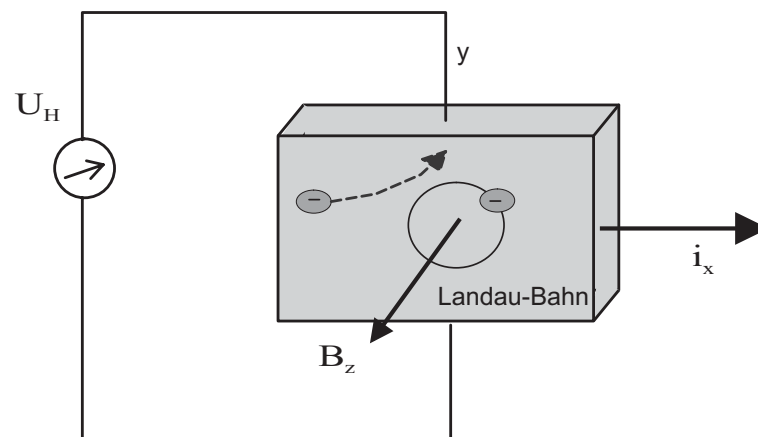
In der Literatur sind auch andere als die oben angegebene Normierung gebräuchlich. So werden der GMR, TMR und CMR meist auf den dort auftretenden Sättigungswiderstand  $\rho_s$  bei angelegtem Magnetfeld bezogen.

$$MR = \frac{\rho_B - \rho_s}{\rho_s} \cdot 100\% \quad (2.22)$$

Dies macht sich im Vorzeichen und in der Größenordnung des Effektes bemerkbar. Zum besseren Vergleich der MR-Effekte beziehen sich die Angaben in der gesamten Arbeit auf die unter Gleichung 2.21 angegebene Definition.

### 2.2.1 Der normale Magnetowiderstands-Effekt

Fließen elektrische Ladungsträger (Elektronen bzw. Löcher) durch einen stabförmigen Leiter und wird senkrecht hierzu ein Magnetfeld angelegt, so wirkt auf diese Ladungsträger senkrecht zum elektrischen Feld ( $x$ -Richtung) und senkrecht zum Magnetfeld ( $z$ -Richtung) die Lorentz-Kraft. Die Ladungsträger werden in  $y$ -Richtung abgelenkt. Dadurch baut sich die sogenannte Hall-Spannung  $U_H$  auf, dessen Größe gemessen werden kann (siehe Abb. 2.3). Aus Hall-Messungen kann die Ladungsdichte, das Vorzeichen der Ladung und die Beweglichkeit der Ladungsträger bestimmt werden (siehe hierzu die nächsten beiden Unterabschnitte).



**Abbildung 2.3:** In der transversalen Anordnung, in der das elektrische Feld in  $x$ -Richtung und das Magnetfeld in  $z$ -Richtung anliegt, werden die Ladungsträger (hier: Elektronen) durch die Lorentz-Kraft in  $y$ -Richtung abgelenkt und die Hall-Spannung  $U_H$  baut sich auf. Die Elektronen sind in der  $x$ - $y$ -Ebene auf sogenannten Landau-Bahnen lokalisiert.

Die Ladungsträger bewegen sich infolge der Lorentz-Kraft auf Kreisbahnen in der  $x$ - $y$ -Ebene, den sogenannten Landau-Bahnen (siehe Abb. 2.3). Die Kreisfrequenz, mit der sie sich bewegen, wird als Zyklotron-Resonanz-Frequenz (oder kurz Zyklotron-Frequenz) bezeichnet:

<sup>5</sup>Als Abkürzung wird hierfür CMR benutzt( „collosal“).

$$\omega_c \equiv \frac{qB}{m^*} \quad (2.23)$$

Dabei ist  $q$  die Ladung,  $B$  die magnetische Induktion und  $m^*$  die effektive Masse. Aus der Messung der Zyklotron-Frequenz im Resonanzexperiment durch Einstrahlen von hochfrequenter elektromagnetischer Strahlung auf einen Leiter, der senkrecht zur Einstrahlrichtung einem konstanten magnetischen Feld ausgesetzt ist, kann die effektive Masse der Ladungsträger des Materials bestimmt werden.

Ein Einfluß des Magnetfeldes auf die elektrische Leitfähigkeit ist nur zu erwarten, wenn die Ladungsträger genügend oft in den Landau-Bahnen kreisen. Der Vergleich einer typischen Zyklotron-Frequenz bei  $B = 1$  Tesla mit typischen Werten für Frequenzen der Phononenstreuung eines Metalls  $\omega_S^M$  bzw. eines Halbleiters  $\omega_S^H$  zeigt, dass Elektronen im Metall bei  $T = -207$  °C ( $= 3$  K) nur dem Bruchteil einer Landau-Bahn (etwa 0,02 Umläufe) zwischen zwei Streuprozessen folgen können. Dagegen finden im Halbleiter bei der gleichen Temperatur ca. 20 Umläufe zwischen zwei Streuprozessen mit Phononen statt:

$$\begin{aligned} \omega_c(1 \text{ T}) &\approx 2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \\ \omega_S^M(3 \text{ K}) &\approx 1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \\ \omega_S^H(3 \text{ K}) &\approx 1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Deshalb sollte sich die elektrische Leitfähigkeit des Halbleiters im Magnetfeld stärker ändern als die des Metalls. Der Definition der Zyklotron-Frequenz ist darüber hinaus zu entnehmen, dass die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit besonders in starken Magnetfeldern und bei Ladungsträgern mit kleinen effektiven Massen signifikant sein sollte, da dann  $\omega_c$  besonders groß wird.

In nicht-magnetischen Leitern ist der transversale MR-Effekt die direkte Folge der auf die Ladungsträger wirkenden Lorentz-Kraft. Das Magnetfeld verursacht eine Krümmung der Bahn des Ladungsträgers und dadurch eine Zunahme der Strecke, welche dieser zurücklegen muß, um von einem bestimmten Punkt zu einem anderen durch das Gitter hindurchzuwandern. Eine Verlängerung der Strecke bedeutet auch eine Zunahme der Stöße, die der Ladungsträger ausführt und somit eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes. Der Effekt ist unabhängig vom Vorzeichen des Magnetfeldes, daher enthält eine Reihenentwicklung nach der Feldstärke nur gerade Potenzen  $B^n$ . Für schwache Magnetfelder kann nach dem quadratischen Glied abgebrochen werden. Nach dieser einfachen und rein qualitativen Überlegung sollte der OMR-Effekt daher für schwache Magnetfelder quadratisch vom Magnetfeld abhängen.

Quantitativ lässt sich der OMR-Effekt nach verschiedenen Modellen unterschiedlich genau beschreiben. Bei allen nachfolgend vorgestellten Beschreibungen wird von Ladungsträgern in einem statischen elektrischen Feld ausgegangen (Gleichstrom), wobei die Elektronenenergie durch das schwache äußere Feld nicht wesentlich gegenüber der thermischen Energie erhöht

wird (*thermische Elektronen*). Andernfalls müsste der Grenzfall der *heißen Elektronen* betrachtet werden.

Für die einfachste Beschreibung wird die Drude-Lorentz-Gleichung angesetzt. Hierbei wird von quasifreien Ladungsträgern ausgegangen, die nur elastische Phononenstreuung erfahren. Nach dem Drude-Lorentz-Modell spielt es für den MR-Effekt eine entscheidende Rolle, ob es sich bei dem Leiter um ein Metall oder um einen Halbleiter handelt. Für ein Metall ergibt sich keine Widerstandsänderung im Magnetfeld, da der Lorentz-Kraft eine entsprechende kompensierende Kraft durch das aufgebaute Hall-Feld entgegenwirkt. Im Falle eines Halbleiters tritt jedoch auch bei der einfachen Annahme quasifreier Elektronen und Löcher eine Widerstandsänderung auf, da die Elektronen und Löcher in die gleiche Richtung beschleunigt werden und sich dadurch ein kompensierendes Hall-Feld nicht oder nicht vollständig aufbauen kann. Bei einem intrinsischen Halbleiter mit gleicher Beweglichkeit der Elektronen und Löcher ist daher der OMR-Effekt maximal. Die Erhöhung der Elektronen- bzw. der Löcherkonzentration erniedrigt den Effekt, bis bei reiner n- oder p-Leitung der gleiche Fall wie bei einem Metall vorliegt, bei dem sich durch ein kompensierendes Hall-Feld keine Magnetowiderstandsänderung ergibt. Im ersten und zweiten Unterabschnitt dieses Kapitels erfolgt die Beschreibung des OMR-Effektes ausgehend von der Drude-Lorentz-Gleichung. Eine rein phänomenologische Beschreibung des Verhaltens von Ladungsträgern im Magnetfeld wird im Rahmen der irreversiblen Thermodynamik im dritten Unterabschnitt vorgenommen. Hierbei werden auch indirekte (sekundäre) Effekte, die auf der Wechselwirkung von Kräften und Flüssen beruhen, durch sogenannte nichtdiagonale oder gekreuzte Transportkoeffizienten beschrieben. Diese Kreuzeffekte zwischen dem Transport der Elektronen und Löcher werden berücksichtigt. Außerdem wird auch für anisotrope Systeme mit raumrichtungsabhängigen Beweglichkeiten der Ladungsträger die Beziehung für den OMR-Effekt aufgestellt.

Eine genauere Beschreibung des OMR-Effektes kann mit Hilfe der Boltzmannschen Transporttheorie erfolgen, die im vierten Unterabschnitt vorgestellt wird. Mit dieser lassen sich auch Zusammenhänge für den OMR-Effekt von nicht-magnetischen Metallen finden. Zudem kann hier zumindest für einfache Fälle die Bandstruktur des Leiters erfasst werden, und es können weitere, auch nicht elastische, Streuprozesse berücksichtigt werden.

Im fünften Unterabschnitt dieses Kapitels wird schließlich eine anschauliche Beschreibung für das Auftreten des longitudinalen MR-Effektes gegeben.

### Der OMR-Effekt nach dem Drude-Lorentz-Modell

Für die Bewegung eines geladenen Teilchens mit der Geschwindigkeit  $\vec{v}$  im statischen gekreuzten elektrischen Feld  $\vec{E}$  und magnetischen Feld  $\vec{B}$  kann die Drude-Lorentz-Gleichung angesetzt werden [14, 15]:

$$m^* \frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{m^* \vec{v}}{\tau} = q\vec{E} + q[\vec{v} \times \vec{B}] \quad (2.24)$$

Hierbei wird der Einfluss der äußeren Kräfte auf ein mittleres Teilchen (repräsentativ für ein

Ensemble) beschrieben, wobei dieses als quasifreies Teilchen (also Elektron im Leitungsband oder Loch im Valenzband) betrachtet wird. Das kann näherungsweise geschehen, wenn das Teilchen durch eine geeignete effektive Masse  $m^*$  und seine Ladung  $q$  charakterisiert wird. Der erste Term auf der linken Seite stellt die Trägheitskraft des Teilchens und der zweite die Reibungskraft beim Teilchenfluß dar. Die Bindung eines Ladungsträgers an die Gitterionen würde in diesem Ansatz dadurch erfaßt werden, dass hier zusätzlich eine Rückstellkraft durch die Bindung berücksichtigt würde. In Gleichung 2.24 wird nur die elastische Phonenstreuung berücksichtigt. Die Stoßzeit  $\tau$  stellt die Zeit zwischen den Stößen des Ladungsträgers mit den Gitterschwingungen (Phononen) dar. Stöße zwischen zwei Ladungsträgern können weitgehend vernachlässigt werden, da die mittlere freie Weglänge  $\bar{\lambda}$  für einen Elektronen-Elektronen-Stoß bei Raumtemperatur bei etwa 3 cm liegt, während die für einen Elektronen-Phononen-Stoß bei etwa 300 Å liegt. Stöße der Ladungsträger mit Defekten im Kristall können relevant sein, werden aber – wie auch inelastische Stöße – in diesem einfachen Ansatz nicht berücksichtigt.

Auf der rechten Seite der Gleichung werden die Coulomb-Kraft durch das angelegte elektrische Feld und die Lorentz-Kraft durch das angelegte magnetische Feld berücksichtigt. Es wird im Folgenden davon ausgegangen, dass das elektrische Feld in  $x$ -Richtung und das magnetische Feld in  $z$ -Richtung anliegt.

Für das Kreuzprodukt der Geschwindigkeit  $\vec{v}$  und der magnetischen Induktion  $\vec{B}$  gilt:

$$\begin{aligned} \vec{v} \times \vec{B} &= \begin{vmatrix} \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \\ v_x & v_y & v_z \\ B_x & B_y & B_z \end{vmatrix} \\ &= \vec{e}_x(v_y B_z - v_z B_y) + \vec{e}_y(v_z B_x - v_x B_z) + \vec{e}_z(v_x B_y - v_y B_x) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Da das Magnetfeld in  $z$ -Richtung anliegt, gilt:  $B_x = B_y = 0$  und es wird  $B_z = B$  gesetzt. Dadurch fallen einige Terme in Gleichung 2.25 weg. Unter zusätzlicher Berücksichtigung von  $\vec{E} = E_x \vec{e}_x + E_y \vec{e}_y + E_z \vec{e}_z$  und  $\vec{v} = v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z$  ergibt sich aus Gleichung 2.24:

$$\begin{aligned} m^* \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_x \vec{e}_x + m^* \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_y \vec{e}_y + m^* \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_z \vec{e}_z &= \\ q E_x \vec{e}_x + q E_y \vec{e}_y + q E_z \vec{e}_z + q v_y B \vec{e}_x - q v_x B \vec{e}_y \end{aligned} \quad (2.26)$$

Der Koeffizientenvergleich liefert daraus folgende Gleichungen:

$$m^* \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_x = q E_x + q v_y B \quad (2.27)$$

$$m^* \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_y = q E_y - q v_x B \quad (2.28)$$

$$m^* \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_z = q E_z \quad (2.29)$$

Im angenommenen stationären Zustand sind die Geschwindigkeiten konstant ( $dt = 0$ ) und damit folgt:

$$v_x = \frac{q}{m^*} \tau [E_x + v_y B] \quad (2.30)$$

$$v_y = \frac{q}{m^*} \tau [E_y - v_x B] \quad (2.31)$$

$$v_z = \frac{q}{m^*} \tau [E_z] \quad (2.32)$$

Die Stromdichte ist allgemein gegeben als  $\vec{i} = n_e q \vec{v}$ . Hierbei ist  $n_i$  die Ladungsträgerzahl des Ladungsträgers  $i$  pro Volumen, also die Ladungsträgerdichte. Durch die Multiplikation der „Eigenschaft“ des mittleren Teilchens mit der Teilchenzahl ergibt sich das makroskopische Verhalten.

$$\begin{aligned} i_x &= n_i q v_x \\ &= n_i \frac{q^2}{m^*} \tau [E_x + v_y B_z] \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned} i_y &= n_i q v_y \\ &= n_i \frac{q^2}{m^*} \tau [E_y - v_x B_z] \end{aligned} \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} i_z &= n_i q v_z \\ &= n_i \frac{q^2}{m^*} \tau [E_z] \end{aligned} \quad (2.35)$$

Wird noch die Leitfähigkeit  $\sigma_0 = \frac{n_i q^2 \tau}{m^*}$  (Magnetfeld-frei) und die Zyklotron-Frequenz (Gleichung 2.23) eingeführt, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} i_x &= \sigma_0 E_x + \omega_c q n_i \tau v_y \\ &= \sigma_0 E_x + \omega_c \tau i_y \end{aligned} \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned} i_y &= \sigma_0 E_y - \omega_c q n_i \tau v_x \\ &= \sigma_0 E_y - \omega_c \tau i_x \end{aligned} \quad (2.37)$$

$$i_z = \sigma_0 E_z \quad (2.38)$$

Einsetzen von  $i_y$  in  $i_x$  bzw. umgekehrt ergibt:

$$\begin{aligned} i_x &= \sigma_0 E_x + \omega_c \tau \sigma_0 E_y - \omega_c^2 \tau^2 i_x \\ &= \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} [E_x + \omega_c \tau E_y] \end{aligned} \quad (2.39)$$

$$\begin{aligned} i_y &= \sigma_0 E_y - \omega_c \tau \sigma_0 E_x - \omega_c^2 \tau^2 i_y \\ &= \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} [E_y - \omega_c \tau E_x] \end{aligned} \quad (2.40)$$

$$i_z = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} E_z [1 + (\omega_c \tau)^2] \quad (2.41)$$

In Matrizenschreibweise können die Gleichungen 2.39– 2.41 übersichtlicher ausgedrückt werden:

$$\begin{pmatrix} i_x \\ i_y \\ i_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} & \frac{\sigma_0 \omega_c \tau}{1 + (\omega_c \tau)^2} & 0 \\ -\frac{\sigma_0 \omega_c \tau}{1 + (\omega_c \tau)^2} & \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

$$= \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} \begin{pmatrix} 1 & \omega_c \tau & 0 \\ -\omega_c \tau & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + (\omega_c \tau)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

Bislang wurde die Betrachtung für einen reinen Elektronenleiter bzw. einen reinen Lochleiter durchgeführt. Ein reiner Elektronenleiter ist ein Metall oder ein Halbleiter mit reiner n-Leitung. Ein Halbleiter mit reiner p-Leitung stellt dagegen einen reinen Lochleiter dar. Im Folgenden wird ein Metall betrachtet. Die Überlegungen gelten entsprechend für einen n-Halbleiter bzw. für eine p-Halbleiter, wenn beim letzteren die positive Ladung und die entsprechende effektive Masse berücksichtigt wird.

Unmittelbar nach Einschalten des elektrischen Feldes  $E_x$  werden die Elektronen im Magnetfeld in die (-y)-Richtung abgelenkt. An einer Seite sammeln sich deshalb Elektronen an und auf der gegenüberliegenden Seite verarmt das Metall an Elektronen. Im stationären Zustand hat sich das Hall-Feld vollständig aufgebaut und es fließen keine Elektronen mehr in y-Richtung. Es gilt dann mit Gleichung 2.40:

$$\begin{aligned} i_y &= \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} [E_y - \omega_c \tau E_x] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.45)$$

Wird diese Gleichung nach  $E_y$  aufgelöst, so ergibt sich:

$$E_y = \omega_c \tau E_x \quad (2.46)$$

Einsetzen dieses Ergebnisses für  $E_y$  in Gleichung 2.39 liefert:

$$i_x = \sigma_0 E_x \quad (2.47)$$

Trotz des Magnetfeldes entspricht die Leitfähigkeit in  $x$ -Richtung somit der im feldfreien Raum. Daraus ist ersichtlich, dass sich nach diesem einfachen Modell kein OMR-Effekt für ein Metall ergibt.

Wird in Gleichung 2.46 für die Zyklotron-Frequenz wieder  $\omega_c \equiv \frac{qB}{m^*}$  eingesetzt und beachtet, dass für die Elektronen  $q = -e_0$  gilt, so ergibt sich:

$$E_y = \frac{e_0 \tau}{m^*} B E_x \quad (2.48)$$

Wird  $E_x$  noch über Gleichung 2.47 ausgedrückt und für die elektronische Leitfähigkeit  $\sigma_0 = \frac{n_e q^2 \tau}{m^*}$  mit der Elektronendichte  $n_e$  eingesetzt, so folgt schliesslich für  $E_y$ :

$$E_y = -\frac{1}{e_0 n_e} B i_x \quad (2.49)$$

Hieraus lässt sich die Hall-Konstante  $R_H$  ableiten:

$$\begin{aligned} R_H &= \frac{E_y}{B i_x} \\ &= -\frac{1}{e_0 n_e} \end{aligned} \quad (2.50)$$

Durch Messung der Hall-Konstante lässt sich demzufolge die Elektronendichte  $n_e$  bestimmen. Aus Gleichung 2.50 ist ersichtlich, dass  $R_H$  für ein Metall negativ ist.

Wird zusätzlich zur Hall-Messung auch die elektronische Leitfähigkeit gemessen, so kann aus diesen beiden Größen auch die Beweglichkeit der Elektronen  $u_e$  bestimmt werden, da folgender Zusammenhang gilt:

$$\sigma_0 = -e_0 n_e u_e \quad (2.51)$$

Das Produkt aus der Hall-Konstante und der Leitfähigkeit ergibt somit die Beweglichkeit der Elektronen.

Nach diesem einfachen Modell, bei dem ein mittleres Elektron als einziger mobiler Ladungsträger mit einer mittleren Geschwindigkeit angenommen wird, ändert sich der Widerstand durch ein angelegtes Magnetfeld nicht. Ein Metall (und auch ein reiner n- oder p-Halbleiter) sollte demnach keinen OMR-Effekt zeigen. Dies liegt, wie bereits weiter oben erwähnt, an der kompensierenden Wirkung des Hall-Feldes auf die Lorentz-Kraft. In einem Halbleiter ist die Situation bei Gegenwart von Elektronen und Löchern anders und es ergibt sich ein OMR-Effekt. Im folgenden Unterabschnitt wird dieser nach der Drude-Lorentz-Gleichung für einen Halbleiter hergeleitet.

Tatsächlich sollte auch in einem Metall ein OMR-Effekt auftreten, wie die folgende rein qualitative Überlegung zeigt: Da tatsächlich alle möglichen (thermischen) Anfangsgeschwindigkeiten der Elektronen vorhanden sind, werden die Elektronen mit einer Geschwindigkeit ungleich der Driftgeschwindigkeit trotz des Hall-Feldes durch die Lorentz-Kraft abgelenkt. Ihr Driftweg durch den Kristall ist also länger als ohne Magnetfeld, und sie erleiden somit auch mehr Stöße als ohne Magnetfeld. Ein angelegtes Magnetfeld sollte also auch in nicht-magnetischen Metallen zur Erhöhung des elektrischen Widerstandes führen.<sup>6</sup>

### Der OMR-Effekt nach dem Zwei-Band-Modell

In einem Halbleiter<sup>7</sup> kommt es zur Überlagerung der Beiträge von den Elektronen (Symbol: e mit der Ladung  $q = -e_0$ ) und den Löchern (Symbol: h mit der Ladung  $q = e_0$ ) zur Gesamtstromdichte  $\vec{i}$  und zur Gesamtleitfähigkeit  $\sigma$ .

$$\vec{i} = \vec{i}_e + \vec{i}_h \quad (2.52)$$

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h \quad (2.53)$$

Die Stromdichten der Elektronen und der Löcher sind wie folgt gegeben:

$$\vec{i}_e = -e_0 n_e \vec{v}_e \quad (2.54)$$

$$\vec{i}_h = e_0 n_h \vec{v}_h \quad (2.55)$$

Mit Gleichung 2.44 folgt für die unabhängigen Ströme der Elektronen und der Löcher somit:

---

<sup>6</sup>Es wird dem entsprechend auch bei allen reinen Metallen ein Magnetowiderstands-Effekt gefunden, der rein empirisch meist folgendem Zusammenhang gehorcht:  $MR = aB^2 + bB$ . Dabei wird der lineare Verlauf erst bei Magnetfelder  $B > 10$  Tesla gefunden. (Ein Deutungsansatz für die lineare Magnetfeldabhängigkeit findet sich in Abschnitt 2.2.2).

<sup>7</sup>Das Modell gilt beispielsweise auch für den Transport durch zwei verschiedene Arten von Leitungselektronen. Deshalb wird es Zwei-Band-Modell genannt.



$$\begin{pmatrix} i_{ex} \\ i_{ey} \\ i_{ez} \end{pmatrix} = \frac{\sigma_{e,0}}{1 + (\omega_{e,c}\tau_e)^2} \begin{pmatrix} 1 & \omega_{e,c}\tau_e & 0 \\ -\omega_{e,c}\tau_e & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + (\omega_{e,c}\tau_e)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.56)$$

$$\begin{pmatrix} i_{hx} \\ i_{hy} \\ i_{hz} \end{pmatrix} = \frac{\sigma_{h,0}}{1 + (\omega_{h,c}\tau_h)^2} \begin{pmatrix} 1 & \omega_{h,c}\tau_h & 0 \\ -\omega_{h,c}\tau_h & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + (\omega_{h,c}\tau_h)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.57)$$

Damit folgt für die Gesamtstromdichte (nach 2.52):

$$\begin{pmatrix} i_x \\ i_y \\ i_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left[ \frac{\sigma_{e,0}}{1 + (\omega_{e,c}\tau_e)^2} + \frac{\sigma_{h,0}}{1 + (\omega_{h,c}\tau_h)^2} \right] & \left[ \frac{\sigma_{e,0}\omega_{e,c}\tau_e}{1 + (\omega_{e,c}\tau_e)^2} + \frac{\sigma_{h,0}\omega_{h,c}\tau_h}{1 + (\omega_{h,c}\tau_h)^2} \right] & 0 \\ \left[ \frac{-\sigma_{e,0}\omega_{e,c}\tau_e}{1 + (\omega_{e,c}\tau_e)^2} - \frac{\sigma_{h,0}\omega_{h,c}\tau_h}{1 + (\omega_{h,c}\tau_h)^2} \right] & \left[ \frac{\sigma_{e,0}}{1 + (\omega_{e,c}\tau_e)^2} + \frac{\sigma_{h,0}}{1 + (\omega_{h,c}\tau_h)^2} \right] & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.58)$$

Um die Abhängigkeit vom Magnetfeld explizit auszudrücken, wird die Zyklotronfrequenz wieder durch  $\omega_c = \frac{qB}{m^*}$  ersetzt. Außerdem wird die Beweglichkeit der Elektronen  $u_e$  und die der Löcher  $u_h$  eingeführt, indem die Leitfähigkeiten ( $\sigma_{i,0} = nqu_i$ ) und die Stoßzeiten ( $\tau_i = \frac{u_i m^*}{q}$ , aus Ref. [15]) durch diese ausgedrückt werden.<sup>8</sup>

Es ergibt sich dann für die Elemente der Leitfähigkeitsmatrix:

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \frac{-n_e e_0 u_e}{1 + (u_e B)^2} + \frac{n_h e_0 u_h}{1 + (u_h B)^2} \\ &= \sigma_{yy} \end{aligned} \quad (2.59)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{xy} &= \frac{-n_e e_0 u_e^2 B}{1 + (u_e B)^2} + \frac{n_h e_0 u_h^2 B}{1 + (u_h B)^2} \\ &= -\sigma_{yx} \end{aligned} \quad (2.60)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{zz} &= -e_0 n_e u_e + e_0 n_h u_h \\ &= \sigma_0 \end{aligned} \quad (2.61)$$

Wie erwähnt, liegt das äußere elektrische Feld in  $x$ -Richtung an. Der MR-Effekt wird dann aus der effektiven Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{eff}}$  in  $x$ -Richtung ermittelt.

<sup>8</sup>Grundsätzlich wird die Beweglichkeit positiv angegeben, da sie als Betrag der Driftgeschwindigkeit im elektrischen Feld der Feldstärke Eins definiert ist:  $u_i = |v|/|E|$ . Durch Berücksichtigung des Vorzeichens wird die Rechnung aber übersichtlicher.

$$\begin{aligned} i_x &= \sigma_{\text{eff}} E_x \\ &= \sigma_{xx} E_x + \sigma_{xy} E_y \end{aligned} \quad (2.62)$$

Im stationären Zustand fließt kein Nettostrom in  $y$ -Richtung, d.h.:

$$\begin{aligned} i_y &= \sigma_{yx} E_x + \sigma_{yy} E_y \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.63)$$

Damit lässt sich  $E_y$  durch  $E_x$  ausdrücken und es ergibt sich für  $\sigma_{\text{eff}}$ :

$$i_x = \left[ \sigma_{xx} + \frac{\sigma_{xy}^2}{\sigma_{yy}} \right] E_x \quad (2.64)$$

$$\Rightarrow \sigma_{\text{eff}} = \sigma_{xx} + \frac{\sigma_{xy}^2}{\sigma_{yy}} = \sigma_{xx} \left( 1 + \frac{\sigma_{xy}^2}{\sigma_{xx}^2} \right) \quad (2.65)$$

Der MR-Effekt ist in Anlehnung an Gleichung 2.21 wie folgt definiert:

$$MR = \frac{\rho_{\text{eff}} - \rho_0}{\rho_0} \cdot 100\% \quad (2.66)$$

Es wird außer dem effektiven spezifischen Widerstand ( $\rho_{\text{eff}} = 1/\sigma_{\text{eff}}$ ) noch  $\rho_0 = 1/\sigma_0$  benötigt. Es ergibt sich damit für den MR-Effekt:

$$MR = \left[ \frac{\sigma_0 \sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} - 1 \right] \cdot 100\% \quad (2.67)$$

Durch Einsetzen der Leitfähigkeiten nach 2.59 und 2.60 und Umformen ergibt sich für den MR-Effekt eines Halbleiters:<sup>9</sup>

$$MR = \frac{-n_e u_e n_h u_h (u_e - u_h)^2 \cdot B^2}{(n_e u_e - n_h u_h)^2 + u_e^2 u_h^2 (n_e - n_h)^2 \cdot B^2} \cdot 100\% \quad (2.68)$$

---

<sup>9</sup>Das negative Vorzeichen in der Gleichung darf nicht irritieren. Da hier mit vorzeichenbehafteten Beweglichkeiten gerechnet wird, ist die Beweglichkeit der Elektronen negativ, und es ergibt sich tatsächlich ein positiver OMR-Effekt

Gleichung 2.68 kann auch über die Teilleitfähigkeiten ausgedrückt werden.:

$$MR = \frac{\frac{\sigma_e \sigma_h}{e_0^2} \left( \frac{\sigma_e}{n_e} + \frac{\sigma_h}{n_h} \right)^2 \cdot B^2}{(\sigma_e + \sigma_h)^2 + \left( \frac{\sigma_e \sigma_h}{e_0} \right)^2 \left[ \frac{1}{n_h} - \frac{1}{n_e} \right]^2 \cdot B^2} \cdot 100\% \quad (2.69)$$

Der OMR-Effekt eines Halbleiters müsste daher quadratisch mit wachsendem Magnetfeld zunehmen und bei hohen Feldstärken sättigen (für  $n_e \neq n_h$ ). Im Falle eines intrinsischen Halbleiters (für  $n_e = n_h$ ) erfolgt nach Gleichung 2.68 bzw. 2.69 keine Sättigung, sondern ein rein quadratischer Anstieg.

Um eine Vorstellung davon zu bekommen, in welchen Materialien der OMR-Effekt besonders groß ist, wird die folgende Betrachtung gemacht: Zunächst werden die Größen  $\alpha_e$  und  $\alpha_h$  eingeführt:

$$\alpha_e = \frac{n_e}{n_e^\#} \quad (2.70)$$

$$\alpha_h = \frac{n_h}{n_h^\#} \quad (2.71)$$

Diese Größen stellen den Quotienten aus der Teilchendichte des jeweiligen Ladungsträgers und dessen Teilchendichte am stöchiometrischen Punkt ( $n_e^\#$  bzw.  $n_h^\#$ ) bzw. im reinen undotierten Halbleiter dar und können als Maß für die Lage des elektronischen Defektgleichgewichts verstanden werden.

Unter Berücksichtigung dieser Beziehungen ergibt sich für Gleichung 2.68

$$MR = \frac{-u_e u_h (u_e - u_h)^2 \alpha_e^2 \cdot B^2}{(u_e \alpha_e^2 - u_h)^2 + u_e^2 u_h^2 (\alpha_e - 1)^2 \cdot B^2} \cdot 100\% \quad (2.72)$$

Wird des weiteren das Beweglichkeitsverhältnis  $\Psi_e$  eingeführt:

$$\Psi_e = \frac{-u_e}{u_h}, \quad (2.73)$$

so ergibt sich schließlich:

$$MR = \frac{-\Psi_e (-\Psi_e - 1)^2 \alpha_e^2 \cdot B^2}{\frac{1}{u_h} (-\Psi_e \alpha_e^2 - 1)^2 + \Psi_e^2 (\alpha_e - 1)^2 \cdot B^2} \cdot 100\% . \quad (2.74)$$

Wie in Tabelle 2.1 dargestellt, können ausgehend von Gleichung 2.74 verschiedene Grenzfälle betrachtet werden. Die Herleitung von Gleichung 2.72 und 2.74 und die Grenzfallbetrachtungen finden sich im Anhang (siehe Abschnitt 7.1, Seite 135).

		für $\Psi_e = 1$	für $\Psi_e \gg 1$	für $\Psi_e \ll 1$
für $\alpha_e \gg 1$	für kleine $B$	$\frac{4u_h^2}{\alpha_e^2} \cdot B^2$	$\frac{ u_e u_h}{\alpha_e^2} \cdot B^2$	$\frac{ u_e u_h}{\alpha_e^2} \cdot B^2$
	für große $B$	$\frac{4}{\alpha_e^2}$	$\frac{ u_e }{u_h \alpha_e^2}$	$\frac{u_h}{ u_e  \alpha_e^2}$
für $\alpha_e = 1$		$u_h^2 \cdot B^2$	$ u_e  u_h \cdot B^2$	$ u_e  u_h \cdot B^2$
für $\alpha_e \ll 1$	für kleine $B$	$4 u_h^2 \alpha_e^2 \cdot B^2$	$\frac{ u_e ^3}{u_h} \alpha_e^2 \cdot B^2$	$ u_e  u_h \alpha_e^2 \cdot B^2$
	für große $B$	$4 \alpha_e^2$	$\frac{ u_e }{u_h} \alpha_e^2$	$\frac{u_h}{ u_e } \alpha_e^2$

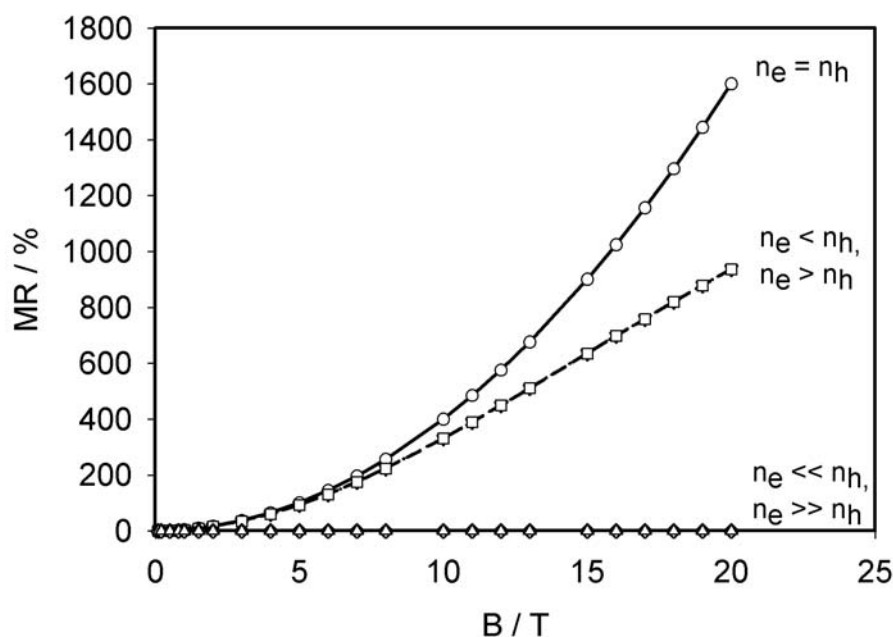
**Tabelle 2.1:** OMR-Effekt (in 100 %) für Systeme mit verschiedenen Beweglichkeiten und Ladungsträgerdichten. Die Berechnung hierzu erfolgt im Anhang (siehe 7.1).

Für ein System mit gleicher Beweglichkeit von Elektronen und Löchern ( $\Psi_e = 1$ ) ist der OMR-Effekt für den stöchiometrischen Fall ( $\alpha_e = 1$ ) am größten. Ist die Beweglichkeit der Elektronen größer als die der Löcher ( $\Psi_e \gg 1$ ) so zeigt ein Halbleiter mit erhöhter Löcherdichte ( $\alpha_e \ll 1$ ) den größten OMR-Effekt. Dieser sättigt allerdings, so dass bei sehr großen Magnetfeldern wieder für das stöchiometrische Material der Effekt am größten wird. Die beiden Fälle ( $\Psi_e \gg 1$  und  $\Psi_e \ll 1$ ) verhalten sich vollkommen identisch. So ist bei einem Material, bei dem die Beweglichkeit der Elektronen kleiner als die der Löcher ist ( $\Psi_e \ll 1$ ), bis zu einer bestimmten Magnetfeldstärke der größte Effekt bei einer erhöhten Elektronendichte zu finden.

In den Abbildungen 2.4, 2.5 und 2.6 sind die Kurvenverläufe für die verschiedenen Fälle in Tabelle 2.1 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei sehr großem Elektronen- oder Löcherüberschuss für alle Beweglichkeitsverhältnisse der OMR-Effekt sehr klein wird. Der große Überschuss eines Ladungsträgers bewirkt – wie beim Metall –, dass sich ein kompensierendes Hall-Feld aufbauen kann und somit der OMR-Effekt klein wird bzw. verschwindet. Insgesamt ist der OMR-Effekt eines Materials mit  $\Psi_e = 1$  am größten, da sich in diesem Fall nur ein kleines Hall-Feld aufbauen kann; für den Fall, dass hier auch noch gleiche Ladungsträgerdichten ( $\alpha_e = 1$ ) vorliegen, wird der Effekt maximal, da ein Hall-Feld gar nicht aufgebaut wird.

Der OMR-Effekt ist über die Teilchendichten  $n_e$  und  $n_h$  und über die Beweglichkeiten  $u_e$  und  $u_h$  temperaturabhängig. Die Teilchendichten sind eine Funktion der Gleichgewichtskonstante  $K_{el}$  (siehe Gleichung 2.166 und 2.169, Seite 58) und hängen deshalb folgendermaßen von der Temperatur ab:

$$n_e n_h = K_{el} = \exp\left(-\frac{\Delta G_e^0}{RT}\right) \left(\frac{N_A}{V_m}\right)^2 \quad (2.75)$$



**Abbildung 2.4:** Der berechnete OMR-Effekt für einen Halbleiter, bei dem die Elektronen- und Löcherbeweglichkeit gleich groß sind ( $\Psi_e = 1$ ).

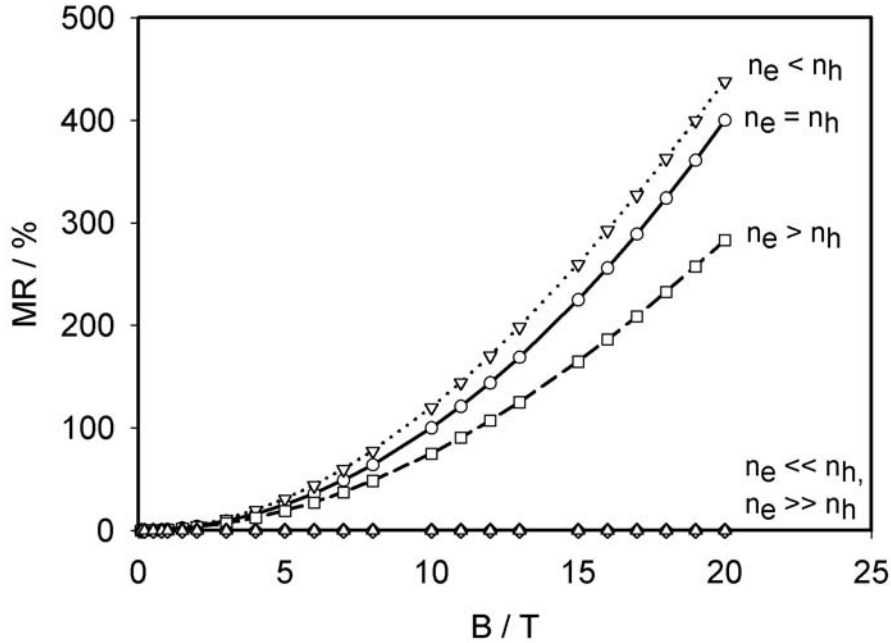
Die Ladungsträgerdichten nehmen somit mit steigender Temperatur zu. In dem vorliegenden Modell wird nur Phononenstreuung berücksichtigt. Bei der Phononenstreuung nehmen die Beweglichkeiten mit steigender Temperatur ab, und zwar gilt nach Ref. [16]:

$$u_i \propto T^{-3/2} \quad (2.76)$$

Im Allgemeinen wird dann die Temperaturabhängigkeit des OMR-Effektes durch die der Teilchendichten<sup>10</sup> dominiert. Damit sollte der OMR-Effekt mit steigender Temperatur kleiner werden. Für den Fall eines stark dotierten sehr schlechten Eigenhalbleiters ist die Teilchendichte allerdings abhängig von der Dotierungsdichte und somit temperaturunabhängig. Für ein solches System und für ein stöchiometrisches Material (vergl. Tabelle 2.1) ist die Temperaturabhängigkeit des MR-Effektes über die Beweglichkeiten gegeben.

Die Hall-Konstante für einen Halbleiter lässt sich genauso wie für ein Metall ermitteln, da auch hier im stationären Zustand kein Strom in  $y$ -Richtung fließt (siehe Gleichung 2.63). Es ergibt sich für die Hall-Konstante:

<sup>10</sup>Wird  $\Delta G_e^0$  näherungsweise als temperaturunabhängig angesehen und der Wert für die Bandlücke von  $\alpha$ -Silberselenid eingesetzt (0,07 eV), so ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante und für die Teilchendichten eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit (bei Anstieg der Temperatur von 0 °C auf 100 °C verdoppelt sich  $K_e$  lediglich).



**Abbildung 2.5:** Der berechnete OMR-Effekt für einen Halbleiter, bei dem die Beweglichkeit der Elektronen größer als die der Löcher ist ( $\Psi_e \gg 1$ ).

$$R_H = \frac{n_h u_h^2 - n_e u_e^2}{(n_h u_h + n_e u_e)^2 e_0} \quad (2.77)$$

Für einen intrinsischen Halbleiter vereinfacht sich dieser Zusammenhang, da  $n_h = n_e$  gilt, so dass sich folgendes ergibt:

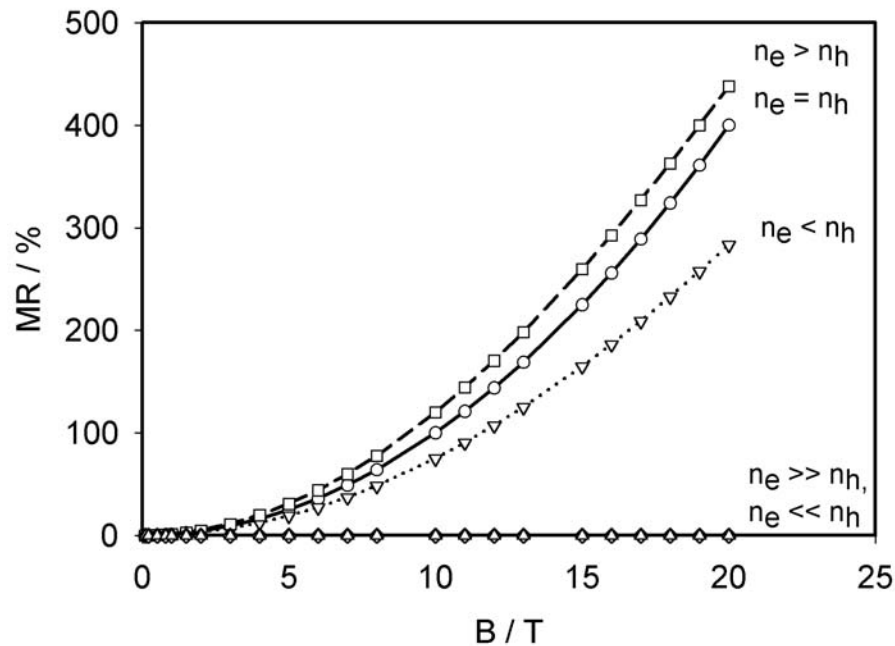
$$R_H^\# = \frac{1}{e_0 n_e} \frac{u_h - u_e}{u_h + u_e} \quad (2.78)$$

Hiernach ist die Hall-Konstante bei Eigenleitung für  $u_h > u_e$  positiv, für  $u_h < u_e$  negativ und für  $u_h = u_e$  Null.

Die Beweglichkeiten lassen sich bei zusätzlicher Messung der Gesamtleitfähigkeit  $\sigma$  (siehe Gleichung 2.53) und bei bekannter Elektronendichte über folgende Zusammenhänge ermitteln.

$$R_H^\# \cdot \sigma = u_h - u_e \quad \text{und} \quad \sigma = n_e e_0 (u_h + u_e) \quad (2.79)$$

Kann die Löcherdichte im Verhältnis zur Elektronendichte vernachlässigt werden bzw. umgekehrt, so vereinfacht sich die Hall-Konstante und es gilt:



**Abbildung 2.6:** Der berechnete OMR-Effekt für einen Halbleiter, bei dem die Beweglichkeit der Löcher größer als die der Elektronen ist ( $\Psi_e \ll 1$ ).

$$R_{H,e} = -\frac{1}{e_0 n_e} \quad \text{bzw.} \quad R_{H,h} = \frac{1}{e_0 n_h} \quad (2.80)$$

Auch hier erlaubt die zusätzliche Messung der Gesamtleitfähigkeit  $\sigma$  die Berechnung der Beweglichkeit:

$$u_e = R_{H,e} \cdot \sigma \quad \text{bzw.} \quad u_h = R_{H,h} \cdot \sigma \quad (2.81)$$

### Der OMR-Effekt in der irreversiblen Thermodynamik

Die Thermodynamik irreversibler Prozesse ist eine Erweiterung der klassischen Gleichgewichtsthermodynamik auf Nichtgleichgewichtszustände [17, 18, 19]. Dabei kann ein homogenes (offenes) System betrachtet werden, in dem chemische Reaktionen stattfinden. Auch ein heterogenes (diskontinuierliches) System, das beispielsweise aus zwei verschiedenen isotropen Phasen besteht, und bei dem die intensiven Zustandsgrößen einen Sprung an der Phasengrenze machen, ist ein Anwendungsgebiet für die irreversible Thermodynamik. Das wichtigste Gebiet der irreversiblen Thermodynamik sind aber kontinuierliche Systeme, bei denen die intensiven Zustandsgrößen eine Funktion der Zeit und der Raumkoordinate sind. Im Rahmen der linearen irreversiblen Thermodynamik wird davon ausgegangen, dass die

thermodynamischen Gleichgewichtsbeziehungen in lokalen (kleinen) Volumina gültig sind (*lokales Gleichgewicht*) und alle Flüsse lineare Funktionen der Kräfte sind. Im Folgenden werden elektrisch leitende Materialien als kontinuierliche Systeme im stationären Zustand betrachtet, also als Systeme, in denen die intensiven Zustandsgrößen von Ort zu Ort variieren, aber zeitlich konstant sind.

In der irreversiblen Thermodynamik wird die Entropieproduktion  $\sigma$  als zentrale Größe eingeführt. Das Kriterium für einen irreversiblen Prozess ist:

$$\sigma = \frac{d\left(\frac{S}{V}\right)}{dt} > 0 \quad (2.82)$$

Mit Hilfe der Entropieproduktion lassen sich die Beziehungen zwischen den verallgemeinerten Flüssen  $\vec{J}_m$  und den Kräften  $\vec{X}_m$  finden:

$$\sigma \cdot T = \sum_m \vec{J}_m \cdot \vec{X}_m \quad (2.83)$$

Die Entropieproduktion (multipliziert mit der Temperatur  $T$ ) ist eine Summe aus den Produkten von allen auftretenden Flüssen und Kräften, wobei die Paare von  $\vec{J}_m$  und  $\vec{X}_m$  als korrespondierende Flüsse und Kräfte bezeichnet werden. Im Bereich der *linearen* irreversiblen Thermodynamik werden alle Flüsse  $\vec{J}_m$  als lineare Funktionen der Kräfte  $\vec{X}_m$  formuliert.<sup>11</sup> Hier werden in einer Reihenentwicklung alle Terme mit höheren Potenzen von  $\vec{X}_m$  vernachlässigt. Dies kann angenommen werden, wenn sich das System in einem Zustand befindet, der nicht weit vom Gleichgewicht entfernt ist. Dann können auch für die Flüsse lineare Beziehungen angesetzt werden. Für ein System mit zwei simultanen Flüssen (1 und 2) ergibt sich beispielsweise:

$$\begin{aligned} \vec{J}_1 &= L_{11}\vec{X}_1 + L_{12}\vec{X}_2 \\ \vec{J}_2 &= L_{21}\vec{X}_1 + L_{22}\vec{X}_2 \end{aligned} \quad (2.84)$$

Die Koeffizienten  $L_{mn}$  werden phänomenologische Transportkoeffizienten genannt. Bei den Koeffizienten mit  $m = n$  handelt es sich um die Diagonalkoeffizienten und bei den Koeffizienten mit  $m \neq n$  um Kreuzkoeffizienten oder Nichtdiagonalkoeffizienten, die Überlagerungserscheinungen zwischen den einzelnen Flüssen beschreiben.

Für ein isotropes System ohne Zentrifugal- oder Magnetfeld gelten die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen:

$$L_{12} = L_{21} \quad \text{bzw. allgemein} \quad L_{mn} = L_{nm} \quad (m, n = 1, 2, \dots) \quad (2.85)$$

<sup>11</sup>Ein Kriterium, ob die Linearisierung erlaubt ist, ist das Verhältnis der durch die Kraft an dem System geleisteten Arbeit  $\Delta W$  zur thermischen Energie  $kT$ . Die Linearisierung ist erlaubt, wenn gilt:  $\Delta W/kT \ll 1$



Dieses fundamentale Theorem von Onsager besagt, dass die Matrix der phänomenologischen Koeffizienten symmetrisch ist, wenn die Flüsse und Kräfte die Entropieproduktion korrekt beschreiben. Es ist die Folge aus der mikroskopischen Reversibilität [19, 20], die die Invarianz bei der Transformation von  $t$  zu  $-t$  bedeutet (mit  $t$ : Zeit).<sup>12</sup> Weiter unten wird die Reziprozitätsbeziehung für den Spezialfall eines Systems im Magnetfeld angegeben.

Die erste Aufgabe in der linearen irreversiblen Thermodynamik besteht nun darin, die Kräfte und ihre korrespondierenden Flüsse so zu definieren, dass mit Gleichung 2.83 die Entropieproduktion (multipliziert mit der Temperatur) korrekt erhalten wird. Hierbei gibt es in aller Regel mehrere Möglichkeiten, korrespondierende Kräfte und Flüsse aufzustellen bzw. können diese so transformiert werden, dass wieder ein korrespondierendes Paar erhalten wird.

Ausgangspunkt für die Formulierung der Entropieproduktion ist die Gibbssche Fundamentalgleichung, also der Zusammenhang zwischen der freien Energie  $F$ , der Entropie  $S$ , dem Druck  $p$ , dem Volumen  $V$ , der Temperatur  $T$ , der Molzahl  $n_i$  und dem chemischen Potential  $\mu_i$ :

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i \cdot dn_i \quad (2.86)$$

Außerdem gilt mit dem Differential der freien Energie  $F = U - TS$ :

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (2.87)$$

Aus der Kombination beider Gleichungen folgt die Gibbsche Hauptgleichung:<sup>13</sup>

$$TdS = dU + pdV - \sum_i \mu_i \cdot dn_i \quad (2.88)$$

Das Einführen von volumenbezogenen Größen und die Berücksichtigung der zeitlichen Änderung  $dt$  ergibt:

$$\frac{\partial S_V}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial U_V}{\partial t} - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t} \quad (2.89)$$

<sup>12</sup>Die Zeitumkehr entspricht der Umkehrung der Bewegungsrichtung des Teilchens. Es wirken dann also die gleichen Kräfte, wie beim ursprünglichen Vorgang.

<sup>13</sup>Wesentliche Arbeitshypothese in der irreversiblen Thermodynamik ist, dass diese thermodynamische Beziehung auch außerhalb vom thermodynamischen Gleichgewicht gilt. Hier spielt die oben erwähnte Annahme des lokalen Gleichgewichts eine Rolle: Die thermodynamischen Größen sollen zu einem bestimmten Zeitpunkt in einem kleinen Volumenelement, das noch eine genügende Anzahl von Teilchen enthält, um ein thermodynamisches Ensemble zu bilden, gültig sein. Dieses Vorgehen ist nur nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht erlaubt. [17]

Der Ausdruck  $\frac{\partial U_V}{\partial t}$  stellt die Bilanz der inneren Energie dar, die über die Bilanz der Gesamtenergie – aus innerer, kinetischer und potentieller Energie – erhalten werden kann. Der zweite Ausdruck in der Gleichung stellt die Stoff- oder Massenbilanz ( $\sum_i \mu_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t}$ ) dar. Werden diese Bilanzen gebildet und weiterhin berücksichtigt, dass nur die interne zeitliche Entropieänderung  $\frac{\partial S_V^i}{\partial t}$  die gesuchte Entropieproduktion darstellt<sup>14</sup>, so gilt:

$$\begin{aligned} T \cdot \sigma &= \frac{\partial S_V^i}{\partial t} = - \sum_i \vec{J}_i \cdot \left[ T \cdot \nabla \left( \frac{\mu_i}{T} \right) + z_i F \cdot \nabla \phi \right] + \vec{J}_U \cdot T \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_r w_r A_r \\ &= \sum_i \vec{J}_i \cdot \vec{X}_i + \vec{J}_U \cdot \vec{X}_U + \sum_r w_r \cdot A_r \geq 0 \end{aligned} \quad (2.90)$$

Der erste Term auf der rechten Seite stellt die Summe der Diffusionsflüsse  $\vec{J}_i$  multipliziert mit den entsprechenden Kräften dar, wobei in der Kraft der Term des elektrischen Feldes (mit  $\phi$ : elektrisches Potential,  $F$ : Faraday-Konstante und  $z_i$ : Ladungszahl) neben dem chemischen Potentialgradienten berücksichtigt ist. Der zweite Term setzt sich aus dem Energiefluß  $\vec{J}_U$  und der korrespondierenden Kraft zusammen. Im dritten Term werden schließlich chemische Reaktionen berücksichtigt (mit  $w_r$ : Reaktionsgeschwindigkeit und  $A_r$ : Affinität).

Bislang ist das Magnetfeld in dieser Bilanz nicht berücksichtigt. Nachfolgend wird ein System ohne chemische Reaktionen, ohne Temperaturgradient und ohne Gradienten in den chemischen Potentialen betrachtet. Nach Haase [18] kann dann die Kraft durch ein stationäres elektromagnetisches Feld in der Entropieproduktion wie folgt angesetzt werden:

$$\begin{aligned} T \cdot \sigma &= \sum_k \vec{J}_k \cdot z_k F \left[ -\nabla \phi + \vec{v}_k \times \vec{B} \right] \\ &= \sum_k \vec{i}_k \cdot \left[ \vec{E} + \vec{v}_k \times \vec{B} \right] \geq 0 \end{aligned} \quad (2.91)$$

Hier wirkt als äußere Kraft also nicht nur das elektrische Feld, sondern auch die Lorentz-Kraft im Magnetfeld, wobei für  $-\nabla \phi$  das elektrische Feld  $\vec{E}$  und für den Fluss  $\vec{J}_k$  multipliziert mit  $z_k F$  die Stromdichte  $\vec{i}_k$  gesetzt wurde.

Für die Stromdichten von Elektronen  $\vec{i}_e$  und Löchern  $\vec{i}_h$  kann dann die folgende phänomenologische Gleichung angesetzt werden:

$$\vec{i}_e = \sigma_{ee} \left[ \vec{E} + \vec{v}_e \times \vec{B} \right] + \sigma_{eh} \left[ \vec{E} + \vec{v}_h \times \vec{B} \right] \quad (2.92)$$

$$\vec{i}_h = \sigma_{he} \left[ \vec{E} + \vec{v}_e \times \vec{B} \right] + \sigma_{hh} \left[ \vec{E} + \vec{v}_h \times \vec{B} \right] \quad (2.93)$$

Wobei die Leitfähigkeiten der Elektronen  $\sigma_{ee}$  und der Löcher  $\sigma_{hh}$  bzw. deren Kreuzkoeffizienten ( $\sigma_{eh}$  und  $\sigma_{he}$ ) die Transportkoeffizienten darstellen.

<sup>14</sup>Die Entropieänderung  $\frac{\partial S_V^a}{\partial t}$ , die durch Wärme- und Stoffaustausch mit der Umgebung zustande kommt, wird als Entropiestromung bezeichnet.

Bislang wurde die Vektorschreibweise beibehalten. In einem auch ursprünglich isotropen System, das in ein Magnetfeld gebracht wird, treten Vorzugsrichtungen auf. Deshalb müssen die Ströme und Kräfte in ihre räumlichen Komponenten  $(x, y, z)$  aufgespalten werden und die phänomenologischen Ansätze für diese Komponenten einzeln formuliert werden. Die Stromdichte und das elektrische Feld kann in Komponentenschreibweise dargestellt werden, und für das Kreuzprodukt aus Geschwindigkeit  $\vec{v}$  und magnetischer Induktion  $\vec{B}$  kann wieder Gleichung 2.25 (Seite 14) geschrieben werden. Damit ergibt sich für Gleichung 2.91:

$$T \cdot \sigma = \sum_k (i_{kx} \vec{e}_x + i_{ky} \vec{e}_y + i_{kz} \vec{e}_z) [E_x \vec{e}_x + E_y \vec{e}_y + E_z \vec{e}_z + \vec{e}_x (v_{ky} B_z - v_{kz} B_y) + \vec{e}_y (v_{kz} B_x - v_{kx} B_z) + \vec{e}_z (v_{kx} B_y - v_{ky} B_x)] \quad (2.94)$$

$$= \sum_k [i_{kx} (E_x + v_{ky} B_z - v_{kz} B_y) + i_{ky} (E_y + v_{kz} B_x - v_{kx} B_z) + i_{kz} (E_z + v_{kx} B_y - v_{ky} B_x)] \quad (2.95)$$

$$= \sum_k [i_{kx} X_{kx} + i_{ky} X_{ky} + i_{kz} X_{kz}] \quad (2.96)$$

Werden Elektronen und Löcher in einem Zwei-Band-Modell berücksichtigt, so ergibt sich für die Stromdichten das folgende lineare Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} i_{ex} &= \sigma_{exex} X_{ex} + \sigma_{exey} X_{ey} + \sigma_{exez} X_{ez} + \sigma_{exhx} X_{hx} + \sigma_{exhy} X_{hy} + \sigma_{exhz} X_{hz} \\ i_{ey} &= \sigma_{eyex} X_{ex} + \sigma_{eyey} X_{ey} + \sigma_{eyez} X_{ez} + \sigma_{eyhx} X_{hx} + \sigma_{eyhy} X_{hy} + \sigma_{eyhz} X_{hz} \\ i_{ez} &= \sigma_{ezex} X_{ex} + \sigma_{ezey} X_{ey} + \sigma_{ezez} X_{ez} + \sigma_{ezhx} X_{hx} + \sigma_{ezhy} X_{hy} + \sigma_{ezhz} X_{hz} \\ i_{hx} &= \sigma_{hxex} X_{ex} + \sigma_{hxey} X_{ey} + \sigma_{hx ez} X_{ez} + \sigma_{hxhx} X_{hx} + \sigma_{hxhy} X_{hy} + \sigma_{hxhz} X_{hz} \\ i_{hy} &= \sigma_{hyex} X_{ex} + \sigma_{hyey} X_{ey} + \sigma_{hyez} X_{ez} + \sigma_{hyhx} X_{hx} + \sigma_{hyhy} X_{hy} + \sigma_{hyhz} X_{hz} \\ i_{hz} &= \sigma_{hzex} X_{ex} + \sigma_{hzey} X_{ey} + \sigma_{hzez} X_{ez} + \sigma_{hzhx} X_{hx} + \sigma_{hzhy} X_{hy} + \sigma_{hzhz} X_{hz} \end{aligned} \quad (2.97)$$

Das Gleichungssystem kann auch in der Matrixschreibweise dargestellt werden:

$$\begin{pmatrix} i_{ex} \\ i_{ey} \\ i_{ez} \\ i_{hx} \\ i_{hy} \\ i_{hz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{exex} & \sigma_{exey} & \sigma_{exez} & \sigma_{exhx} & \sigma_{exhy} & \sigma_{exhz} \\ \sigma_{eyex} & \sigma_{eyey} & \sigma_{eyez} & \sigma_{eyhx} & \sigma_{eyhy} & \sigma_{eyhz} \\ \sigma_{ezex} & \sigma_{ezey} & \sigma_{ezez} & \sigma_{ezhx} & \sigma_{ezhy} & \sigma_{ezhz} \\ \sigma_{hxex} & \sigma_{hxey} & \sigma_{hx ez} & \sigma_{hxhx} & \sigma_{hxhy} & \sigma_{hxhz} \\ \sigma_{hyex} & \sigma_{hyey} & \sigma_{hyez} & \sigma_{hyhx} & \sigma_{hyhy} & \sigma_{hyhz} \\ \sigma_{hzex} & \sigma_{hzey} & \sigma_{hzez} & \sigma_{hzhx} & \sigma_{hzhy} & \sigma_{hzhz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} X_{ex} \\ X_{ey} \\ X_{ez} \\ X_{hx} \\ X_{hy} \\ X_{hz} \end{pmatrix} \quad (2.98)$$

Diese Gleichungen beschreiben das System vollständig. Es soll jetzt der MR-Effekt für verschieden komplexe Systeme behandelt werden.

1. *Isotropes System ohne Kreuzeffekte:* Als erstes wird das einfachste System betrachtet. Hier werden Kreuzeffekte zwischen Elektronen und Löchern vernachlässigt. Dann gilt für alle Kreuzkoeffizienten zwischen Elektronen und Löchern:

$$\begin{aligned} \sigma_{exhx} &= \sigma_{exhy} = \sigma_{exhz} = \sigma_{eyhx} = \sigma_{eyhy} = \sigma_{eyhz} = \\ \sigma_{ezhx} &= \sigma_{ezhy} = \sigma_{ezhz} = \sigma_{hxex} = \sigma_{hxey} = \sigma_{hxex} = \\ \sigma_{hyex} &= \sigma_{hyey} = \sigma_{hyez} = \sigma_{hzex} = \sigma_{hzey} = \sigma_{hzez} = 0 \end{aligned} \quad (2.99)$$

Des Weiteren müssen die Gleichungen in 2.97 auch für den Fall gültig sein, dass  $B_x = B_y = B_z = 0$  ist. Durch ein elektrisches Feld in  $y$ - oder in  $z$ -Richtung kommt es dann natürlich nicht zu einem Stromfluß in  $x$ -Richtung, d. h.  $\sigma_{exey} = \sigma_{exez} = 0$ . Entsprechende Überlegungen führen zu folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned} \sigma_{exey} &= \sigma_{exez} = \sigma_{eyex} = \sigma_{eyez} = \sigma_{ezex} = \sigma_{ezey} = \\ \sigma_{hxhy} &= \sigma_{hxhz} = \sigma_{hyhx} = \sigma_{hyhz} = \sigma_{hzhx} = \sigma_{hzhhy} = 0 \end{aligned} \quad (2.100)$$

Außerdem wird angenommen, dass das System ohne Magnetfeld isotrop ist. Die elektrische Leitfähigkeit ist dann von den Raumrichtungen unabhängig. Die Leitfähigkeiten der Elektronen und Löcher sind deshalb mit den gewöhnlichen Leitfähigkeiten  $\sigma_{e,0}$  bzw.  $\sigma_{h,0}$  gleich zu setzen. Damit gilt dann:

$$\sigma_{exex} = \sigma_{eyey} = \sigma_{ezez} = \sigma_{e,0} \quad (2.101)$$

$$\sigma_{hxhx} = \sigma_{hyhy} = \sigma_{hzhz} = \sigma_{h,0} \quad (2.102)$$

und für die Gesamtleitfähigkeit:

$$\sigma_0 = \sigma_{e,0} + \sigma_{h,0} \quad (2.103)$$

Nun wird der Fall für ein transversales Magnetfeld in  $z$ -Richtung untersucht. Es gilt also  $B_x = B_y = 0$  und  $B_z \equiv B$ . Damit ergibt sich:

$$X_{kx} = E_x + v_{ky}B \quad (2.104)$$

$$X_{ky} = E_y - v_{kx}B \quad (2.105)$$

$$X_{kz} = E_z \quad (2.106)$$

Die Geschwindigkeiten können über die Stromdichten ausgedrückt werden:

$$i_{kx} = n_k z_k e_0 v_{kx} \quad \text{bzw.} \quad i_{ky} = n_k z_k e_0 v_{ky} \quad (2.107)$$

Wird dies berücksichtigt, so ergibt sich mit den Gleichungen in 2.97 für die Elektronen:

$$i_{ex} = E_x \left( \frac{(n_e z_e e_0)^2 \sigma_{exex}}{B^2 \sigma_{exex} \sigma_{eyey} + (n_e z_e e_0)^2} \right) + E_y \left( \frac{n_e z_e e_0 B \sigma_{exex} \sigma_{eyey}}{B^2 \sigma_{exex} \sigma_{eyey} + (n_e z_e e_0)^2} \right) \quad (2.108)$$

$$i_{ey} = E_x \left( \frac{-n_e z_e e_0 B \sigma_{exex} \sigma_{eyey}}{B^2 \sigma_{exex} \sigma_{eyey} + (n_e z_e e_0)^2} \right) + E_y \left( \frac{(n_e z_e e_0)^2 \sigma_{eyey}}{B^2 \sigma_{exex} \sigma_{eyey} + (n_e z_e e_0)^2} \right) \quad (2.109)$$

$$i_{ez} = E_z \sigma_{ezez} \quad (2.110)$$

bzw. für die Löcher:

$$i_{hx} = E_x \left( \frac{(n_h z_h e_0)^2 \sigma_{hxhx}}{B^2 \sigma_{hxhx} \sigma_{hyhy} + (n_h z_h e_0)^2} \right) + E_y \left( \frac{n_h z_h F B \sigma_{hxhx} \sigma_{hyhy}}{B^2 \sigma_{hxhx} \sigma_{hyhy} + (n_h z_h e_0)^2} \right) \quad (2.111)$$

$$i_{hy} = E_x \left( \frac{-n_h z_h F B \sigma_{hxhx} \sigma_{hyhy}}{B^2 \sigma_{hxhx} \sigma_{hyhy} + (n_h z_h e_0)^2} \right) + E_y \left( \frac{(n_h z_h e_0)^2 \sigma_{hyhy}}{B^2 \sigma_{hxhx} \sigma_{hyhy} + (n_h z_h e_0)^2} \right) \quad (2.112)$$

$$i_{hz} = E_z \sigma_{hzhz} \quad (2.113)$$

Die in den Klammern dargestellten Faktoren können als magnetfeldabhängige Leitfähigkeiten ( $\sigma(B)$ ) verstanden werden. Dadurch können die Gleichungen 2.108 bis 2.113 etwas übersichtlicher formuliert werden:

$$\begin{aligned} i_{ex} &= \sigma_{exex}(B)E_x + \sigma_{exey}(B)E_y + \sigma_{exez}(B)E_z \\ i_{ey} &= \sigma_{eyex}(B)E_x + \sigma_{eyey}(B)E_y + \sigma_{eyez}(B)E_z \\ i_{ez} &= \sigma_{ezex}(B)E_x + \sigma_{ezey}(B)E_y + \sigma_{ezez}(B)E_z \\ i_{hx} &= \sigma_{hxhx}(B)E_x + \sigma_{hxhy}(B)E_y + \sigma_{hxhz}(B)E_z \\ i_{hy} &= \sigma_{hyhx}(B)E_x + \sigma_{hyhy}(B)E_y + \sigma_{hyhz}(B)E_z \\ i_{hz} &= \sigma_{hzhx}(B)E_x + \sigma_{hzhy}(B)E_y + \sigma_{hzhz}(B)E_z \end{aligned} \quad (2.114)$$

In Matrixform gilt:

$$\begin{pmatrix} i_{ex} \\ i_{ey} \\ i_{ez} \\ i_{hx} \\ i_{hy} \\ i_{hz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{exex}(B) & \sigma_{exey}(B) & \sigma_{exez}(B) \\ \sigma_{eyex}(B) & \sigma_{eyey}(B) & \sigma_{eyez}(B) \\ \sigma_{ezex}(B) & \sigma_{ezey}(B) & \sigma_{ezez}(B) \\ \sigma_{hxhx}(B) & \sigma_{hxhy}(B) & \sigma_{hxhz}(B) \\ \sigma_{hyhx}(B) & \sigma_{hyhy}(B) & \sigma_{hyhz}(B) \\ \sigma_{hzhx}(B) & \sigma_{hzhx}(B) & \sigma_{hzhz}(B) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.115)$$

Dabei gilt nach Gleichung 2.108 bis 2.113:

$$\begin{aligned} \sigma_{exex}(B) &= \sigma_{eyey}(B) = \sigma_{ezex}(B) = \sigma_{ezey}(B) = \\ \sigma_{hxhx}(B) &= \sigma_{hyhy}(B) = \sigma_{hzhx}(B) = \sigma_{hzhz}(B) = 0 \end{aligned} \quad (2.116)$$

Dies ist auch anschaulich zu verstehen: Ein elektrisches Feld in  $x$ -Richtung sollte zu einem Stromfluss in  $x$ -Richtung führen ( $\sigma_{kxkx}(B) \neq 0$ ). Bei einem in  $z$ -Richtung angelegten Magnetfeld sollte auch ein elektrisches Feld in  $y$ -Richtung zu einem Stromfluß in  $x$ -Richtung führen ( $\sigma_{kxky}(B) \neq 0$ ), da dann das magnetische und das elektrische Feld senkrecht zueinander stehen und ein entsprechender Stromfluß durch die Lorentz-Kraft resultiert. Ein elektrisches Feld in  $z$ -Richtung, das parallel zum Magnetfeld steht, sollte allerdings keinen Stromfluß in  $x$ -Richtung herbeiführen, d. h.  $\sigma_{exex}(B)$  sollte Null sein. Entsprechende Überlegungen führen zu den anderen Zusammenhängen aus 2.116.

Die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen für Systeme in einem Magnetfeld sind im Vergleich zu Gleichung 2.85 modifiziert [21]:

$$L_{ij} = -L_{ji} \quad (i, j = 1, 2, \dots) \quad (2.117)$$

Für den vorliegenden Fall gilt deshalb:

$$\sigma_{exey}(B) = -\sigma_{eyex}(B) \quad \text{und} \quad \sigma_{hxhy}(B) = -\sigma_{hyhx}(B) \quad (2.118)$$

Liegt ein elektrisches Feld in  $y$ -Richtung an, so erfolgt beim Anliegen des Magnetfeldes in  $z$ -Richtung ein Stromfluß in  $x$ -Richtung. Liegt ein gleich großes elektrisches Feld in  $x$ -Richtung an, so verursacht die Lorentz-Kraft einen gleich großen Stromfluß in entgegengesetzter  $y$ -Richtung.

Eine entsprechende Überlegung führt außerdem zu folgenden Zusammenhängen:

$$\sigma_{exex}(B) = \sigma_{eyey}(B) \quad \text{und} \quad \sigma_{hxhx}(B) = \sigma_{hyhy}(B) \quad (2.119)$$

Das Gleichungssystem 2.115 in Matrixschreibweise vereinfacht sich damit zu:

$$\begin{pmatrix} i_{ex} \\ i_{ey} \\ i_{ez} \\ i_{hx} \\ i_{hy} \\ i_{hz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{exex}(B) & \sigma_{exey}(B) & 0 \\ -\sigma_{exey}(B) & \sigma_{exex}(B) & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{e,0} \\ \sigma_{hxhx}(B) & \sigma_{hxhy}(B) & 0 \\ -\sigma_{hxhy}(B) & \sigma_{hxhx}(B) & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{h,0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.120)$$

Bislang wurde die Stromdichte für die beiden Bauelemente Elektron und Loch (vergl. Abschnitt 2.3.2, Seite 56) getrennt angegeben. Tatsächlich kann mit einer (ionisch blockierenden) Elektrode aber nicht zwischen diesen beiden Stromdichten unterschieden werden, sondern nur der Stromfluß eines allgemeinen elektronischen Ladungsträgers gemessen werden. Dies entspricht der Gesamtstromdichte  $\vec{i} = \vec{i}_e + \vec{i}_h$ . Wie bereits erwähnt, können die korrespondierenden Flüsse und Kräfte auch anders formuliert werden. Einzige Bedingung ist, dass die gewählten Flüsse und Kräfte die Entropieproduktion ebenfalls korrekt wiedergeben. Wird also ein Fluß mit einer Matrix  $\mathbf{M}$  transformiert:

$$\mathbf{J}' = \mathbf{M}\mathbf{J} \quad (2.121)$$

so muss das Produkt aus Kraft und Transportkoeffizient entsprechend transformiert werden:

$$\mathbf{J}' = \mathbf{M}\mathbf{L}\mathbf{X} = \mathbf{L}'\mathbf{X} \quad (2.122)$$

Es werden somit  $\mathbf{J}$  und  $\mathbf{L}$  mit der Matrix  $\mathbf{M}$  multipliziert. In anderen Fällen, z. B. bei der Transformation des Flusses der inneren Energie zum Wärmefluß, kann eine Transformation folgender Form notwendig sein [22]:

$$\mathbf{J}' = \mathbf{M}\mathbf{L}\mathbf{M}^T(\mathbf{M}^T)^{-1}\mathbf{X} = \mathbf{L}'\mathbf{X}' \quad (2.123)$$

Hier wird zusätzlich die Kraft mit der Inversen der transponierten Matrix  $(\mathbf{M}^T)^{-1}$  und die Transportkoeffizienten-Matrix mit der transponierten Matrix  $\mathbf{M}^T$  multipliziert.

Um die Gesamtstromdichten aus 2.120 zu erhalten, wird folgende Transformation durchgeführt:

$$\begin{pmatrix} i_{ex} + i_{hx} \\ i_{ey} + i_{hy} \\ i_{ez} + i_{hz} \\ i_{hx} \\ i_{hy} \\ i_{hz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} i_{ex} \\ i_{ey} \\ i_{ez} \\ i_{hx} \\ i_{hy} \\ i_{hz} \end{pmatrix} \quad (2.124)$$

Für die Transportkoeffizienten-Matrix ergibt sich:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{exex}(B) + \sigma_{hxhx}(B) & \sigma_{exey}(B) + \sigma_{hxhy}(B) & 0 \\ -\sigma_{exey}(B) + -\sigma_{hxhy}(B) & \sigma_{exex}(B) + \sigma_{hxhx}(B) & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{e,0}(B) + \sigma_{h,0}(B) \\ \sigma_{hxhx}(B) & \sigma_{hxhy}(B) & 0 \\ -\sigma_{hxhy}(B) & \sigma_{hxhx}(B) & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{h,0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sigma_{exex}(B) & \sigma_{exey}(B) & 0 \\ -\sigma_{exey}(B) & \sigma_{exex}(B) & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{e,0} \\ \sigma_{hxhx}(B) & \sigma_{hxhy}(B) & 0 \\ -\sigma_{hxhy}(B) & \sigma_{hxhx}(B) & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{h,0} \end{pmatrix} \quad (2.125)$$

Wird nun noch für  $\sigma_{exex}(B) + \sigma_{hxhx}(B) = \sigma_{xx}(B)$ ,  $\sigma_{exey}(B) + \sigma_{hxhy}(B) = \sigma_{xy}(B)$  eingesetzt und werden nur noch die Gesamtströme ( $i_{ex} + i_{hx} = i_x$  ...usw.) betrachtet, so ergibt sich:

$$\begin{pmatrix} i_x \\ i_y \\ i_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx}(B) & \sigma_{xy}(B) & 0 \\ -\sigma_{xy}(B) & \sigma_{xx}(B) & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.126)$$

Für die Leitfähigkeiten gilt:

$$\begin{aligned} \sigma_{xx}(B) &= \left( \frac{\sigma_{e,0}(z_e n_e e_0)^2}{B^2 \sigma_{e,0}^2 + (z_e n_e e_0)^2} \right) + \left( \frac{\sigma_{h,0}(z_h n_h e_0)^2}{B^2 \sigma_{h,0}^2 + (z_h n_h e_0)^2} \right) \\ &= \sigma_{yy}(B) \end{aligned} \quad (2.127)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{xy}(B) &= \left( \frac{B z_e n_e e_0 \sigma_{e,0}^2}{B^2 \sigma_{e,0}^2 + (z_e n_e e_0)^2} \right) + \left( \frac{B z_h n_h e_0 \sigma_{h,0}^2}{B^2 \sigma_{h,0}^2 + (z_h n_h e_0)^2} \right) \\ &= -\sigma_{yx}(B) \end{aligned} \quad (2.128)$$

$$\sigma_{zz}(B) = \sigma_0 \quad (2.129)$$

Wie auch schon vorher aus 2.108, 2.109, 2.111 und 2.112 zu erkennen, sind  $\sigma_{xx}(B)$  und  $\sigma_{yy}(B)$  gerade Funktionen von  $B$  und  $\sigma_{xy}(B)$  bzw.  $\sigma_{yx}(B)$  sind ungerade Funktionen von  $B$ .



Auch das ist anschaulich zu verstehen: Bei einem in  $x$ -Richtung angelegten elektrischen Feld ändert sich durch Umkehrung der Richtung des Magnetfeldes die Stromrichtung nicht. Deshalb muss  $\sigma_{xx}(B)$  (bzw. entsprechend  $\sigma_{yy}(B)$ ) eine gerade Funktion von  $B$  sein. Bei einem in  $y$ -Richtung angelegten elektrischen Feld resultiert durch die Lorentz-Kraft bei Anliegen eines Magnetfeldes in  $z$ -Richtung ein Stromfluß in  $x$ -Richtung. Wird allerdings die Richtung des Magnetfeldes umgedreht, so fließt auch der Strom in die entgegengesetzte  $x$ -Richtung, d. h.  $\sigma_{xy}(B)$  (bzw. entsprechend  $\sigma_{yx}(B)$ ) müssen ungerade Funktionen von  $B$  sein. Der Magnetowiderstands-Effekt ergibt sich nach den gleichen Überlegungen, die zu den Gleichungen 2.62 bis 2.67 geführt haben, als:

$$MR = \left[ \frac{\sigma_0 \sigma_{xx}(B)}{\sigma_{xx}^2(B) + \sigma_{xy}^2(B)} - 1 \right] \cdot 100\% \quad (2.130)$$

Durch Einsetzen der Leitfähigkeiten nach 2.127 und 2.128, Berücksichtigung von  $\sigma_{k,0} = q_k n_k u_k$  und Umformen ergibt sich der Zusammenhang, der bereits mit Hilfe der Drude-Lorentz-Gleichung formuliert wurde (siehe 2.68):

$$MR = \frac{-n_e u_e n_h u_h (u_e - u_h)^2 \cdot B^2}{(n_e u_e - n_h u_h)^2 + u_e^2 u_h^2 (n_e - n_h)^2 \cdot B^2} \cdot 100\% \quad (2.131)$$

Dies ist zwingend, da im Prinzip wieder von einem gemittelten Teilchen in einem ohne Magnetfeld isotropen System ausgegangen wurde und Kreuzeffekte vernachlässigt wurden. Im Folgenden werden jetzt aber auch die drei anderen möglichen Fälle betrachtet: 2. anisotropes System ohne Kreuzeffekte, 3. anisotropes System mit Kreuzeffekten, 4. isotropes System mit Kreuzeffekten.

*2. Anisotropes System ohne Kreuzeffekte:* Handelt es sich bei dem untersuchten Kristall um ein anisotropes System, so sind die Annahmen hinfällig, die in 2.101 und 2.102 gemacht wurden, und es muss mit den raumrichtungsabhängigen Leitfähigkeiten gerechnet werden. Es gilt dann für die Leitfähigkeiten:

$$\sigma_{xx}(B) = \left( \frac{\sigma_{exex}(z_e n_e e_0)^2}{B^2 \sigma_{exex} \sigma_{eyey} + (z_e n_e e_0)^2} \right) + \left( \frac{\sigma_{hxhx}(z_h n_h e_0)^2}{B^2 \sigma_{hxhx} \sigma_{hyhy} + (z_h n_h e_0)^2} \right) \quad (2.132)$$

$$\sigma_{yy}(B) = \left( \frac{\sigma_{eyey}(z_e n_e e_0)^2}{B^2 \sigma_{exex} \sigma_{eyey} + (z_e n_e e_0)^2} \right) + \left( \frac{\sigma_{hyhy}(z_h n_h e_0)^2}{B^2 \sigma_{hxhx} \sigma_{hyhy} + (z_h n_h e_0)^2} \right) \quad (2.133)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{xy}(B) &= \left( \frac{B z_e n_e e_0 \sigma_{exex} \sigma_{eyey}}{B^2 \sigma_{exex} \sigma_{eyey} + (z_e n_e e_0)^2} \right) + \left( \frac{B z_h n_h e_0 \sigma_{hxhx} \sigma_{hyhy}}{B^2 \sigma_{hxhx} \sigma_{hyhy} + (z_h n_h e_0)^2} \right) \\ &= -\sigma_{yx}(B) \end{aligned} \quad (2.134)$$

Dies hat auch zur Konsequenz, dass für den gemessenen MR-Effekt in  $x$ -Richtung eine etwas andere Funktion gilt:

$$MR = \frac{\rho_{\text{eff}} - \rho_{xx}}{\rho_{xx}} \cdot 100\% \quad (2.135)$$

Damit ergibt sich anstelle von Gleichung 2.130:

$$MR = \left[ \frac{\sigma_{yy}(B)\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}(B)\sigma_{yy}(B) + \sigma_{xy}^2(B)} - 1 \right] \cdot 100\% \quad (2.136)$$

Für den Magnetowiderstands-Effekt in einem anisotropen System ergibt sich bei Berücksichtigung von raumrichtungsabhängigen Beweglichkeiten in den Leitfähigkeiten (z. B.  $\sigma_{kx} = q_k n_k u_{kx}$ ) ein Zusammenhang folgender Form:

$$MR = \frac{-n_e n_h u_{ex} u_{hy} (u_{ex} - u_{hy})^2 B^2}{(n_e u_{ex} - n_h u_{hy})(n_e u_{ex} - n_h u_{hy}) + (n_e - n_h)^2 u_{ex} u_{ex} u_{hy}^2 B^2} \cdot 100\% \quad (2.137)$$

*3. Anisotropes System mit Kreuzeffekten:* Bislang wurden die Kreuzeffekte durch Wechselwirkung von Elektronen und Löchern vernachlässigt. Werden diese jetzt zusätzlich berücksichtigt, indem  $\sigma_{exhx}$ ,  $\sigma_{hxex}$ ,  $\sigma_{eyhy}$ ,  $\sigma_{hyey}$ ,  $\sigma_{ezhz}$  und  $\sigma_{hzez}$  nicht null gesetzt werden, ergeben sich folgende Leitfähigkeiten:

$$\sigma_{xx}(B) = \left( \frac{(\sigma_{exex} + \sigma_{exhx})(z_e n_e e_0)^2}{B^2(\sigma_{exex} + \sigma_{exhx})(\sigma_{eyey} + \sigma_{eyhy}) + (z_e n_e e_0)^2} \right) + \left( \frac{(\sigma_{hxhx} + \sigma_{hxex})(z_h n_h e_0)^2}{B^2(\sigma_{hxhx} + \sigma_{hxex})(\sigma_{hyhy} + \sigma_{hyey}) + (z_h n_h e_0)^2} \right) \quad (2.138)$$

$$\sigma_{yy}(B) = \left( \frac{(\sigma_{eyey} + \sigma_{eyhy})(z_e n_e e_0)^2}{B^2(\sigma_{exex} + \sigma_{exhx})(\sigma_{eyey} + \sigma_{eyhy}) + (z_e n_e e_0)^2} \right) + \left( \frac{(\sigma_{hyhy} + \sigma_{hyey})(z_h n_h e_0)^2}{B^2(\sigma_{hxhx} + \sigma_{hxex})(\sigma_{hyhy} + \sigma_{hyey}) + (z_h n_h e_0)^2} \right) \quad (2.139)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{xy}(B) &= \left( \frac{B z_e n_e e_0 (\sigma_{exex} + \sigma_{exhx})(\sigma_{eyey} + \sigma_{eyhy})}{B^2(\sigma_{exex} + \sigma_{exhx})(\sigma_{eyey} + \sigma_{eyhy}) + (z_e n_e e_0)^2} \right) + \\ &\quad \left( \frac{B z_h n_h e_0 (\sigma_{hxhx} + \sigma_{hxex})(\sigma_{hyhy} + \sigma_{hyey})}{B^2(\sigma_{hxhx} + \sigma_{hxex})(\sigma_{hyhy} + \sigma_{hyey}) + (z_h n_h e_0)^2} \right) \\ &= -\sigma_{xy}(B) \end{aligned} \quad (2.140)$$

$$\sigma_{zz}(B) = \sigma_{ez ez} + \sigma_{ezhz} + \sigma_{hzhz} + \sigma_{hzez} \quad (2.141)$$

Für die Kreuzkoeffizienten gilt nach den Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen 2.85:

$$\begin{aligned} \sigma_{exhx} &= \sigma_{hxex} \\ \sigma_{eyhy} &= \sigma_{hyey} \\ \sigma_{ezhz} &= \sigma_{hzez} \end{aligned} \quad (2.142)$$

Es ergibt sich dann mit Gleichung 2.136 für den MR-Effekt in einem anisotropen System bei Berücksichtigung von Kreuzeffekten:

$$MR = \frac{a_1 \cdot B^2}{b_1 + c_1 \cdot B^2} \cdot 100\% \quad (2.143)$$

$$\begin{aligned} a_1 &= (\sigma_{eyhy} - e_0 n_e u_{ex})(\sigma_{exhx} n_e + \sigma_{exhx} n_h - e_0 n_e n_h u_{ex} + e_0 n_e n_h u_{hx})^2 (\sigma_{eyhy} + e_0 n_h u_{hy}) \\ b_1 &= (e_0 n_e n_h)^2 (-2\sigma_{exhx} + e_0 n_e u_{ex} - e_0 n_h u_{hx})(-2\sigma_{eyhy} + e_0 n_e u_{ex} - e_0 n_h u_{hy}) \\ c_1 &= (n_e - n_h)^2 (\sigma_{exhx} - e_0 n_e u_{ex})(\sigma_{eyhy} - e_0 n_e u_{ex})(\sigma_{exhx} + e_0 n_h u_{hx})(\sigma_{eyhy} + e_0 n_h u_{hy}) \end{aligned}$$

4. *Isotropes System mit Kreuzeffekten:* Wird das Ergebnis (Gleichung 2.143) für ein isotropes System vereinfacht, so ergibt sich bei ausschließlicher Berücksichtigung von Kreuzeffekten für den MR-Effekt:

$$MR = \frac{a_2 \cdot B^2}{b_2 + c_2 \cdot B^2} \cdot 100\% \quad (2.144)$$

$$\begin{aligned} a_2 &= \sigma_{exhx} (1 - e_0 n_e u_e) (1 + e_0 n_h u_h) (\sigma_{exhx} n_e + \sigma_{exhx} n_h - e_0 n_e n_h u_e + e_0 n_e n_h u_h)^2 \\ b_2 &= [e_0 n_e n_h (-2\sigma_{exhx} + e_0 n_e u_e - e_0 n_h u_h)]^2 \\ c_2 &= [(n_e - n_h) (\sigma_{exhx} - e_0 n_e u_e) (\sigma_{exhx} + e_0 n_h u_h)]^2 \end{aligned}$$

Wie aus den Ergebnissen für den MR-Effekt in den Gleichungen 2.131, 2.137, 2.143 und 2.144 zu erkennen ist, ist der eigentliche Kurvenverlauf des OMR-Effektes auch bei anisotropen Systemen und unter Berücksichtigung von Kreuzeffekten immer der gleiche: Bei kleinen Magnetfeldern steigt der MR-Effekt quadratisch mit der Feldstärke, um dann bei großen Feldstärken zu sättigen.

### Der OMR-Effekt abgeleitet aus der Boltzmannschen Transportgleichung

Im thermodynamischen Gleichgewicht können Elektronen im klassischen Fall durch die Boltzmannsche Gleichgewichtsverteilung beschrieben werden. Analog kann für Elektronen in

einem Nichtgleichgewichtszustand (einem stationären Transportprozess) eine entsprechende *Nichtgleichgewichtsverteilungsfunktion*  $f$  eingeführt werden:

$$\begin{aligned} f(v_x, v_y, v_z, x, y, z, t) dv_x dv_y dv_z dx dy dz &= f(v, r, t) d^3v d^3r \\ &= f(\vec{v}, \vec{r}, t) d\vec{v} d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.145)$$

$f$  ist gleich der Zahl der Ladungsträger zum Zeitpunkt  $t$  am Ort  $r$  im Volumen  $d^3r = dx dy dz$  mit Geschwindigkeiten zwischen  $v_x$  und  $v_x + dv_x$ ,  $v_y$  und  $v_y + dv_y$  und  $v_z$  und  $v_z + dv_z$ . Da hier die Beschreibung der Ladungsträger mit Hilfe der gleichzeitigen Vorgabe ihrer Koordinaten und Geschwindigkeiten erfolgt, ist dies nur möglich, wenn für ihre Bewegung die Gesetze der klassischen Mechanik gelten.

Die Boltzmannsche Transportgleichung [16, 8, 14] ergibt sich aus 2.145, wenn eine Zeitänderung  $dt$  betrachtet wird. Nach dem Liouville-Theorem<sup>15</sup> der klassischen Mechanik gilt, dass die Verteilung erhalten bleibt, wenn einem Volumenelement längs einer Flusslinie gefolgt wird:

$$f(\vec{v} + d\vec{v}, \vec{r} + d\vec{r}, t + dt) = f(\vec{v}, \vec{r}, t) \quad (2.146)$$

Dies gilt allerdings nur, wenn keine Stoßprozesse stattfinden. Unter der Annahme von Stößen ergibt sich:

$$f(\vec{v} + d\vec{v}, \vec{r} + d\vec{r}, t + dt) - f(\vec{v}, \vec{r}, t) = \left( \frac{df}{dt} \right)_{Stöße} dt \quad (2.147)$$

und damit:

$$\vec{v} \cdot \nabla_v f + \vec{r} \cdot \nabla_r f + \left( \frac{df}{dt} \right) dt = \left( \frac{df}{dt} \right)_{Stöße} dt \quad (2.148)$$

bzw. mit der Beschleunigung  $\vec{a} = d\vec{v}/dt$ :

$$\vec{a} \cdot \nabla_v f + \vec{v} \cdot \nabla_r f + \left( \frac{df}{dt} \right) = \left( \frac{df}{dt} \right)_{Stöße} \quad (2.149)$$

---

<sup>15</sup>Eine äquivalente Formulierung des Liouville-Theorems besagt, dass das Volumen einer beliebigen Phasenbildpunktmenge zwar im Laufe der zeitlichen Entwicklung seine Gestalt ändert, seine Größe aber beibehält. Dabei wird von der Tatsache ausgegangen, dass im Laufe der Zeit keine Phasenbildpunkte neu entstehen oder verschwinden können.

Dies ist die allgemeine Form der **Boltzmannschen Transportgleichung**. Die Gleichung vereinfacht sich für isotherme Systeme. Dann hängt die Funktion  $f$  nicht mehr von  $\vec{r}$  ab, d. h.  $\nabla_r f = 0$  und damit folgt:

$$\vec{a} \cdot \nabla_v f + \left( \frac{df}{dt} \right)_{Stöße} = \left( \frac{df}{dt} \right)_{Stöße} \quad (2.150)$$

Durch Umformen und Ersetzen der Beschleunigung im elektrischen Feld durch  $\vec{a} = -\frac{e_0}{m^*} \vec{E}$  ergibt sich für den stationären Fall:

$$\begin{aligned} \left( \frac{df}{dt} \right) &= \frac{e_0}{m^*} \vec{E} \cdot \nabla_v f + \left( \frac{df}{dt} \right)_{Stöße} \\ &= \left( \frac{df}{dt} \right)_{Feld} + \left( \frac{df}{dt} \right)_{Stöße} = 0 \end{aligned} \quad (2.151)$$

Liegt an dem betrachteten Leiter zusätzlich zu dem elektrischen Feld auch ein Magnetfeld an, so muss der Beitrag im Feldterm ergänzt werden.

$$\left( \frac{df}{dt} \right)_{Feld} = \frac{e_0}{m^*} \left( \vec{E} + [\vec{v} \times \vec{B}] \right) \cdot \nabla_v f \quad (2.152)$$

Wenn die Funktion  $f(v, r, t)$  bekannt ist, so kann die Stromdichte eines Ladungsträgers mit der Ladung  $q$  im Punkt  $r$  zum Zeitpunkt  $t$  berechnet werden. Die Stromdichte in  $x$ -Richtung ist:

$$i_x = q \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(v, r, t) v_x dv_x dv_y dv_z \quad (2.153)$$

Beim Studium der Änderung des elektrischen Widerstandes im Magnetfeld mit Hilfe der Boltzmannschen Transportgleichung können verschiedene Fälle untersucht werden. Es können Fälle mit mehreren Sorten von Ladungsträgern (Elektronen, Löcher, leichte und schwere Löcher) betrachtet werden und es kann von verschiedenen Streumechanismen für die Ladungsträger ausgegangen werden: Schwingungen des atomaren Gitters in einem kovalent gebundenen Festkörper, ionisierte oder neutrale Störstellen, Schwingungen des Ionengitters in einem Ionenkristall usw.. Außerdem ist es möglich, zwischen einem entarteten und nicht-entarteten Zustand des Elektronengases zu unterscheiden<sup>16</sup> und Details der Bandstruktur

<sup>16</sup>Hierbei kommt der Begriff der Entartung aus der Quantenstatistik und meint die Abweichung eines Systems von den Gesetzmäßigkeiten der klassischen Boltzmannschen Statistik. Für ein entartetes System wird dann als Gleichgewichtsverteilungsfunktion die Fermi-Diracsche anstatt der Boltzmannschen Verteilungsfunktion angesetzt.

des Leiters zu berücksichtigen.

Bei der Beschreibung galvanomagnetischer Eigenschaften mit der Boltzmannschen Transporttheorie werden im allgemeinen nochmals drei Fälle unterschieden:

- schwaches Magnetfeld: Wenn  $\omega_c \cdot \tau = \frac{\omega_c}{\omega_S} \ll 1$  ist, so findet Streuung wesentlich häufiger als Rotation auf einer Landau-Bahn statt.
- starkes Magnetfeld: Wenn  $\omega_c \cdot \tau = \frac{\omega_c}{\omega_S} \gg 1$  ist, so findet Rotation wesentlich häufiger als Streuung statt.
- sehr starkes Magnetfeld und hinreichend niedrige Temperaturen: Wenn  $k \cdot T \leq \hbar \cdot \omega_c$  ist, werden Oszillationen der diamagnetischen Suszeptibilität (de Haas-van Alphen-Effekt) beobachtet, die eine direkte Folge der Quantisierung der Elektronenbewegung im Magnetfeld sind. Da die Transportgleichung quasiklassisch ist, ist sie jenseits dieser Bedingung nicht mehr anwendbar.

Als Ergebnisse für den Magnetowiderstands-Effekt in Metallen und Halbleitern ergeben sich nach der Boltzmannschen Transporttheorie Zusammenhänge folgender Form:

$$MR \propto B^2 \quad \text{für } \omega_c \cdot \tau \ll 1 \quad (2.154)$$

$$MR = \text{const.} \quad \text{für } \omega_c \cdot \tau \gg 1 \quad (2.155)$$

Der vorhergesagte Kurvenverlauf – mit einem quadratischen Anstieg bei kleinen Magnetfeldern und der Sättigung des MR-Effektes bei großen Feldern – entspricht also wiederum dem, der sich aus der Drude-Lorentz-Gleichung und aus der irreversiblen Thermodynamik ergibt.

Die aus der Transporttheorie vorhergesagte Temperaturabhängigkeit des MR-Effektes hängt sehr davon ab, welches System behandelt wird und welche Faktoren in der Proportionalitätskonstante vor  $B^2$  und in die Konstante des Sättigungseffektes eingehen. Werden beispielsweise mehrere Streumechanismen berücksichtigt, so gehen die verschiedenen Beweglichkeiten in die Konstanten ein und die Temperaturabhängigkeit kann recht kompliziert werden. Bei Halbleitern dominieren bei sehr tiefen Temperaturen die Streuungen an neutralen und ionisierten Störstellen und bei höheren Temperaturen die Wechselwirkungen mit den Gitterschwingungen [14]. Deshalb nehmen im Bereich der Störstellenstreuung die Beweglichkeiten mit wachsender Temperatur zu ( $u_i \propto T^{3/2}$ ), in dem Bereich der Gitterstreuung dagegen nehmen die Beweglichkeiten ab ( $u_i \propto T^{-3/2}$ ). Dies gilt hauptsächlich für die Beweglichkeit der Elektronen. Bei den Löchern können auch Interband-Streuprozesse eine große Rolle spielen, oder aber sie wandern nur durch thermisch aktivierte Hopping-Prozesse. In letzterem Fall steigt dann die Beweglichkeit mit steigender Temperatur ( $u_i \propto \exp\left(-\frac{E_H}{kT}\right)$ ). Je nach dem betrachteten System ergibt sich also ein Anstieg oder ein Abfall des MR-Effekts mit steigender Temperatur.

Die experimentellen Ergebnisse für die Änderung des Widerstandes im Magnetfeld stimmen aber trotz des besseren Modells gerade bei Metallen oft schlecht mit den Ergebnissen aus der Boltzmannschen Transporttheorie überein. Wie bereits in Abschnitt 2.2.1 (Seite 13) erwähnt, wird für Metalle bei großen Magnetfeldern häufig eine lineare Feldabhängigkeit gefunden. Dies ist mit der Transporttheorie nicht vorherzusagen (vergl. hierzu Abschnitt 2.2.2, Seite 41). Außerdem stimmen auch bei Halbleitern die Ergebnisse der experimentellen Proportionalitätskonstanten meist nur schlecht mit den theoretisch vorhergesagten überein. Auch die von der Theorie vorausgesagte Temperaturabhängigkeit wird durch Experimente häufig nicht bestätigt. Diese Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment lassen sich damit begründen, dass die tatsächliche Energieverteilung der Ladungsträger wesentlich komplizierter ist, als in dieser einfachen Theorie vorausgesetzt wird.

### Der longitudinale Magnetowiderstands-Effekt

Liegen Stromrichtung und Magnetfeldrichtung parallel zueinander, so bewegen sich nicht automatisch alle Ladungsträger nur in diese Richtung. Die Ladungsträger haben bereits im Gleichgewicht eine thermische Geschwindigkeit mit Komponenten in alle Richtungen. Durch ein anliegendes elektrisches Feld gibt es zwar eine Netto-Drift in Feldrichtung, aber es bleiben insgesamt alle Richtungen erhalten. Ladungsträger, die senkrecht zum Magnetfeld wandern, erfahren also auch hier die Lorentz-Kraft. Insgesamt gesehen bedeutet dies, dass die Ladungsträger beim Transport durch ein gleichzeitig angelegtes Magnetfeld einen längeren Weg durch den Kristall zurücklegen. Es sollte sich also auch bei der longitudinalen Anordnung ein positiver Magnetowiderstands-Effekt ergeben.

### 2.2.2 Magnetowiderstands-Effekt im Quantenbereich

Im Falle tiefer Temperaturen und sehr großer Magnetfelder kann der Ladungstransport im gekreuzten elektrischen und magnetischen Feld nicht mehr klassisch beschrieben werden. Die Ladungsträger sind bei gekreuztem elektrischen Feld ( $x$ -Richtung) und magnetischen Feld ( $z$ -Richtung) in einer  $x - y$ -Ebene in einer Landau-Bahn (siehe Abb. 2.3) lokalisiert. Die  $v_z$  Komponente bleibt unbeeinflusst, d. h. der Ladungsträger ist „eindimensional frei“. Die kinetische Energie ( $W_{\text{kin}}$ ) der Ladungsträger wird auf ihre Rotations- ( $W_{\text{rot}}$ ) und Translationsbewegung aufgeteilt.

$$W_{\text{kin}} = W_{\text{rot}} + \frac{1}{2} m^* v_z^2 \quad (2.156)$$

Die Rotation in den Landau-Niveaus ist nun mehr quantisiert. Mit der Quantenzahl  $n$  und dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$  ( $\hbar = h/2\pi$ ) gilt:

$$\begin{aligned}
W_{\text{rot},n} &= \hbar\omega_c \left(\frac{1}{2} + n\right) \quad n = 0, 1, 2, \dots \\
&= \frac{1}{2}m^*\omega_c^2 r^2
\end{aligned} \tag{2.157}$$

Durch Einsetzen der Zyklotron-Frequenz ergibt sich hieraus für die möglichen Bahnradien:

$$r_n = \sqrt{\frac{\hbar}{e_0 B} (1 + 2n)} \quad n = 0, 1, 2, \dots \tag{2.158}$$

Es ist ersichtlich, dass die Bahnradien nur von  $B$ , nicht aber von der Masse des Ladungsträgers abhängen (z. B. für den Grundzustand  $n = 0$ :  $r_0(1 \text{ Tesla}) = 254 \text{ \AA}$  und  $r_0(10 \text{ Tesla}) = 81 \text{ \AA}$ ).

Der Übergang von einer Bahn zur nächsten (z. B. von  $r_0$  nach  $r_1$ ) ist mit einem Energiequant von  $\hbar\omega_c$  verbunden. Diese Energie nimmt mit steigender Feldstärke zu, da  $\omega_c = e_0 B / m^*$  ist. Die Energie des Grundzustandes beträgt nach Gleichung 2.157  $W_{\text{rot},0} = \frac{1}{2}\hbar\omega_c$ .

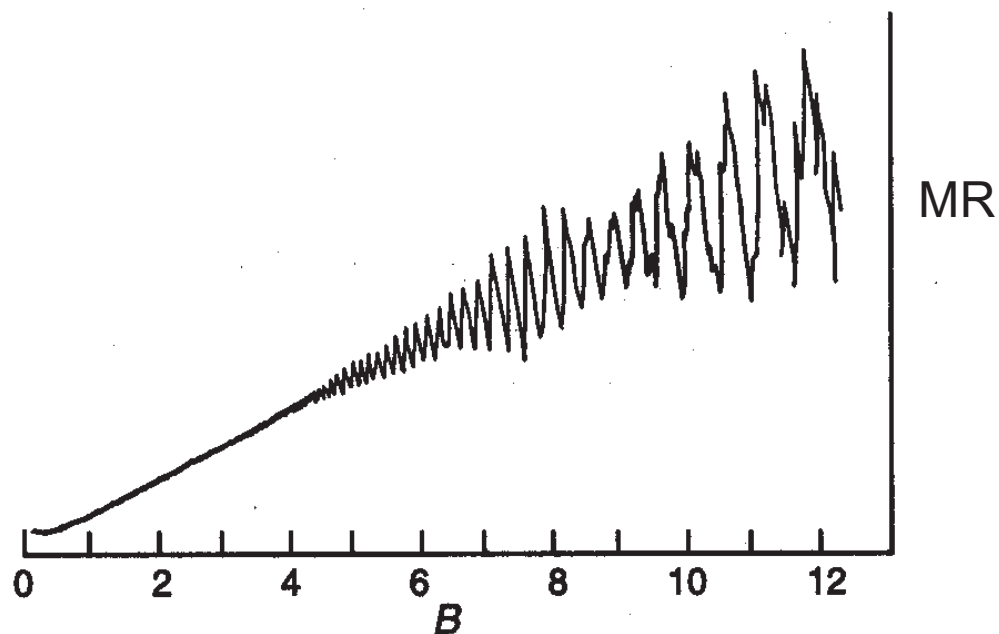
Es können verschiedene Fälle unterschieden werden [23, 24]: Die Quantisierung tritt überhaupt nur in Erscheinung, wenn  $\omega_c\tau \gg 1$  gilt, d. h. wenn die Ladungsträger mehrfach hintereinander im Magnetfeld rotieren, bevor sie an einer Unregelmäßigkeit im Kristallgitter gestreut werden. Entspricht die thermische Energie  $kT$  (mit  $k$ : Boltzmann-Konstante) in etwa der Fermi-Energie  $E_F$  ( $kT \approx E_F$ ) und ist zudem die thermische Energie viel größer als ein Energiequant ( $kT \gg \hbar\omega_c$ ), so liegt der **klassische Bereich**, in dem die Quantisierung nicht relevant ist und mit der Boltzmannschen Transporttheorie gearbeitet werden kann.

Ist die thermische Energie kleiner als ein Energiequant ( $kT \ll \hbar\omega_c$ ), die Fermi-Energie aber größer als dieser ( $E_F > \hbar\omega_c$ ), so sind auch Zustände mit hohen Quantenzahlen besetzt. Nach dem Korrespondenzprinzip liegt hier der Übergang vom klassischen Bereich zum Quantenbereich. Es ergeben sich Oszillationseffekte in den galvanomagnetischen Eigenschaften (**Quantenoszillationen**). Beispielsweise oszilliert in diesem Bereich der MR-Effekt in Abhängigkeit vom Magnetfeld (siehe Abb. 2.7). Die Oszillationen der galvanomagnetischen Kenngrößen werden Schubnikow-de-Haas-Effekt genannt.

Ist die Fermi-Energie kleiner als ein Energiequant ( $E_F < \hbar\omega_c$ ), so liegt der **Quantenlimit (QL)**-Bereich vor. Einen Unterbereich stellt der **Extreme Quantenlimit (EQL)**-Bereich dar, in dem die Fermi-Energie wesentlich kleiner als ein Energiequant ist ( $E_F \ll \hbar\omega_c$ ). Im EQL-Bereich sollten sich alle Ladungsträger nur noch in Zuständen mit niedrigen Quantenzahlen befinden (eventuell nur noch im Grundzustand mit  $n = 0$ ).

Bei Adams und Holstein [24] wird der transversale Magnetowiderstands-Effekt für den EQL-Bereich für verschiedene Streumechanismen theoretisch berechnet. Dabei wird die Streuwechselwirkung durch ein entsprechendes Wechselwirkungspotential im Hamiltonoperator berücksichtigt. In Tabelle 2.2 sind einige Ergebnisse der Autoren für die Abhängigkeit des Widerstandes im transversalen Magnetfeld von der Magnetfeldstärke und der Temperatur aufgelistet. Dies illustriert, wie stark der MR-Effekt im EQL-Bereich von dem jeweils betrachteten





**Abbildung 2.7:** Charakteristische Abhängigkeit des Magnetowiderstandes vom Magnetfeld bei dem Auftreten von Quantenoszillationen. Messung an Gallium bei  $T = 1,3$  Kelvin. (entnommen aus Ref. [25])

System abhängt. Im Gegensatz zum klassischen Bereich ändert sich hier von einem System zum anderen nicht nur die Temperaturabhängigkeit, sondern auch die Feldabhängigkeit.

Abrikosov [26] beschreibt ebenfalls im Bereich des Extremen Quantenlimits ein isotropes Metall, bei dem nur noch eine Landau-Bahn teilweise gefüllt ist und alle anderen Bahnen nicht besetzt sind. Er erhält dabei für den transversalen Magnetowiderstand eine Proportionalität zu  $B$ , wie sie seit 1950 für polykristalline Metalle bei höheren Magnetfeldstärken bekannt ist.

### 2.2.3 Der linearer Quanten-Magnetowiderstands-Effekt

Erst vor kurzer Zeit hat Abrikosov [13, 26], motiviert durch die Messungen von Xu et al. [6], sein ursprüngliches Modell erweitert, da bei  $\alpha$ -Silberselenid und  $\alpha$ -Silbertellurid ein linearer MR-Effekt bereits bei sehr kleinen Feldstärken (10 mT) beobachtet wird. Hierzu beschreibt er ein System aus einem nicht-magnetischen Halbleiter mit Ausscheidungen eines nicht-magnetischen Metalls in Form kleiner Cluster, welche das verbleibende Material zu einer sehr geringen Ladungsträgerkonzentration dotieren, so dass sogar in einem kleinen Magnetfeld nur eine Landau-Bahn an der Leitfähigkeit teilnimmt.

Abrikosov nennt den Effekt aus diesem erweiterten Modell „Quanten-Magnetowiderstands-Effekt“ (QMR), da hier die Quantenbedingung bis hin zu sehr kleinen Feldstärken hin erhalten bleibt.

Streumechanismus	Entartetes System	Nicht-entartetes System
tieftemp. akustisch	$\propto B^{11/2} T^0$	$\propto B^{5/2} T^{-3/2}$
hohtemp. akustisch	$\propto B^5 T$	$\propto B^2 T^{-1/2}$
Punktdefekte	$\propto B^5 T^0$	$\propto B^2 T^{-3/2}$
ionische Defekte	$\propto B^3 T^0$	$\propto B^0 T^{-3/2}$

**Tabelle 2.2:** Abhängigkeit des Widerstandes im transversalen Magnetfeld von der Magnetfeldstärke  $B$  und der Temperatur  $T$  im Bereich des Extremen Quantenlimits. (Auszug aus Ref. [24])

## 2.2.4 Magnetowiderstands-Effekte in ungeordneten Systemen

### Schwache Lokalisierung

In ungeordneten Systemen muss mit anderen theoretischen Konzepten gearbeitet werden, da hier die Periodizität der Potentiallandschaft im System verringert ist, wodurch die Ausbildung von Bandstrukturen erschwert wird. Mit zunehmender Unordnung ändert sich der Charakter der Elektronenzustände von ausgedehnt bis lokalisiert. Bei sehr großer Unordnung resultieren lokalisierte Orbitale, zwischen denen kaum Überlappung möglich ist. Diesem Fall entspricht einem Isolator. Durch Steigerung der Unordnung lässt sich somit ein Übergang vom Leiter zum Isolator erzielen. Im Bereich schwacher Unordnung liegen Systeme mit schwacher Lokalisierung vor. Hier kann ein System so beschrieben werden, dass die Wellenfunktion eines einzelnen Elektrons in Anwesenheit eines Zufalls-Potentials betrachtet wird. Es zeigt sich, dass sich die Elektronen bei Anwesenheit eines Zufalls-Potentials diffusiv verhalten, also nicht wie ein freies Elektronengas. Dadurch zeigen solche Systeme anomale Transporteigenschaften. Dieses Phänomen wird *schwache Lokalisierung* [27, 28] genannt und ist hauptsächlich durch die Quanten-Interferenz der Leitungselektronen des Systems verursacht (QUIAD: Quanten-Interferenz an Defekten). Die Leitungselektronen werden an Verunreinigungen gestreut, ohne die Phasenkohärenz zu verlieren. In der klassischen Boltzmannschen Transporttheorie wird die Interferenz zwischen den Wellen vernachlässigt und angenommen, dass der Impuls nach der Relaxationszeit der elastischen Streuung  $\tau_0$  exponentiell wieder erscheint. Tatsächlich gibt es jedoch eine kohärente Superposition der gestreuten Elektronenwellen, wodurch Rückstreu-Elektronenwellen erzeugt werden und anhalten, solange die Kohärenz nicht gestört wird.<sup>17</sup> Dies bedingt eine geringere Leitfähigkeit als durch

<sup>17</sup>Bei der klassischen Diffusion (random walk) ist die Wahrscheinlichkeitsdichte, ein Teilchen bei  $t$  an der Position  $x$  zu finden, gleich dem Quotienten aus Teilchenkonzentration  $c(x, t)$  bei  $x$  und  $t$  und Gesamtzahl der Teilchen  $N$ :  $\rho(x, t) = \frac{c(x, t)}{N} = 1/(4\pi Dt) \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right]$ . Damit ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Teilchen zum Ursprung zurückkehrt  $1/(4\pi Dt)$ . Bei der Quantendiffusion wird eine Elektronenwelle an einem Defekt gestreut, und von diesem starten zwei Partialwellen in entgegengesetzte Richtungen, die am Ursprung die

die Boltzmannsche Transporttheorie vorhergesagt. Bei höheren Temperaturen ist auch inelastische Streuung möglich, die zufällige Fluktuationen im System erzeugt und die QUIAD begrenzt, die für die Lokalisierung wichtig ist. Es kommt also mit steigender Temperatur zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit auch durch Aufhebung der QUIAD.

Im Magnetfeld ist die Kohärenz der zwei Partialwellen geschwächt oder zerstört. Die Lokalisierung wird unterdrückt und damit steigt die Leitfähigkeit im Magnetfeld, wodurch bei niedrigen Temperaturen ein negativer MR-Effekt erhalten wird. Dies führt zu einer Magnetfeldabhängigkeit der folgenden Form:

$$MR \propto \sqrt{B} \quad (2.159)$$

Tatsächlich ist die Magnetfeldabhängigkeit in solchen Systemen bei tiefen Temperaturen komplizierter, da sich verschiedene Anteile überlagern. Es muss auch noch der Beitrag von weiteren Wechselwirkungen (z. B. Elektron-Elektron-Wechselwirkung) und Spin-Orbital-Streuung berücksichtigt werden.

### Phononen-assistiertes „Hopping“ (Polaronen)

In nicht-magnetischen granularen Systemen, bei denen der Elektronentransport durch Phononen-assistiertes „Hopping“ zwischen zwei nächsten Nachbar-Clustern stattfindet, wird nahe der Perkulationsgrenze ein negativer MR-Effekt gefunden [29]. Die Rückstreuung ist hier vernachlässigbar, da die Elektronenzustände stark lokalisiert sind und die Möglichkeit der Rückstreuung in so einem System extrem klein ist. Es tragen nur wenige Zustände mit einem Energieabstand  $\delta$  nahe der Fermi-Energie zur Hopping-Leitung bei (kleine Quantenflecken). Durch ein angelegtes Magnetfeld kann die Energie des Elektronenzustandes durch den Zeemann-Effekt angehoben oder abgesenkt werden, je nach relativer Orientierung des magnetischen Moments des Elektrons und des Magnetfeld. Es kann also durch die Energieverschiebung zu einer Erhöhung des Phononen-assistierten „Hoppings“ kommen und damit zu einer Erniedrigung des Widerstandes, was wiederum einen negativen MR-Effekt ergibt. Beispielsweise wurde in einem granularen Gemisch von Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei tiefen Temperaturen ein negativer Effekt gefunden [30], der durch obige Modell gedeutet wird. Effekte von bis zu –80% bei 6 Tesla werden theoretisch vorhergesagt.

### Fluktuation in elektrischen Eigenschaften

Bei Herring [31] wird davon ausgegangen, dass zufällig verteilte Verunreinigungen zu schwachen aber kontinuierlichen Fluktuationen in den elektrischen Eigenschaften führen, wenn deren Maßstab klein gegenüber der Probendimension, aber groß gegenüber der mittleren

---

gleiche Phase und die gleichen Amplitude haben. Bei der Interferenz verdoppeln sich nun die Amplituden und damit auch die Intensität. Deshalb ist auch die Wahrscheinlichkeit für die Rückkehr zum Ursprung doppelt so groß wie im klassischen Fall:  $1/(2\pi Dt)$ . Die Quantendiffusion zeigt also die Tendenz, am Ursprung zu bleiben oder zu ihm zurückzukehren.

freien Weglänge ist. In seinem Modell geht er von isotropen Fluktuationen aus, die ausschließlich einen Einfluß auf die Ladungsträgerdichte haben. Er erhält dann einen positiven MR-Effekt mit folgender Feldabhängigkeit:

$$\begin{aligned} MR &\propto B^2 && \text{für schwache Magnetfelder} \\ MR &\propto B && \text{für starke Magnetfelder} \end{aligned} \quad (2.160)$$

### 2.2.5 Das Bandelektron im Magnetfeld

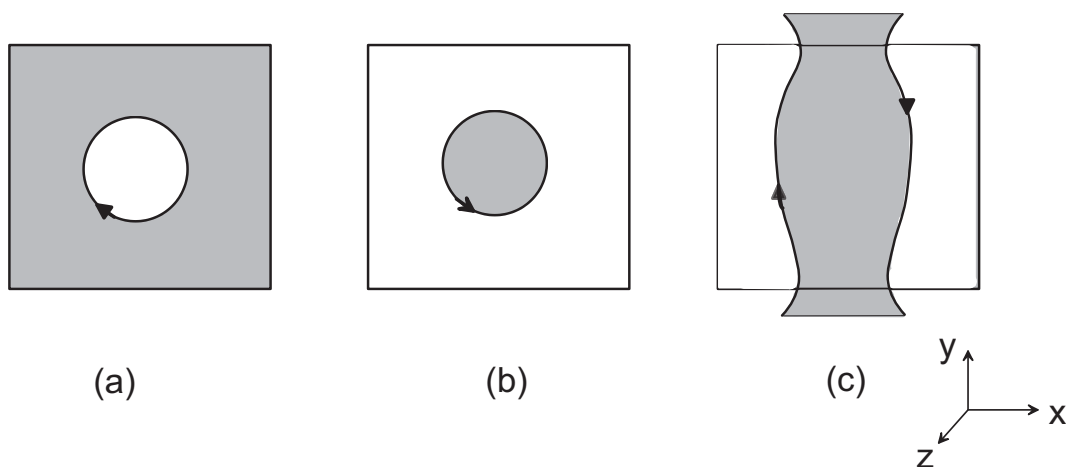
Bei den bisherigen Betrachtungen wurde entweder von quasifreien Ladungsträgern ausgegangen, bei denen der Einfluß der Umgebung nur durch die Einführung der effektiven Masse berücksichtigt wurde, oder es wurden rein qualitative Beschreibungen von MR-Effekten gegeben, ohne genau darauf einzugehen, wie die Ladungsträger in die jeweilige Theorie eingehen. Weitergehender als die Annahme quasifreier Ladungsträger ist die Beschreibung der Bewegung der Elektronen in Energiebändern [14, 25]. In einem Magnetfeld bewegt sich ein Elektron auf einer Bahn, die auf der Fermi-Fläche<sup>18</sup> liegt. Die Fermi-Flächen haben je nach Material eine unterschiedliche Form. Meist sind es komplizierte Gestalten im periodischen reziproken Gitter mit kugelähnlichen Bäuchen, die durch kleine Hälse miteinander verbunden sind. Solche zusammenhängende Flächen werden als offene Fermi-Flächen bezeichnet. Es gibt aber auch einfachere Flächen, wie Kugeln und Ellipsoide, die sich im Gitter periodisch wiederholen, aber nicht untereinander verbunden sind. Diese werden als geschlossene Fermi-Flächen bezeichnet. Abhängig von der Gestalt der Fermi-Fläche ist auch die Art der Bahnen, auf der sich die Elektronen im Magnetfeld bewegen (siehe Abb. 2.8).

In starken Magnetfeldern ( $\omega_c \tau \gg 1$ ) findet sich eine Abhängigkeit der MR-Effektes von der Art der Bahnen und damit von der Gestalt der Fermi-Fläche.

Bei geschlossenen Fermi-Flächen (geschlossenen Bahnen) ist die Bewegung der Elektronen und Löcher der Bewegung freier Teilchen so ähnlich, dass die Ergebnisse des Modells quasifreier Teilchen für den MR-Effekt übernommen werden können. Hier rotieren die Ladungsträger bei senkrechtem elektrischen und magnetischen Feld in einer zum Magnetfeld senkrechten Ebene in einer geschlossenen Kurve. Durch Stöße springen die Elektronen auf andere Bahnen über.

Die Mehrzahl der Metalle hat allerdings offene Fermi-Flächen. Hier ist eine „gigantische“ Anisotropie des MR-Effektes (zumindest bei Einkristallen) in starken Magnetfeldern zu finden, da es hier unterschiedliche Bahnen gibt. Wird Abbildung 2.8 (c) betrachtet und angenommen, dass  $B$  senkrecht nach vorne aus der Papierebene austritt ( $z$ -Richtung), liegt das elektrische Feld in  $x$ -Richtung an, so ergibt sich eine unendliche Bahn. Die Bewegung des Elektrons ist dann im Prinzip wie bei  $B = 0$  und es resultiert ein sehr kleiner Magnetowiderstand, der bereits bei kleinen Magnetfeldstärken sättigt. Liegt das elektrische Feld aber in  $y$ -Richtung an, so sind alle Elektronenbahnen geschlossen. Es ergibt sich ein wesentlich

<sup>18</sup>Fläche im Wellenvektorraum, auf der alle Wellenvektoren von Elektronen liegen, die die Fermi-Energie besitzen.



**Abbildung 2.8:** Bewegung des Wellenvektors eines Elektrons auf der Fermi-Fläche in einem Magnetfeld. Die Abbildungen zeigen die Fermi-Fläche in einer Brillouin-Zone. Die schattierten Bereiche sind von Elektronen besetzt, sie liegen energetisch tiefer als die ungeschattierten Gebiete. In (a) bewegt sich der Wellenvektor in einem Magnetfeld im Uhrzeigersinn, in (b) entgegen dem Uhrzeigersinn. Die Richtung in (b) ist für ein freies Elektron mit der Ladung  $-e_0$  zu erwarten. Die Umlaufbahn wird elektronenartig genannt. Der Umlaufsinn ist in (a) entgegengesetzt zu (b), deshalb wird die Bahn in (a) als lochartig bezeichnet. Ein Loch bewegt sich wie ein Teilchen mit der positiven Ladung  $e_0$ . In (c) wird für eine Brillouin-Zone eine offene Bahn im periodischen Zonenschema gezeigt. (nach Ref. [14])

höherer Widerstand als vorher, der mit dem Feld quadratisch ansteigt.

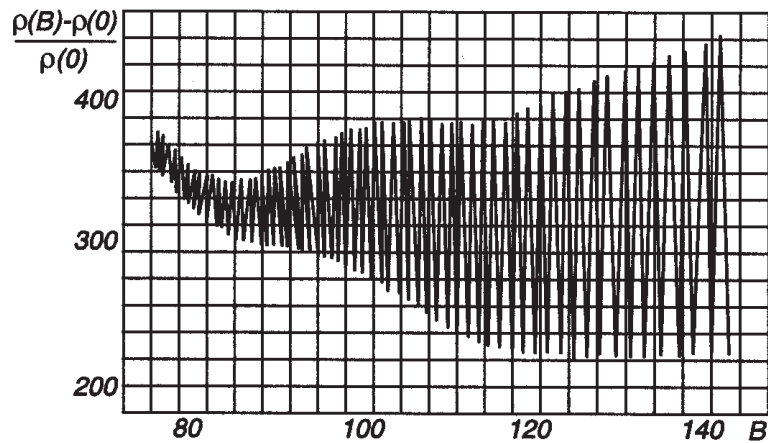
Diese Anisotropie des Magnetowiderstandes wird zum Teil ausgenutzt, um die Struktur der Fermi-Fläche von Metallen zu bestimmen.

### 2.2.6 Der magnetische Durchbruch

In genügend starken Magnetfeldern dominieren die magnetischen Kräfte und das Gitterpotential stellt lediglich eine kleine Störung dar [25]. Dann können sich die Elektronen wie freie Teilchen auf Bahnen bewegen, die als *Zyklotronbahnen* bezeichnet werden. Bei Messungen des MR-Effektes lässt sich das Einsetzen des magnetischen Durchbruchs (oder Zusammenbruchs) deutlich beobachten, da hier spezifische Oszillationen auftreten (siehe Abb. 2.9).

Die Bedingung für den magnetischen Durchbruch kann ungefähr als  $\hbar\omega_c E_F > E_g^2$  angegeben werden, wobei  $E_g$  eine Energiebarriere darstellt<sup>19</sup>. Das Durchbruchfeld  $B_d$ , das aus  $\omega_c$  berechnet werden kann, ist für manche Metalle sogar sehr klein und liegt im Bereich zwischen 1 bis 10 Tesla.

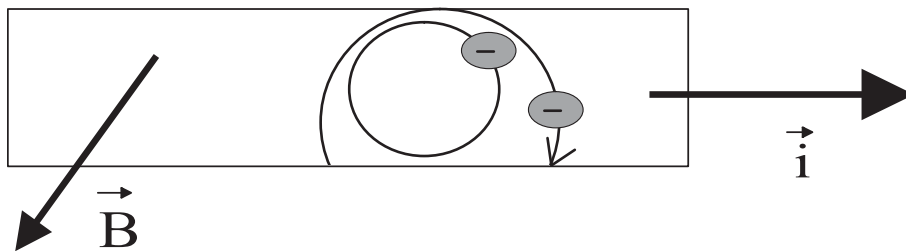
<sup>19</sup>Bei Kittel [14] wird für  $E_g$  die Bandlücke angegeben.



**Abbildung 2.9:** Die Abbildung zeigt starke Oszillationen des Magnetowiderstandes von Be, die vom magnetischen Durchbruch verursacht werden. (entnommen aus Ref. [25])

### 2.2.7 Size-Effekt

Bei dünnen Schichten, dünnen Drähten oder kleinen Körnern ist die Streuung an der Oberfläche für den elektrischen Widerstand relevant. Gerade für den Magnetowiderstand ist in diesen Fällen die Streuung an Grenzflächen entscheidend, da die Elektronen auf den Landau-Bahnen häufig auf die Grenzflächen treffen [32]. Bei einsetzendem Magnetfeld nimmt deshalb der elektrische Widerstand zu. Durch die Erhöhung der Magnetfeldstärke nimmt der Widerstand aber wieder ab, da die Landau-Bahnen kleiner werden (vergl. Gleichung 2.158, Seite 42) und damit die Anzahl der Stöße mit einer Grenzfläche geringer wird.



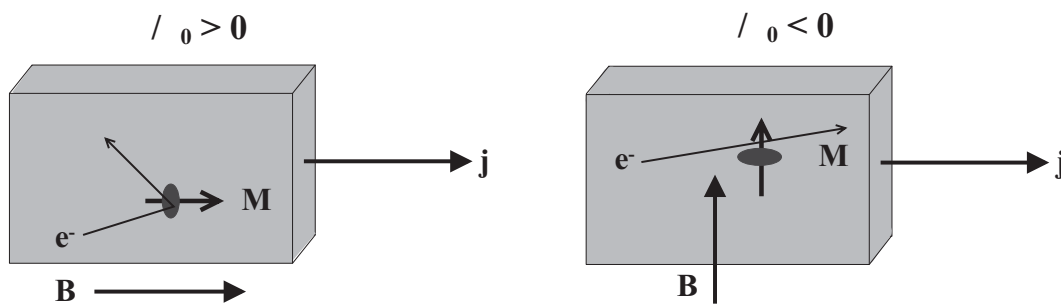
**Abbildung 2.10:** Dargestellt ist eine leitende Schicht durch die ein Strom  $\vec{i}$  fließt. Senkrecht dazu liegt ein Magnetfeld  $\vec{B}$  an. Die Elektronen kreisen auf Landau-Bahnen, wobei die Größe der Landau-Bahnen von der Magnetfeldstärke abhängt. Eingezeichnet sind zwei unterschiedlich große Landau-Bahnen. Das Elektron auf der größeren dieser Bahnen wird an der Oberfläche der Schicht gestreut.

### 2.2.8 Magnetowiderstands-Effekte in magnetischen Systemen

In magnetischen Materialien kann die Wechselwirkung der starken inneren Magnetfelder mit den mobilen Elektronen zu weiteren und grundsätzlich verschiedenen MR-Effekten führen.

#### Der anisotrope Magnetowiderstands-Effekt (AMR)

Bei ferromagnetischen Metallen oder Legierungen tritt unterhalb der Curie-Temperatur der „Anisotrope MR-Effekt“ (AMR) auf. Dieser Effekt beruht auf einem durch das innere Magnetfeld erzeugten anisotropen Streuquerschnitt der Rumpfelektronen. Je nach relativer Orientierung des äußeren Magnetfeldes und damit der inneren magnetischen Momente zu dem anliegenden Strom - longitudinal oder transversal - ist der Widerstand des Leiters im äußeren Magnetfeld erhöht oder erniedrigt und dem entsprechend ist der AMR-Effekt positiv oder negativ. Der AMR sättigt bereits bei niedrigen Magnetfeldern ( $B < 0,5 \text{ T}$ ), sobald alle magnetischen Momente in Feldrichtung ausgerichtet sind.



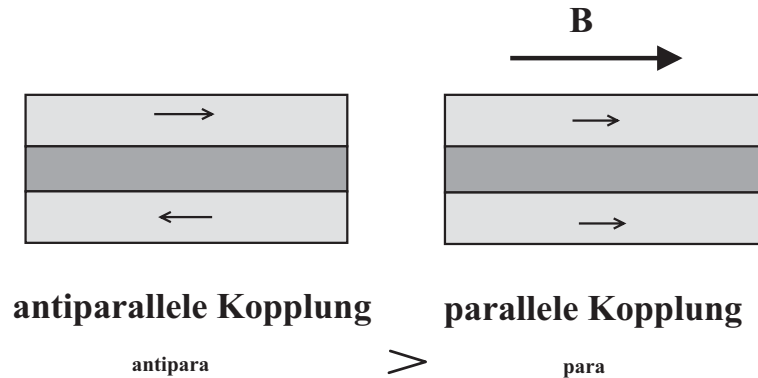
**Abbildung 2.11:** Links: Beim longitudinalen AMR-Effekt sind die magnetischen Momente so ausgerichtet, dass der anisotrope Streuquerschnitt der Rumpfelektronen groß ist und der Widerstand des Leiters durch das Magnetfeld erhöht wird. Rechts: Im Gegensatz dazu sind im transversalen Fall die magnetischen Momente derart ausgerichtet, dass der Streuquerschnitt klein ist und sich der Widerstand erniedrigt, der AMR-Effekt hierbei also negativ ist.

In höheren Feldern kann zusätzlich bei einigen Übergangsmetallen ein Übergang zum negativen MR-Effekt, der durch eine im Magnetfeld verringerte s-d-Streuung verursacht wird, erfolgen. Der AMR-Effekt (z. B. bei NiFe-Permalloy) liegt bei Raumtemperatur und  $B = 0,5 \text{ Tesla}$  bei maximal  $-3 \%$  und wird seit 1990 in Festplatten-Leseköpfen ausgenutzt.

#### Der gigantische Magnetowiderstands-Effekt (GMR)

An mehrlagigen Fe/Cr-Schichten entdeckte Grünberg 1986, dass sich die Magnetisierungen benachbarter Fe-Schichten bei Cr-Lagendicken von ca. 1 nm antiparallel ausrichten [12]. Eine weitere Entdeckung von Baibich et al. [2] an derartigen Schichtsystemen von ferromagnetischen und nicht-magnetischen Metallen führte dann zur Definition des Riesenmagnetowiderstands-Effektes oder GMR-Effektes („gigantischen MR-Effektes“): Wird durch ein äußeres

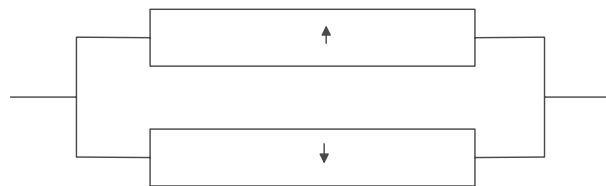
Magnetfeld die Magnetisierung der einzelnen Lagen parallel ausgerichtet, so sinkt der elektrische Widerstand des Systems erheblich.



**Abbildung 2.12:** Bei einem Schichtsystem aus magnetischen und nichtmagnetischen Metallen wird durch ein Magnetfeld die Gesamtmagnetisierung in die parallele Ausrichtung mit niedrigerem elektrischen Widerstand gezwungen.

Der GMR-Effekt ist auf spinabhängige Streuung an den Phasengrenzen (intrinsischer GMR) und an Verunreinigungen (extrinsischer GMR) zurückzuführen (nach Mertig aus Ref. [1]). Um dieses Verhalten verstehen zu können, muss berücksichtigt werden, dass in ferromagnetischen Systemen die Spinentartung der Elektronen aufgehoben ist. Es kann zwischen den beiden Spinzuständen – also Elektronen mit Spin-up und Spin-down – unterschieden werden (vergl. Abb. 2.1, Seite 8).

Entsprechend dem Mottischen Zweistrom-Modell wird angenommen, dass die Widerstände beider Elektronen-Reservoirs parallel geschaltet sind (siehe Abb. 2.13).



**Abbildung 2.13:** Zweistrom-Modell

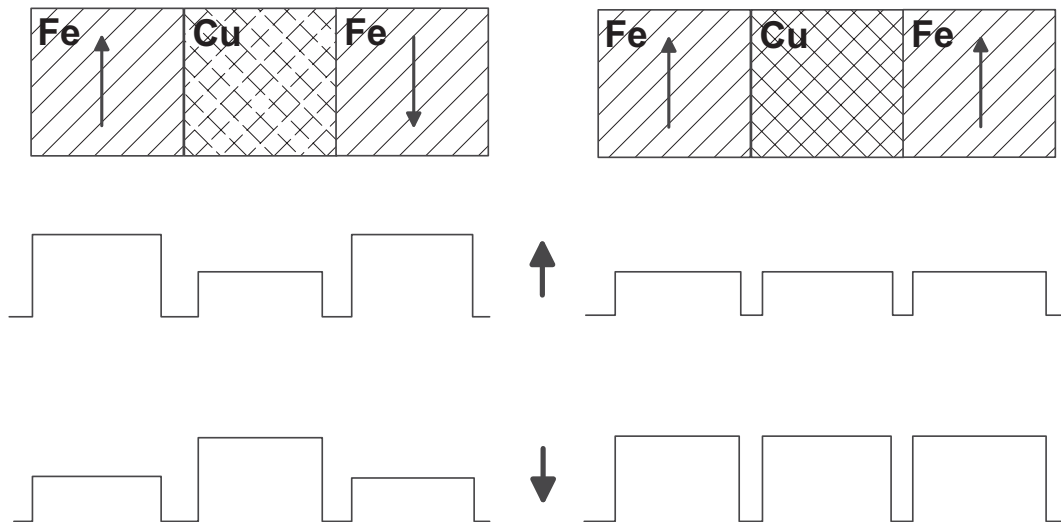
Es addieren sich somit die Leitfähigkeiten zur Gesamtleitfähigkeit:

$$\sigma = \sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow} \quad (2.161)$$

Der intrinsische GMR ist zu verstehen, wenn die Potentiallandschaft, in der sich die Elektronen beispielsweise in einer Fe/Cu-Vielfachschicht bewegen, betrachtet wird (siehe Abb. 2.14).

Für die Fe/Cu-Vielfachschichten mit parallelen Schichtmomenten sind die Potentialunterschiede für Elektronen mit Spin-up sehr gering, da sowohl für Fe als auch für Cu das d-Band





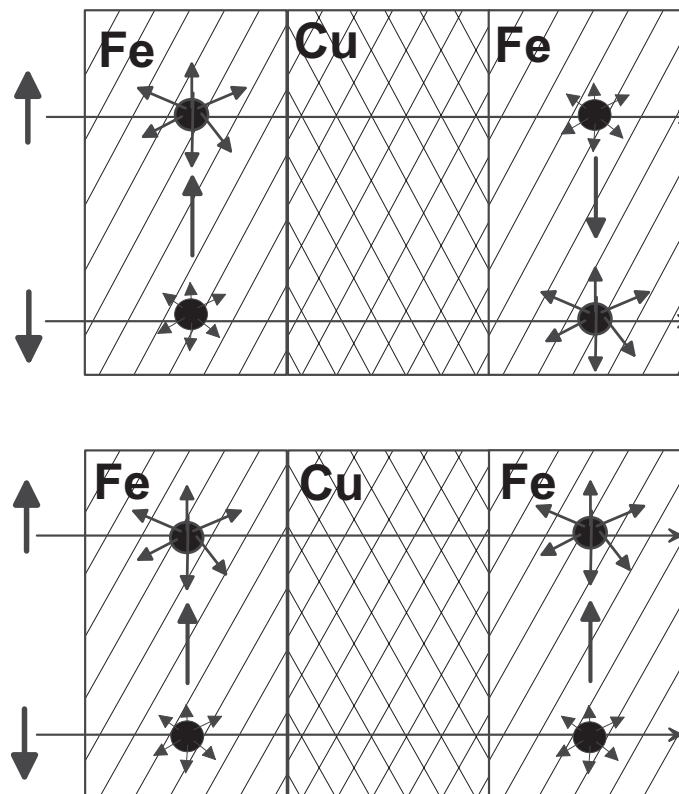
**Abbildung 2.14:** Potentiallandschaft für ein Elektron mit Spin-up (oben) und mit Spin-down (unten) in Fe/Cu-Vielfachschichten bei unterschiedlicher Ausrichtung der Magnetisierung in den Fe-Schichten. (nach Mertig in Ref. [1])

besetzt ist. Für die Elektronen mit Spin-down treten jedoch beim Übergang von Fe nach Cu große Potentialstufen auf, da Fe weniger d-Elektronen mit Spin-up (Minoritätsband im Fe) hat als Cu. Infolgedessen werden die Elektronen an der Grenzfläche reflektiert. Eine unmittelbare Konsequenz ist, dass die Geschwindigkeit der Elektronen mit Spin-down wesentlich geringer als die der Elektronen mit Spin-up ist, was sich im Beitrag zur Leitfähigkeit niederschlägt. Die Leitfähigkeit wird vom wesentlich schnelleren Kanal der Elektronen mit Spin-up bestimmt.

Im Fall der antiparallelen Orientierung der Schichtmomente zeichnet sich die Potentiallandschaft für die Elektronen mit beiden Spinrichtungen durch den Wechsel von hohen zu niedrigen Potentialstufen aus. Die beiden Spinrichtungen haben eine relativ geringe Geschwindigkeit, was zu einer verringerten Leitfähigkeit bzw. einem höheren Widerstand bei der antiparallelen Orientierung führt.

Der extrinsische GMR wird durch die diffuse Streuung an Defekten verursacht. Das können einzelne Fremdatome oder größere Cluster sein, aber auch Stufen oder Grenzflächensegregate sind denkbar. Es gibt sowohl die Spin-Flip-Streuung als auch die spinerhaltende Streuung. Dabei ist der Streuquerschnitt für den ersten Fall wesentlich kleiner und in der weiteren Betrachtung soll nur die spinerhaltende Streuung berücksichtigt werden. Die Streustärke ist spinabhängig. Welcher Spin stärker gestreut wird, muss aber im Einzelfall geprüft werden. In Abbildung 2.15 wurde die Streustärke willkürlich gewählt.

Bei der antiparallelen Orientierung der Vielfachschicht werden sowohl die Elektronen mit Spin-up als auch die mit Spin-down jeweils in einer Schicht stark gestreut. Bei der parallelen Kopplung der Spinmomente werden zwar die Elektronen mit Spin-up in beiden Fe-Schichten stark gestreut, die Gesamtleitfähigkeit wird dann aber vom schnellen Kanal der Elektronen mit Spin-down bestimmt. Hier ergibt sich also auch nach dem extrinsischen GMR für die



**Abbildung 2.15:** Spinabhängige Streuung im Falle der antiparallelen Orientierung (oben) und der parallelen Orientierung (unten) der Magnetisierung in einer Fe/Cu-Vielfachschicht. Links an der Seite ist jeweils ein Elektron mit Spin-up (oben) und ein Elektron mit Spin-down (unten) dargestellt. Die schwarzen Kugeln in den Fe-Schichten sollen Defekte repräsentieren. Die Wege der Elektronen durch das Schichtsystem und die Streustärke (Pfeile) an den Defekten sind skizziert. (nach Mertig in Ref. [1])

parallele Kopplung der Magnetisierung in der Fe/Cu-Vielfachschicht die größte Leitfähigkeit bzw. der geringste Widerstand. Der extrinsische GMR zeigt somit wie der intrinsische einen geringeren Widerstand bei der parallelen Kopplung. Dies gilt jedoch nicht zwangsläufig, da sich beide Effekte auch entgegenstehen können. Der GMR-Effekt in magnetischen Schichtsystemen ist ein Wechselspiel von intrinsischen und extrinsischen Eigenschaften. Der intrinsische Effekt kann durch die spinabhängige Streuung verstärkt, abgeschwächt oder invertiert werden.

Nach der in dieser Arbeit benutzten Normierung auf den Widerstand ohne Magnetfeld ist der GMR-Effekt i. a. negativ. Bereits bei Raumtemperatur lassen sich Widerstandsänderungen von bis zu  $-50\%$  bei Feldstärken von etwa  $B = 2$  Tesla erzielen. 1992 wurde ein ähnlich großer GMR-Effekt auch in granularen Systemen gefunden [33]. Optimierte GMR-Schichtsysteme sind technisch außerordentlich interessant und werden ebenfalls bereits in Festplatten-Leseköpfen eingesetzt. In diesen technischen Anwendungen werden bestimmte Schichtaufbauten, die sogenannten „spin valves“, ausgenutzt. Auch an der Entwicklung von

Sensoren, Magnetic Random Access Memories (MRAMs) und Spin-Transistoren aus GMR-Systemen wird intensiv gearbeitet.

### **Der Tunnel-Magnetowiderstands-Effekt (TMR)**

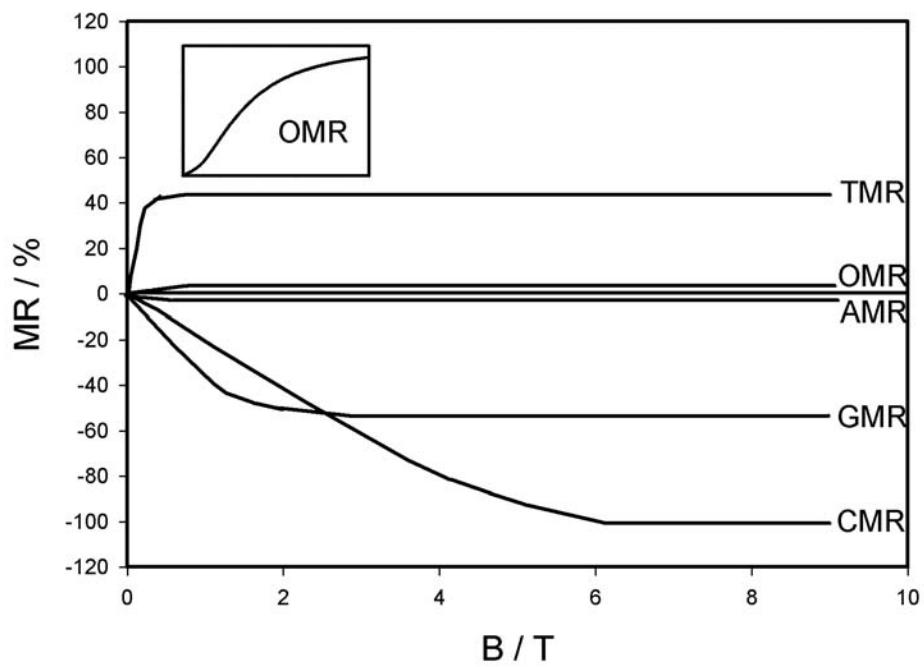
Ein dem GMR-Effekt verwandter Effekt ist der 1994 entdeckte sogenannte „Tunnel-Magnetowiderstands-Effekt“ (TMR) [4]. Hier werden Schichtsysteme von ferromagnetischen Metallen und Isolatoren eingesetzt. Die Widerstandsänderung durch das Magnetfeld ist hierbei auf spinabhängige Tunnelströme durch den Isolator zurückzuführen. Der Effekt ist positiv und kann bei Raumtemperatur und kleinen Magnetfeldern ( $B = 1 \cdot 10^{-2}$  T) bis zu 40 % betragen.

### **Der kolossale Magnetowiderstands-Effekt (CMR)**

An oxidischen Perowskiten der Zusammensetzung  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) wurde vor wenigen Jahren eine weitere Materialklasse mit ungewöhnlich großem Magnetowiderstands-Effekt gefunden (CMR = „colossal magnetoresistance“) [5]. Die Ursache für diesen Effekt wird in der Wechselwirkung der bewegten Leitungselektronen mit komplizierten magnetischen Strukturen („spin helices“) gesucht. Die extrem große Änderung des Widerstandes im Magnetfeld (bis mehrere hundert Prozent) wird dadurch erklärt, dass ein äußeres Magnetfeld die Charakteristik des Stoffes von einem Isolator hin zu einem elektrischen Leiter verändert. Allerdings ist die Deutung des CMR-Effekts bisher nicht unumstritten, und eine Vielzahl von Arbeitsgruppen beschäftigt sich mit der Aufklärung des CMR-Effekts und der Optimierung der damit verbundenen Materialien. Auch der CMR-Effekt ist nach dem oben angegebenen Normierungsverfahren negativ. Er tritt bei den meisten Materialien erst bei Temperaturen weit unter Raumtemperatur und bei relativ hohen Feldstärken von bis zu  $B = 5$  Tesla auf. Charakteristisch für den CMR-Effekt ist seine starke Temperaturabhängigkeit. Er tritt meist nur in einem schmalen Temperaturfenster auf.

## **2.2.9 Vergleich der Magnetowiderstands-Effekte**

Um einen Überblick über die Größe und die Feldabhängigkeit der verschiedenen Magnetowiderstands-Effekte zu bekommen, sind in Abbildung 2.16 die wichtigsten der vorher vorgestellten MR-Effekte vergleichend dargestellt.



**Abbildung 2.16:** Vergleichende Darstellung der wichtigsten MR-Effekte. Der Ausschnitt zeigt eine Vergrößerung des OMR-Effektes, da erst hier der charakteristische Kurvenverlauf deutlich wird.

## 2.3 Silberselenid

Eine Vielzahl experimenteller Arbeiten hat sich bisher sowohl mit der Thermodynamik als auch mit den Transporteigenschaften von Silberselenid  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  als Hochtemperatur- und Tieftemperaturphase beschäftigt. Die Möglichkeit, Abweichungen von der idealen 2:1-Zusammensetzung mittels galvanischer Ketten elektrochemisch einzustellen und zu kontrollieren („Coulometrische Titration“, vgl. Ref. [34]), erlaubt das präzise Studium der Transporteigenschaften als Funktion der Defektkonzentrationen. Dementsprechend ist eine ganze Reihe von zuverlässigen und präzisen Materialdaten in der Literatur vorhanden. Allerdings finden sich insbesondere in der physikalischen Literatur leider auch zahlreiche Arbeiten, die an Proben undefinierter Zusammensetzung durchgeführt wurden.

In den folgenden fünf Abschnitten werden die für diese Arbeit wichtigen Eigenschaften und Materialdaten des Silberselenids vorgestellt. Da sich die Silberchalkogenide  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) in vielen Eigenschaften sehr ähneln, werden teilweise auch Arbeiten zu den anderen Chalkogeniden erwähnt, sofern sich die dort gefundenen Eigenschaften auf das Selenid übertragen lassen. Zum Teil werden auch explizit Unterschiede zwischen dem Selenid und den anderen Chalkogeniden erwähnt, wenn dieser Vergleich interessant erscheint.

### 2.3.1 Thermodynamik und Gitterstruktur

Das Phasendiagramm des Systems  $\text{Ag}/\text{Se}$  ist in den Abbildungen 2.17 dargestellt. Die Abbildung 2.18 zeigt eine Ausschnittsvergrößerung im Bereich um das Silberselenid  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Es existiert eine kubische Hochtemperaturphase (hier als  $\beta$ -Phase bezeichnet), die sich bei  $133\text{ °C}$  in eine Tieftemperaturphase (hier als  $\alpha$ -Phase bezeichnet) umwandelt. Die  $\beta$ -Phase, mit einem kubisch innenzentrierten Chalkogenuntergitter, zeichnet sich durch eine sehr große Silberionenleitfähigkeit aus, die auf eine weitgehende strukturelle Fehlordnung des Kationenuntergitters zurückzuführen ist. Zur Strukturaufklärung der Tieftemperaturphase des Silberselenids  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  gibt es mehrere Arbeiten, die allerdings nur auf Röntgen-Pulveraufnahmen beruhen. Eine Zusammenstellung der Arbeiten zur Strukturaufklärung findet sich in Ref. [35] und Ref. [36]. In den meisten Arbeiten wird der Gittertyp als orthorhombisch angegeben. Es gibt aber auch Arbeiten, in denen das Gitter als tetragonal beschrieben wird. Noch komplizierter ist die Situation im Falle dünner Silberselenid-Schichten. Hier werden im Temperaturbereich für die Tieftemperaturphase sowohl orthorhombische, tetragonale, monokline als auch kubische Gitter angegeben. Ausführliche Untersuchungen des Phasendiagramms  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  finden sich bei von Oehsen und Schmalzried [38], vgl. auch Abb. 2.18. Das  $\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  hat demnach nur eine sehr geringe Abweichung  $\delta$  von der idealen Stöchiometrie und die Phasenbreite nimmt mit sinkender Temperatur ab. Bei der niedrigsten bis zu dieser Arbeit untersuchten Temperatur von  $T = 75\text{ °C}$  besitzt  $\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  eine Phasenbreite von  $-0,8 \cdot 10^{-4} < \delta < 4,6 \cdot 10^{-4}$  [38].

Das Gleichgewichts-Phasendiagramm des Silberselenids zeigt mit  $\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  nur eine einzige Tieftemperaturphase. Baer et al. [39] finden allerdings bei etwa  $90\text{ °C}$  eine Unstetigkeit in der Wärmekapazität und schließen daraus auf eine Umwandlung zweiter Art, die mittels Leitfähigkeits- und Hall-Messungen bestätigt wird. Bei Thermokraftmessungen an dünnen

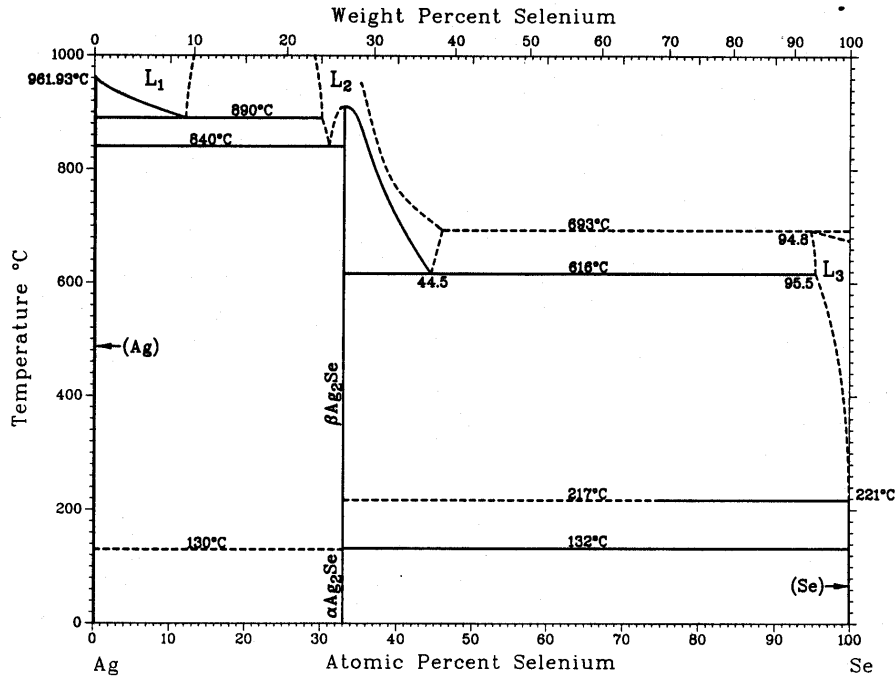


Abbildung 2.17: Phasendiagramm des Systems Ag-Se. (entnommen aus Ref. [37])

Filmen von  $\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  (siehe Ref. [40]) zeigte sich, dass sich beim Abkühlen über die  $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlungstemperatur hinaus außer einer orthorhombischen Struktur auch eine monoklinen Struktur ausbilden kann. Die Autoren gehen davon aus, dass es sich bei der monoklinen Phase um eine sehr stabile metastabile Phase handelt.

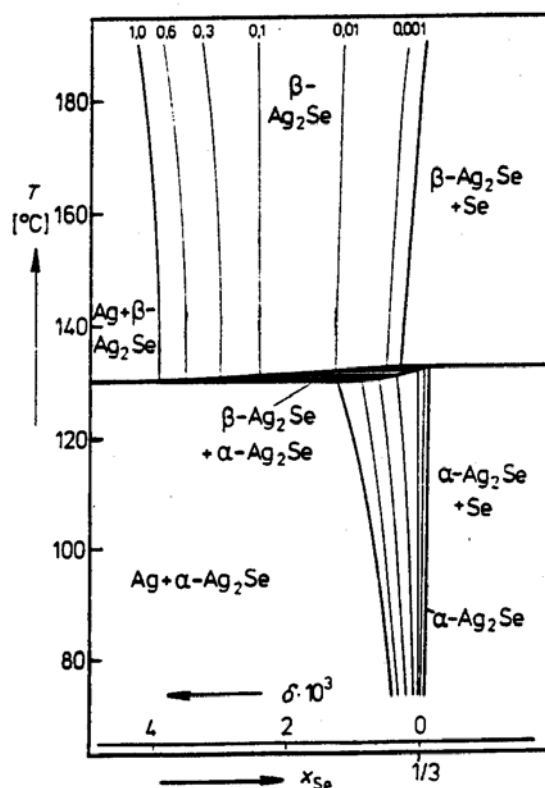
### 2.3.2 Defektstruktur und Transporteigenschaften

In diesem Abschnitt werden die elektronischen und ionischen Gleichgewichtsdefekte und die daraus resultierenden Transporteigenschaften im  $\alpha$ -Silberselenid behandelt. Auf die möglichen höherdimensionalen Defekte wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

Die Tieftemperaturphase des Silberselenids ist ein Halbleiter mit einer sehr kleinen Bandlücke ( $E_g = 0,07 \text{ eV}$ ). Für das Elektron-Loch-Gleichgewicht lässt sich mit der Kröger-Vink-Notation schreiben:

$$h_{\text{LB}}^{\times} + e_{\text{VB}}^{\times} = e'_{\text{LB}} + h_{\text{VB}}^{\bullet} \quad (2.162)$$

Hierbei stehen die Abkürzungen LB für Leitungsband und VB für Valenzband. Diese Strukturelemente werden zu den Bauelementen Elektron ( $e'$ ) und Loch ( $h^{\bullet}$ ) zusammengefasst. Dies geschieht zum einen deshalb, weil es bei den elektronischen Defekten, die meist in der physikalischen Literatur diskutiert werden, üblicher ist als die Angabe der Strukturelemente; zum anderen, weil es strenggenommen auch nur für die Bauelemente möglich ist,



**Abbildung 2.18:** Ausschnittsvergrößerung am  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{Se}/\beta$ - $\text{Ag}_2\text{Se}$ -Umwandlungspunkt aus dem Phasendiagramm Ag-Se. In beiden Phasen sind die Isoaktivitätslinien des Silbers eingezeichnet. (entnommen aus Ref. [38])

chemische Potentiale anzugeben.<sup>20</sup> Das Gleichgewicht lautet in der Bauelementschreibweise ausgedrückt:

$$\{e'_{\text{LB}} - h_{\text{LB}}^{\times}\} + \{h_{\text{VB}}^{\bullet} - e_{\text{VB}}^{\times}\} = e' + h^{\bullet} = 0 \quad (2.163)$$

Für die elektrochemischen Potentiale ( $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$ ), die sich aus dem chemischen Potential einer Spezies  $i$   $\mu_i$  und dem elektrischen Potential  $\phi$  multipliziert mit der Ladungszahl  $z_i$  der Spezies und der Faraday-Konstante  $F$  ergeben, gilt somit:

$$\tilde{\mu}_e + \tilde{\mu}_h = \mu_e + \mu_h = 0 \quad (2.164)$$

<sup>20</sup>Das chemische Potential eines Strukturelementes ist nicht definiert, da nach der Definition des chemischen Potentials die Konzentration aller anderen Strukturelemente bei Änderung der Konzentration eines Strukturelementes konstant gehalten werden müssten. Bei der Bildung eines Strukturelementes werden aber immer weitere Strukturelemente erzeugt oder vernichtet.

Wird näherungsweise ideales Verhalten angenommen, was für die elektronischen Defekte bedeutet, dass keine Entartung der Energiezustände vorliegt und die Boltzmann-Näherung angewendet werden kann [41], so kann für die Aktivität  $a_i$  der Komponente  $i$  der Molenbruch  $x_i$  gesetzt werden.<sup>21</sup> Damit gilt für das chemische Potential  $\mu_i$  der Spezies  $i$  folgender Zusammenhang:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \approx \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (2.165)$$

Hierbei ist  $\mu_i^0$  das chemische Potential im Standardzustand,  $R$  bezeichnet die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die Temperatur. Es ergibt sich aus Gleichung 2.164 und 2.165 für die Gleichgewichtskonstante des Elektron-Loch-Gleichgewichts (siehe Ref. [42]):

$$\begin{aligned} K_e &= x_e x_h = \exp\left(-\frac{\mu_e^0 + \mu_h^0}{RT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{\Delta G_e^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_e^0}{RT}\right) + \exp\left(\frac{\Delta S_e^0}{R}\right) \end{aligned} \quad (2.166)$$

Die freie Bildungsenthalpie der Elektron-Loch-Bildung  $\Delta G_e^0$  setzt sich zusammen aus der Bildungsenthalpie  $\Delta H_e^0$ , die in guter Näherung der Bandlücke entspricht, und der Bildungsentropie  $\Delta S_e^0$ .<sup>22</sup>

Am stöchiometrischen Punkt (die Größen werden hier mit „#“ gekennzeichnet) ist die Anzahl der Elektronen gleich derjenigen der Löcher. Für die Gleichgewichtskonstante gilt somit auch:

$$x_e^\# = x_h^\# = K_e^{1/2} \quad (2.167)$$

Insbesondere in der Festkörperphysik ist es üblicher, mit Ladungsträgerdichten statt mit Molenbrüchen  $x_i$  zu arbeiten. Für die Teilchendichte gilt folgender Zusammenhang mit dem Molenbruch  $x_i$  (mit  $N_A$ : Avogadro-Konstante und  $V_m$ : Molvolumen):

$$n_i = x_i \frac{N_A}{V_m} \quad (2.168)$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K_{el}$  des Elektron-Loch-Gleichgewichts, die über die Teilchendichten ausgedrückt wird, hat im Gegensatz zur dimensionslosen Konstante  $K_e$  als Einheit  $\text{m}^{-6}$ .

<sup>21</sup>Hierbei ist der Molenbruch definiert als Anzahl der Ladungsträger ( $N_e$  bzw.  $N_h$ ) dividiert durch die Anzahl der Gittermoleküle  $N_{\text{Ag}_2\text{Se}}$ .

<sup>22</sup>Die Bildungsentropie schließt nahezu konstante Terme, wie die Zustandsdichte ein. Die Konfigurationsentropie der Defekte ist dort nicht enthalten. Allerdings ist sie implizit enthalten, denn Gleichung 2.166 ergibt sich auch u. a. aus dem Ansatz für die Konfigurationsentropie aus der statistischen Thermodynamik.



$$n_e n_h = K_e \left( \frac{N_A}{V_m} \right)^2 = K_{el} \quad (2.169)$$

Das  $\alpha$ -Silberselenid zeichnet sich außerdem durch eine ausgeprägte Frenkel-Fehlordnung im Kationenuntergitter aus. Für das Frenkel-Gleichgewicht gilt nach der Kröger-Vink-Notation:



Durch Umordnen und Zusammenfassen zu Bauelementen ergibt sich:

$$\begin{aligned} 0 &= \{Ag_i^\bullet - V_i^\times\} + \{V'_{Ag} - Ag_{Ag}^\times\} \\ 0 &= Ag^\bullet + |Ag|' \end{aligned} \quad (2.171)$$

Hierbei steht  $Ag^\bullet$  für das Silber-Zwischengitterteilchen als Bauelement und  $|Ag|'$  für das Bauelement Leerstelle. Auch für das Frenkel-Gleichgewicht kann über die elektrochemischen Potentiale eine Gleichgewichtskonstante (Frenkel-Gleichgewichtskonstante  $K_F$ ) formuliert werden. Es ergibt sich mit der freien Bildungsenthalpie der Frenkelpaare ( $\Delta G_F^0$ ) für diese:

$$\begin{aligned} K_F &= x_{Ag^\bullet} x_{|Ag|'} = \exp \left( -\frac{\mu_{Ag^\bullet}^0 + \mu_{|Ag|'}^0}{RT} \right) \\ &= \exp \left( -\frac{\Delta G_F^0}{RT} \right) = \exp \left( -\frac{\Delta H_F^0}{RT} \right) + \exp \left( \frac{\Delta S_F^0}{R} \right) \\ &= x_{Ag^\bullet}^{\#2} = x_{|Ag|'}^{\#2} \end{aligned} \quad (2.172)$$

Silber kann im  $\alpha$ -Silberselenid über- oder unterstöchiometrisch vorliegen. Dabei erfolgt der Silbereinbau bzw. -ausbau gemäß:

Silbereinbau:



Silberausbau:



Es wird beim Silbereinbau ein zusätzliches Elektron und ein Silberion im Zwischengitter und beim Silberausbau ein zusätzliches Loch und eine Leerstelle im regulären Gitter erzeugt. Abbildung 2.19 zeigt das Brouwer-Diagramm für  $\alpha$ -Silberselenid. Die Konstruktion findet sich im Anhang (Abschnitt 7.5, Seite 149). Aufgetragen ist der Logarithmus der Defektkonzentrationen gegen den Logarithmus der Silberaktivität. Es sind drei unterschiedliche Bereiche

zu erkennen. Im p-Bereich ist die Konzentration an Löchern und Leerstellen hoch und im n-Bereich die an Elektronen und Zwischengitter-Teilchen. In beiden Bereichen steigt der Logarithmus der Zwischengitter-Ionen und der Elektronen mit einer Steigung von  $1/2$  und derjenige der Leerstellen und Löcher fällt mit  $1/2$ . Dazwischen – im i-Bereich – ändert sich der Logarithmus der Konzentration der ionischen Defekte stark mit einer Steigung von  $+1$  oder  $-1$ . Die Konzentration der elektronischen Defekte kann hier als konstant angesehen werden, da die intrinsische Konzentration dieser bereits sehr groß ist. Der p-Bereich ist schmaler als der n-Bereich, da im Silberselenid mehr Silber zusätzlich eingebaut als ausgebaut werden kann. An den Übergängen zwischen den einzelnen Bereichen können die Kurven anders verlaufen, als im Brouwer-Diagramm dargestellt. Eindeutig können nur die Steigungen für die extremen Grenzfällen angegeben werden.

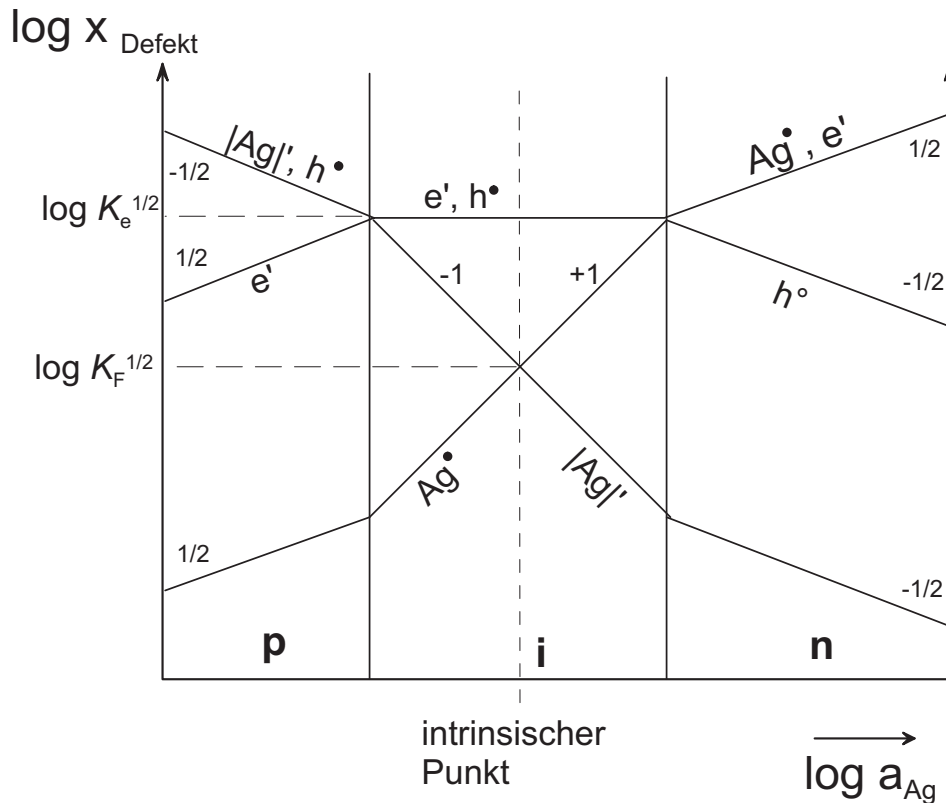


Abbildung 2.19: Brouwer-Diagramm für  $\alpha$ -Silberselenid.

Es ist somit festzustellen, dass ein unter- oder überstöchiometrischer Metallgehalt die Loch- bzw. Elektronenkonzentration erhöht. Die elektronische Leitfähigkeit setzt sich zusammen aus den Teilleitfähigkeiten beider Bauelemente:

$$\sigma_{e^-} = \sigma_e + \sigma_h \quad (2.175)$$

Dabei beinhaltet die Leitfähigkeit die Beweglichkeit  $u_i$  einer Spezies und deren Konzentration  $c_i$ . Für die elektronische Leitfähigkeit des  $\alpha$ -Silberselenids gilt somit:

$$\sigma_{e^-} = F(|u_e|c_e + u_h c_h) \quad (2.176)$$

Wird nun die Konzentration der Elektronen oder der Löcher erhöht, wobei sich die Konzentration der jeweiligen anderen Spezies gemäß Gleichung 2.167 einstellt, so sollte sich auch entsprechend die Leitfähigkeit verändern. Da allerdings die intrinsische Konzentration an Elektronen und Löchern bereits sehr groß ist (z. B. 100 °C  $x_e^\# = x_h^\# \approx 4 \cdot 10^{-4}$ , eigene Messungen in Abschnitt 4.6, Seite 101 und Ref. [22]) ist die Änderung in der elektronischen Leitfähigkeit gering (siehe Ref. [43, 44]). Bei Erhöhung der Löcherkonzentration ist praktisch kein Effekt festzustellen, da zum einen die Beweglichkeit der Löcher wesentlich kleiner als die der Elektronen ist (siehe Tabelle 2.3) und da zum anderen die Konzentration der Löcher nur wenig erhöht werden kann (vergl. Abb. 2.19): p-Bereich ist wesentlich schmaler als der n-Bereich).

Messungen der ionischen Leitfähigkeit belegen die Änderung der Konzentration der ionischen Defekte [45]. Dabei gilt für die ionische Leitfähigkeit des  $\alpha$ -Silberselenids:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{Ag}^+} &= \sigma_{\text{Ag}^\bullet} + \sigma_{|\text{Ag}'|} \\ &= F(u_{\text{Ag}^\bullet} c_{\text{Ag}^\bullet} + |u_{|\text{Ag}'|}| c_{|\text{Ag}'|}) \end{aligned} \quad (2.177)$$

Die intrinsische Konzentration der ionischen Defekte im  $\alpha$ -Silberselenid ist wesentlich geringer als die der elektronischen Defekte (z. B. bei 100 °C  $x_{\text{Ag}^\bullet}^\# = x_{|\text{Ag}'|}^\# \approx 4 \cdot 10^{-6}$ , siehe eigene Messungen in Abschnitt 4.6, Seite 101 und Ref. [22]). Deshalb ist die Änderung der ionischen Leitfähigkeit durch den Silbereinbau bzw. -ausbau deutlicher als die der elektronischen Leitfähigkeit.

Wie bereits in den Gleichungen 2.175 und 2.177 gezeigt, werden die ionischen und die elektronischen Defekte als Bauelemente zu einem allgemeinen ionischen Ladungsträger (hier das Silberion  $\text{Ag}^+$ ) und einem allgemeinen elektronischen Ladungsträger ( $e^-$ ) zusammengefasst. Die Ladungsträgerpotentiale sind direkt mit den Bauelementpotentialen verknüpft:

$$\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} = \tilde{\mu}_{\text{Ag}^\bullet} = -\tilde{\mu}_{|\text{Ag}'|} \quad (2.178)$$

$$\tilde{\mu}_{e^-} = \tilde{\mu}_e = -\tilde{\mu}_h \quad (2.179)$$

Die Einführung allgemeiner Ladungsträger ist sinnvoll, da durch elektrochemische Messungen nur diese zugänglich sind.

Die elektronischen und ionischen Leitfähigkeiten der  $\alpha$ -Phase wurden bereits intensiv studiert, in der Regel allerdings nur bei Temperaturen im oberen Bereich des Existenzgebietes. Tabelle 2.3 zeigt Literaturwerte der Leitfähigkeiten für die  $\alpha$ -Phasen der Silberchalkogenide

bei 100 °C im Vergleich. Es fällt auf, dass die elektronischen Eigenschaften der Tieftemperaturphasen des Silberselenids und -tellurids vergleichbar sind. Silbersulfid hingegen unterscheidet sich in den elektronischen Eigenschaften erheblich von den beiden anderen Verbindungen, was besonders durch die wesentlich größere Bandlücke zum Ausdruck kommt.

	$\alpha - \text{Ag}_2\text{S}$	$\alpha - \text{Ag}_2\text{Se}$	$\alpha - \text{Ag}_2\text{Te}$
Struktur	P $2_1/c$	P $2_12_12_1$	P $2_1/c$
Phasenumwandlungstemperatur in °C ( $\alpha \leftrightarrow \beta$ )	176	133	145
Phasenbreite $\Delta\delta$	$5 \cdot 10^{-6}$ (150 °C)	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Ionische Fehlordnung	Frenkel-Typ	Frenkel-Typ	Frenkel-Typ
Ionische Leitfähigkeit in $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	$10^{-2}$ (150 °C)	$10^{-2}$	$10^{-3}$
Elektronische Fehlordnung	Halbleiter	Halbleiter	Halbleiter
$E_g$ : Bandlücke in eV (bei 0 K)	1,34	0,07	0,064
$u_e$ : Beweglichkeit der Elektronen $e'$ in $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	63,5	1920	5430
$u_h$ : Beweglichkeit der Löcher $h^\bullet$ in $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	18,7	505	80
$m_e^*/m_0$ ; $m_e^*$ : effektive Masse der Elektronen, $m_0$ : Ruhemasse des Elektrons	4,55	0,32	0,08
$m_h^*/m_0$ ; $m_h^*$ : effektive Masse der Löcher	7,69	0,53	1,49
$n_e^\# = n_h^\#$ : Teilchendichte der Elektronen bzw. der Löcher in $\text{cm}^{-3}$	$\approx 10^{15}$	$\approx 10^{18}$	$\approx 10^{18}$
Elektronische Leitfähigkeit in $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\approx 10^{-1}$	$\approx 10^3$	$\approx 10^3$

**Tabelle 2.3:** Zusammenstellung einiger wichtiger Defekt- und Transporteigenschaften der binären  $\alpha$ -Phasen in den Systemen  $\text{Ag-X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). Die Angaben gelten außer bei ausdrücklicher Erwähnung für 100 °C. Die Daten stammen aus Ref. [44, 46, 47, 48, 49].

Messungen der chemischen Diffusionskoeffizienten des Silbers  $\tilde{D}_{\text{Ag}}$  ergänzen diese Transportuntersuchungen. Er ist temperatur- und stöchiometrieabhängig, und für eine Temperatur von 126 °C ergibt sich am stöchiometrischen Punkt ein Wert von  $\tilde{D}_{\text{Ag}} = 8,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [22]. Messungen der elektronischen und ionischen Thermokraft (und auch der Thermoeffusionskoeffizienten bzw. des Soret-Effekts) finden sich nur in geringer Zahl (siehe hierzu vor allem Ref. [50, 45]).

In vielen Arbeiten zu den Transporteigenschaften der Silberchalkogenide vor allem aus dem Bereich der Festkörperphysik wurde die Stöchiometrieabweichung der untersuchten Phasen nicht hinreichend kontrolliert, und dementsprechend sind die Ergebnisse nur eingeschränkt aussagekräftig. In aller Regel wurden die untersuchten Proben durch einfaches Zusammenschmelzen ausgewogener Mengen von Metall und Chalkogen erzeugt. Mit Blick auf die sehr engen Phasengebiete muss festgestellt werden, dass auf diese Weise wahrscheinlich durchweg heterogene Proben mit geringen Mengen von Metall- oder Selenauscheidungen hergestellt und untersucht wurden.

### 2.3.3 Mikrostruktur

Die Mikrostruktur eines Materials wird durch die Anzahl und Art der darin auftretenden höherdimensionalen Nichtgleichgewichtsdefekte bestimmt. Entscheidend für die Dichte, die Verteilung und die Art der Defekte ist die Präparationsmethode und die Vorgeschichte – also die thermische und mechanische Behandlung – eines Materials. Wie in jedem Festkörper können im  $\alpha$ -Silberselenid folgende höherdimensionale Defekte auftreten: eindimensionale Versetzungen, zweidimensionale Oberflächen oder Korngrenzen und dreidimensionale Einschlüsse oder Poren.

Die Dichte der Versetzungslinien in einem Festkörper liegt zwischen  $10^0 \text{ cm}^{-2}$  in sehr guten Siliziumkristallen und  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  in stark deformierten Metallen [8, 42]. Über die Versetzungsdichte in  $\alpha$ -Silberselenid finden sich in der Literatur keine Angaben. Der duktile Charakter des in dieser Arbeit eingesetzten Silberselenids spricht aber für eine große Anzahl an Versetzungslinien, so dass diese später auf  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  geschätzt wird (siehe Anhang 7.2).

Die Anzahl der Korngrenzen im Silberselenid hängt stark von der Präparationsmethode ab. Beim einfachen Zusammenschmelzen der Elemente wird polykristallines Material erhalten [51]. Von Oehsen [52] wurde durch Laue-Röntgenaufnahmen gezeigt, dass  $\alpha$ -Silberselenid, das durch das in dieser Arbeit ebenfalls angewendete eindimensionale Wachstum (vergl. 3.1.2, Seite 75) erhalten wurde, nur sehr grob polykristallin ist, mit Kristallitdurchmessern von etwa (0,1-0,2) mm. Auch nanokristallines Silberselenid wurde bereits präpariert [53, 54]. Über die physikalischen Eigenschaften dieses Materials gibt es bislang noch keine Arbeiten. Generell kann festgestellt werden, dass nanokristalline Festkörper ab bestimmter Korngröße andere Eigenschaften haben als Volumenproben, da hier der erhöhte Anteil an inneren Oberflächen eine entscheidende Rolle spielt. Es gibt dabei zwei Größeneffekte: zum einen den elektrischen und zum anderen den strukturellen. Der erste tritt auf, sobald der Abstand der Korngrenzen in die Größe der Debye-Länge (etwa 1 nm bis 100 nm) kommt. Dann sind die einzelnen Körner in ihrem Inneren geladen. Der zweite Effekt tritt auf, sobald die Korngröße in der Größenordnung der atomaren Abstände liegt (wenige nm). Eine Zusammenstellung der wichtigen thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften von nanokristallinen Ionenleitern und gemischten Leitern findet sich in den Arbeiten von Maier [55, 56, 57].

Silberselenid ist ein sehr kompaktes Material, das nicht zur Porenbildung neigt. Deshalb können Poren bei den Überlegungen zur Mikrostruktur des Silberselenids vernachlässigt werden. Dagegen können Einschlüsse in Form von Ausscheidungen von metallischem Silber in allen Silberchalkogeniden einen signifikanten Einfluss haben. Die für das Silbersulfid gefundenen und im folgenden kurz erläuterten Befunde können prinzipiell auf das Silberselenid übertragen werden: Bei Reye und Schmalzried [58] finden sich Beobachtungen über die Verbreiterung des sehr schmalen Phasengebietes von  $\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$  durch wiederholte Phasentransformationen der Art  $\alpha \leftrightarrow \beta$ . Diese Verbreiterung führt Schmalzried auf die Adsorption von elementarem Silber oder Schwefel an Nichtgleichgewichtsdefekten (Versetzungen, Korngrenzen), die während der Phasentransformation gebildet werden, zurück. Reye [59] findet außerdem für die Bildungsenergie der Silberkeime eine Energie von etwa 1 kJ/mol. Das entspricht einer thermischen Energie bei etwa 120 K. Bei Temperaturen, die über 120 K liegen, sollte sich Silber somit im Silbersulfid auch elementar ausscheiden können. Bei der Untersuchung des Einflusses von Aluminiumoxid-Körnern in einer  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$ -Matrix stellt Petuskey

[60] fest, dass sich hier an den Phasengrenzen zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$  Silber in großen Mengen ausscheiden kann. Die Phasenbreite dieses Gemisches ist etwa um das 120 fache breiter als die des reinen  $\alpha$ -Silbersulfids. Dabei ist es möglich, die Ausscheidung des Silbers an der Phasengrenze  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$  als Adsorption an inneren Grenzflächen im Festkörper zu betrachten und dafür eine Adsorptionsisotherme in Abhängigkeit von der Silberaktivität zu bestimmen.

Umfangreiche Untersuchungen zur Ausscheidung von überschüssigem Silber in Form von Metallclustern in polykristallinem  $\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  und  $\beta - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  finden sich bei Taniguchi et al. [61, 62, 63]. Die Autoren zeigen anhand von Hall-Messungen, dass eintitriertes Silber auch tatsächlich als neutrales Metall eingebaut werden kann. Sie belegen dies damit, dass es beim Silbereinbau nicht immer zu einer entsprechenden Erhöhung der Elektronendichte kommt. Sie zeigen außerdem durch DSC (differential scanning calorimetry)-Messungen, dass im Silberselenid – abhängig von der Vorgeschichte des Materials – zwei verschiedene Arten von Nichtgleichgewichtsdefekten auftreten können, an denen sich das Silber ausscheiden kann. Die Silberausscheidungen an einer Art dieser Gitterdefekte lösen sich zwischen  $90^\circ\text{C}$  und  $100^\circ\text{C}$  auf, die Ausscheidungen an den Defekten der anderen Art bei etwa  $120^\circ\text{C}$ . Um welche Art von Gitterdefekten es sich dabei handelt und über die Art und Größe der Silbercluster finden sich aber auch in diesen Arbeiten keine Angaben. Die Autoren zeigen allerdings, dass die eine Art der Gitterfehler bei  $150^\circ\text{C}$  ausheilen kann und sich die andere Art bei der Phasentransformation bildet.  $150^\circ\text{C}$  ist allerdings für das Ausheilen von höherdimensionalen Defekten eine geringe Temperatur. Zum Ausheilen von Versetzungen müssen diese durch den Kristall entweder zu einer anderen entgegengesetzten Versetzung oder zu einer Oberfläche oder Korngrenze transportiert werden. Zum Ausheilen einer Korngrenze müssen sogar umfangreichere Umlagerungen von Atomen stattfinden. Deshalb wird im allgemeinen das Ausheilen von Versetzungen bereits bei tieferen Temperaturen stattfinden als das der Korngrenzen. Es ist somit anzunehmen, dass es sich bei der einen Art von Defekten um Versetzungen handelt. Bei  $150^\circ\text{C}$  liegt die Hochtemperaturmodifikation des Silberselenids mit einer sehr großen Beweglichkeit der Silberionen vor. Das Seleniduntergitter wird hier allgemein als starr angesehen. Versetzungslinien und Schraubenversetzungen betreffen beide Untergitter – isolierte Versetzungen in einem Untergitter treten im allgemeinen nicht auf. Deshalb muss angenommen werden, dass bei  $150^\circ\text{C}$  auch das Seleniduntergitter eine gewisse Beweglichkeit zeigt, damit hier Versetzungen ausheilen können.

Die andere Art der Defekte bildet sich bei der  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -Phasentransformation, die mit einer Volumenänderung von etwa 2 % einhergeht ( $V_m(\alpha - \text{Ag}_2\text{Se}) < V_m(\beta - \text{Ag}_2\text{Se})$ ) [64]. Bei dieser erheblichen Änderung im Volumen ist es vorstellbar, dass das Gitter derart aufreißt, dass sich neue Korngrenzen ausbilden. Bei der zweiten Art der Gitterdefekte, an denen sich Silbercluster bilden, könnte es sich somit um Korngrenzen handeln.

Es kann abgeschätzt werden, wieviel elementares Silber sich an den Versetzungen und an den Korngrenzen abscheiden kann.<sup>23</sup> Wird davon ausgegangen, dass die Versetzungsdichte im Silberselenid beispielsweise bei  $10^8\text{cm}^{-2}$  liegt, sich die Versetzungen durch den gesamten Kristall ziehen und die Silberausscheidungen hier als eine eindimensionale Kette vorliegen, so kann etwa  $x_{\text{Ag}} = 2 \cdot 10^{-7}$  elementares Silber an den Versetzungen ausgeschieden wer-

<sup>23</sup>Dabei sind die im Folgenden angegebenen Mengenangaben Molenbrüche, also die Anzahl der Teilchen an elementarem Silber  $N_{\text{Ag}}$  bezogen auf die Anzahl der Silberselenid Gittermoleküle  $N_{\text{Ag}_2\text{Se}}$ .

den. Die Menge an elementarem Silber, die an Korngrenzen ausgeschieden werden kann, hängt stark von der angenommenen Korngröße ab. Für grob-polykristallines Silberselenid wird eine Korngröße von 100  $\mu\text{m}$ , für feinkristallines eine Korngröße von 10  $\mu\text{m}$  und für nanokristallines eine Korngröße von 10 nm angenommen. Wird zusätzlich davon ausgegangen, dass sich das Silber nur in einer monoatomaren Lage an den Korngrenzen ausscheidet und für die Form der Körner vereinfacht ein Würfel angenommen, so ergeben sich folgende Silbermengen die maximal im Silberselenid elementar an Korngrenzen ausgeschieden werden können: in grob-polykristallinem Silberselenid kann sich  $x_{\text{Ag}} = 2 \cdot 10^{-5}$ , in feinkristallinem  $x_{\text{Ag}} = 2 \cdot 10^{-4}$  und in nanokristallinem  $x_{\text{Ag}} = 2 \cdot 10^{-1}$  Silber elementar segregieren. Gerade die Ausscheidung an Korngrenzen kann somit zu einer deutlich messbaren Erhöhung der Phasenbreite bei  $a_{\text{Ag}} = 1$ , die im Bereich von  $\delta \approx 10^{-4}$  liegt, führen. Für die Ausscheidungen von größeren Mengen an elementarem Silber müssen sich größere Aggregate ausbilden (vergl. Abschnitt 4.2, Seite 86 und Abschnitt 4.6, Seite 100).

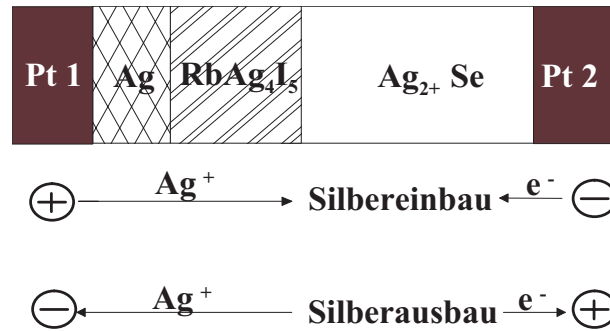
### 2.3.4 Coulometrische Titration

Wie in Abschnitt 2.3.2 (Seite 56) erwähnt, kann Silber im  $\alpha$ -Silberselenid über die stöchiometrische Zusammensetzung hinaus zusätzlich homogen ein- oder eingebaut werden. Im Phasendiagramm in Abbildung 2.18 ist das daran zu erkennen, dass  $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  eine bestimmte Phasenbreite besitzt. Erst bei Stöchiometriabweichungen die kleiner als die minimal mögliche ( $\delta_{\text{min}}$  bei  $a_{\text{Se}} = 1$ ) oder größer als die maximal mögliche ( $\delta_{\text{max}}$  bei  $a_{\text{Ag}} = 1$ ) Stöchiometrieabweichung sind, scheidet sich Selen oder Silber heterogen aus, und es liegt dann ein zweiphasiges System vor.<sup>24</sup> Dabei sind  $\delta_{\text{min}}$  und  $\delta_{\text{max}}$  abhängig von der Temperatur. Das innerhalb des einphasigen Systems zusätzlich eingebaute Silber besetzt einen Zwischen-gitterplatz und es bildet sich ein Elektron im Leitungsband (vergl. Gleichung 2.173). Der Einbau von Selen, der besser als Ausbau des mobilen Silbers beschrieben wird, erfolgt derart, dass ein Silberion von einem regulären Gitterplatz mit einem Valenzelektron ein Silberatom bildet. Es resultiert dann eine Leerstelle im regulären Gitter und ein Loch im Valenzband (Gleichung 2.174).

Bei der coulometrischen Titration von  $\alpha$ -Silberselenid wird mit Hilfe einer elektrochemischen Festkörperkette, wie sie in Abbildung 2.20 dargestellt ist, je nach Polung Silber in das Silberselenid ( $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ ) ein- oder aus dem Silberselenid austitriert. Es wird also die Stöchiometriabweichung  $\delta$  innerhalb des Phasengebietes variiert. Dabei werden aus dem Platin (Pt 2) Elektronen zur Verfügung gestellt oder von diesem abtransportiert. Das Silber dient als Reservoir für Silberionen. Silberrubidiumiodid, das noch bei niedrigen Temperaturen eine hohe Silberionenleitfähigkeit (z. B. bei 122 °C 0,4 S/cm), aber nahezu keine elektronische Leitfähigkeit (kleiner  $10^{-11}$  S/cm) besitzt [66], wird als elektronenblockierende Elektrode benutzt.

---

<sup>24</sup>Vorher kann zwar bereits Silber in geringen Mengen an Nichtgleichgewichtsdefekten metastabil elementar ausgeschieden werden (vergl. Abschnitt 2.3.3), aber die Silberaktivität bleibt insgesamt noch kleiner eins. Erst ab einer Silberaktivität von eins wird sich zusätzliches Silber grundsätzlich elementar ausscheiden und sich eine heterogene Mischung ausbilden. Treten Keimbildungshemmungen auf, dann ist sogar eine Silberaktivität größer 1 für die Ausscheidung notwendig [65].



**Abbildung 2.20:** Je nach Polung der Zelle kommt es zum Silberein- bzw. Silberausbau in einen  $\alpha$ -Silberselenid-Kristall.

Im Folgenden wird dargestellt, wie sich der Zusammenhang zwischen der Zellspannung ( $U_Z$ ) und der Stöchiometrieabweichung ergibt, der die Funktion für die Titrationskurve darstellt. Dabei ist die Zellspannung die elektrische Potentialdifferenz zwischen den beiden Platinelektroden (siehe Abb. 7.3, Seite 145) im stromlosen Zustand. Die Menge des ein- oder aus-titrierten Silbers (Änderung der Stöchiometrieabweichung  $\Delta\delta$ ) kann bei einem konstanten Titrationsstrom  $I_{\text{Titr}}$  und nach der Titrationszeit  $\Delta t$  mit den Faraday'schen Gesetzen wie folgt berechnet werden:

$$\Delta\delta = \frac{V_m}{FV_{\text{Probe}}} \int_{\Delta t} I_{\text{Titr}} dt = \frac{V_m}{FV_{\text{Probe}}} I_{\text{Titr}} \Delta t \quad (2.180)$$

Dabei ist  $V_{\text{Probe}}$  das Volumen der Probe und  $V_m$  das Molvolumen von  $\alpha$ -Silberselenid. Nach jedem Titrationschritt wird im stromunbelasteten Zustand die Zellspannung notiert. Diese ist eine Funktion der Silberaktivität  $a_{\text{Ag}}(\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Se})$  bzw. des chemischen Potentials des Silbers  $\mu_{\text{Ag}}(\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Se})$  im Silberselenid.

$$U_Z = -\frac{RT \ln a_{\text{Ag}}(\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Se})}{F} = \frac{\mu_{\text{Ag}}^0 - \mu_{\text{Ag}}(\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Se})}{F} \quad (2.181)$$

$\mu_{\text{Ag}}^0$  ist das Standardpotential des reinen Silbers. Im Anhang in Abschnitt 7.3 (Seite 140) wird dargestellt, wie sich dieser Zusammenhang ergibt. Als weitere Größe wird die Zellspannung am stöchiometrischen Punkt  $U_Z^\#$  eingeführt.

$$\begin{aligned} -F(U_Z - U_Z^\#) &= -(\mu_{\text{Ag}}^0 - \mu_{\text{Ag}}) + (\mu_{\text{Ag}}^0 - \mu_{\text{Ag}}^\#) \\ &= \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}}^\# \end{aligned} \quad (2.182)$$

Das chemische Potential des Silbers kann auch über die Potentiale der Komponenten  $e^-$  und  $\text{Ag}^+$  ausgedrückt werden:



$$\mu_{\text{Ag}} = \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} + \tilde{\mu}_{\text{e}^-} \quad (2.183)$$

Mit dem chemischen Potential der Ladungsträger (Gleichung 2.178 und 2.179) kann hierfür auch geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Ag}} &= \tilde{\mu}_{\text{Ag}\bullet} + \tilde{\mu}_{\text{e}} \\ &= \mu_{\text{Ag}\bullet} + \mu_{\text{e}} \end{aligned} \quad (2.184)$$

Wird nun noch der Zusammenhang des chemischen Potentials mit den Molenbrüchen berücksichtigt (Gleichung 2.165), so ergibt sich für Gleichung 2.182:

$$\mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}}^{\#} = (\mu_{\text{Ag}\bullet} + \mu_{\text{e}}) - (\mu_{\text{Ag}\bullet}^{\#} + \mu_{\text{e}}^{\#}) \quad (2.185)$$

$$= RT \ln \left( \frac{x_{\text{Ag}\bullet}}{x_{\text{Ag}\bullet}^{\#}} \right) + RT \ln \left( \frac{x_{\text{e}}}{x_{\text{e}}^{\#}} \right) \quad (2.186)$$

Die Stöchiometrieabweichung kann über die Molenbrüche der Defekte angegeben werden, sofern vollständige Dissoziation des Silbers in Ionen und Elektronen angenommen wird (zur Herleitung von Gleichung 2.187 bzw. 2.188 siehe Anhang Abschnitt 7.4, Seite 148).

$$\delta = x_{\text{Ag}\bullet} - x_{|\text{Ag}'|} \quad (2.187)$$

$$= x_{\text{e}} - x_{\text{h}} \quad (2.188)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen 2.166, 2.167 und 2.172 kann dafür auch Folgendes geschrieben werden:

$$\delta = x_{\text{Ag}\bullet} - \frac{x_{\text{Ag}\bullet}^{\#2}}{x_{\text{Ag}\bullet}} \quad (2.189)$$

$$= x_{\text{e}} - \frac{x_{\text{e}}^{\#2}}{x_{\text{e}}} \quad (2.190)$$

Umformen in quadratische Gleichungen ergibt:

$$0 = \left( \frac{x_{\text{Ag}\bullet}}{x_{\text{Ag}\bullet}^{\#}} \right)^2 - 2 \left( \frac{x_{\text{Ag}\bullet}}{x_{\text{Ag}\bullet}^{\#}} \right) \frac{\delta}{2x_{\text{Ag}\bullet}^{\#}} - 1 \quad (2.191)$$

$$0 = \left( \frac{x_{\text{e}}}{x_{\text{e}}^{\#}} \right)^2 - 2 \left( \frac{x_{\text{e}}}{x_{\text{e}}^{\#}} \right) \frac{\delta}{2x_{\text{e}}^{\#}} - 1 \quad (2.192)$$

Die notwendigerweise positiven Lösungen hierfür lauten:

$$\left(\frac{x_{\text{Ag}\bullet}}{x_{\text{Ag}\bullet}^{\#}}\right) = \frac{\delta}{2x_{\text{Ag}\bullet}^{\#}} + \sqrt{\left(\frac{\delta}{2x_{\text{Ag}\bullet}^{\#}}\right)^2 + 1} \quad (2.193)$$

$$\left(\frac{x_{\text{e}}}{x_{\text{e}}^{\#}}\right) = \frac{\delta}{2x_{\text{e}}^{\#}} + \sqrt{\left(\frac{\delta}{2x_{\text{e}}^{\#}}\right)^2 + 1} \quad (2.194)$$

Damit gilt auch:<sup>25</sup>

$$\ln\left(\frac{x_{\text{Ag}\bullet}}{x_{\text{Ag}\bullet}^{\#}}\right) = \operatorname{arsinh}\left(\frac{\delta}{2x_{\text{Ag}\bullet}^{\#}}\right) \quad (2.195)$$

$$\ln\left(\frac{x_{\text{e}}}{x_{\text{e}}^{\#}}\right) = \operatorname{arsinh}\left(\frac{\delta}{2x_{\text{e}}^{\#}}\right) \quad (2.196)$$

Zusammenfassen von Gleichung 2.196, 2.182 und 2.186 unter Berücksichtigung von Gleichung 2.167 liefert die Funktion für die Titrationskurve des  $\alpha$ -Silberselenids:

$$\begin{aligned} -F(U_{\text{Z}} - U_{\text{Z}}^{\#}) &= RT \operatorname{arsinh}\left(\frac{\delta}{2x_{\text{Ag}\bullet}^{\#}}\right) + RT \operatorname{arsinh}\left(\frac{\delta}{2x_{\text{e}}^{\#}}\right) \\ &= RT \operatorname{arsinh}\left(\frac{\delta}{2K_{\text{F}}^{1/2}}\right) + RT \operatorname{arsinh}\left(\frac{\delta}{2K_{\text{e}}^{1/2}}\right) \end{aligned} \quad (2.197)$$

Die Auftragung der Zellspannung gegen die Stöchiometrieabweichung ergibt die Titrationskurve von Silberselenid bei der entsprechenden Temperatur. Mit Hilfe der coulometrischen Titration ist es möglich, das gesamte Phasengebiet einer Verbindung zu durchlaufen. Die Zellspannung variiert von 0 mV (Ausscheidung von festem Silber,  $a_{\text{Ag}} = 1$ ) bis zur Zersetzungsspannung (siehe dazu Abschnitt 7.3) bei der gegebenen Temperatur (Abdampfen von Selen,  $a_{\text{Se}} = 1$ ). Dadurch kann die Phasenbreite für diese Temperatur bestimmen werden.<sup>26</sup>

<sup>25</sup> $\operatorname{arsinh} y = \ln(y + \sqrt{y^2 + 1})$

<sup>26</sup>Für die Auswertung des eigentlichen Experiments ist zu berücksichtigen, dass  $\Delta\delta$  bestimmt wird, welches um ein  $\Delta\delta^{\#}$  vom eigentlichen stöchiometrischen Punkt verschoben ist ( $\delta = \Delta\delta - \Delta\delta^{\#}$ ). Für die aufgetragenen Messpunkte ( $U_{\text{Z}}$  gegen  $\Delta\delta$ ) erfolgt deshalb die Kurvenanpassung nicht gemäß 2.197, sondern nach:

$$-F(U_{\text{Z}} - U_{\text{Z}}^{\#}) = RT \operatorname{arsinh}\left(\frac{\Delta\delta - \Delta\delta^{\#}}{2K_{\text{F}}^{1/2}}\right) + RT \operatorname{arsinh}\left(\frac{\Delta\delta - \Delta\delta^{\#}}{2K_{\text{e}}^{1/2}}\right) \quad (2.198)$$

$\Delta\delta^{\#}$  wird neben  $U_{\text{Z}}^{\#}$ ,  $K_{\text{F}}$  und  $K_{\text{e}}$  aus der Kurvenanpassung erhalten. Es kann dann  $\delta$  bestimmt und die eigentliche Titrationskurve gemäß Gleichung 2.197 dargestellt werden.

### 2.3.5 Transporteigenschaften im Magnetfeld

Zum galvanomagnetischen und thermomagnetischen Verhalten der Hochtemperaturphasen des Silberselenids und -tellurids liegen Arbeiten von Miyatani et al. vor (z. B. Ref. [67, 68]). Zu der uns hier interessierenden Tieftemperaturphase von Silberselenid finden sich wenige Arbeiten. Diese wurden zudem ausschließlich an Proben durchgeführt, deren genaue Zusammensetzung nicht ausreichend kontrolliert wurde. Messungen des Hall-Effektes zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften der Silberchalkogenide wurden von verschiedenen Autoren durchgeführt (siehe z. B. Ref. [39, 69, 70]).

Von Messungen des elektronischen Widerstands im Magnetfeld und damit des Magnetowiderstands-Effekts (Definition siehe Gleichung 2.21, Seite 10) von  $\alpha - \text{Ag}_2\text{Se}$  wird erstmals bei Junod [46] berichtet. Er bestimmt den transversalen Magnetowiderstands-Effekt bei verschiedenen Temperaturen; der Effekt beträgt etwa 1 % bei  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $B = 1 \text{ Tesla}$ . Der Autor behauptet, dass das hierbei vermessene  $\alpha$ -Silberselenid nahezu stöchiometrisch sei. Dies ist allerdings fraglich, wenn die angegebene Präparationsmethode betrachtet wird. Böttger und Meister [71] finden für Silbertellurid einen Magnetowiderstands-Effekt von etwa 15 % bei  $B = 0,7 \text{ T}$  und  $T = -140 \text{ }^\circ\text{C}$ . Auch hier ist die genaue Zusammensetzung der vermessenen Probe unklar.

In einer aktuellen Arbeit von Xu et al. [6], die für die Motivation der vorliegenden Arbeit wichtig ist, wurde erstmals der transversale Magnetowiderstands-Effekt von silberreichem Silberselenid und -tellurid mit einer Zusammensetzung weit außerhalb des Phasengebietes der homogenen Tieftemperaturphase gemessen. Hier finden die Autoren einen ungewöhnlich großen Magnetowiderstands-Effekt von 100 % für das Silberselenid und 120 % für das Silbertellurid bei  $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $B = 5,5 \text{ Tesla}$ . Bemerkenswert ist bei diesen Messungen außer dem erstaunlich großen MR-Effekt auch, dass dieser bis zu sehr kleinen Magnetfeldern hin (etwa bis  $B = 10 \cdot 10^{-3} \text{ Tesla}$ ) linear verläuft und nicht quadratisch mit dem Magnetfeld zunimmt, wie es für den MR-Effekt von nicht-magnetischen Halbleiter zu erwarten wäre (siehe Abschnitt 2.2.1). Eine erst vor kurzem erschienene Veröffentlichung von Schnyders et al. [72] aus der gleichen Arbeitsgruppe zeigt, dass sich diese lineare Magnetfeldabhängigkeit im Falle des Silbertellurids nur bei n-dotierten, also silberreichen Proben zeigt. Ogorelec et al. [73] versuchten die von Xu et al. berichteten experimentellen Ergebnisse an Silberselenid zu reproduzieren. Sie finden wesentlich geringere Magnetowiderstands-Effekte von maximal 32 % bei  $B = 5,5 \text{ Tesla}$  und  $T = -268,8 \text{ }^\circ\text{C}$  (4,2 Kelvin). Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich bei den hier eingesetzten Proben allerdings um Material anderer Zusammensetzung. Dafür spricht auch, dass Manohharan et al. [74] ebenfalls einen linearen Verlauf des MR-Effektes für silberreiches Silberselenid fanden. Allerdings fanden diese Autoren noch bis etwa  $B = 3 \text{ Tesla}$  eine quadratische Feldabhängigkeit und auch die sehr großen Effekte, die Xu et al. fanden, konnten nicht reproduziert werden. Sie konnten jedoch zeigen, dass der MR-Effekt abhängig ist von der Menge des überschüssigen Silbers.<sup>27</sup>

<sup>27</sup>Die Autoren behaupten, Proben mit der Zusammensetzung von  $0, 0 \leq \delta \leq 0, 2$  vermessen zu haben. Dies scheint allerdings fraglich, wenn die benutzte Präparationsmethode betrachtet wird, mit der keine genaue Einstellung der Zusammensetzung möglich scheint. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass die Autoren auch in der Probe, die angeblich stöchiometrisch sein soll (also mit  $\delta = 0, 0$ ), Reflexe von Silberausscheidungen im Röntendiffraktogramm sehen.

Auch für Silbertellurid-Filme, mit einem Telluridüberschuss außerhalb der maximalen Stöchiometrieabweichung des Phasengebietes, wurden von Chuprakov und Dahmen große Magnetowiderstands-Effekte (z. B. 59 % bei  $T = 27\text{ °C}$  und  $B = 6\text{ Tesla}$ ) gefunden [75]. Liang et al. [76] untersuchten Silbertellurid-Filme mit Silberüberschuss und beobachteten kleinere Effekte als Chuprakov und Dahmen, finden aber einen anomalen Magnetowiderstands-Effekt, der sein Vorzeichen je nach relativer Ausrichtung von Magnetfeld- zu Stromvektor ändert. Die Autoren versuchen diesen erstaunlichen Befund durch die Anwesenheit von magnetischen Verunreinigungen zu erklären.

Ein Befund geht aus allen hier erwähnten Arbeiten hervor: Die Größe des MR-Effektes der untersuchten Silberchalkogenidphasen nimmt mit Erniedrigung der Temperatur zu. In Tabelle 2.4 und Abbildung 2.21 sind die oben erwähnten Ergebnisse nochmals zusammengestellt. Es kann zusammenfassend festgestellt werden, dass es bisher keine reproduzierten und damit verlässlichen Daten zum Magnetowiderstands-Effekt in den hier besprochenen Silberchalkogenidphasen gibt. Dies scheint sich vor allem damit begründen zu lassen, dass in allen bisherigen Arbeiten die genaue Zusammensetzung der eingesetzten Proben und auch deren Mikrostruktur nicht genau genug eingestellt wurde.

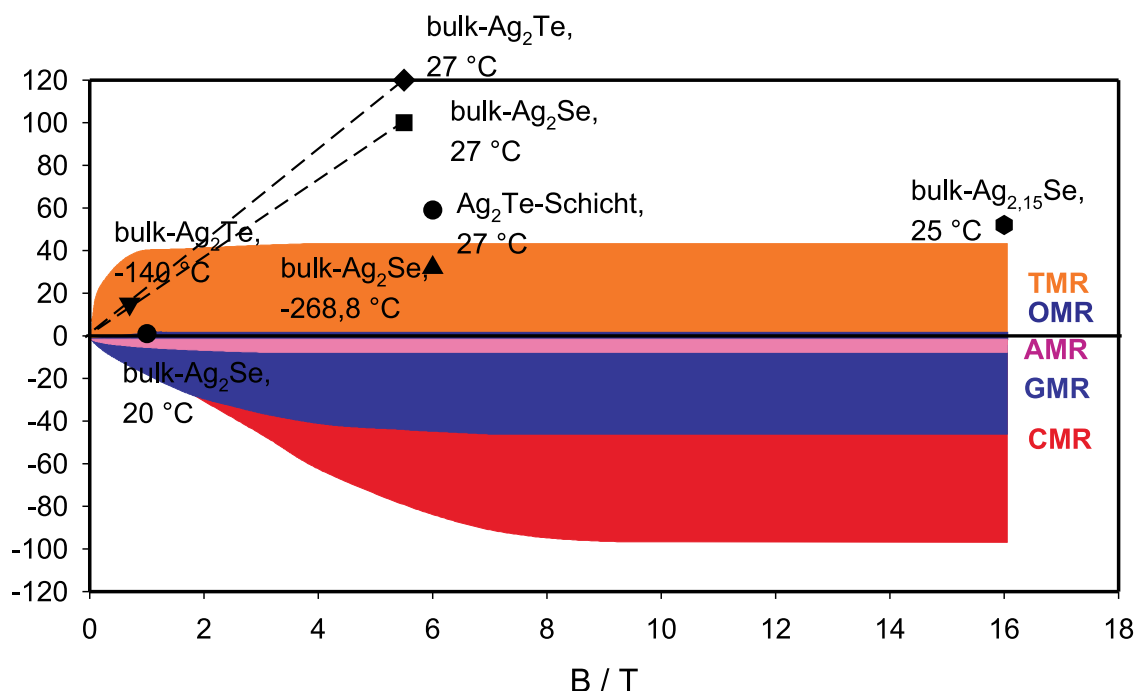
	<b>MR-Effekt</b>
bulk- $\text{Ag}_2\text{Se}^2$	1 % bei $T = 20\text{ °C}$ und $B = 1\text{ Tesla}$
bulk- $\text{Ag}_2\text{Te}^2$	15 % bei $T = -140\text{ °C}$ und $B = 0,7\text{ Tesla}$
silberreiches bulk- $\text{Ag}_2\text{Se}$	100 % bei $T = 27\text{ °C}$ und $B = 5,5\text{ Tesla}$
silberreiches bulk- $\text{Ag}_2\text{Te}$	120 % bei $T = 27\text{ °C}$ und $B = 5,5\text{ Tesla}$
bulk- $\text{Ag}_2\text{Se}^2$	max. 32 % bei $T = -268,8\text{ °C}$ und $B = 6\text{ Tesla}$
bulk- $\text{Ag}_{2,15}\text{Se}$	52 % bei $T = 25\text{ °C}$ und $B = 16\text{ Tesla}$
silberreiche $\text{Ag}_2\text{Te}$ -Filme	max. 59 % bei $T = 27\text{ °C}$ und $B = 6\text{ Tesla}$
silberreiche $\text{Ag}_2\text{Te}$ -Filme	auch negative Effekte

**Tabelle 2.4:** Zusammenstellung bislang gefundener MR-Effekte für die Tieftemperaturphasen von Silberselenid und Silbertellurid. Die Daten stammen aus Ref. [46, 71, 6, 73, 75, 76, 74].

### 2.3.6 Magnetismus

Magnetische Suszeptibilitätsmessungen an  $\alpha - \text{Ag}_2\text{Se}$  von Adou und Baudet [77] belegen den reinen Diamagnetismus der Silberselenidphase, der für  $\text{Ag}^+$  mit  $d^{10}$ - und  $\text{Se}^{2-}$  mit  $p^6$ -Elektronenkonfiguration zu erwarten ist. Die Autoren behaupten dabei, u. a. stöchiometrisches  $\alpha - \text{Ag}_2\text{Se}$  untersucht zu haben. Aufgrund der angegebenen Präparationsmethode ist es allerdings wahrscheinlicher, dass Silberselenid mit einem geringen Silberüberschuss vermesen wurde. In selenreichem Silberselenid wird ein Anstieg der Suszeptibilität mit der Temperatur gemessen, den die Autoren auf die temperaturabhängige Bildung paramagnetischer  $\text{Se}_2$ -Einheiten in den kristallinen Proben zurückführen. Junod [46] findet für die massebezogene Suszeptibilität von Silberselenid etwa  $-3,5 \cdot 10^{-7}\text{ cm}^3/\text{g}$ .

<sup>2</sup>Die Zusammensetzung wurde nicht genau bestimmt.



**Abbildung 2.21:** Vergleichende Darstellung der gemessenen MR-Effekte für Silberselenid und -tellurid nach Ref. [46, 71, 6, 73, 75, 76, 74] und bekannter MR-Effekte.

Auch von Xu et al. wird reiner Diamagnetismus der silberreichen Silberselenidproben gefunden. Dies mag verwundern, da das Überschuss-Silber ein ungepaartes Elektron besitzt und deshalb Paramagnetismus erwartet wird. Bei Silber überwiegt der Diamagnetismus den Paramagnetismus jedoch, so dass elementares Silber eine magnetische Suszeptibilität von  $-2,27 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$  [78] besitzt.

Wie zu erwarten, besitzen die Silberchalkogenide demnach keine permanenten magnetischen Momente. Damit entfällt auch die Möglichkeit der Bildung einer kooperativen magnetischen Struktur, die für das Auftreten der bisher bekannten und zuvor erläuterten großen Magnetowiderstands-Effekte notwendig wäre.

Es stellt sich daher die Frage, welche andere Ursache für den ungewöhnlich hohen MR-Effekt in Silber-Silberchalkogen-Mischphasen verantwortlich ist.

### 2.3.7 Messung des Magnetowiderstands-Effektes

Die in der Arbeit durchgeführten Magnetowiderstands-Messungen von  $\alpha$ -Silberselenid erfolgten mit einer Vierpunktmessung mit Platinelektroden. Dabei wurde in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke galvanostatisch der elektrische Widerstand der jeweiligen Probe bestimmt. Für einen konstanten Ladungsträgerfluss mit ionenblockierenden Elektroden im  $\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  gilt:

$$J_{e^-} = -L_{e^-} \nabla \tilde{\mu}_{e^-} = \text{const.} \quad (2.199)$$

und:

$$J_{\text{Ag}^+} = -L_{\text{Ag}^+} \nabla \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} = 0 \quad (2.200)$$

Die elektronische Leitfähigkeit ist unabhängig von der Silberaktivität, deshalb gilt außerdem:

$$\begin{aligned} L_{e^-} &= \text{const.} \\ \Rightarrow \nabla \tilde{\mu}_{e^-} &= \nabla \mu_{e^-} - F \nabla \varphi = \text{const.} \end{aligned} \quad (2.201)$$

Da das  $\alpha$ -Silberselenid sehr große intrinsische Konzentrationen an Elektronen und Löchern hat, kann für das chemische Potential der elektronischen Defekte angenommen werden, dass es konstant ist:

$$\begin{aligned} \nabla \mu_{e^-} &= RT \nabla \ln a_{e^-} \approx 0 \\ \Rightarrow -F \nabla \varphi &= \nabla \tilde{\mu}_{e^-} \end{aligned} \quad (2.202)$$

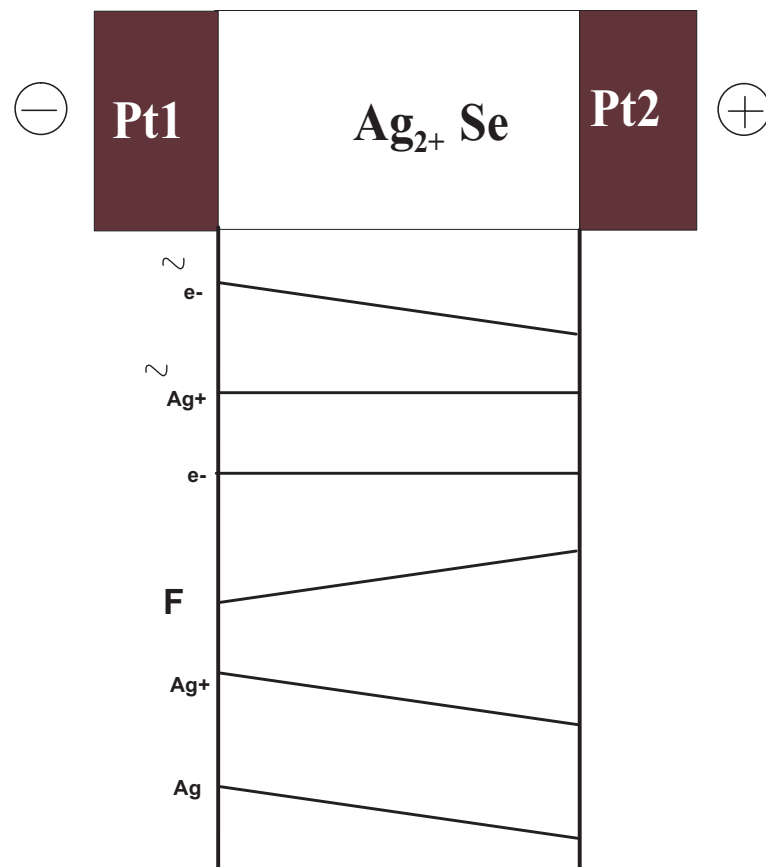
Für die Festkörperkette mit ionenblockierenden Elektronen gilt bei dem guten ionischen Leiter  $\alpha$ -Silberselenid (vergl. Gleichung 2.200) folgendes:

$$\begin{aligned} L_{\text{Ag}^+} &\neq 0 \\ \Rightarrow \nabla \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} &= 0 \end{aligned} \quad (2.203)$$

$$\begin{aligned} \nabla \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} &= \nabla \mu_{\text{Ag}^+} + F \nabla \varphi = 0 \\ \Rightarrow \nabla \mu_{\text{Ag}^+} &= -F \nabla \varphi = \nabla \tilde{\mu}_{e^-} \end{aligned} \quad (2.204)$$

Für das chemische Potential des Silbers gilt dann:

$$\begin{aligned} \nabla \mu_{\text{Ag}} &= \nabla \mu_{\text{Ag}^+} + \nabla \mu_{e^-} \\ \Rightarrow \nabla \mu_{\text{Ag}} &= \nabla \mu_{\text{Ag}^+} = \nabla \tilde{\mu}_{e^-} \end{aligned} \quad (2.205)$$



**Abbildung 2.22:** Dargestellt sind die Potentialverläufe, die sich bei konstantem elektronischen Stromfluss im  $\alpha$ -Silberselenid einstellen.

In Abbildung 2.22 sind die Potentialverläufe skizziert, wie sie sich im stationären Zustand bei konstantem elektronischen Stromfluss einstellen. Es zeigt sich also, dass sich im  $\alpha$ -Silberselenid mit dem Gradienten im elektrochemischen Potential der Elektronen auch ein Gradient im chemischen Potential des Silbers aufbaut. Diese Entmischung im elektrischen Feld findet bei allen Materialien statt, die eine gewisse Phasenbreite aufweisen.

Der chemische Diffusionskoeffizient des Silbers  $\tilde{D}_{\text{Ag}}$  im  $\alpha$ -Silberselenid ist relativ klein ( $8,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  bei  $126 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\delta = 0$  [22]), so dass die Einstellung des chemischen Potentialgradienten des Silbers relativ lange dauern sollte. Da allerdings bei den eigenen Versuchen die Probenlängen klein sind (etwa 3 mm bis 5 mm) würde sich bei  $126 \text{ }^\circ\text{C}$  nach einer groben Abschätzung gemäß  $\langle (\Delta x)^2 \rangle = 6\tilde{D}_{\text{Ag}}\tau$  der stationäre Zustand bereits nach etwa 3 min. eingestellt haben. Typischerweise werden die MR-Messungen bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit von  $\tilde{D}_{\text{Ag}}$  ist nicht bekannt, so dass für diese Temperatur keine Abschätzung vorgenommen werden kann. In den Messungen bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde so verfahren, dass gewartet wurde, bis das gemessene Spannungssignal konstant war. Dies war zumeist spätestens nach ein bis zwei Stunden der Fall.





## 3 Experimente

### 3.1 Darstellung der Silberselelenidproben

Proben aus fein- oder grob polykristallinem  $\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  wurden in verschiedener Zusammensetzung hergestellt: (i) Zweiphasige Proben mit einer Zusammensetzung zum Teil weit außerhalb des Einphasengebietes wurden durch Zusammenschmelzen der Elemente erzeugt. (ii) Weitere  $\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Proben wurden durch eindimensionales Wachstum und Gleichgewichtseinstellung mit Silber oder Selen bei einer bestimmten Temperatur  $T_{GG}$  hergestellt. Dadurch ergaben sich Proben mit definierter Zusammensetzung am Rande des Einphasengebietes bei  $T_{GG}$ . Mit Hilfe der coulometrische Titration wurde bei einigen dieser Proben die Zusammensetzung innerhalb oder außerhalb des Einphasengebietes sehr genau eingestellt. (iii) Die Herstellung der  $\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Schichten erfolgte durch Aufdampfen oder Sputtern von Silberschichten und anschließender Reaktion mit Selen.

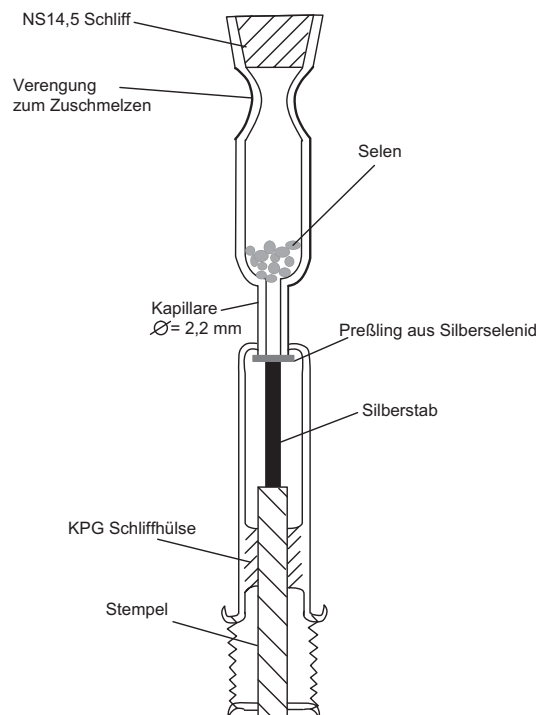
#### 3.1.1 Synthese aus der Schmelze

Am einfachsten lässt sich die Verbindung durch direktes Zusammenschmelzen der Elemente im gewünschten Verhältnis darstellen. Mit diesem Verfahren ist es jedoch nicht möglich, eine bestimmte Zusammensetzung innerhalb des sehr engen Phasengebietes des Materials einzustellen. Bei einer nicht mehr im Homogenitätsbereich liegenden Silber/Selen-Einwaage wird sich die Überschusskomponente daher beim Abkühlen feinverteilt im Produkt ausscheiden. Es wurden mit dieser Methode Proben mit einem Silberüberschuss bis „ $\text{Ag}_{2,33}\text{Se}$ “ hergestellt. Dazu wurde jeweils Silber und Selen in eine Quarzglasampulle eingewogen und diese unter Vakuum zugeschmolzen. In einem Röhrenofen wurde die Ampulle knapp über den Schmelzpunkt des höherschmelzenden Silbers ( $T_m \cong 960^\circ\text{C}$ ) über mehrere Stunden (etwa 12 h) erhitzt und danach unter kurzem Schütteln auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene Produkt ist polykristallin [51]. Die abgeschreckten Schmelzkuchen wurden zersägt und für nachfolgende optische Untersuchungen an den Flächen bis zu einer Korngröße von  $0,05 \mu\text{m}$  poliert.

#### 3.1.2 Eindimensionales Wachstum

Ein weiterer üblicher Weg zur Darstellung der Verbindung ist das so genannte eindimensionale Wachstum aus den Elementen. Hierzu wird in einer speziellen Glasapparatur (siehe Abb.

3.1) ein Stab aus Silber von unten auf eine Glaskapillare gepresst. Die Glasapparatur wird anschließend mit Selen befüllt. Bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Selen fließt dieses in die Kapillare hinein und reagiert dort mit dem Silber („Anlaufprozess“). Bei einer Reaktionstemperatur von 240 °C bildet sich innerhalb weniger Tage in der gesamten 5 cm langen Kapillare  $\beta$ -Silberselenid. Durch sehr langsames Abkühlen (über mehrere Tage) unter die Umwandlungstemperatur entsteht daraus die  $\alpha$ -Phase. Um das Austreten des sehr giftigen Selen auszuschließen, muss die Glasapparatur geeignet abgedichtet werden. Zu diesem Zweck wird die Apparatur vor dem Erhitzen unter Vakuum an der in Abbildung 3.1 zu sehenden Verengung zugeschmolzen. Auf der Stempelseite wird zum Abdichten ein KPG-Schliff mit Hülse verwendet.



**Abbildung 3.1:** Wachstumsapparatur zur Herstellung von Silberselenid durch eindimensionales Wachstum.

Wie im Abschnitt 2.3.3 erwähnt, entsteht hierbei sehr grob polykristallines Material, mit Kristallitdurchmessern von etwa (0,1-0,2) mm [52].

Auch mit Hilfe des eindimensionalen Wachstums lässt sich kein stöchiometrisches Chalkogenid darstellen. Durch den Überschuss eines der Edukte entsteht jedoch zumindest Material mit der Zusammensetzung am Rande des Phasengebietes. So ergibt sich bei Silber- bzw. Selenüberschuss ein Kristall mit einer Silberaktivität  $a(\text{Ag}) = 1$  bzw. Selenaktivität  $a(\text{Se}) = 1$  bei der entsprechenden Wachstumstemperatur. Andere Zusammensetzungen wurden im Rahmen dieser Arbeit durch Gleichgewichtseinstellung mit Silber oder Selen bei einer bestimmten Temperatur  $T_{GG}$  oder mit Hilfe der coulometrischen Titration (siehe Abschnitt 3.5, Seite 78) eingestellt.

### 3.1.3 Mechanische Zerkleinerung

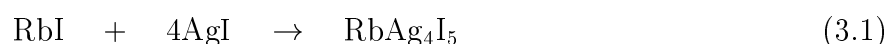
Die durch eindimensionales Wachstum hergestellten Proben sind grob-polykristallin. Zur Erzeugung von fein-polykristallinen oder nano-kristallinen Materials wurden diese Proben mit einer Kugelmühle zerkleinert und anschließend unter Druck zu Presslingen geformt. Aufgrund seines duktilen Charakters musste das Silberselelenid während des Mahlvorgangs mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Zur Zerkleinerung wurden drei verschiedene Kugelmühlen eingesetzt: Bei den ersten beiden (aus dem ACI und PCI in Hannover) handelt es sich um Standard-Laborplanetenmühlen. Hier wurde etwa einmal pro Stunde flüssiger Stickstoff in den Mahlbecher zum Mahlgut eingefüllt. Durch die ungenügende thermische Isolierung mit Aluminiumfolie, verflüchtete der Stickstoff sehr schnell und die Probe erwärmte sich während des Mörserns annähernd auf Raumtemperatur. Effektiver war der Einsatz einer Mörsermühle (Pulverisette 0 aus dem PCI in Gießen), die mit Hilfe eines Kryobehälters eine dauerhafte Kühlung des Mahlgutes mit flüssigem Stickstoff erlaubte.

### 3.1.4 Präparation von Silberselelenid-Schichten

Silberselelenid-Schichten wurden durch thermisches Verdampfen bzw. durch Sputtern von Silber auf verschiedene Substrate und anschließender Reaktion der Silberschicht mit Selen hergestellt. Die Reaktion erfolgte in einer zugeschmolzenen Glasampulle, die mit der Silberschicht und Selenkörnern befüllt war. Dabei reagierte das Silber mit dem Selen zu Silberselelenid unter Vakuum und etwa 110 °C innerhalb mehrerer Tagen. Bei höheren Temperaturen konnte die Reaktion nicht erfolgen, da dann bereits nach wenigen Stunden ein Abdampfen der Silberselelenidschicht zu erkennen war. Durch anschließende Gleichgewichtseinstellung mit reinem Silber oder Selen wurden Proben definierter Zusammensetzung erzeugt.

## 3.2 Darstellung von Silberrubidiumiodid ( $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ )

Zur Herstellung von Silberrubidiumiodid wurde Silber- und Rubidiumiodid im entsprechenden Verhältnis mit wasserfreiem Aceton in einem Mörser zu einer Paste verrieben (vergl. Ref. [22]):



$\text{RbAg}_4\text{I}_5$  und  $\text{RbI}$  sind im Gegensatz zu  $\text{AgI}$  relativ gut acetonlöslich. Das Reaktionsende ist an dem Verschwinden der durch  $\text{AgI}$  erzeugten Gelbfärbung zu erkennen. Der Großteil des Acetons wird durch anschließendes vorsichtiges Erhitzen verdampft. Das zurückbleibende weiße Pulver wird in einem evakuierten Exsikkator über Blaugel getrocknet.

Da Silberrubidiumiodid sehr feuchtigkeitsempfindlich und lichtempfindlich ist, wurden das Pulver und die daraus hergestellten Elektroden im Exsikkator und im Dunkeln gelagert.

### 3.3 Charakterisierung

Die Silberausscheidungen in den silberreichen Silberselenid-Proben wurden röntgendiffraktometrisch und elektronenmikroskopisch untersucht. Dazu wurden die Proben zuerst mit einer Isometsäge in mehrere Stücke zersägt. Ein Teil davon wurde gemörsert und von den erhaltenen Pulvern Röntgendiffraktogramme (XRD) aufgenommen. Zum Vergleich wurde auch von stöchiometrischem Silberselenid ein Pulver präpariert und ein Diffraktogramm erstellt. Ein weiterer Teil der Proben wurden mit Diamantpaste bis 1  $\mu\text{m}$  vorpoliert. Die Endpolitur erfolgte mit 0,05  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Paste. Die so präparierten Proben wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) charakterisiert. Dabei konnten die Silberausscheidungen im Silberselenid nur mit Hilfe des BSE (Back-Scatter-Electrons)-Detektors erkannt werden, da nur dieser die Dichteunterschiede in der Silberverteilung sichtbar macht.

Auch zur Korngrößenbestimmung nach dem Mörsern wurden Röntgendiffraktogramme und REM-Bilder aufgenommen.

### 3.4 Messung der magnetischen Suszeptibilität

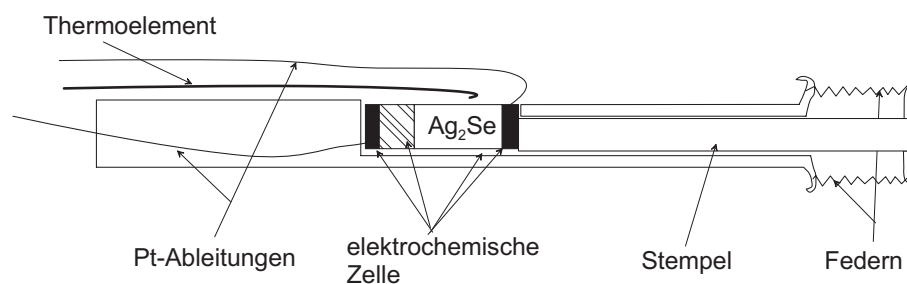
Zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von Silberselenid-Proben mit unterschiedlichem Silbergehalt wurden diese durch eindimensionales Wachstum hergestellt und ihr Silbergehalt mit coulometrischer Titration genau eingestellt. Aus technischen Gründen (kleine Aufnahmekapazität der Köcher) wurden die Proben durch Mörsern zu Pulvern vermahlen. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgte mit einem SQUID-Magnetometer (ACI Hannover) bzw. mit einer Faraday-Waage (ACI Gießen). Ersteres arbeitet im Prinzip wie ein Vibrationsmagnetometer. Hier wird eine Probe an einer Aufnahmespule vorbeigebracht und die Induktionsspannung gemessen. Durch das SQUID (superconducting quantum interference device) ist die Empfindlichkeit der Gerätes gegenüber dem eines reinen Vibrationsmagnetometers stark erhöht und liegt bei etwa  $m \approx 10^{-12} \text{Am}^2$ . Bei der Messung mit einer Faraday-Waage wird die Kraft gemessen, die ein magnetischer Dipol (Probe) im inhomogenen Magnetfeld in Richtung Feldgradient erfährt. Die Empfindlichkeit liegt bei  $m \approx 10^{-8} \text{Am}^2$ . Es sollte überprüft werden, ob Silberselenid tatsächlich, wie es in der Literatur (siehe Abschnitt 2.3.6, Seite 70) beschrieben wird, diamagnetisch ist. Darüber hinaus wurde versucht, den Einfluss durch Überschuss-Silber zu bestimmen, indem die Suszeptibilität einer stöchiometrischen Probe von derjenigen einer silberhaltigen Probe abgezogen wurde.

### 3.5 Indirekte coulometrische Titration

Bei der direkten coulometrischen Titration wird bei einer Temperatur die Konzentration der Gleichgewichtsdefekte variiert. Es können aus der erhaltenen Titrationskurve gemäß Gleichung 2.197 (Seite 68) die Gleichgewichtskonstanten für die Elektron-Loch- und die Frenkel-Paarbildung bestimmt werden. Zudem kann die Phasenbreite bei der Messtemperatur bestimmt werden. Da der Diffusionskoeffizient des Silbers im  $\alpha$ -Silberselenid nur bis etwa 100  $^\circ\text{C}$

genügend groß ist, um die direkte Titration mit einer praktikablen Geschwindigkeit ablaufen zu lassen, wurde die eigentliche Titration generell bei dieser Temperatur durchgeführt. Um aber auch für tiefere Temperaturen Titrationskurven zu erhalten, wurde ein indirekter Weg eingeschlagen der weiter unten ausführlich erklärt wird. So war es möglich, auch für tiefere Temperaturen die Gleichgewichtskonstanten und die Phasenbreite zu bestimmen. Mit den gefundenen Phasenbreiten bei den verschiedenen Messtemperaturen konnte außerdem das Phasendiagramm des  $\alpha$ -Silberselenids bis zu  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  konstruiert werden. Zusätzlich wurde die indirekte Form der coulometrischen Titration genutzt, um Silberselenid mit einem heterogenen Silber-Überschuss herzustellen. Die Vorgehensweise hierbei wird im Folgenden ebenfalls ausführlich beschrieben.

Zur Durchführung der coulometrischen Titration an  $\alpha$ -Silberselenid wurde eine elektrochemische Zelle entsprechend Abbildung 2.20 (Seite 66) aufgebaut. Zusätzlich zur reinen Silberrubidiumiodid-Elektrode wurde noch eine Mischtablette aus  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  und Ag (Massenverhältnis etwa 1:1) zwischen der Silber- oder Silberrubidiumiodid-Elektrode eingebaut. Diese Mischtablette dient ausschließlich dazu, die hohe Überspannung des Silbers am Silberrubidiumiodid durch Vergrößerung der Kontaktfläche zu reduzieren. Die coulometrische Titration wurde auf zwei unterschiedliche Arten durchgeführt: Einige Proben wurden in einer einfachen Glasapparatur (Abb. 3.2) in die entsprechende Zelle eingebaut. Der gute Kontakt zwischen den einzelnen Elektroden wurde durch das Zusammendrücken mit einem Stempel mittels Federn realisiert. In einem Ofen mit regulierbarer Temperatur wurde die coulometrische Titration an Luft durchgeführt. Zur Temperaturbestimmung wurde unmittelbar über der Probe ein Thermoelement angebracht.



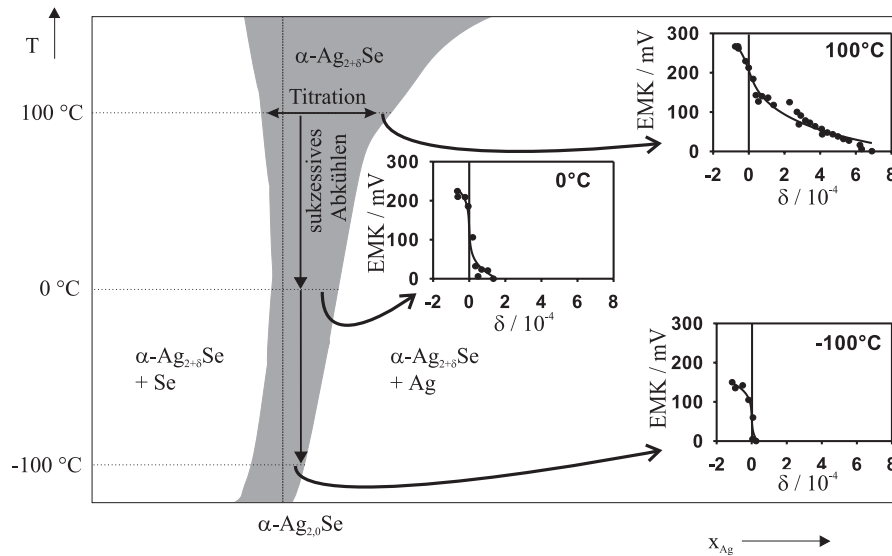
**Abbildung 3.2:** Glasapparatur zur Durchführung einer coulometrischen Titration.

Andere Proben wurden in einem miniaturisierten Aufbau titriert, welcher die Titrationszelle mit der Vierpunktanordnung für die Messung des MR-Effektes kombiniert (Abb. 3.4). Bei dieser Zelle wurde der Kontakt zwischen den einzelnen Tabletten dadurch sichergestellt, dass diese mit zwei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Stäbchen mittels Teflonband zusammengedrückt wurden. Die Zelle wurde dann in den Probenhalter (vergl. Abb. 3.6) eingebaut und dieser wiederum in den Magneten eingespannt. Die Temperierung erfolgte derart, dass in einem Dewargefäß flüssiger Stickstoff mit einer Widerstandsheizung erhitzt wurde, so dass dieser als sehr kaltes Gas über eine Ableitung austrat. Dieses Gas wurde an einer Heizung vorbei in den Probenraum geleitet (siehe Abb. 3.6). Mit Hilfe der Heizung und des Mantelthermoelementes (Ni/Cr-Ni) im Probenraum erfolgte die Temperierung. Der Probenhalterraum wurde durch ein Glasdewar

thermisch von der Umgebung isoliert. Bedingt durch die Art der Temperierung erfolgte bei diesem Verfahren die coulometrische Titration somit nicht an Luft, sondern in einem Stickstoffstrom.

Bei beiden Titrationsarten wurde somit nicht unter Gleichgewichts-Bedingungen gearbeitet, da sonst der jeweilige Selenpartialdruck im Probenraum herrschen müsste. In anderen Arbeiten zeigte sich aber, dass der entsprechende Fehler vernachlässigbar ist (z. B. Ref. [52]).

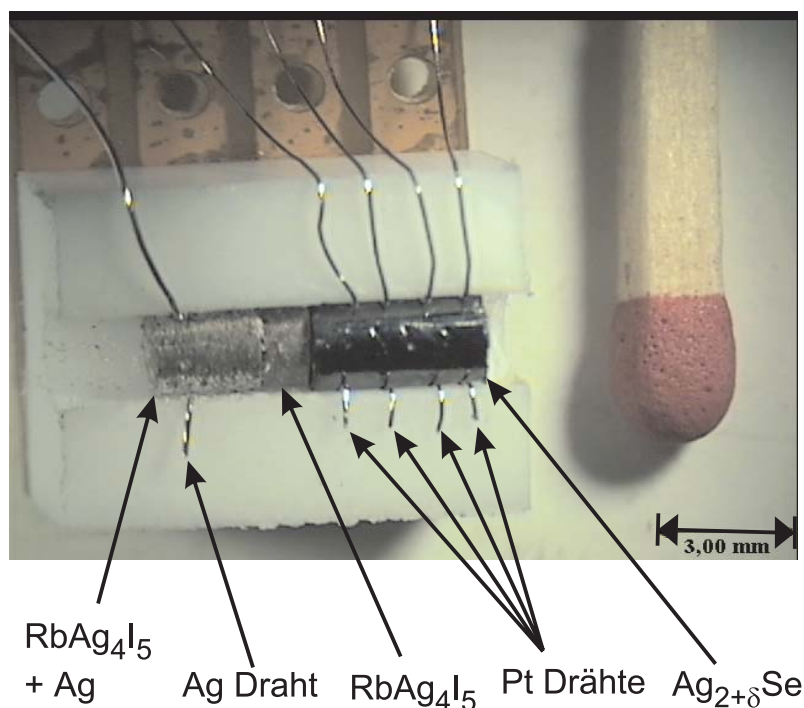
Die indirekte coulometrische Titration wurde folgendermaßen durchgeführt: Bei  $T = 100\text{ °C}$  wurde eine bestimmte Zusammensetzung  $\delta$  in  $\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  eingestellt. Anschließend wurde die Probe sukzessive abgekühlt und jeweils nach Einstellung einer konstanten Zellspannung  $U_Z$  (nach etwa 10 Minuten) bei  $80\text{ °C}$ ,  $50\text{ °C}$ ,  $20\text{ °C}$ ,  $0\text{ °C}$ ,  $-30\text{ °C}$ ,  $-80\text{ °C}$  und  $-100\text{ °C}$  diese notiert. Aus der Zellspannung  $U_Z$  als Funktion von  $\delta$  lässt sich die Titrationskurve bei der jeweiligen Temperatur konstruieren. In Abbildung 3.3 ist dieses Verfahren veranschaulicht.



**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung der coulometrischen Titration bis  $-100\text{ °C}$ . Eine bestimmte Zusammensetzung wird in der Titrationszelle bei  $100\text{ °C}$  eingestellt und hiervon die Zellspannung  $U_Z$  notiert. Anschließend wird sukzessive abgekühlt und bei  $80\text{ °C}$ ,  $50\text{ °C}$ ,  $20\text{ °C}$ ,  $0\text{ °C}$ ,  $-30\text{ °C}$ ,  $-80\text{ °C}$  und  $-100\text{ °C}$  jeweils  $U_Z$  bestimmt. In der Darstellung ist dies repräsentativ für  $0\text{ °C}$  und  $-100\text{ °C}$  dargestellt.

Die Titrationskurven ermöglichen die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten nach Gleichung 2.197 (Seite 68) sowie der Phasenbreite bei den jeweiligen Temperaturen. Aus der Phasenbreite als Funktion der Temperatur lässt sich das Phasendiagramm von  $\alpha$ -Silberselenid bis zu  $-100\text{ °C}$  konstruieren. Der Rand des Phasengebietes, an dem das Silberselenid im Gleichgewicht mit Silber vorliegt ( $U_Z = 0\text{ mV}$ ), konnte aus den Messungen bestimmt werden. Der andere Rand, bei dem das Silberselenid im Gleichgewicht mit Selen vorliegt, konnte mit dieser Methode nicht bestimmt werden. Eine Probe, die sich bei  $100\text{ °C}$  im Gleichgewicht mit Selen befand, zeigt auch nach Tagen bei niedrigeren Temperaturen keine konstante

Zellspannung. Dieser Rand des Phasengebietes wurde daher aus der Zersetzungsspannung und damit aus der freien Bildungsenthalpie (siehe Anhang, Abschnitt 7.3.2, Seite 147) bestimmt. Die freie Bildungsenthalpie des  $\alpha$ -Silberselenids wiederum wurde aus den Daten der temperaturabhängigen Wärmekapazität aus Ref. [64] bestimmt.



**Abbildung 3.4:** Die Abbildung zeigt ein Photo der elektrochemische Zelle, mit der sowohl die coulometrische Titration als auch die Magnetowiderstands-Messungen durchgeführt werden können.

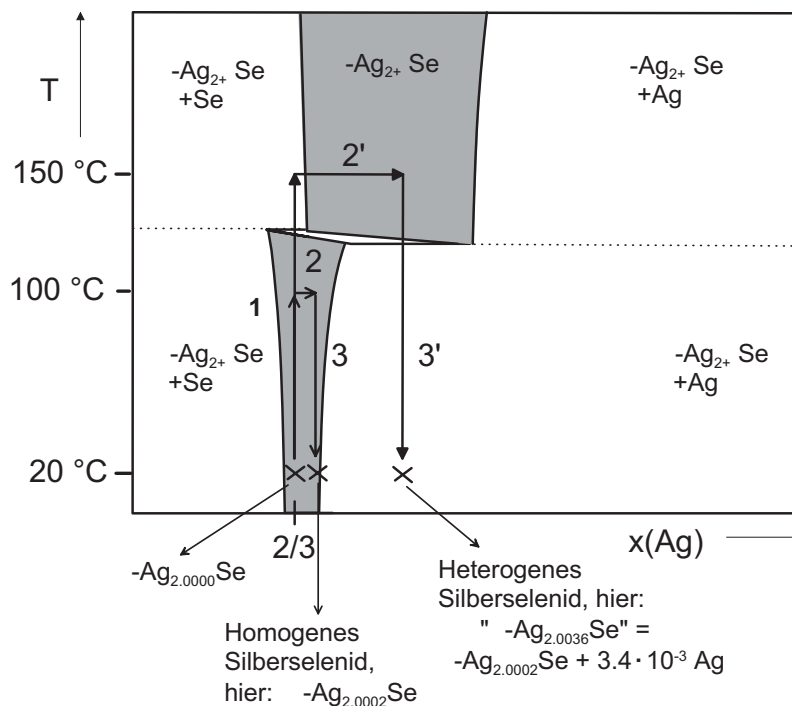
Mit Hilfe der coulometrischen Titration wurden zudem Proben in unterschiedlicher Zusammensetzung für die MR-Messungen hergestellt. Dazu wurde, wie oben beschrieben, mit einer Festkörperzelle (siehe Abb. 3.4) eine bestimmte Zusammensetzung eintitriert und der MR-Effekt für diese Zusammensetzung gemessen.

Zur Herstellung von homogenem oder heterogenem  $\alpha$ -Silberselenid mit einem geringen Silberüberschuss wurde bei 100 °C homogenes Silberselenid bestimmter Zusammensetzung eintitriert. Die MR-Messungen erfolgten größtenteils bei 20 °C. Durch Abkühlen auf diese Temperatur ergaben sich entweder noch einphasige Proben oder auch zweiphasige Proben mit einem geringen heterogenen Überschuss an Silber, da das Phasengebiet auf der Silberseite zu tieferen Temperaturen hin schmaler wird. In Abbildung 3.5 ist die Einstellung des Metallgehaltes veranschaulicht. Ein größerer Silberüberschuss ließ sich realisieren, indem das Silberselenid bis über die Phasenumwandlungstemperatur erhitzt wurde und innerhalb des wesentlich breiteren Phasengebietes der  $\beta$ -Phase zusätzliches Silber eintitriert wurde. Beim Abkühlen scheidet sich dieses Silber zwangsläufig aus.

Für die homogenen und heterogenen Proben, die durch coulometrische Titration hergestellt wurden, kann die Zusammensetzung mit sehr kleiner Unsicherheit von  $10^{-6}$  angegeben werden (vergl. Abschnitt 5, Seite 127). Da jeweils anfangs homogenes Material hergestellt wurde,

sollten die beim Abkühlen erzeugten Silberausscheidungen in den heterogenen Proben weitgehend gleichmäßig verteilt sein.

In Abbildung 3.5 ist für die heterogene Probe die Zusammensetzung bei  $T = 20\text{ °C}$  in der korrekten Form angegeben. In diesem Fall liegt  $\alpha - \text{Ag}_{2,0002}\text{Se}$  mit einem heterogenen Überschuss an Silber von  $3,4 \cdot 10^{-3}$  vor. Da die Phasenbreite von der Temperatur abhängt, variiert auch die Menge des heterogen eingebauten Silbers mit der Temperatur. Im Sinne einer übersichtlichen Darstellung wird im Folgenden auf die korrekte Angabe der Zusammensetzung verzichtet und vereinfacht die Gesamtzusammensetzung (wie hier „ $\alpha - \text{Ag}_{2,0036}\text{Se}$ “) angegeben. Die Anführungszeichen zeigen dabei zusätzlich die heterogene Natur der Probe an.



**Abbildung 3.5:** Coulometrische Titration zur Einstellung verschiedener Silbergehalte. 1: Aufheizen der Probe; 2 und 2': Coulometrische Titration; 3 und 3': Abkühlen der Probe. Über den Weg 1-2-3 wird eine homogene Probe erhalten, über 1-2'-3' eine heterogene Probe.

### 3.6 Magnetowiderstands-Messungen

Für die MR-Messungen wurden die Silberselenid-Proben mit vier Platindrähten kontaktiert. Dazu wurde die Probe zusammen mit den Platindrähten in einen eingekerbten Teflonklotz  $[(1,0 \times 0,5 \times 0,7)\text{ cm}^3]$  gedrückt. In Abbildung 3.4 ist beispielhaft eine Vierpunktmesszelle mit gleichzeitiger Möglichkeit zur coulometrischen Titration zu sehen. Der Teflonklotz wurde auf einer Platine  $[(1,0 \times 2,7)\text{ cm}^2]$  mit vier Kupferbahnen aufgeklebt und die Platindrähte jeweils an eine dieser Bahnen gelötet. Die Kupferbahnen wiederum wurden mit einem vierpoligen

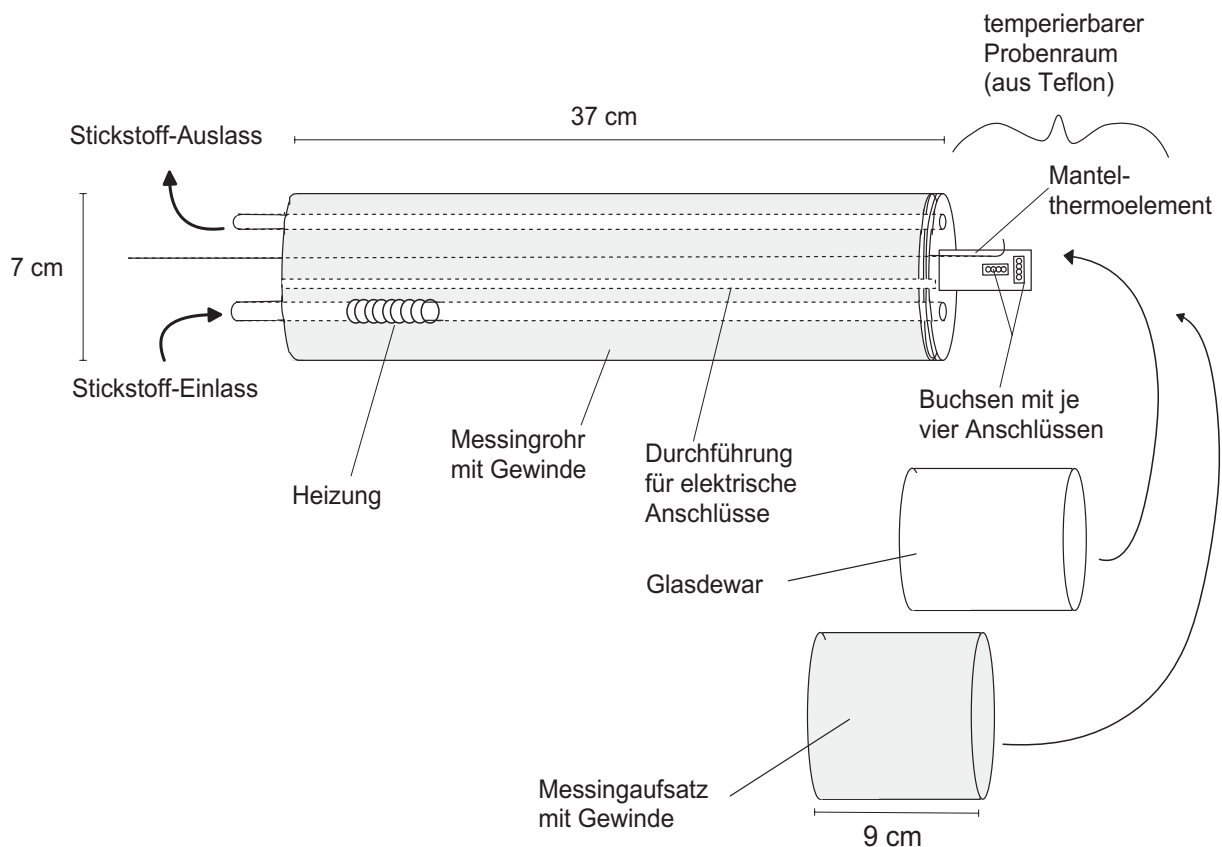


Stecker verbunden.

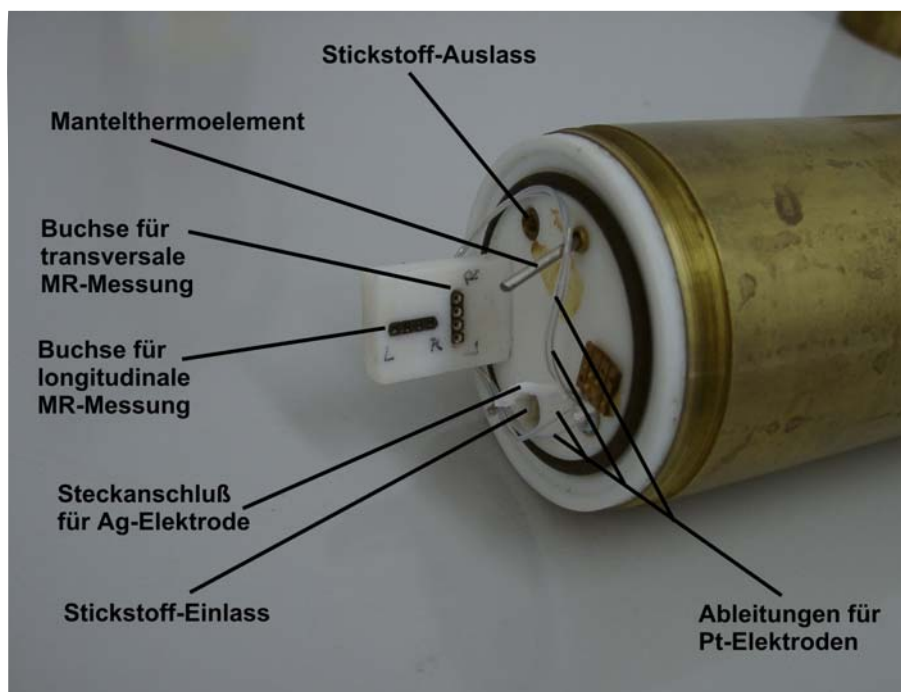
Die Platine konnte in dem temperierbaren Probenhalter, der in Abbildung 3.6 skizziert ist, waagrecht oder senkrecht in eine entsprechende Buchse eingesteckt werden, so dass dadurch sowohl transversale als auch longitudinale MR-Messung ermöglicht wurden. Abbildung 3.7 zeigt, wie der Kopf des Probenhalters im Detail aussieht.

Der Probenhalter wurde in einen Kryomagneten mit bis zu 8 Tesla regulierbarem Feld derart platziert, dass sich die Probe am Ort größter Feldhomogenität befand. Die Temperierung der Probe erfolgte nach dem im Abschnitt 3.5 beschriebenen Verfahren.

Nach erfolgter Temperierung der Probe wurde zwischen den äußeren beiden Platindrähten ein konstanter Strom angelegt und der Spannungsabfall stromlos (hochohmiges Messgerät) über die beiden inneren Platindrähte gemessen. Zu Problemen, die bei diesen Messungen auftraten, sowie deren Behebung siehe Abschnitt 5 (Seite 127).



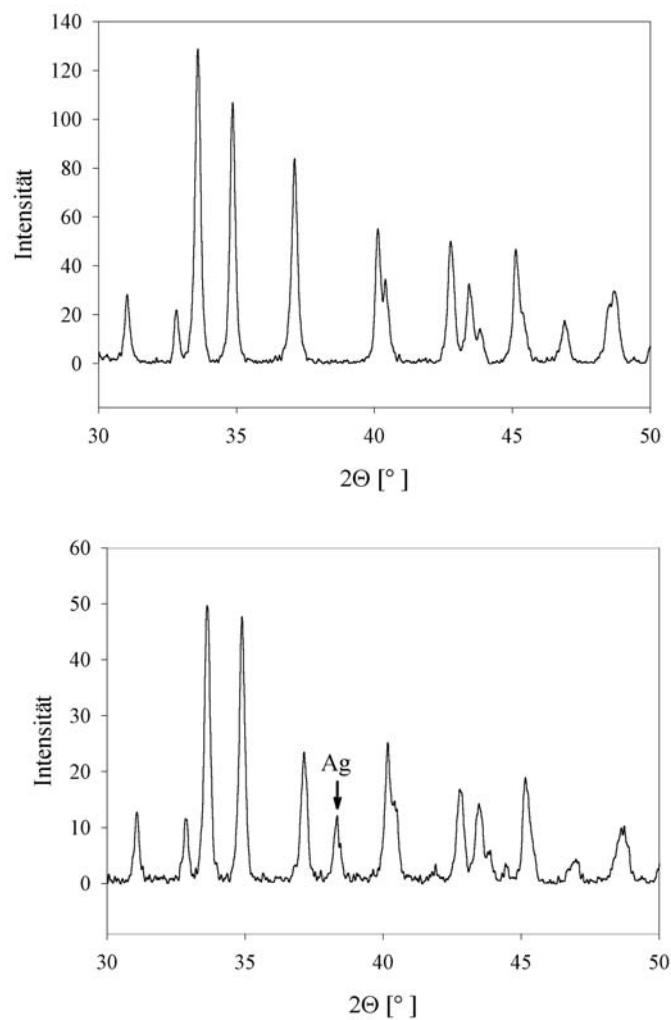
**Abbildung 3.6:** Skizze des Probenhalters, der in dieser Arbeit zur Messung des MR-Effektes konstruiert und eingesetzt wurde.



**Abbildung 3.7:** Das Foto zeigt den temperierbaren Probenraum aus Teflon des in dieser Arbeit verwendeten Probenhalters.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Röntgenpulverdiffraktogramme (XRD)



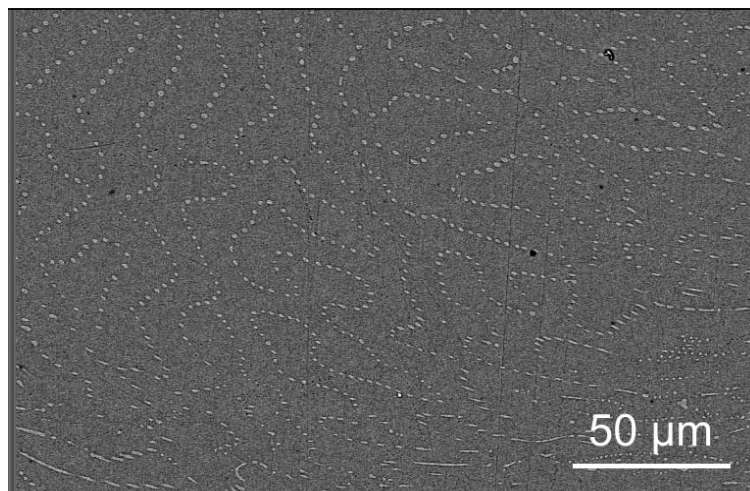
**Abbildung 4.1:** Oben: Röntgenpulverdiffraktogramm von stöchiometrischem  $\alpha$ -Silberselenid. Unten: Röntgenpulverdiffraktogramm von „ $\text{Ag}_{2,33}\text{Se}$ “. Der einzelne Beugungsreflex, der den Unterschied zum reinen  $\alpha$ -Silberselenid ausmacht, ist markiert.

Untersuchungen von Xu et al. [6] mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie ergaben bemerkenswerter Weise keinen Hinweis auf Silberausscheidungen im System „ $\text{Ag}_{2,33}\text{Se}$ “. Zur Überprüfung dieses Befundes wurde im Rahmen dieser Arbeit Röntgendiffraktogramme von stöchiometrischem  $\alpha$ -Silberselenid sowie von drei Proben mit Silberüberschuss aufgenommen.

Wie an dem Diffraktogramm von „ $\text{Ag}_{2,33}\text{Se}$ “ in Abbildung 4.1 deutlich zu erkennen ist, lassen sich Silberausscheidungen an einem Reflex bei  $2\Theta = 38,3^\circ$  identifizieren. Die übrigen Beugungsreflexe des Silbers überlagern sich mit denen des Silberselenids (vergl. Ref. [79]). Es kann somit im Widerspruch zu den Angaben von Xu et al. festgestellt werden, dass in den heterogenen Proben neben Silberselenid elementares Silber vorliegt.

## 4.2 REM-Aufnahmen silberreicher Proben

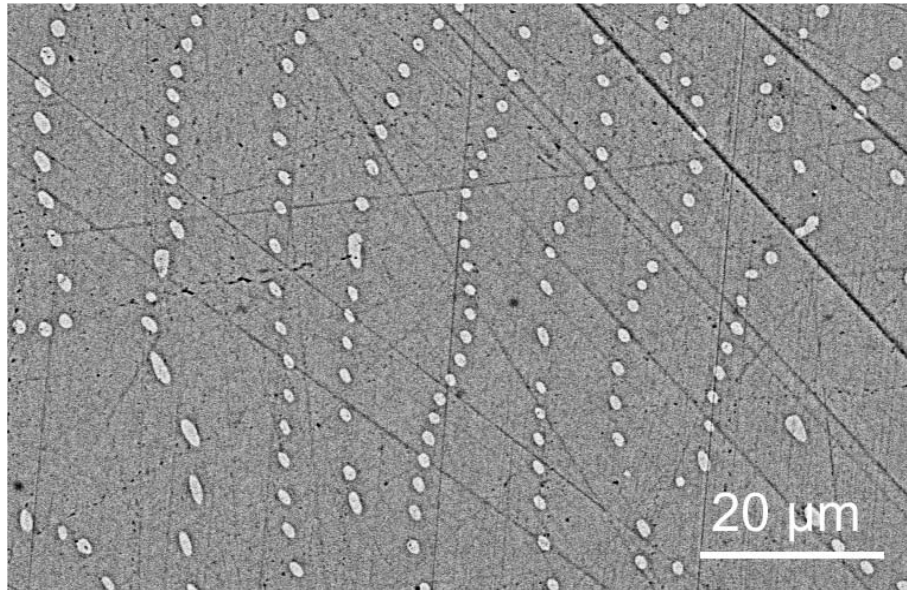
Zur Charakterisierung der Silberausscheidungen wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen mit Hilfe eines BSE-Detektors von verschiedenen silberreichen Silberselenid-Proben angefertigt: „ $\text{Ag}_{2,001}\text{Se}$ “, „ $\text{Ag}_{2,010}\text{Se}$ “, „ $\text{Ag}_{2,026}\text{Se}$ “, „ $\text{Ag}_{2,050}\text{Se}$ “, „ $\text{Ag}_{2,17}\text{Se}$ “, „ $\text{Ag}_{2,30}\text{Se}$ “ und „ $\text{Ag}_{2,33}\text{Se}$ “. Die Ergebnisse erlauben eine Einteilung der Proben in zwei Gruppen:



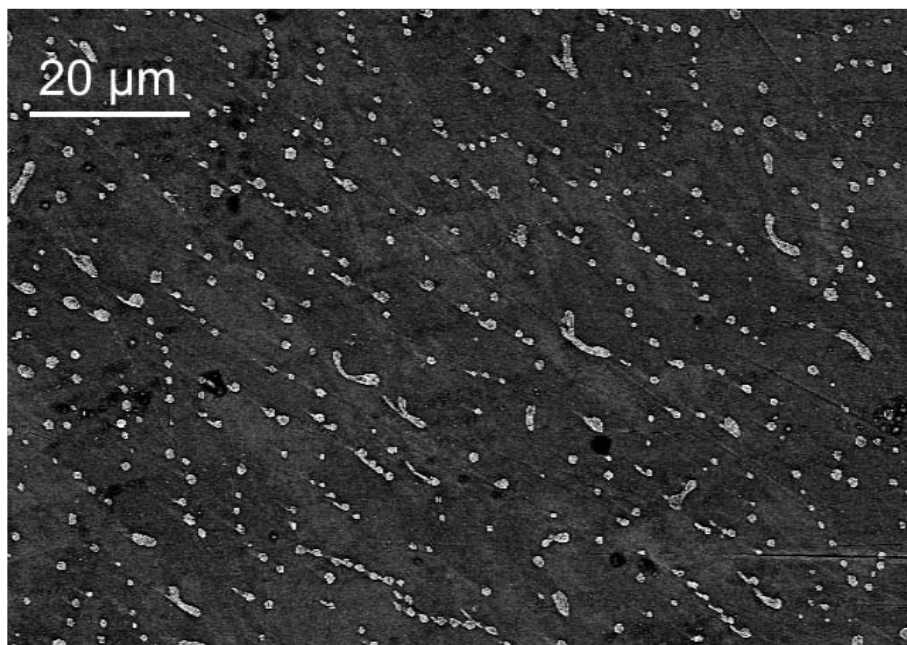
**Abbildung 4.2:** REM-Aufnahme mit dem BSE-Detektor von „ $\text{Ag}_{2,33}\text{Se}$ “ bei 500facher Vergrößerung. Zu sehen sind regelmäßige Ketten von etwa  $1\ \mu\text{m}$  großen Silberausscheidungen, die eine gewisse Struktur bilden.

Die silberreicheren Proben (hier: „ $\text{Ag}_{2,17}\text{Se}$ “, „ $\text{Ag}_{2,30}\text{Se}$ “ und „ $\text{Ag}_{2,33}\text{Se}$ “) zeigen im wesentlichen, wie in den Abbildungen 4.2 bis 4.6 zu erkennen, eine regelmäßige Verteilung kleiner Silberausscheidungen mit einem Durchmesser von ca.  $1\ \mu\text{m}$ . Systematische Untersuchungen haben zudem gezeigt, dass die Homogenität der Verteilung von Ausscheidungen in den Proben mit reduzierter Abkühlzeit zunimmt.

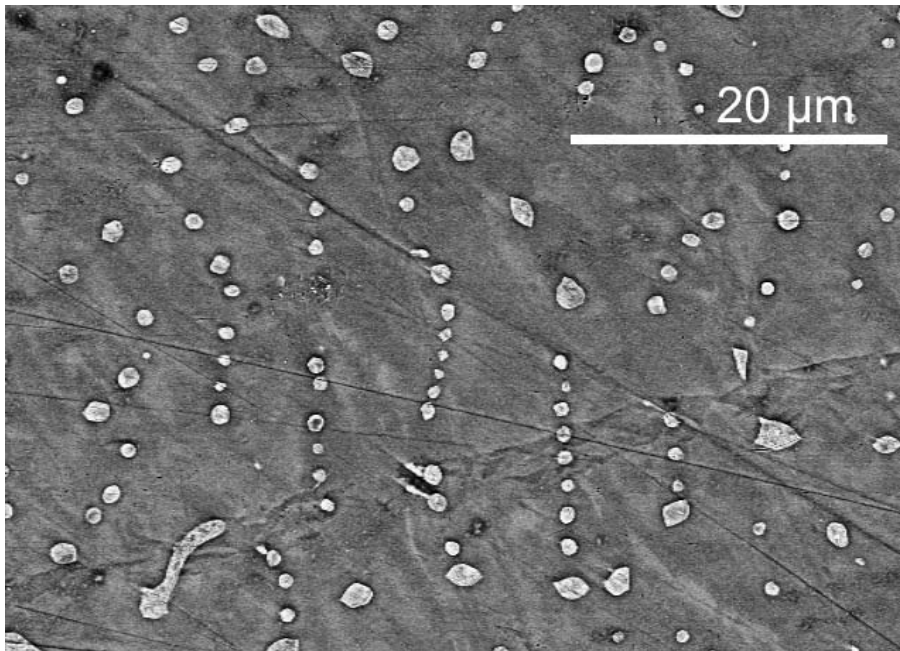
Lediglich in den Randbereichen finden sich einige großflächigere Ausscheidungen (Durchmesser ca.  $100\ \mu\text{m}$ ) mit zum Teil dendritischer Struktur, die zumeist von Bereichen ohne Ausscheidungen umgeben sind (siehe Abb. 4.7 bis 4.9). Teilweise ist der Rand insgesamt mit einer Silberschicht überzogen.



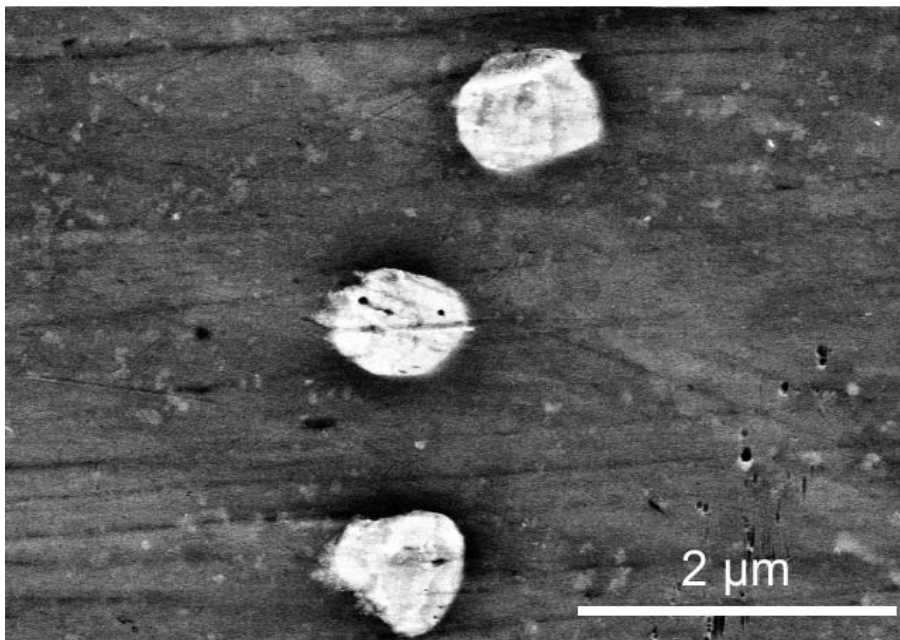
**Abbildung 4.3:** REM-Aufnahme mit dem BSE-Detektor von „Ag<sub>2,33</sub>Se“ bei 1200facher Vergrößerung. Die etwa 1 µm großen Silberausscheidungen sind wie auf Perlenketten aufgereiht.



**Abbildung 4.4:** REM-Aufnahme mit dem BSE-Detektor von „Ag<sub>2,17</sub>Se“ bei 1000facher Vergrößerung. Auch hier sind regelmäßige Ketten von etwa 1 µm großen Silberausscheidungen und zum Teil zusammengewachsene Silberausscheidungen zu sehen.

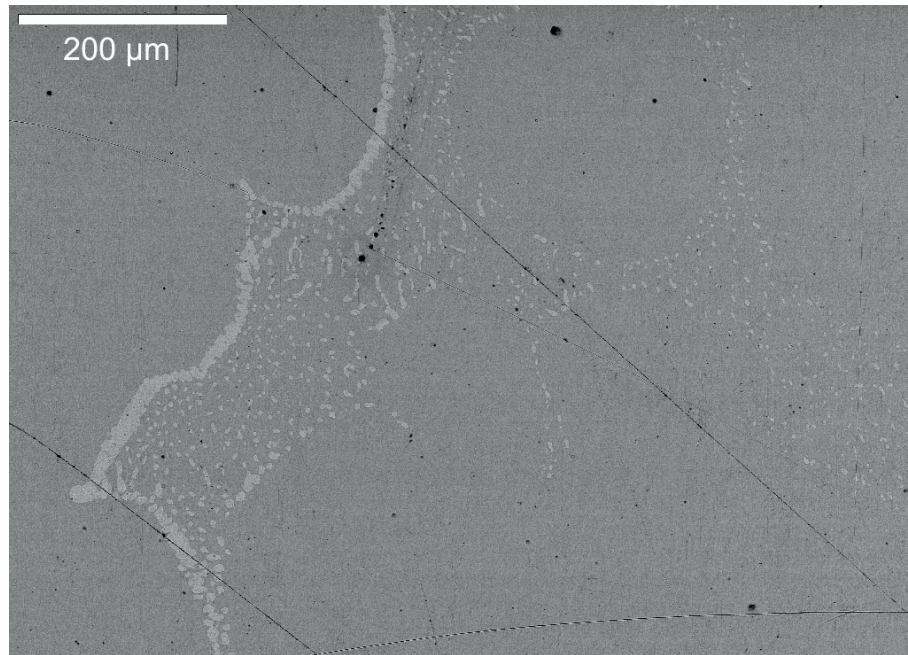


**Abbildung 4.5:** REM-Aufnahme mit dem BSE-Detektor von „Ag<sub>2,17</sub>Se“ bei 2000facher Vergrößerung. Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass die etwa 1 µm großen Silberausscheidungen wie auf Perlenketten aufgezogen sind. Die größere längliche Ausscheidung unten links lässt vermuten, dass die kleineren runden Ausscheidungen zum Teil zusammengewachsen sind.

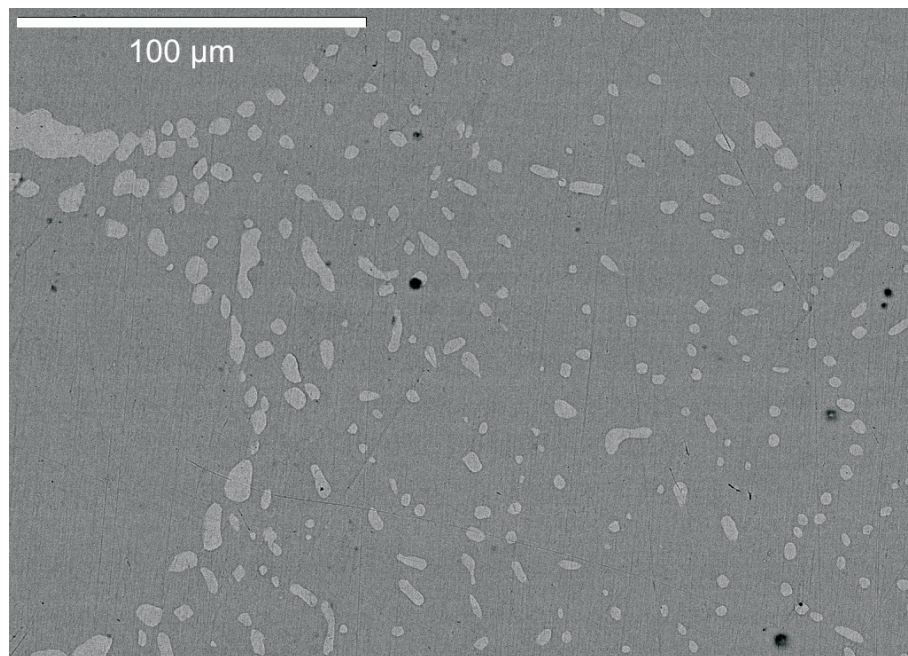


**Abbildung 4.6:** REM-Aufnahme mit dem BSE-Detektor von „Ag<sub>2,17</sub>Se“ bei 20000facher Vergrößerung. Zu erkennen sind hier die kleineren Silberausscheidungen mit einer Größe von etwa 1 µm.

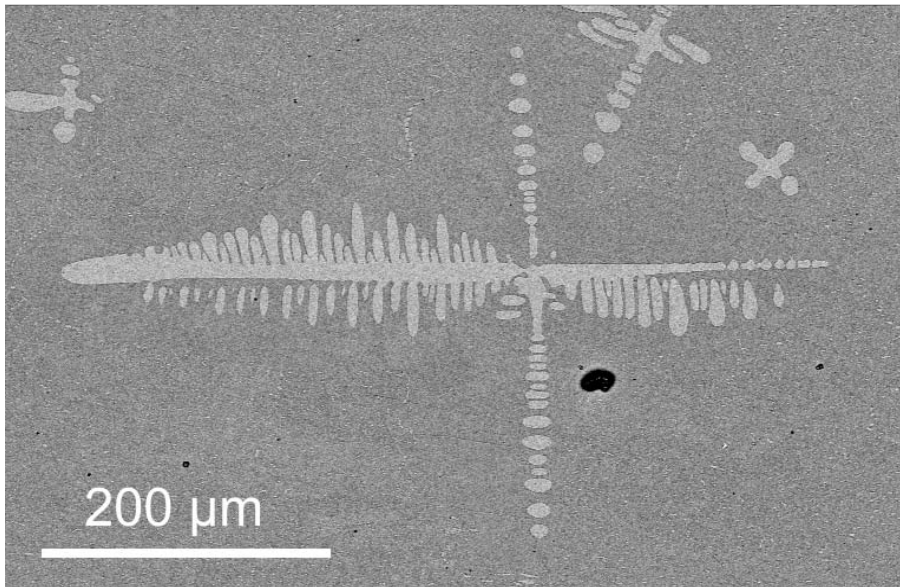




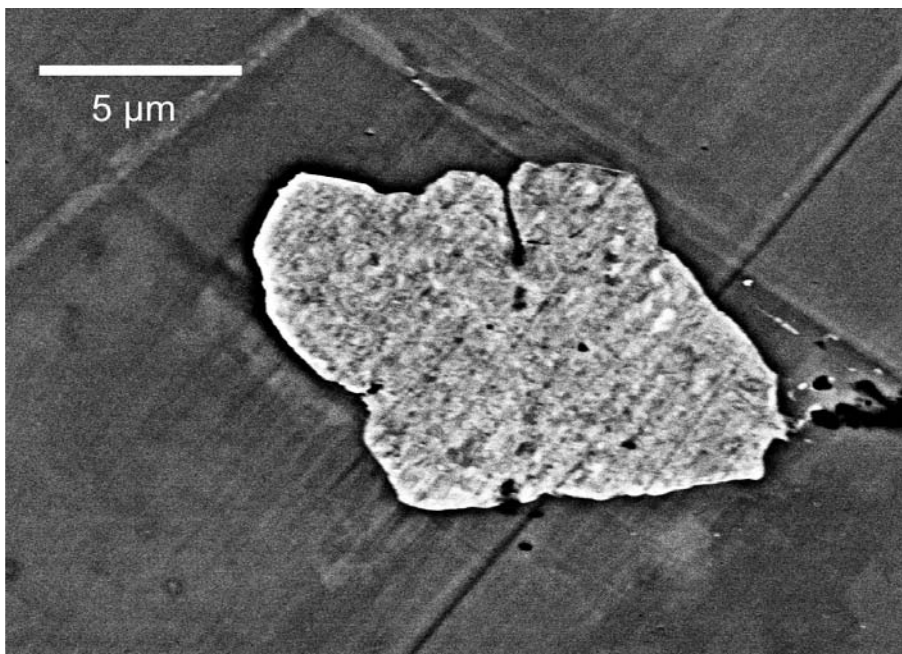
**Abbildung 4.7:** REM-Aufnahme mit dem BSE-Detektor von  $\text{Ag}_{2,30}\text{Se}$  im Randbereich bei 150facher Vergrößerung. Zu erkennen ist, dass zum Randbereich der Probe (links) die Silberausscheidungen vermehrt zu dichten Ketten zusammenwachsen. Es gibt zudem Bereiche, in denen keine Silberausscheidungen auftauchen. Das Gerüst dieser Silberausscheidungen wirkt wie ein Spinnennetz.



**Abbildung 4.8:** Ausschnittsvergrößerung der REM-Aufnahme in Abbildung 4.7 bei 500facher Vergrößerung. Die Aufnahme verdeutlicht, dass es Bereiche gibt, in denen keine Silberausscheidungen zu erkennen sind.

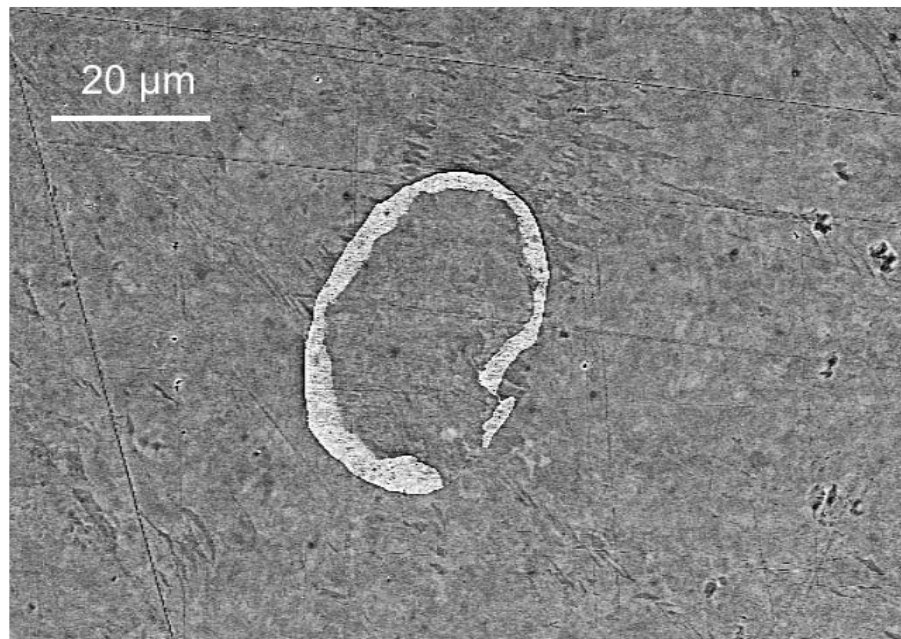


**Abbildung 4.9:** REM-Aufnahme mit dem BSE-Detektor von „Ag<sub>2,33</sub>Se“ im Randbereich bei 190facher Vergrößerung. Hier sind grosse farnblattartige Strukturen zu erkennen.

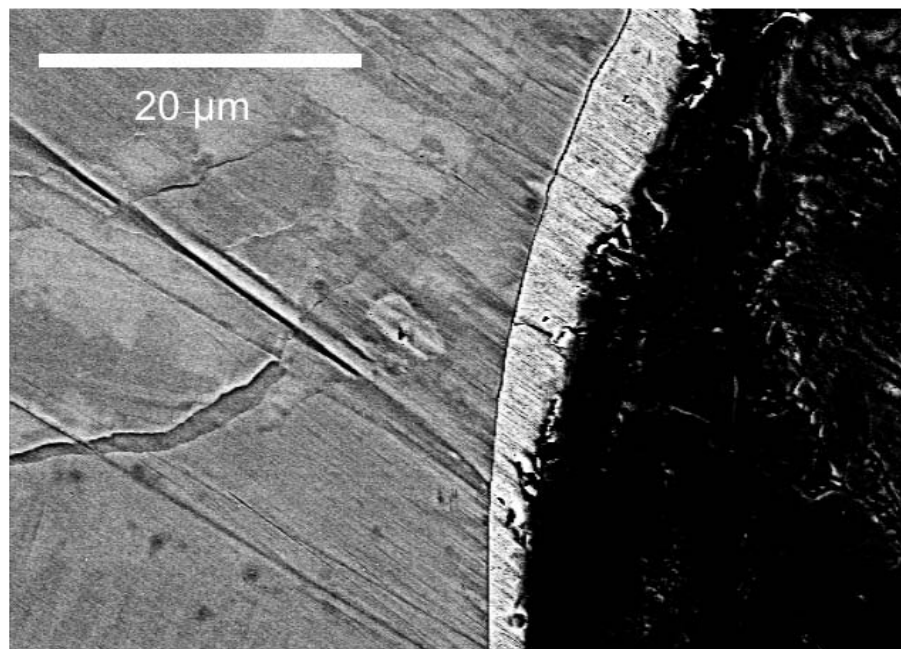


**Abbildung 4.10:** REM-Aufnahme mit dem BSE-Detektor von „Ag<sub>2,001</sub>Se“ bei 5000facher Vergrößerung. Zu sehen ist eine von vereinzelt auftretenden größeren Silberausscheidungen.



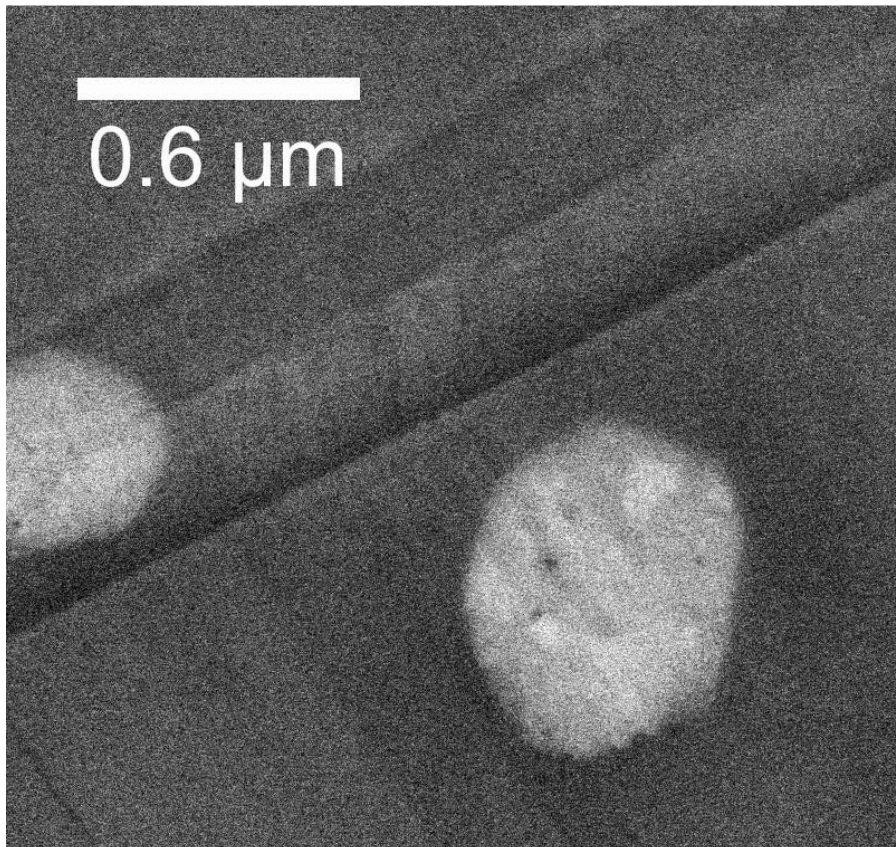


**Abbildung 4.11:** REM-Aufnahme mit dem BSE-Detektor von „Ag<sub>2,01</sub>Se“ bei 1000facher Vergrößerung. Solche Ketten, die nahezu einen Kreis formen, sind die einzigen Strukturen in den Proben mit wenig Silberüberschuss.



**Abbildung 4.12:** REM-Aufnahme mit dem BSE-Detektor von „Ag<sub>2,026</sub>Se“ im Randbereich bei 2000facher Vergrößerung. Es ist Silberselenid (links) mit einer Silberschicht zu erkennen.

Im Gegensatz zur ersten Gruppe finden sich in den Proben mit geringerem Silbergehalt („Ag<sub>2,001</sub>Se“, „Ag<sub>2,010</sub>Se“, „Ag<sub>2,026</sub>Se“ und „Ag<sub>2,050</sub>Se“) keine regelmäßigen Strukturen. Sie weisen vereinzelte größere Silberausscheidungen (Durchmesser ca. 10 µm) sowie einen Randbereich mit großen Silberausscheidungen beziehungsweise mit einer geschlossenen Silber-schicht auf (siehe Abb. 4.10 bis 4.12).

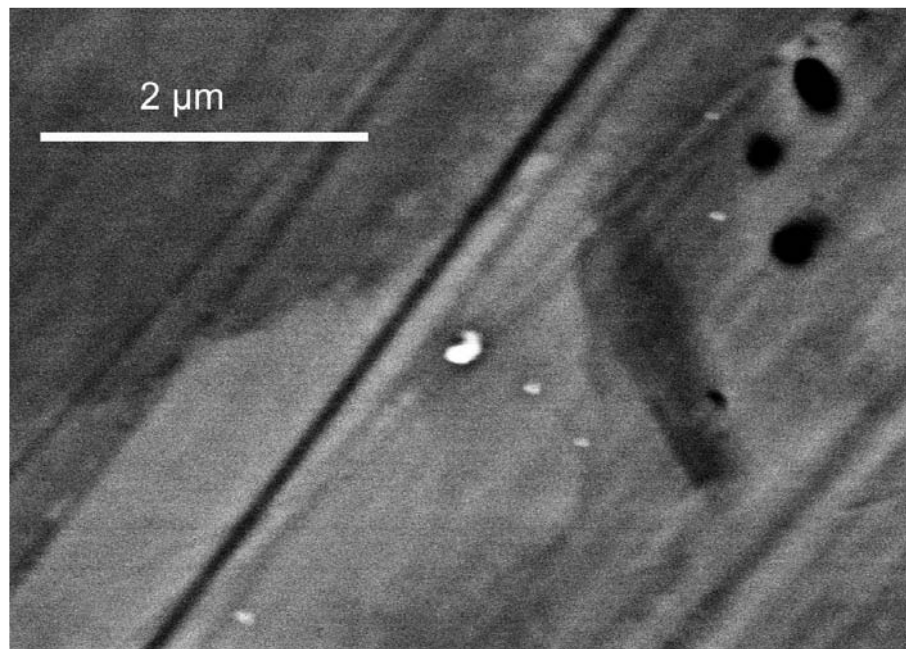


**Abbildung 4.13:** REM-Aufnahme mit dem BSE-Detektor von „Ag<sub>2,33</sub>Se“ bei 50000facher Vergrößerung. Als helle Flecken sind zwei Silberausscheidungen zu erkennen, die kleiner als 1 µm sind.

Die regelmäßigen Strukturen der silberreichen Proben sind charakteristisch für das Abkühlen eutektischer Gemische. Tatsächlich liegen die Zusammensetzungen der silberreicheren Proben in dem Bereich links vom oder direkt am eutektischen Punkt bei 840 °C in Abbildung 2.17 (Seite 56). Die eutektische Zusammensetzung liegt bei etwa 31,5 Atomprozent Selen („Ag<sub>2,17</sub>Se“). Wird eine Probe mit höherem Silbergehalt ausgehend von einer Temperatur über 840 °C abgekühlt, so scheidet sich bis zur eutektischen Zusammensetzung zunehmend Silber aus.

Unterhalb von 840 °C muss sich dann in allen Proben mit heterogenem Silberüberschuss dieser im  $\beta$ -Silberselenid ausscheiden. Da Silber auch in der  $\beta$ -Phase sehr beweglich ist, sollten in diesem Fall, ähnlich wie in Schmelzen und Lösungen, gemäß der Ostwald-Reifung größere Ausscheidungen auf Kosten kleinerer wachsen (beachte das Verhältnis von Volumenanteil  $\Delta G_V$  zu Oberflächenanteil  $\Delta G_A$  der Keimbildungsenthalpie). Bei realisierbaren

Abkühlraten erscheint es deshalb nahezu unmöglich, überschüssiges Silber im Silberselenid einzufrieren. Einfrieren würde bedeuten, dass Silber atomar im Gitter verbleibt also auf einem regulären bzw. auf einem Zwischengitter-Platz. In den Proben mit geringerem Silberüberschuss ( $\delta < 0,17$ ) sind zwar in den REM-Aufnahmen keine Silberausscheidungen zu erkennen, dennoch muss sich nach dem Gesagten das Überschuss-Silber ausscheiden. Dieser scheinbare Widerspruch wird durch das begrenzte Auflösungsvermögen des verwendeten Mikroskops begründet. Das theoretische Auflösungsvermögen wird zudem durch die sehr geringen Dichteunterschiede (Silber innerhalb einer Silberverbindung) auf  $0,1 \mu\text{m}$  reduziert. Die kleinsten gefundenen Silberausscheidungen besitzen einen Durchmesser von etwa  $0,3 \mu\text{m}$ . In den Abbildung 4.13 und 4.14 sind Silberausscheidungen dieser Größenordnung zu erkennen. Sie treten jedoch in allen Proben nur vereinzelt auf und können nicht die gesamte Menge an Überschuss-Silber darstellen. Es ist daher naheliegend, dass die Ausscheidungen in den Proben mit geringem Silberüberschuss kleiner als  $0,1 \mu\text{m}$  sein müssen. Möglicherweise liegen sie als Ausscheidungen an Versetzungen oder an Korngrenzen in der Silberselenid-Matrix vor. Nach den Abschätzungen in Abschnitt 2.3.3 (Seite 63) müssen hier allerdings größere Silberausscheidungen als atomare Ketten an Versetzungen oder monoatomare Silberschichten an Korngrenzen vorliegen, da auf diese Art im Silberselenid nicht so viel Silber elementar gespeichert sein könnte. Möglicherweise bilden sich hier an ausgezeichneten Stellen (z. B. Durchstoßungspunkt einer Versetzungslinie zu einer Korngrenze) zusätzlich größere Silbercluster aus. Anhand von REM-Aufnahmen kann die Art und Struktur der Silberausscheidungen nicht bestimmt werden.



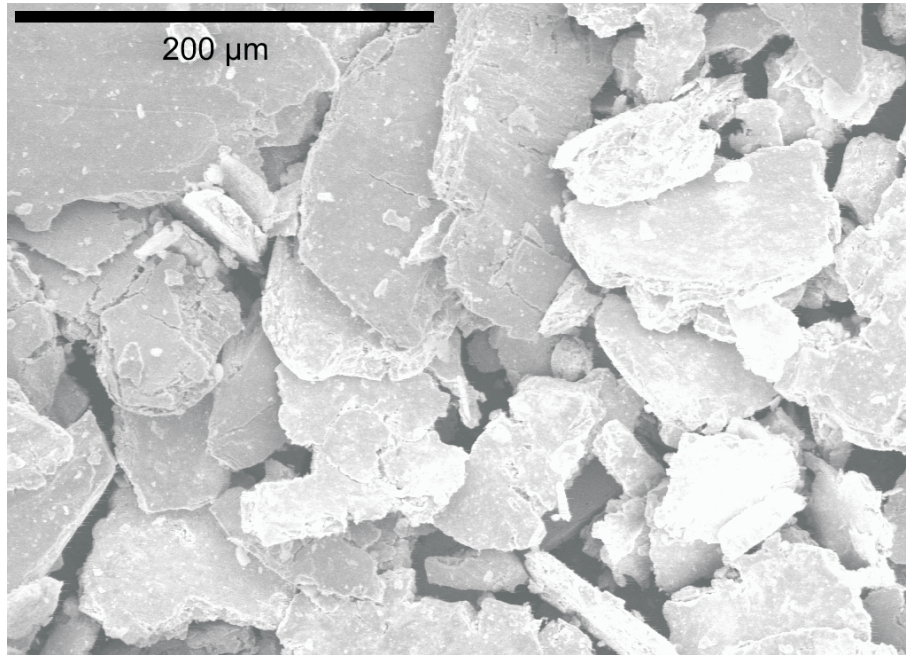
**Abbildung 4.14:** REM-Aufnahme mit dem BSE-Detektor von „ $\text{Ag}_{2,001}\text{Se}$ “ bei 20000facher Vergrößerung. Genau in der Mitte des Bildes befindet sich eine sehr kleine Silberausscheidung von maximal  $0,3 \mu\text{m}$ , die als heller Fleck zu erkennen ist.

### 4.3 Korngrößenbestimmung

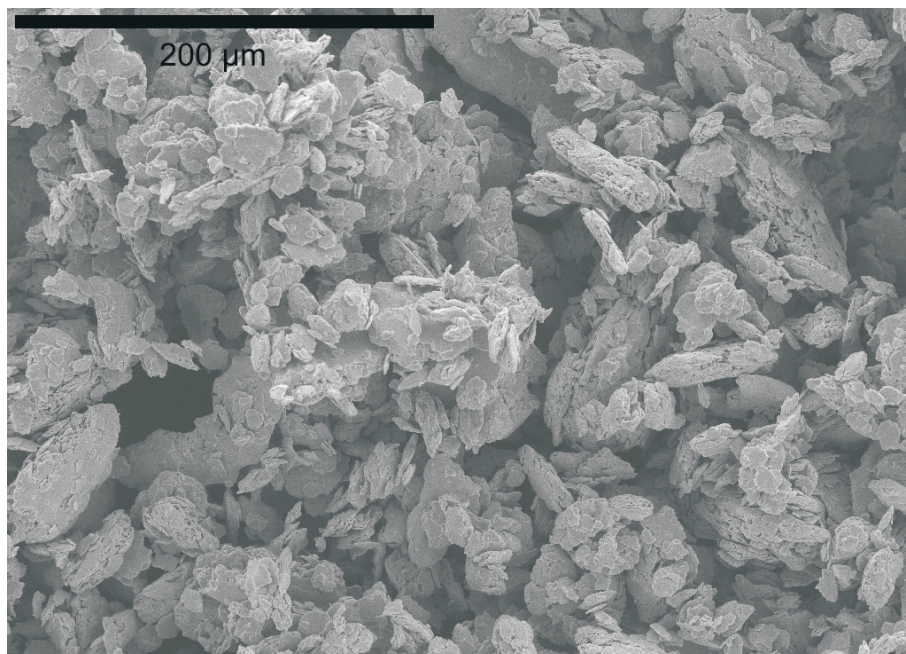
Durch Mörsern wurden je nach eingesetzter Kugelmühle und Mahldauer Pulver von  $\alpha$ -Silberselenid mit unterschiedlicher Korngröße hergestellt. Die Bestimmung der erzielten Korngrößen erfolgte mittels Röntgendiffraktogrammen sowie REM-Aufnahmen (siehe Abb. 4.15 bis 4.20). Beide Methoden lieferten jedoch widersprüchliche Ergebnisse. So zeigt beispielsweise Abbildung 4.20 eine REM-Aufnahme von gemörsertem Silberselenid, dessen mittlere Korngröße unterhalb von  $0,1 \mu\text{m}$  liegt. Eine Überprüfung mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie ergab jedoch keine für diese Korngröße typische Linienverbreiterung [80]. Dieser Widerspruch könnte damit erklärt werden, dass die gemörserten Proben eine große Bandbreite an Korndurchmessern zeigen, wie es in Abbildung 4.20 deutlich wird, und die großen Körner zu einer scheinbaren Reduktion der Linienverbreiterung führen.

Die Abbildungen 4.15 bis 4.17 zeigen REM-Aufnahmen von gemörsertem Silberselenid, aus denen deutlich wird, dass sich die mittlere Korngröße mit Zunahme der Mahldauer entscheidend verringert wurde. In Abbildung 4.18 ist zu erkennen, dass größere Körner auch Aggregate von kleineren Körnern sein können. Anhand von REM-Aufnahmen ist es daher schwierig, die Größe der kleinsten Körner anzugeben.

In den Abbildungen 4.19 und 4.20 wird deutlich, dass sich die Korngrößen durch Mörsern in der Mörsermühle (Pulverisette 0 aus dem PCI in Gießen), die eine kontinuierliche Kühlung mit flüssigem Stickstoff ermöglicht, weit unter  $1 \mu\text{m}$  (nanokristalline Pulver) reduzieren ließen. Es ist mit Sicherheit interessant, dieses nanokristalline Material auch im Hinblick auf seine magnetoresistiven Eigenschaften hin zu untersuchen. Dazu sollten aber zunächst einmal grundlegende physikalischen Eigenschaften – wie beispielsweise ionische und elektronische Leitfähigkeit – eingehend studiert werden. Dies wird im Rahmen der Doktorarbeit von Tadios Tesfu (PCI Gießen) geschehen. T. Tesfu konnte bereits auf chemischen Weg entsprechend Ref. [53, 54] nanokristallines Silberselenid präparieren. Für die vorliegende Arbeit soll es ausreichen, festzustellen, dass es auf mechanischem Wege mit Hilfe der vorhandenen Mörsermühle (Pulverisette 0) möglich ist, nanokristallines Pulver herzustellen.

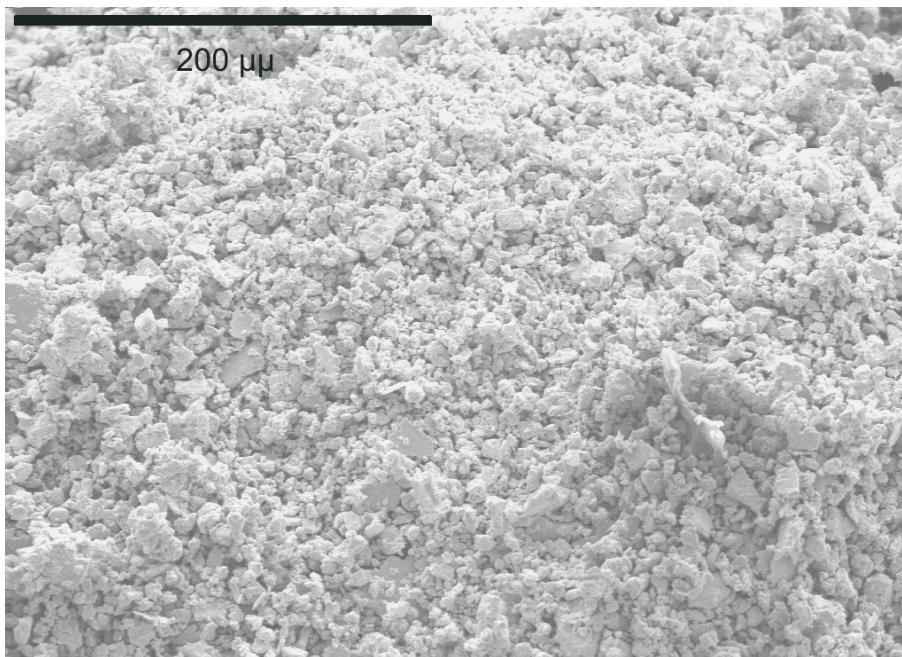


**Abbildung 4.15:** REM-Aufnahme von gemörsertem Silberselenid bei 300facher Vergrößerung. Die Probe ( $Ag_{2,000087}Se$ ) wurde etwa 12 Stunden in einer Planetenmühle (ACI Hannover) unter häufiger Zufuhr von flüssigem Stickstoff gemahlen.

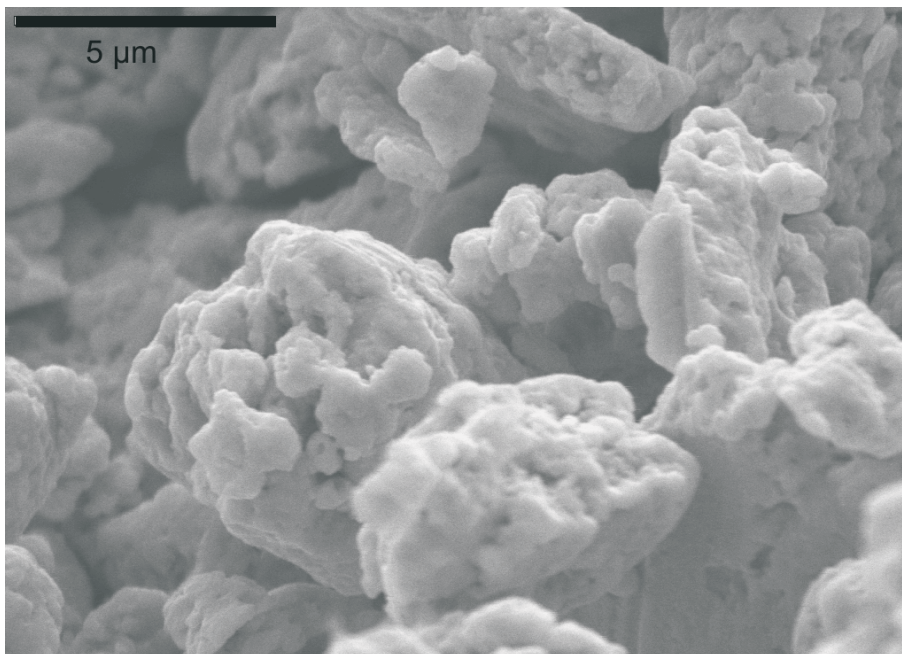


**Abbildung 4.16:** REM-Aufnahme von gemörsertem Silberselenid bei 300facher Vergrößerung. Die Probe ( $Ag_{2,33}Se$ ) wurde etwa 24 Stunden in einer Planetenmühle (PCI Hannover) unter häufiger Zufuhr von flüssigem Stickstoff gemahlen.

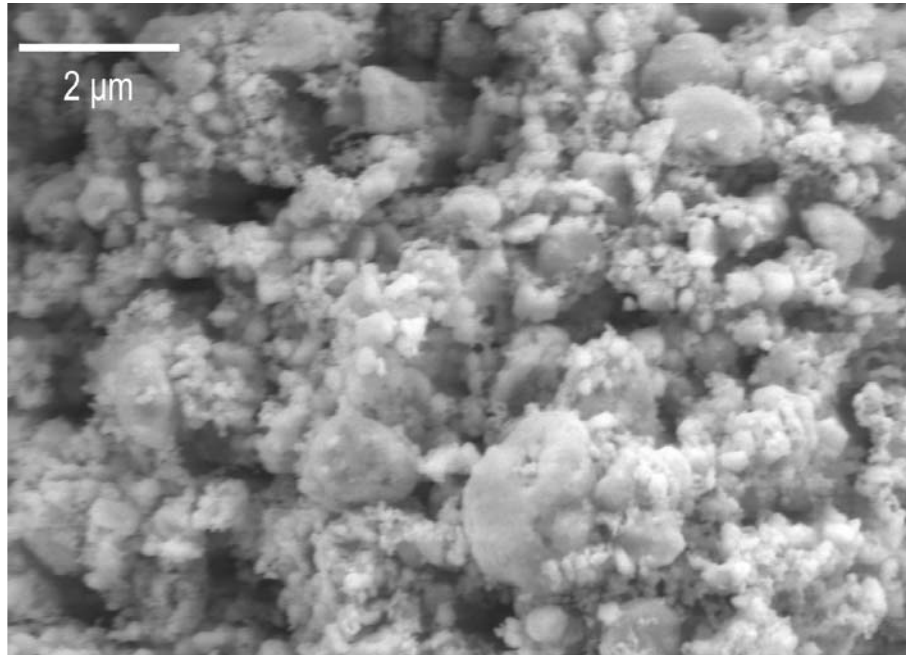




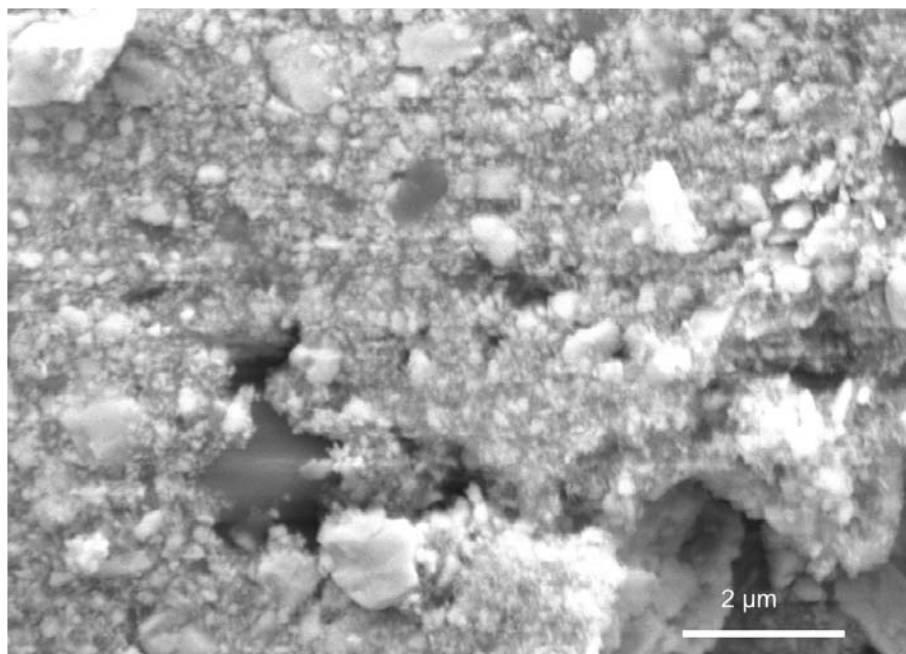
**Abbildung 4.17:** REM-Aufnahme von gemörsertem Silberselenid bei 300facher Vergrößerung. Die Probe ( $Ag_{1,969}Se$ ) wurde etwa 72 Stunden in einer Planetenmühle (PCI Hannover) unter häufiger Zufuhr von flüssigem Stickstoff gemahlen.



**Abbildung 4.18:** Vergrößerter Ausschnitt aus der REM-Aufnahme von Abbildung 4.17 (9000facher Vergrößerung).



**Abbildung 4.19:** REM-Aufnahme von gemörsertem Silbersele- nid bei 10000facher Vergrößerung. Die Probe ( $Ag_{2,003}Se$ ) wurde 24 Stunden in einer Mörsermühle (PCI Gießen) unter ständiger Kühlung mit flüssigem Stickstoff gemahlen.



**Abbildung 4.20:** REM-Aufnahme von gemörsertem Silbersele- nid bei 10000facher Vergrößerung. Die Probe ( $Ag_{1,99}Se$ ) wurde 38 Stunden in einer Mörsermühle (PCI Gießen) unter ständiger Kühlung mit flüssigem Stickstoff gemahlen.

## 4.4 Impedanzmessung

Mit einer Vierpunktanordnung (Pt-Elektroden) wurden an drei Proben mit unterschiedlichen Korngrößen aber gleicher chemischer Zusammensetzung („Ag<sub>2,003</sub>Se“) Impedanzmessungen durchgeführt. Es ergaben sich für alle Proben rein ohmsche Widerstände. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wurde der Widerstand über einen Temperaturbereich von 20 °C bis 100 °C vermessen.

Die in der Tabelle 4.1 aufgelisteten Ergebnisse machen deutlich, dass mit Verringerung der Korngröße also auch mit Erhöhung der Anzahl an Korngrenzen die spezifische elektronische Leitfähigkeit  $\sigma_0$  erhöht wird und die Aktivierungsenergie erniedrigt wird. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Korngrenzen schnelle Leitungspfade darstellen. Bei einer Wiederholung der Messung ist zu erkennen, dass sich die Probe durch die thermische Behandlung, derer sie beim ersten Messzyklus unterlag, verändert hat. Die Leitfähigkeit hat sich erhöht und die Aktivierungsenergie erniedrigt. Durch die thermische Behandlung kann sich die integrale chemische Zusammensetzung der Probe nicht ändern, solange kein Selen verdampft. Dies ist bei 100 °C noch nicht der Fall. Allerdings kann sich die Mikrostruktur der Probe geändert haben. Für die Umordnung des relativ starren Selenidgitters sollten 100 °C zu gering sein. Das Silber ist bei dieser Temperatur dagegen bereits relativ beweglich (vergl. Abschnitt 2.3.2, Seite 56). Die vorliegende Probe beinhaltet einen heterogenen Silberüberschuss, also Silberausscheidungen in einer bestimmten Form. Wahrscheinlich ist, dass sich die Art dieser Silberausscheidungen durch die thermische Behandlung verändert hat. Da die Leitung offensichtlich bevorzugt an den Korngrenzen stattfindet, ist es außerdem wahrscheinlich, dass die Veränderung in der Leitfähigkeit durch thermische Behandlung eine Veränderung der Art der Silberausscheidungen an den Korngrenzen detektiert.

Die Ergebnisse für die Aktivierungsenergien in Tabelle 4.1 sind nur eingeschränkt aussagekräftig, da diese sich durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen ergeben. Offensichtlich verändert sich bei einer Temperaturerhöhung aber auch gleichzeitig die Mikrostruktur.

Korngröße	(1-5) $\mu\text{m}$	< 1 $\mu\text{m}$	< 0,5 $\mu\text{m}$	
spezifische Leitfähigkeit in S/cm (bei 24 °C)	599,4	778,1	725,3	949,4
Aktivierungsenergie in kJ/mol	5,3	4,9	3,1	1,6

**Tabelle 4.1:** Zusammenstellung der Ergebnisse der Impedanzmessung an „Ag<sub>2,003</sub>Se“ mit verschiedener Korngröße. Bei der Probe mit einer Korngröße < 0,5  $\mu\text{m}$  wurde zweimal nacheinander die temperaturabhängige Messung durchgeführt. Die Spalte drei gibt die Ergebnisse für die erste Messung an, Spalte vier die für die gereifte Probe.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Mikrostruktur einen großen Einfluss auf die spezifische Leitfähigkeit im  $\alpha$ -Silberselenid mit Silberüberschuss hat. Es ist zudem wahrscheinlich, dass bei diesem System die elektronische Leitung bevorzugt über Leitungspfade an Korngrenzen stattfindet und dass zumindest ein Teil der Silberausscheidungen an den



Korngrenzen vorliegt. Die Art dieser Silberausscheidungen kann durch thermische Behandlung verändert werden.

## 4.5 Qualität der Silberselenid-Schichten

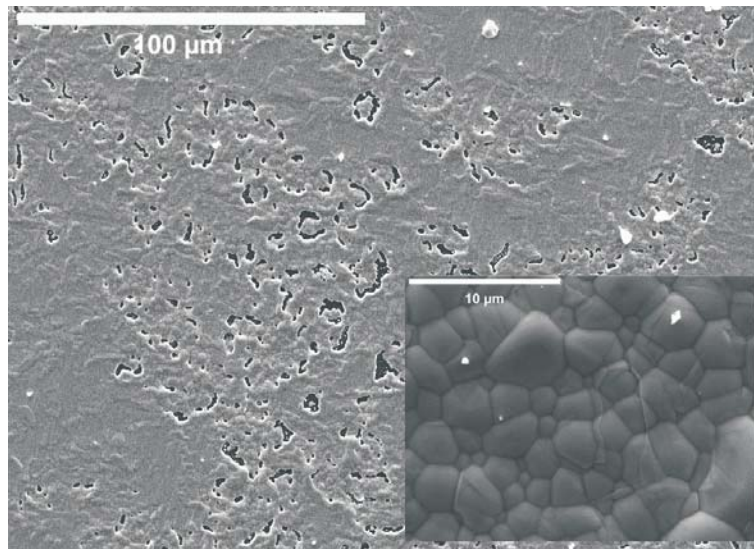
Entscheidend für die Qualität der als Ausgangssubstanz eingesetzten Silberschicht ist vor allem die Wahl des Substrates. Die Haftung zweier Materialien ist abhängig von der Größe des Benetzungswinkels  $\Theta$  [7]. Dieser wiederum ist eine Funktion der verschiedenen Grenzflächenspannungen  $\gamma$ , im vorliegenden Fall zwischen Substrat-Vakuum (S/V), Substrat-Silber (S/Ag) und Silber-Vakuum (Ag/V).<sup>1</sup> Bei einem Benetzungswinkel größer  $90^\circ$  breitet sich ein Material benetzend auf einem anderen aus – hier das Silber auf dem Substrat. Ansonsten bilden sich nur Tröpfchen auf dem Untergrundmaterial. Für die Substrate, von denen Literaturwerte der Grenzflächenspannungen vorhanden waren, wurden die Benetzungswinkel für Silber abgeschätzt.<sup>2</sup> Danach sollte Silber vor allem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einem Benetzungswinkel von  $139,4^\circ$  gut benetzen. Es wurden unterschiedliche Substrate (Quarz, NaCl, MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$ ) eingesetzt und festgestellt, dass mit Ausnahme des Quarzes die Silberschichten auf diesen Substraten generell gut hafteten, somit Benetzung stattfindet. Die besten Silberschichten wurden durch Sputtern von Silber auf NaCl-Einkristalle als Substrat erzielt (vergl. auch Ref. [82]). Generell ließen sich durch Sputtern bessere Silberschichten herstellen als durch thermisches Verdampfen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der benutzten Anlage die Wachstumsraten beim Sputtern wesentlich kleiner sind als beim thermischen Verdampfen. Dadurch ist das Ausbilden einer durchgehenden Schicht offenbar begünstigt. Wichtig für die Qualität der Schichten ist weiterhin die Substrattemperatur, so ergaben sich die besten Ergebnisse bei Substrattemperaturen von ca.  $130^\circ\text{C}$ .

Allerdings waren unabhängig von der Qualität der eingesetzten Silberschicht und des Substrates (Quarz, NaCl, MgO oder  $\text{ZrO}_2$ ) alle Silberselenid-Schichten von mäßiger Qualität. Aufgrund fehlender Literaturwerte konnten die Benetzungswinkel für das Silberselenid auf den verschiedenen Substraten nicht berechnet werden. Die ersten Silberselenid-Schichten, die aus dünnen Silberschichten von wenigen  $\mu\text{m}$ -Dicke hergestellt wurden, lösten sich in weiten Bereichen vom Substrat. Es bildeten sich nach der Reaktion mit Selen sehr dünne, fast transparente Silberselenid-Schichten mit bis zu mehreren Millimeter bis Zentimeter großen Löchern. Abbildung 4.21 zeigt den Ausschnitt aus einer Silberselenid-Schicht auf NaCl mit nur kleinen Löchern.

Die Ursache für die Bildung nicht durchgehender Schichten liegt im Wachstum des Silberselenids begründet (vergl. Abb. 4.22): Die Silberschicht reagiert mit dem Selen (hier als Dampf eingezeichnet, im Experiment liegt das Selen auch teilweise fest vor), und es bildet sich eine Produktschicht von Silberselenid. Durch diese Produktschicht wird Silber (als Silberion und Elektron) in Richtung Selen transportiert, wodurch sich an den Kontaktfläche Silber/Silberselenid Poren ausbilden. Nach vollständigem Verbrauch des Silber liegen diese Poren an der Kontaktfläche zum Substrat. Eine durchgehend haftende Silberselenid-Schicht

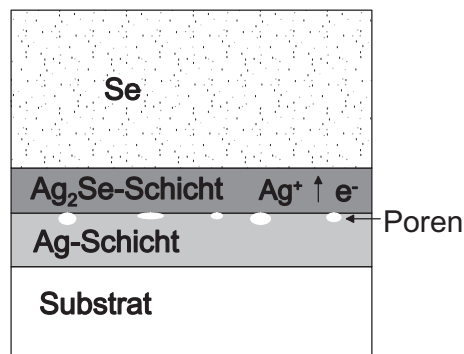
<sup>1</sup>im Gleichgewicht gilt:  $\gamma_{S/V} = \gamma_{S/Ag} + \gamma_{Ag/V} \cdot \cos\Theta$  [7]

<sup>2</sup>Daten aus Ref. [81]



**Abbildung 4.21:** Silberselenid-Schicht auf einer NaCl-Einkristallspaltfläche. Die Schicht ist nicht durchgehend, sondern es sind viele Löcher zu erkennen. Der Ausschnitt rechts unten zeigt deutlich, dass die Schicht aus größeren Kristalliten aufgebaut ist.

lässt sich daher auf diese Art prinzipiell nicht herstellen. Es erscheint deshalb sinnvoller, zunächst eine Selenschicht aufzubringen und diese mit Silber reagieren zu lassen bzw. Silberselenid direkt als Verbindung abzuscheiden. Diese Präparationsweise wird von Boris Mogwitz in einer nachfolgenden Arbeit im Detail untersucht.



**Abbildung 4.22:** Skizze zur Veranschaulichung der Vorgänge beim Schichtwachstum einer Silberselenid-Schicht aus einer Silberschicht und Selendampf.

## 4.6 Coulometrische Titration und Phasendiagramm

Bereits in Abschnitt 3.5 wurde auf das Verfahren zur Bestimmung der Titrationskurven des  $\alpha$ -Silberselenids unterhalb von 100 °C eingegangen. In Abbildung 3.3 wird das Verfahren veranschaulicht.

Aus der Kurvenanpassung der Titrationskurven gemäß Gleichung 2.198 (Seite 68) ergeben sich die verschiedenen Parameter, die in Tabelle 4.2 aufgeführt sind. Die Zersetzungsspannung  $U_{\text{Zer}}$  wurde allerdings aus thermodynamischen Daten nach Gleichung 7.69 ermittelt und letztendlich damit  $\delta(a_{\text{Se}} = 1)$  bestimmt.

T / °C	$\delta(a_{\text{Ag}} = 1)$	$\delta(a_{\text{Se}} = 1)$	$U_{\text{Zer}} / \text{mV}$	$U_{\text{Z}}^{\#} / \text{mV}$	$K_{\text{F}}$	$K_{\text{e}}$
100	$7,86 \cdot 10^{-4}$	$-3,5 \cdot 10^{-5}$	270,5	194,8	$1,75 \cdot 10^{-11}$	$1,85 \cdot 10^{-7}$
80	$4,32 \cdot 10^{-4}$	$-4,0 \cdot 10^{-5}$	268,0	183,6	$5,76 \cdot 10^{-12}$	$5,31 \cdot 10^{-8}$
50	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$-5,0 \cdot 10^{-5}$	264,3	158,2	$2,15 \cdot 10^{-12}$	$7,40 \cdot 10^{-9}$
20	$0,79 \cdot 10^{-4}$	$-8,0 \cdot 10^{-5}$	260,7	129,7	$1,37 \cdot 10^{-12}$	$1,39 \cdot 10^{-9}$
0	$0,55 \cdot 10^{-4}$	$-12,0 \cdot 10^{-5}$	258,3	112,7	$8,93 \cdot 10^{-13}$	$1,27 \cdot 10^{-9}$
-30	$0,38 \cdot 10^{-4}$	$-14,0 \cdot 10^{-5}$	254,8	103,3	$2,15 \cdot 10^{-13}$	$1,20 \cdot 10^{-9}$
-100	$0,33 \cdot 10^{-4}$	$-320,0 \cdot 10^{-5}$	246,7	60,4	$2,72 \cdot 10^{-10}$	$2,24 \cdot 10^{-9}$

**Tabelle 4.2:** Zusammenstellung der Ergebnisse der coulometrischen Titration von  $\alpha$ -Silberselenid.

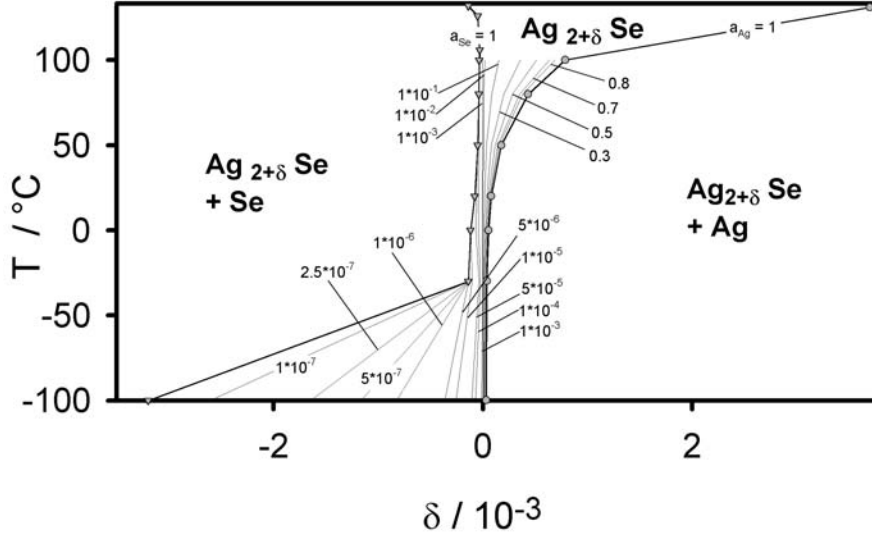
Die ermittelten Werte für  $K_{\text{F}}$  und  $K_{\text{e}}$  bei 100 °C und 80 °C liegen in der Größenordnung derjenigen Werte, die Korte [22] für 106 °C und 82 °C findet. Dort wird für  $K_{\text{e}}$ (106 °C) und  $K_{\text{e}}$ (82 °C) eine Größenordnung von  $10^{-8}$  und für  $K_{\text{F}}$ (106 °C) und  $K_{\text{F}}$ (82 °C) ein Wert von  $1,81 \cdot 10^{-11}$  bzw.  $3,17 \cdot 10^{-12}$  angegeben. Für tiefere Temperaturen existieren keine Literaturangaben. Aus der Temperaturabhängigkeit von  $K_{\text{F}}$  und  $K_{\text{e}}$  wurde die Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_{\text{F}}^0$  der Frenkel-Defekte (nach Gleichung 2.172) und die Elektron-Loch-Paarbildung  $\Delta H_{\text{e}}^0$  (nach Gleichung 2.166) bestimmt. Für eine mittlere Temperatur von 35 °C beträgt demnach  $\Delta H_{\text{F}}^0 = 23 \text{ kJ/mol}$  und  $\Delta H_{\text{e}}^0 = 30 \text{ kJ/mol}$  bzw. 0,3 eV (die Werte bei -100 °C wurden bei der Ermittlung nicht berücksichtigt). Bei Korte und Janek [45] wurde für die Bildungsenthalpie der Frenkel-Defekte für eine mittlere Temperatur von 105 °C ein Wert von 86,5 kJ/mol bestimmt. Dieser Vergleich zeigt, dass  $\Delta H_{\text{F}}^0$  mit fallender Temperatur ebenfalls fällt.  $\Delta H_{\text{e}}^0$  entspricht in guter Näherung der Bandlücke  $E_{\text{g}}$ . Bei Junod et al. [83] wird für die Bandlücke von  $\alpha$ -Silberselenid bei 20 °C ein Wert von 0,15 eV bestimmt und festgestellt, dass  $E_{\text{g}}$  mit steigender Temperatur zunimmt. Diese Tendenz sowie die Größenordnung des in dieser Arbeit bestimmten Wertes zeigen eine sehr gute Übereinstimmung.

Des weiteren wurde die Breite des Phasengebietes bei den verschiedenen Temperaturen ermittelt und damit das Phasengebiet des  $\alpha$ -Silberselenids bis -100 °C, wie es in Abbildung 4.23 und 4.24 dargestellt ist.

Bemerkenswert ist, dass das Phasengebiet für  $a_{\text{Se}}=1$  mit sinkender Temperatur breiter wird. Der übliche Fall ist derjenige, dass das Phasengebiet einer Verbindung mit sinkender Temperatur auf beiden Seiten schmaler wird. Abbildung 4.25 verdeutlicht dieses Verhalten anhand thermodynamischer Überlegungen.

Sowohl die molare freie Enthalpie einer Verbindung AB ( $G_{\text{AB}}^{\text{m}}$ ) als auch das chemische Standardpotential der reinen Elemente A und B ( $\mu_{\text{A}}^0$  und  $\mu_{\text{B}}^0$ ) werden mit zunehmender Temperatur kleiner. Dabei nehmen  $\mu_{\text{A}}^0$  und  $\mu_{\text{B}}^0$  gemäß der molaren Standardentropie  $s_{\text{A}}^0$  und  $s_{\text{B}}^0$  ab.<sup>3</sup>

<sup>3</sup> $\mu_i^0 = h_i^0 - T \cdot s_i^0$



**Abbildung 4.23:** Mit Hilfe der coulometrischen Titration bestimmter Ausschnitt aus dem Phasendiagramm von Silberselenid bis  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die linke und rechte Grenze des Phasengebietes entspricht dem Gleichgewicht mit Selen ( $a_{\text{Se}} = 1$ ) bzw. mit Silber ( $a_{\text{Ag}} = 1$ ). Zusätzlich sind weitere Isoaktivitätslinien des Silbers eingezeichnet und beschriftet.

$$\frac{\partial \mu_A^0}{\partial T} = -s_A^0 < 0 \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial \mu_B^0}{\partial T} = -s_B^0 < 0 \quad (4.2)$$

$G_{\text{AB}}^{\text{m}}$  ist mit der molaren Mischungsenthalpie  $\Delta H_{\text{mix}}^{\text{m}}$  und -entropie  $\Delta S_{\text{mix}}^{\text{m}}$  wie folgt gegeben:

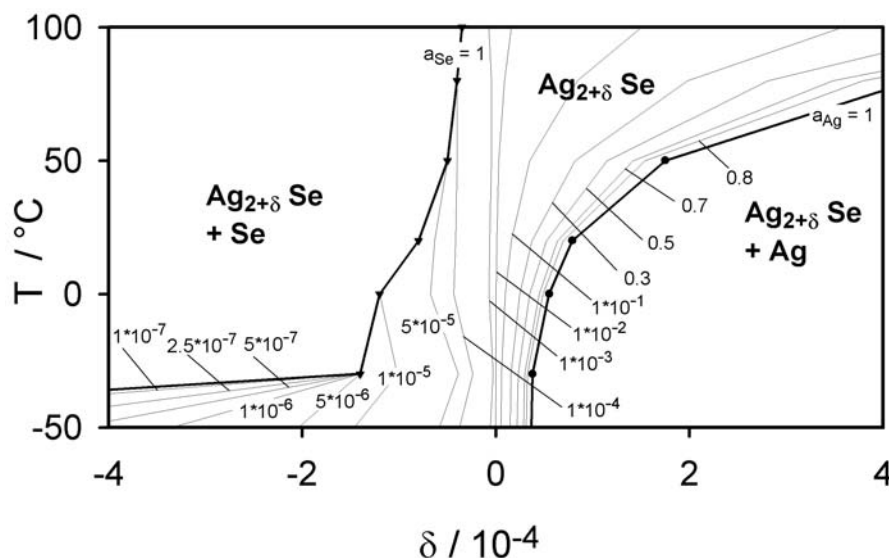
$$G_{\text{AB}}^{\text{m}} = x_A \mu_A^0 + x_B \mu_B^0 + \Delta H_{\text{mix}}^{\text{m}} - T \Delta S_{\text{mix}}^{\text{m}} \quad (4.3)$$

Für die Temperaturabhängigkeit gilt dann:

$$\frac{\partial G_{\text{AB}}^{\text{m}}}{\partial T} = -x_A s_A^0 - x_B s_B^0 - S_{\text{mix}}^{\text{m}} < 0 \quad (4.4)$$

Unter der Annahme, dass die molaren Entropien der reinen Phasen etwa gleich groß sind, entsprechend einer mittleren Entropie  $s_{\text{A/B}}^0$ , ergibt sich:

$$\frac{\partial G_{\text{AB}}^{\text{m}}}{\partial T} = -s_{\text{A/B}}^0 - \Delta S_{\text{mix}}^{\text{m}} < 0 \quad (4.5)$$



**Abbildung 4.24:** Vergrößerung des Bereichs bis  $-50\text{ °C}$  aus Abbildung 4.23 mit Isoaktivitätslinien. Die kleinen Ziffern geben Silberaktivitäten an.

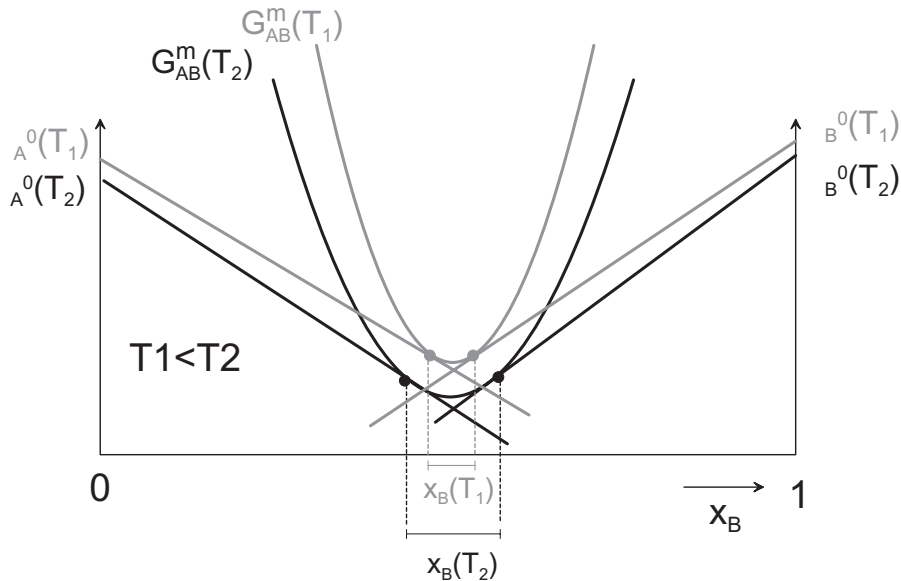
Die freie Mischungsenthalpie  $G_{AB}^m$  der Verbindung nimmt um die molare Mischungsentropie stärker mit steigender Temperatur ab als die chemischen Standardpotentiale der reinen Phasen. Das bedeutet, dass – wie in Abbildung 4.25 verdeutlicht – die Phasenbreite im allgemeinen mit steigender Temperatur zunimmt (bzw. mit sinkender Temperatur abnimmt). Dies entspricht dem „Normalfall“. Beim  $\alpha$ -Silberselenid scheinen andere Verhältnisse vorzuliegen, da die Phasenbreite auf der einen Seite mit sinkender Temperatur größer wird. Entscheidend ist das Wechselspiel der Entropien, die in Gleichung 4.4 eingehen.

Wie in Abschnitt 3.5 behandelt, wurde allerdings der Rand des Phasengebietes bei  $a_{Se}=1$  aus der Zersetzungsspannung und somit aus thermodynamischen Daten ermittelt. Eventuell gelten jedoch diese Daten nicht im Bereich tieferer Temperaturen und die Phasenbreite nimmt nur scheinbar zu.

Die coulometrische Titration wurde sowohl im Stickstoff-Strom als auch an Luft durchgeführt.<sup>4</sup> Die nach beiden Arten gewonnenen Ergebnisse weichen insgesamt nur minimal voneinander ab. Allerdings variiert die gemessene Phasenbreite (bei  $a_{Ag} = 1$ ) in Abhängigkeit von der jeweiligen Probe. Für  $\Delta\delta_{max}$  wird bei  $100\text{ °C}$  ein Wert von  $1,3 \cdot 10^{-4}$  gefunden. Diese Tatsache ist höchstwahrscheinlich auf eine unterschiedliche Mikrostruktur der verschiedenen Proben zurückzuführen. Der Vergleich mit der Abschätzung aus Abschnitt 2.3.3 (Seite 63) zeigt, dass hier elementares Silber an Korngrenzen ausgeschieden worden sein muss, da die Kapazität der Versetzungen nicht groß genug ist.

Abschließend lässt sich feststellen, dass mit Hilfe der coulometrischen Titration die Pha-

<sup>4</sup>Beidesmal liegen keine Gleichgewichtszustände vor. Dafür müsste in der Messapparatur jeweils der Gleichgewichtspartialdruck des Selen eingestellt werden.



**Abbildung 4.25:** Energiediagramm, in dem die Kurven der molaren freien Enthalpie  $G_{AB}^m$  einer Verbindung AB und die Standardpotentiale  $\mu_A^0$  und  $\mu_B^0$  der reinen Phasen A und B für zwei verschiedene Temperaturen eingetragen sind. Der Abstand der Schnittpunkte der Gerade von  $\mu_A^0$  bzw.  $\mu_B^0$  mit den  $G_{AB}^m$ -Kurven gibt die jeweilige Phasenbreite in  $\Delta x_B$  der Verbindung AB bei der Temperatur wieder.

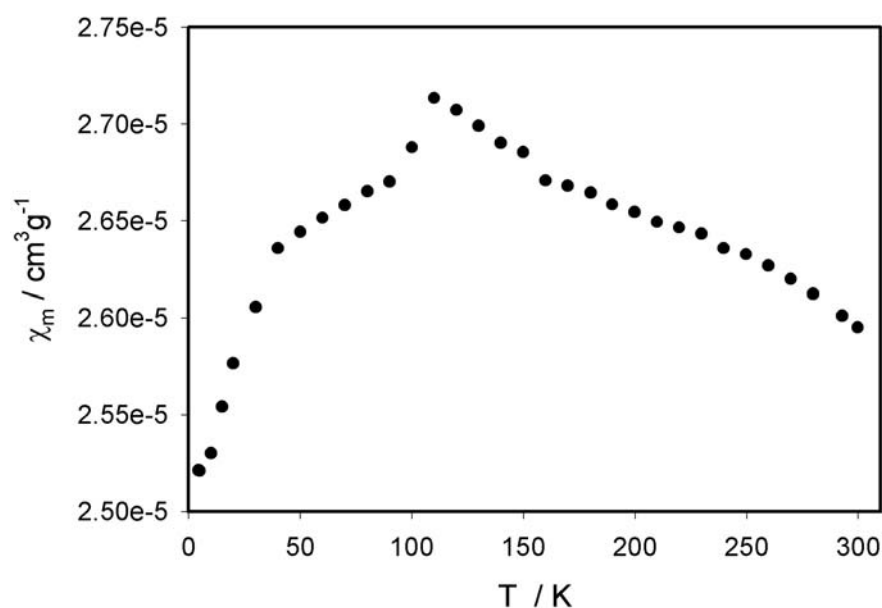
senbreite des  $\alpha$ -Silberselenids zumindest für das Gleichgewicht mit Silber bis  $-100$  °C zuverlässig bestimmt werden konnte, mit der Einschränkung, dass diese in Abhängigkeit von der Mikrostruktur der jeweiligen Probe variiert. Die aus der Kurvenanpassung gewonnenen thermodynamischen Parameter werden durch den Vergleich mit Literaturwerten bestätigt.

## 4.7 Magnetische Suszeptibilität von $\alpha$ -Silberselenid

Für die meisten Proben – stöchiometrisches  $\text{Ag}_2\text{Se}$  und  $\text{Ag}_2\text{Se}$  mit homogenem und heterogenem Silber-Überschuss – wurde für die massebezogene Suszeptibilität ein Wert um die  $-3 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3/\text{g}$  gemessen. Es konnte dabei kein Einfluß durch Überschuss-Silber bestimmt werden; die Werte zeigten keine Abhängigkeit vom Silbergehalt.

Einige Proben zeigten allerdings große positive temperatur- und magnetfeldabhängige Suszeptibilitäten. In den Abbildungen 4.26 und 4.27 ist beispielhaft für eine Probe der Zusammensetzung  $\text{Ag}_{2,000001}\text{Se}$  die gemessene Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit dargestellt. Die Kurvenverlauf lässt ein antiferromagnetisches Verhalten vermuten.

Für Silberselenid ist dies sehr ungewöhnlich (vergl. Abschnitt 2.3.6, Seite 70). Es wurde deshalb untersucht, welche Ursache für dieses Verhalten in Frage kommt. Sämtliche Proben, die dieses Verhalten zeigen, weisen mindestens einen geringen Silberüberschuss sowie kleinere Korngrößen ( $< 3 \mu\text{m}$ ) als die rein diamagnetischen Proben auf. Da diese Proben vergleichsweise lange gemörsert wurden, ist es naheliegend, die Ursache in antiferromagneti-

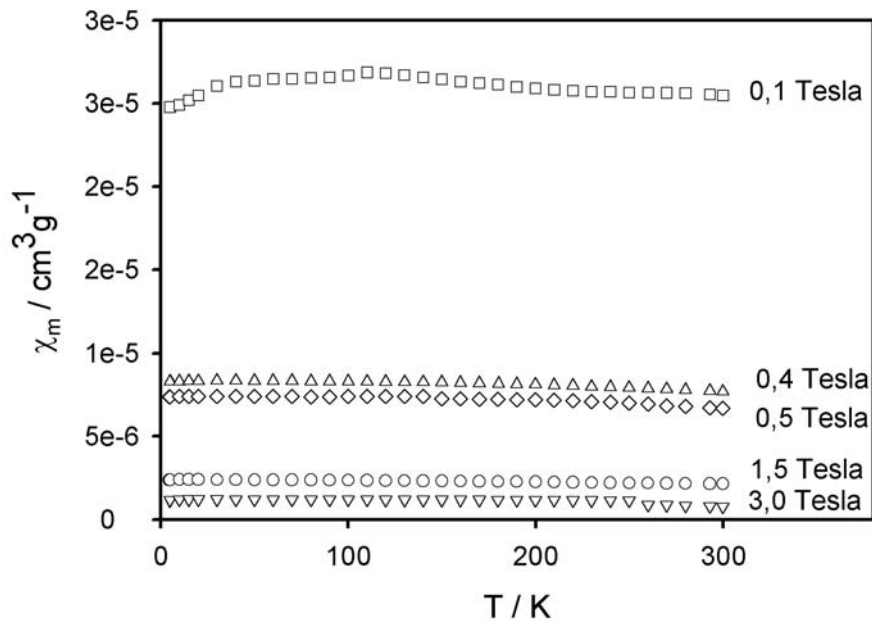


**Abbildung 4.26:** Messung der massebezogenen Suszeptibilität  $\chi_m$  von  $\text{Ag}_{2,000001}\text{Se}$  als Funktion der Temperatur bei  $B = 0,1$  Tesla mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers. Die Suszeptibilität hat große positive Werte und steigt bis zu einer Temperatur von etwa 120 K an. Mit zunehmender Temperatur fällt  $\chi_m$  wieder ab. Dieser Verlauf deutet auf antiferromagnetisches Verhalten der Probe mit einer Néel-Temperatur von etwa 120 K hin.

schen Verunreinigungen durch das Mörsermaterial zu suchen. Die ersten Proben, bei denen mit Hilfe des SQUID-Magnetometers Antiferromagnetismus festgestellt wurde, wurden in einem Achatmörser gemahlen. Achat enthält häufig tatsächlich in Spuren antiferromagnetisches Manganoxid, welches die Quelle für den gefundenen Antiferromagnetismus sein könnte. Zur Überprüfung wurden weitere Proben in einer Zirkonoxid-Mahlgarnitur gemörsert. Laut Richtanalyse des Herstellers enthält dieser als magnetische Verunreinigung nur das paramagnetische  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>5</sup> Auch bei diesen Proben zeigt sich entsprechendes magnetisches Verhalten. Eine zum Vergleich mit der gleichen Zirkonoxid-Mahlgarnitur gemörserte  $\text{SiO}_2$ -Probe zeigt dagegen nur diamagnetisches Verhalten.

Da Antiferromagnetismus im Falle gewöhnlichen bulk-Silberselenids nicht zu erklären ist, ist eine Deutung der experimentellen Daten schwierig. Auffällig ist, dass diejenigen Proben, welche antiferromagnetisches Verhalten zeigen, sehr kleine Korngrößen und einen geringen Silberüberschuss aufweisen. Eventuell ist das überschüssige Silber, das sich bei kleinen Korngrößen vielleicht in einer bestimmten Struktur auf der Oberfläche der Körner abscheidet, für das ungewöhnliche Verhalten verantwortlich. Silber besitzt ein ungepaartes s-Elektron, ist als Metall allerdings diamagnetisch (siehe Abschnitt 2.3.6, Seite 70). Über den Magne-

<sup>5</sup>In der Literatur finden sich widersprüchliche Angaben über den Magnetismus der stabile  $\alpha$ -Modifikation von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Hämatit). Unter anderem wird auch für diese Verbindung Antiferromagnetismus angegeben (vergl. Ref. [9, 84]).



**Abbildung 4.27:** Messung der massebezogenen Suszeptibilität  $\chi_m$  von  $\text{Ag}_{2,000001}\text{Se}$  als Funktion der Temperatur bei verschiedenen magnetischen Feldstärken. Die Suszeptibilität hat große positive Werte und nimmt mit steigender Feldstärke ab. Auch die Magnetfeldabhängigkeit deutet auf antiferromagnetisches Verhalten der Probe hin.

tismus von kleinen Silber-Clustern ist bislang noch nichts bekannt. Möglicherweise bleibt in kleinen Silber-Clustern, in denen noch keine Bandstruktur ausgebildet ist, der paramagnetische Anteil durch das s-Elektron erhalten. Die permanenten magnetischen Momente in den Silber-Clustern könnten über die Bandelektronen der Silberselenid-Körner koppeln (vergl. „indirekten Austausch“ Abschnitt 2.1, Seite 3) und dadurch eine antiferromagnetische Struktur ausbilden. Die Erklärung ist rein spekulativ und müssten durch weitere Messungen untermauert werden.<sup>6</sup> In der Literatur findet sich nichts direkt vergleichbares. Bislang wurden nur bei Materialien, die auch als Volumenproben Magnetismus zeigen (wie Co, Fe und Mn) in dünnen Schichten oder Nanodrähten magnetische Strukturen gefunden (vergl. hierzu Abschnitt 2.1, Seite 3 und die dort angegebene Literatur).

<sup>6</sup>Gerade in diesem Zusammenhang ist die Untersuchung an chemisch präpariertem nanokristallinen Silberselenid, wie es bereits von Tadios Tesfu dargestellt wurde, interessant.



## 4.8 MR-Effekte im System Silberselenid-Silber

### 4.8.1 Transversaler Magnetowiderstands-Effekt in Abhängigkeit vom Silbergehalt

In diesem Abschnitt werden die Messergebnisse für den transversalen MR-Effekt von  $\alpha$ -Silberselenid mit unterschiedlichen Silbergehalten in Abhängigkeit vom Magnetfeld und der Temperatur vorgestellt.

#### Homogenes $\alpha$ -Silberselenid

Von  $\alpha$ -Silberselenid mit einer geringen Stöchiometrieabweichung von  $\delta = 1 \cdot 10^{-6}$  wurde bei verschiedenen Temperaturen (50 °C, 20 °C, -30 °C und -100 °C) der MR-Effekt magnetfeldabhängig bis  $B = 8$  Tesla vermessen. Die Resultate sind in Abbildung 4.28 zusammengestellt.

Für den diamagnetischen Halbleiter  $\alpha$ -Silberselenid wird ein OMR-Effekt erwartet. Ganz allgemein sollte der MR-Effekt somit eine Feldabhängigkeit der folgenden Form zeigen (vergl. Kapitel 2.2.1, Seite 11):

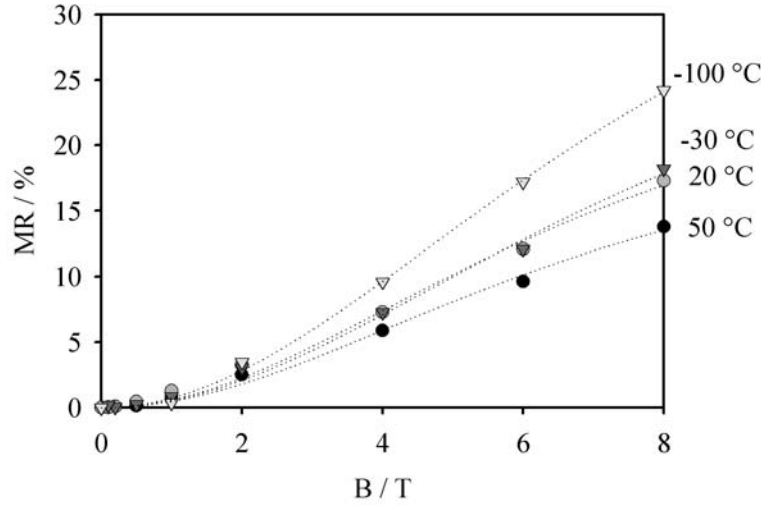
$$MR = \frac{a \cdot B^2}{b + c \cdot B^2} \cdot 100\% \quad (4.6)$$

Entsprechend dieser Gleichung erfolgte die Kurvenanpassung und die so erhaltenen Kurven wurden als gepunktete Linien in Abbildung 4.28 eingezeichnet. Der unmittelbare Vergleich zeigt, dass die Kurven den tatsächlichen Verlauf der Messwerte sehr gut wiedergeben. Aus den Kurvenanpassungen ergeben sich Regressionskoeffizienten von 0,9968 bis 0,9987.

Die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Messpunkte zeigen, dass die Größe des MR-Effektes des fast stöchiometrischen  $\alpha$ -Silberselenids mit sinkender Temperatur zunimmt. Dies stimmt mit der erwarteten Temperaturabhängigkeit des OMR-Effekts nach dem Drude-Lorentz-Modell (vergl. Abschnitt 2.2.1) überein. In Abbildung 4.29 ist die annähernd lineare Temperaturabhängigkeit deutlich zu erkennen.

Mit Hilfe der Titrationszelle wurde, wie dies in Abbildung 3.5 veranschaulicht ist, Silberselenid unterschiedlicher Zusammensetzung bei 100 °C hergestellt und auf 20 °C abgekühlt. Es wurden Zusammensetzungen gewählt, die auch bei 20 °C noch homogen bleiben. Bei dieser Temperatur wurde der MR-Effekt bis  $B = 8$  Tesla vermessen. In Abbildung 4.30 sind die Messergebnisse zusammen mit den nach Gleichung 4.6 angepassten Kurven dargestellt.

Der Verlauf der Messdaten der Zusammensetzung  $\delta = 2 \cdot 10^{-6}$  und  $\delta = 1,8 \cdot 10^{-5}$  wird durch die Kurvenanpassung sehr gut wiedergegeben (siehe gestrichelte Kurven in Abb. 4.30), wohingegen die Messung der Zusammensetzung  $\delta = -6,5 \cdot 10^{-5}$  deutliche Abweichungen aufweist (siehe gestrichelte Linie). Hierfür ergibt sich ein geringer Regressionskoeffizient von



**Abbildung 4.28:** *Transversaler Magnetowiderstands-Effekt von fast stöchiometrischem  $\alpha$ - $\text{Ag}_{2,000001}\text{Se}$  als Funktion des Magnetfeldes  $B$  und der Temperatur  $T$  bei einer Stromstärke von  $I = 40,0$  mA. Die gepunkteten Kurven stellen die Kurvenanpassungen nach Gleichung 4.6 dar.*

0,9929. Die Daten lassen sich besser mit einer Funktion  $MR = d \cdot B + e \cdot B^2$  anpassen (siehe gepunktete Linie, Regressionskoeffizient: 0,9997).

In Abschnitt 2.2.1 (Seite 11) wurde der OMR-Effekt für verschiedene Modelle behandelt. Das einfachste Modell beschreibt den OMR-Effekt aufbauend auf der Drude-Lorentz-Gleichung. Die Magnetfeldabhängigkeit ist dann gemäß Gleichung 2.69 (Seite 21) gegeben. Der Vergleich dieser Gleichung mit Gleichung 4.6 liefert für die Fitparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  in der Kurvenanpassung:

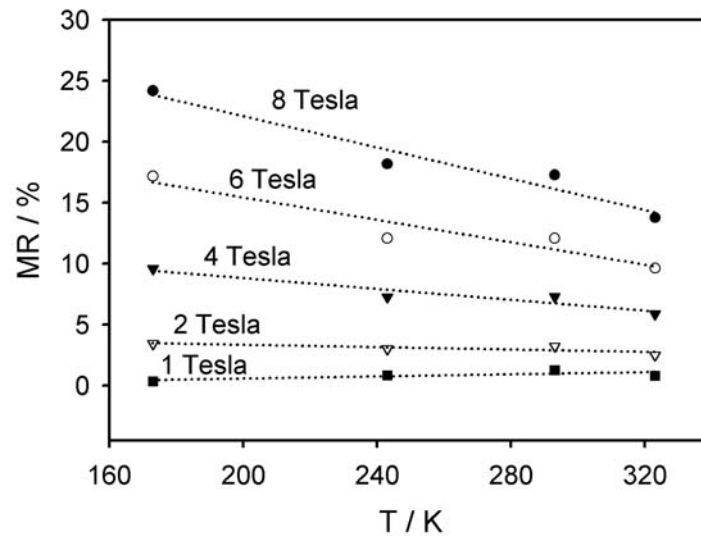
$$a = \frac{\sigma_e \sigma_h}{e_0^2} \left( \frac{\sigma_e}{n_e} + \frac{\sigma_h}{n_h} \right)^2 \quad (4.7)$$

$$b = (\sigma_e + \sigma_h)^2 \quad (4.8)$$

$$c = \left( \frac{\sigma_e \sigma_h}{e_0} \right)^2 \left[ \frac{1}{n_h} - \frac{1}{n_e} \right]^2 \quad (4.9)$$

Wird berücksichtigt, dass die Teilchendichten  $n_e$  und  $n_h$  nicht unabhängig voneinander sind, sondern über die elektronische Gleichgewichtskonstante (vergl. Gleichung 2.166, Seite 58) voneinander abhängen, so ergibt sich ein Gleichungssystem mit drei Gleichungen und drei Unbekannten. Dieses lässt sich so lösen, dass aus den Fitparametern die Größen  $\sigma_e$ ,  $\sigma_h$  und  $n_h$  bzw.  $n_e$  bestimmt werden können.

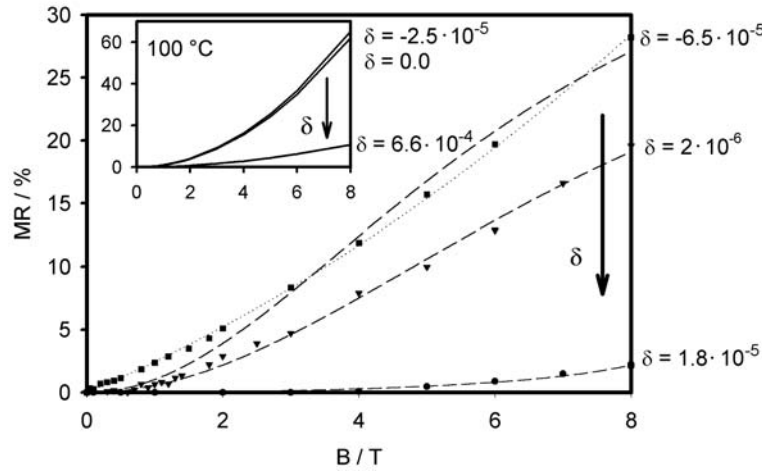
Gemäß  $\sigma_{i,0} = n_i e_0 |u_i|$  lassen sich aus den Teilleitfähigkeiten auch die Beweglichkeiten der Elektronen und Löcher berechnen und es ergeben sich als gemittelte Beweglichkeiten aus den MR-Messungen bei 20 °C folgende Werte:  $\bar{u}_e(20^\circ\text{C}) = 0,7 \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$  und  $\bar{u}_h(20^\circ\text{C}) = 2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$ .



**Abbildung 4.29:** Dargestellt sind die Magnetowiderstands-Messungen aus Abbildung 4.28 an fast stöchiometrischem  $\alpha - \text{Ag}_{2,000001}\text{Se}$  bei einer Stromstärke von  $I = 40,0 \text{ mA}$  diesmal gegen die Temperatur aufgetragen. Die gepunkteten Linien (die eine lineare Kurvenanpassung darstellen) sollen die fast lineare Temperaturabhängigkeit verdeutlichen.

Es lässt sich zudem mit Hilfe der Gleichung 2.69 und dem Zusammenhang der Leitfähigkeiten mit den Beweglichkeiten für verschiedene Zusammensetzungen der OMR-Effekt berechnen. Für die Beweglichkeiten bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  findet Junod [46]  $u_e(100 \text{ }^\circ\text{C}) = 0,2 \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$  und  $u_h(100 \text{ }^\circ\text{C}) = 5 \cdot 10^{-2} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$ . Damit ergeben sich die Kurvenverläufe, wie sie in Abbildung 4.30 in der eingefügten Graphik dargestellt sind. Für  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  finden sich in der Literatur keine Angabe zu den Beweglichkeiten. Aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen ist ein direkter quantitativer Vergleich zwischen den theoretisch ermittelten und den gemessenen Kurven nicht möglich. Jedoch kann zumindest ein qualitativer Vergleich vorgenommen werden. Für beide Fälle gilt: Zunehmender Silbergehalt führt zu einer Erniedrigung des OMR-Effektes. Bis zu einer Magnetfeldstärke von  $B = 8 \text{ Tesla}$  sättigt der OMR-Effekt noch nicht.

Wie bereits oben erwähnt, wird der Verlauf der Messdaten in den Abbildungen 4.28 und 4.30 durch die Kurvenanpassung gemäß Gleichung 4.6 gut reproduziert. Eine Ausnahme stellt lediglich die Messung der Zusammensetzung  $\delta = -6,5 \cdot 10^{-5}$  dar, deren Verlauf sich durch eine Gleichung mit einem linearen und einem quadratischen Term geeigneter beschreiben lässt. Die Probe mit Silberunterschuss stellt somit eine bemerkenswerte Besonderheit dar. Eventuell verändert sich mit dem Silbergehalt die Bandstruktur des Silberselenids und es muss in diesem Fall mit einem komplexeren Modell gearbeitet werden. Ansonsten lässt sich aufgrund der guten Übereinstimmung der Messungen mit dem theoretischen Modell feststellen, dass der MR-Effekt des homogenen  $\alpha$ -Silberselenids eindeutig als OMR-Effekt interpretiert werden kann.

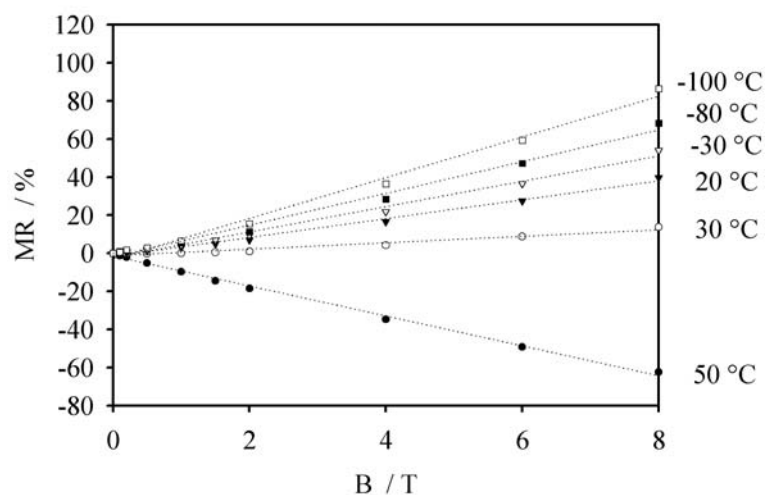


**Abbildung 4.30:** Transversaler Magnetowiderstands-Effekt von homogenem  $\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  bei  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Stromstärke von  $I = 40,0 \text{ mA}$  als Funktion des Magnetfeldes  $B$  und der Stöchiometrieabweichung  $\delta$ . Die gestrichelten Kurven wurden nach Gleichung 4.6 an die Messwerte angepasst. Die gepunktete Kurve stellt eine Kurvenanpassung gemäß  $MR = d \cdot B + e \cdot B^2$  dar. Einsatz: Nach Gleichung 2.68 berechneter OMR-Effekt für  $\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  mit verschiedenen Zusammensetzungen bei  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Des Weiteren werden die Literaturwerte für die Beweglichkeiten mit denen aus den Messkurven ermittelten verglichen: Die ermittelte Beweglichkeit der Elektronen bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  ist größer als der Literaturwert für  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\bar{u}_e(20 \text{ }^\circ\text{C}) = 0,7 \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$  und  $u_e(100 \text{ }^\circ\text{C}) = 0,2 \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$ ). Dies stimmt damit überein, dass die Phononenstreuung mit sinkender Temperatur geringer werden und somit  $u_e$  zunehmen sollte ( $u_e(100 \text{ }^\circ\text{C}) \propto T^{-3/2}$ ). Im Gegensatz dazu nimmt jedoch nach den vorliegenden Messungen die Beweglichkeit der Löcher mit sinkender Temperatur ab ( $\bar{u}_h(20 \text{ }^\circ\text{C}) = 2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$  und  $u_h(100 \text{ }^\circ\text{C}) = 5 \cdot 10^{-2} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$ ). Auch dies ist nicht unwahrscheinlich, nämlich dann, wenn die Löcherleitung durch „hopping“-Prozesse dominiert wird. In diesem Fall sollte die Beweglichkeit tatsächlich mit der Temperatur gemäß  $u_h \propto \exp^{-\frac{E_H}{kT}}$  abnehmen, wobei  $E_H$  die Aktivierungsenergie des „hopping“-Prozesses darstellt und  $k$  die Boltzmann-Konstante. Es kann somit begründet angenommen werden, dass die Beweglichkeit der Elektronen mit steigender Temperatur abnimmt und die der Löcher zunimmt. Demzufolge ergibt die Auswertung der Messungen gemäß der Drude-Lorentz-Theorie (vergl. Gleichung 2.68, Seite 20) sinnvolle Ergebnisse. Die Messungen könnten genauso nach der irreversiblen Thermodynamik gedeutet werden, wenn das System als isotrop mit vernachlässigbaren Kreuzeffekten beschrieben wird (vergl. Gleichung 2.131, Seite 35). Das zeigt zum einen, dass im  $\alpha$ -Silberselenid die Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Löchern vernachlässigt und demzufolge die Kreuzkoeffizienten Null gesetzt werden können. Außerdem sind die untersuchten Proben offensichtlich isotrop und dementsprechend die Leitfähigkeiten nicht abhängig von den Raumrichtungen. Wahrscheinlich ergibt sich in den fein- bzw. grob-polykristallinen Proben eine gemittelte Beweglichkeit, denn das  $\alpha$ -Silberselenid sollte mit einer orthorhombischen Kristallstruktur raumrichtungsabhängige Beweglichkeiten haben. Durch Messungen an einem Einkristall von  $\alpha$ -Silberselenid könnte das überprüft werden. Die Auswertung müsste

dann im Sinne des Ergebnisses aus der irreversiblen Thermodynamik für ein anisotropes System ohne Kreuzkoeffizienten nach Gleichung 2.137 (Seite 36) erfolgen.

### Heterogenes $\alpha$ -Silberselenid

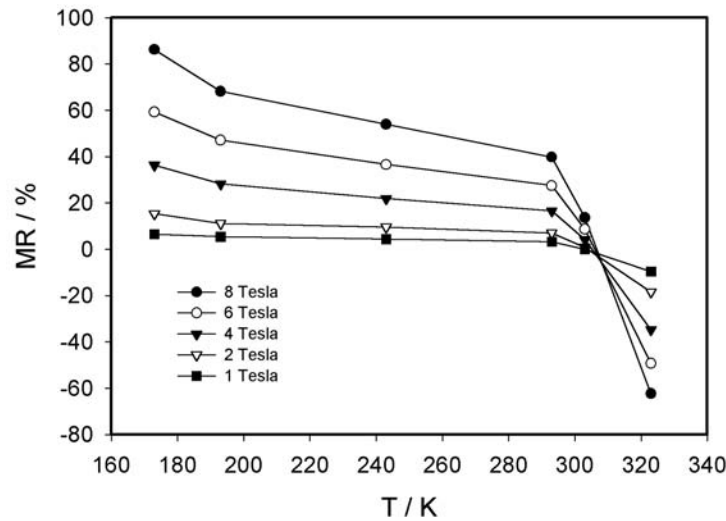


**Abbildung 4.31:** *Transversaler Magnetowiderstands-Effekt von  $\alpha - \text{Ag}_{2,001}\text{Se}$  bei verschiedenen Temperaturen und bei einer Stromstärke von  $I = 40,7 \text{ mA}$  in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Die gepunkteten Linien stellen die Kurvenanpassung dar (näheres zur Kurvenanpassung siehe im Text).*

Heterogenes Silberselenid mit einem Selenüberschuss wurde durch eindimensionales Wachstum und anschließende Gleichgewichtseinstellung hergestellt. Das erhaltene Produkt hatte eine Zusammensetzung von „ $\alpha - \text{Ag}_{1,999}\text{Se}$ “. Es wurden drei Proben mit dieser Zusammensetzung vermessen. Der bestimmte Magnetowiderstands-Effekt war bei allen Proben positiv und sehr klein (maximal 3,6 % bei 20 °C, 20 mA und  $B = 1,5 \text{ Tesla}$ ).

Zur Herstellung heterogenen  $\alpha$ -Silberselenids mit geringem Silberüberschuss wurde eine bestimmte Zusammensetzung entweder durch coulometrische Titration oder dadurch eingestellt, dass die Probe mit Silber ins Gleichgewicht gesetzt wurde, wie dies in Abschnitt 3.1.2 (Seite 75) und 3.5 (Seite 78) beschrieben ist. Proben mit sehr großem Silberüberschuss und auch die Probe „ $\alpha - \text{Ag}_{2,001}\text{Se}$ “ (siehe Abb. 4.31) wurden durch Zusammenschmelzen von Silber und Selen im geeigneten Verhältnis hergestellt.

Bei heterogenem  $\alpha$ -Silberselenid mit geringem Silberüberschuss (etwa  $\delta < 10^{-2}$ ) wurden lineare positive und bei höheren Temperaturen erstaunlicherweise auch negative MR-Effekte gefunden. In Abbildung 4.31 ist dies für ein Material mit der Zusammensetzung „ $\alpha - \text{Ag}_{2,001}\text{Se}$ “ exemplarisch dargestellt. Mit abnehmender Temperatur geht der negative in einen positiven MR-Effekt über, wobei beide MR-Effekte vergleichsweise große Werte von  $-62 \%$  (50 °C Messung) bis  $+86 \%$  ( $-100 \text{ °C}$  Messung) bei  $B = 8 \text{ Tesla}$  annehmen. Sowohl der negative als auch der positive MR-Effekt steigt linear mit dem Magnetfeld an. In Abbildung 4.32 sind die gleichen Messungen als Funktion der Temperatur dargestellt. Hier wird der



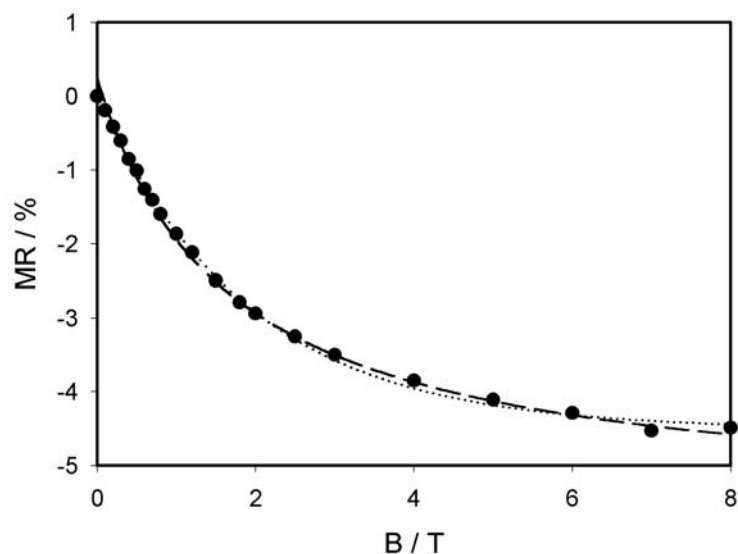
**Abbildung 4.32:** Dargestellt ist die Temperaturabhängigkeit der Magnetowiderstands-Messungen aus Abbildung 4.31 an  $\alpha - \text{Ag}_{2,001}\text{Se}$  bei einer Stromstärke von  $I = 40,7 \text{ mA}$  bei verschiedenen magnetischen Flussdichten  $B$ . Die eingezeichneten Linien stellen keine Kurvenanpassung dar, sondern sollen nur den Verlauf der Messpunkte verdeutlichen.

temperaturabhängige Übergang vom negativen zum positiven MR-Effekt besonders deutlich.

Viel häufiger als ein linearer Kurvenverlauf wurde für den negativen Effekt aber ein Verlauf gefunden, wie er in Abbildung 4.33 am Beispiel des  $\alpha - \text{Ag}_{2,000687}\text{Se}$  gezeigt ist. Es scheint sich um einen sättigenden MR-Effekt zu handeln. Eingezeichnet sind als gepunktete und als gestrichelte Linien die Kurven aus der Kurvenanpassung gemäß:  $MR = a + \exp(-bB)$  bzw.  $MR = a + \frac{b}{c+B}$ , die ohne physikalische Grundlage verwendet wurden, weil es die einfachsten sättigenden Funktionen sind. Es zeigt sich am Regressionskoeffizienten, dass sich mit der ersten Funktion eine etwas bessere Kurvenanpassung durchführen lässt (0,9993) als mit der zweiten (0,9980).

Abbildung 4.34 zeigt für eine weitere Probe den temperaturabhängigen Übergang vom negativen zum positiven MR-Effekt. Die Kurvenverläufe implizieren, dass sich zwei Effekte mit unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit überlagern. Der sättigende negative MR-Effekt wird mit sinkender Temperatur kleiner, während der lineare positive Effekt zunimmt. Durch eine entsprechende überlagerte Funktion ( $MR = a + \exp(-bB) + cB$ ) lassen sich die Messpunkte in Abbildung 4.31 geeignet beschreiben, wie es an den eingezeichneten Kurven zu erkennen ist.

Wird der Silberüberschuss weiter erhöht, so ergeben sich (ungefähr ab  $\delta = 10^{-2}$ ) Messdaten, die ähnlich den homogenen Proben mehr auf eine quadratische Feldabhängigkeit hindeuten. Abbildung 4.35 zeigt eine Messung von  $\alpha - \text{Ag}_{2,33}\text{Se}$ , bei welcher der MR-Effekt in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt wurde. Die



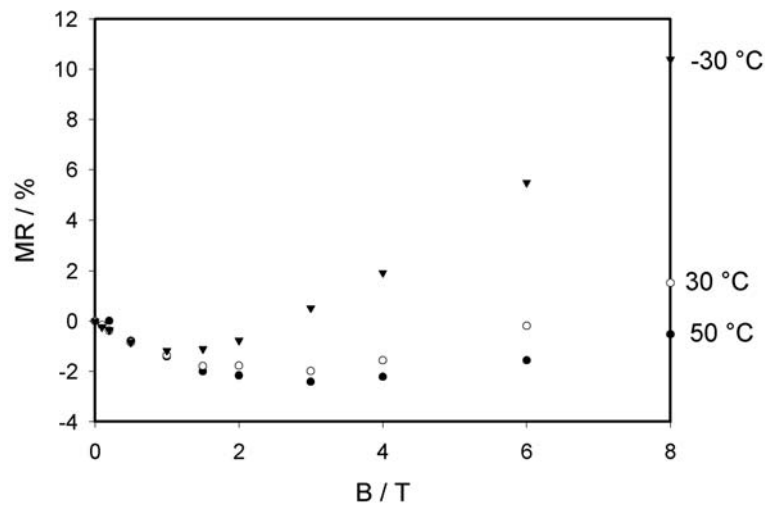
**Abbildung 4.33:** *Transversaler Magnetowiderstands-Effekt von  $\alpha - \text{Ag}_{2,000687}\text{Se}$  bei  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $I = 39,8 \text{ mA}$  in Abhängigkeit vom Magnetfeld.*

ingezeichneten Linien geben die Kurvenanpassung einer Funktion mit quadratischer und linearer Feldabhängigkeit ( $MR = d \cdot B + e \cdot B^2$ ) wieder. Auch im vorliegenden Fall zeigt sich, dass mit sinkender Temperatur der MR-Effekt zunimmt. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 4.36 der MR-Effekt als Funktion der Temperatur dargestellt. Im Gegensatz zum OMR-Effekt des homogenen  $\alpha$ -Silberselenid (vergl. Abb. 4.29) zeigt der Verlauf eine nicht lineare Temperaturabhängigkeit.

Abbildung 4.37 zeigt Resultate der gleichen Probe bei tieferen Temperaturen, die mit einem anderen Messaufbau durchgeführt wurden.<sup>6</sup> Vom Augenschein her lassen sich die Messwerte wieder mit einer Funktion gemäß  $MR = d \cdot B + e \cdot B^2$  anpassen. Da die Messwerte aber stark schwanken, was wahrscheinlich auf den geringeren Messstrom zurückzuführen ist, ergeben sich aus den Kurvenanpassungen nur ungenügende Regressionskoeffizienten ( $< 0,990$ ). Daher wurde auf die Darstellung der Kurven in Abbildung 4.37 verzichtet.

Zusätzlich wurden an dieser Probe auch Messungen bei größeren Feldstärken durchgeführt.<sup>6</sup> In Abbildung 4.38 sind die Resultate dargestellt. Offensichtlich sättigt der MR-Effekt bei höheren Feldstärken. Insgesamt entspricht der Kurvenverlauf Gleichung 4.6, wie es für den OMR-Effekt typisch ist. Dies wird durch Kurvenanpassung mit dieser Gleichung, die als schwarze Linie in der Abbildung eingezeichnet ist, mit einem Regressionskoeffizienten von 0,9982 deutlich. Silberselenid mit einem großen Silberüberschuss verhält sich offensichtlich wieder wie ein gewöhnlicher Halbleiter und zeigt dementsprechend einen OMR-Effekt. Dieser nimmt sogar sehr große Werte an. Hier kann zur theoretischen Deutung aber nicht mehr das einfache Zwei-Band-Modell (Abschnitt 2.2.1, Seite 18) herangezogen werden, da dieses Material einen großen Überschuss an Elektronen haben sollte und damit nach dem Zwei-

<sup>6</sup>Die Messungen wurden im Institut für Angewandte Physik in Gießen durchgeführt. Dieser Messaufbau ermöglicht die Messung bei tieferen Temperaturen und höheren Feldstärken (bis  $B = 17$  Tesla).

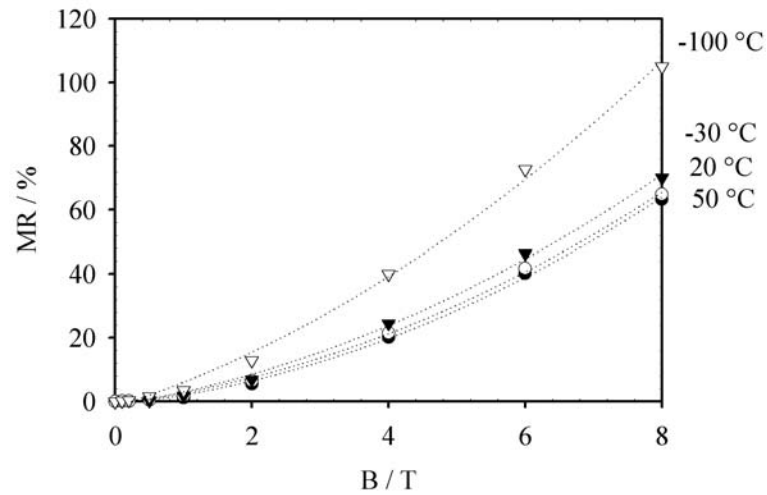


**Abbildung 4.34:** *Transversaler Magnetowiderstands-Effekt von  $\alpha - \text{Ag}_{2,000905}\text{Se}$  bei verschiedenen Temperaturen und einer Stromstärke von  $I = 39,9 \text{ mA}$  in Abhängigkeit vom Magnetfeld.*

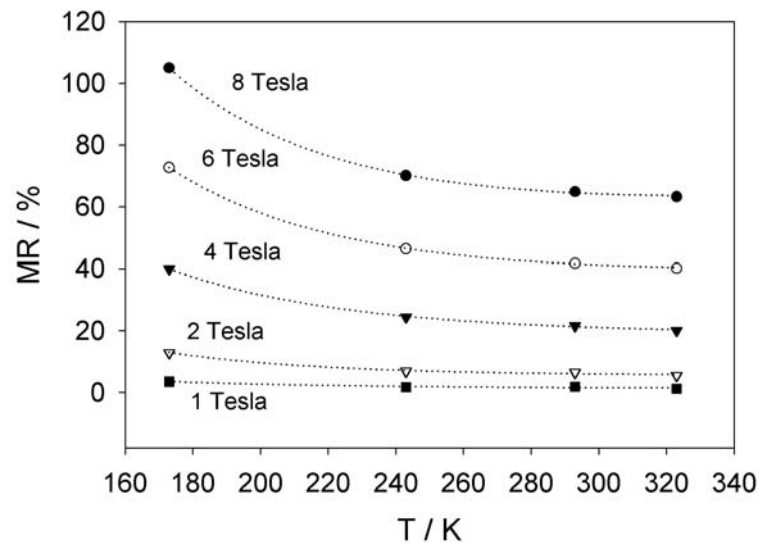
Band-Modell nur einen sehr kleinen OMR-Effekt zeigen sollte (vergl. Abb. 2.5, Seite 24 und Abb. 4.30, Seite 110). Generell ist die theoretische Behandlung dieses heterogenen Material schwierig, da beispielsweise die Ladungsträgereigenschaften nicht bekannt sind.

Bei allen heterogenen Proben ist grundsätzlich zu beachten, dass eine Temperaturänderung gleichzeitig eine Änderung der Menge an Überschuss-Silber bewirkt, da die Phasenbreite temperaturabhängig ist. In Abbildung 4.39 ist dieser Zusammenhang verdeutlicht. Die eigentliche Temperaturabhängigkeit des MR-Effektes heterogener Proben ist insofern nicht eindeutig bestimmbar, da bei verschiedenen Temperaturen auch immer unterschiedlich zusammengesetzte Proben vermessen werden. Abschließend lässt sich feststellen, dass die Menge an Überschuss-Silber einen entscheidenden Einfluss auf das magnetoresistive Verhalten von heterogenem silberreichen  $\alpha$ -Silberselenid hat. Bei einem Silberüberschuss bis  $\delta < 10^{-2}$  werden sowohl lineare positive als auch sättigende negative MR-Effekt, beziehungsweise eine Überlagerung beider Effekte gefunden. Der positive Effekt wird generell mit zunehmender Temperatur größer, der negative kleiner. Im nächsten Abschnitt wird versucht, die gefundenen MR-Effekte zu deuten. Steigt der Silberüberschuss über  $\delta > 10^{-2}$ , ergibt sich ein positiver quadratischer MR-Effekt, der an den OMR-Effekt eines gewöhnlichen Halbleiter erinnert.

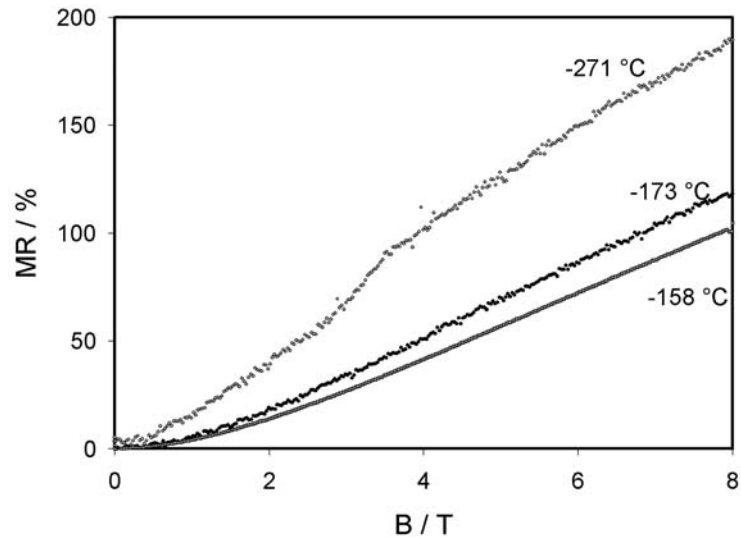




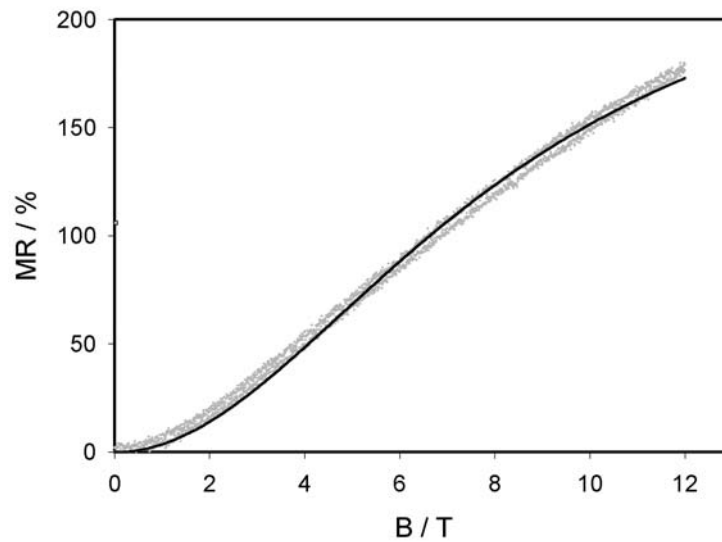
**Abbildung 4.35:** *Transversaler Magnetowiderstands-Effekt von  $\alpha - \text{Ag}_{2,33}\text{Se}$  in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen und einer Stromstärke von  $I = 40,0 \text{ mA}$ . Die gepunkteten Linien zeigen die Kurvenanpassung für eine Funktion gemäß  $MR = d \cdot B + e \cdot B^2$ .*



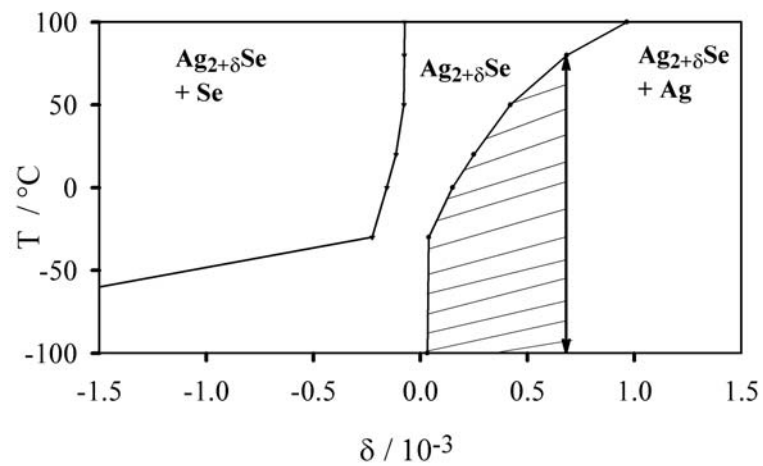
**Abbildung 4.36:** *Dargestellt sind die Magnetowiderstands-Messungen aus Abbildung 4.35 an  $\alpha - \text{Ag}_{2,33}\text{Se}$  hier allerdings gegen die Temperatur aufgetragen. Die gepunkteten Linien zeigen Kurvenanpassungen entsprechend  $MR = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2}$ .*



**Abbildung 4.37:** Transversaler Magnetowiderstands-Effekt von  $\alpha\text{-Ag}_{2.33}\text{Se}$  in Abhängigkeit vom Magnetfeld und bei verschiedenen Temperaturen [von  $-271\text{ °C}$  (2 K),  $-173\text{ °C}$  (100 K) und  $-158\text{ °C}$  (115 K)] und einer Stromstärke von  $I = 1\text{ mA}$ .



**Abbildung 4.38:** Transversaler Magnetowiderstands-Effekt von  $\alpha\text{-Ag}_{2.33}\text{Se}$  in Abhängigkeit vom Magnetfeld und bei  $T = -143\text{ °C}$  (130 K) und einer Stromstärke  $I = 1\text{ mA}$ . Die grauen Punkte stellen die Messpunkte dar und die schwarze Linie zeigt die Kurvenanpassung gemäß Gleichung 4.6.

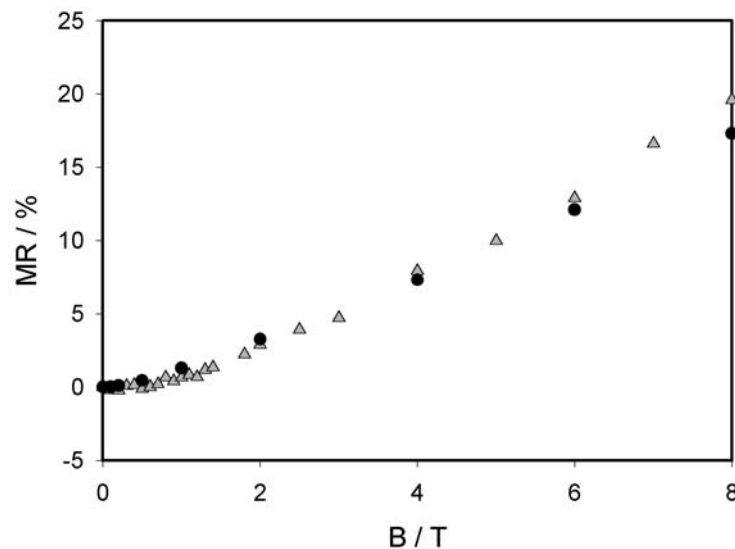


**Abbildung 4.39:** Ausschnitt aus dem gemessenen Phasendiagramm von Silber und Selen. Rechts liegt das Zweiphasengebiet von Silber und Silberselenid vor. Der schraffierte Bereich stellt die sich ändernde Menge an Silberausscheidungen im  $\alpha$ -Silberselenid als Funktion der Temperatur dar.

### 4.8.2 Transversaler Magnetowiderstands-Effekt in Abhängigkeit von der Mikrostruktur

Bei homogenem  $\alpha$ -Silberselenid können sich zwei Proben mit gleicher chemischer Zusammensetzung noch in der Art und Anzahl der ein-, zwei- und dreidimensionalen Defekten unterscheiden. Um zu prüfen, inwiefern dies einen Einfluss auf den MR-Effekt hat, wurde nahezu stöchiometrisches Silberselepid (Abb. 4.28) nach mehreren Titrationszyklen, die auch thermische Behandlungen bis 170 °C beinhalteten, erneut vermessen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich die Mikrostruktur der Probe bei dieser Behandlung erheblich geändert hat, vor allem, da bei dieser Prozedur die  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -Phasentransformation mit einer starken Volumenänderung durchlaufen wurde. Das wird auch daran deutlich, dass der Widerstand der Probe von anfangs  $1 \cdot 10^{-2}\Omega$  auf  $6 \cdot 10^{-3}\Omega$  abfiel.

Auf den MR-Effekt hatte die Änderung der Mikrostruktur allerdings keinen Einfluss. In Abbildung 4.40 sind Messungen der gleichen Probe vor und nach der thermischen Behandlung vergleichend dargestellt. Die minimalen Unterschiede der beiden Messreihen sind vermutlich auf die etwas unterschiedlichen Silbermengen ( $\delta = 1 \cdot 10^{-6}$  bzw.  $\delta = 2 \cdot 10^{-6}$ ) zurückzuführen.



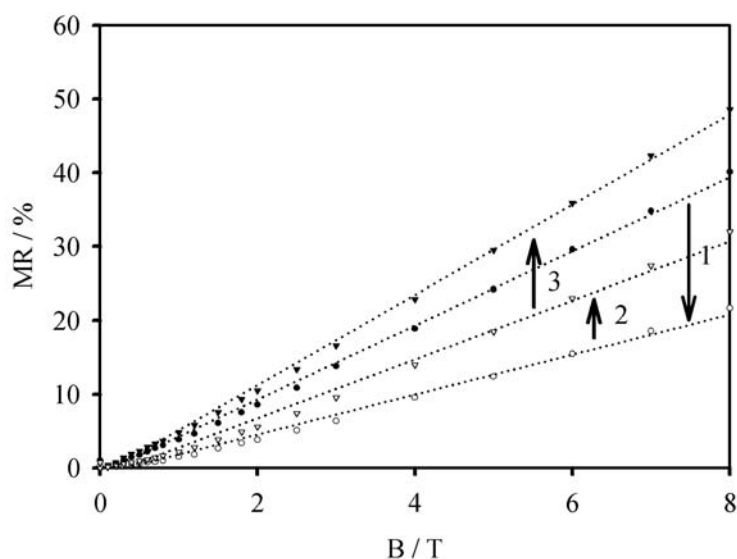
**Abbildung 4.40:** Transversaler Magnetowiderstands-Effekt von nahezu stöchiometrischem Silberselepid gemessen bei 20 °C in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Die Dreiecke stellen die Messung an einer Probe mit  $\delta = 2 \cdot 10^{-6}$  (gemessen bei  $I = 39,6$  mA) und die Kreise die Messung an einer Probe mit  $\delta = 1 \cdot 10^{-6}$  (gemessen bei  $I = 40,0$  mA) dar. Zwischen den beiden Messungen liegen eine Reihe von thermischen Behandlungen und somit Manipulationen an der Mikrostruktur der Probe.

Ein gänzlich anderes Bild ergibt sich bei den heterogenen Proben. Hier wird die Mikrostruktur neben der Art und Menge der Versetzungen und Korngrenzen entscheidend durch die Größe und Menge der Silberausscheidungen geprägt. Letztere werden wiederum durch die thermische Behandlung der Probe stark beeinflusst. Wird beispielsweise eine heterogene Probe mit wenig Silberüberschuss soweit erhitzt, dass sich bei einer höheren Temperatur die

Silberausscheidungen auflösen, und dann erneut abgekühlt, so wird die Größe der sich bildenden Silberausscheidungen von der Abkühlrate bestimmt. Mit dem verwendeten Probenhalter ist ein Erhitzen der Proben bis etwa  $170\text{ °C}$  möglich. Bei Proben mit einem Silberüberschuss, welcher bei  $170\text{ °C}$  größer als die Phasenbreite der  $\beta$ -Phase (etwa  $\delta = 4 \cdot 10^{-3}$ ) ist (Abb. 2.18), ist daher nur ein unvollständiges Lösen des Überschuss-Silbers möglich. Je größer der Silberüberschuss ist, um so weniger kann die Mikrostruktur durch die thermische Behandlung verändert werden.

Um zu prüfen, ob die Art der Silberausscheidungen einen Einfluss auf den MR-Effekt hat, wurden verschiedene heterogene Proben thermisch behandelt und vermessen.

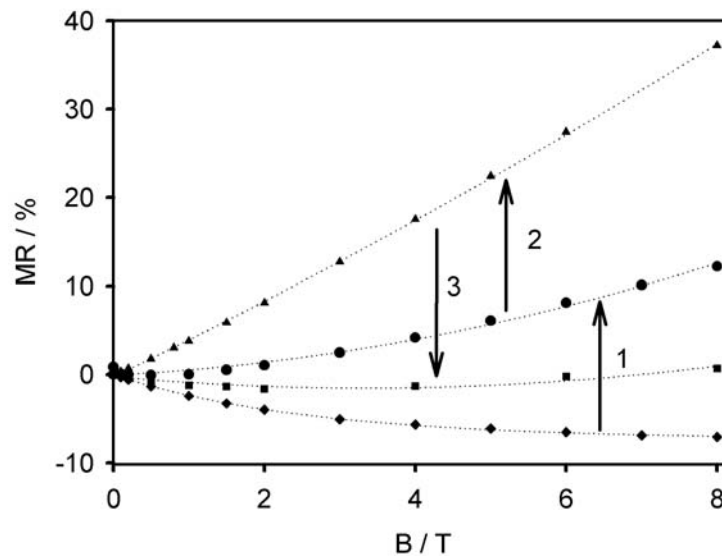
In Abbildung 4.41 sind die Ergebnisse für eine Probe der Zusammensetzung  $\text{Ag}_{2,003582}\text{Se}$  bei  $T = 20\text{ °C}$  dargestellt. Die qualitative Magnetfeldabhängigkeit hat sich durch die thermischen Behandlungen offensichtlich nicht geändert, da jede Messung durch eine lineare Kurvenanpassung gut wiedergegeben wird (Regressionskoeffizienten von 0,9955 bis 0,9992). Die Größe des MR-Effekts variiert allerdings erheblich. Bei einem Magnetfeld von  $B = 8\text{ Tesla}$  liegt der MR-Effekt zwischen 22 % und 49 %.



**Abbildung 4.41:** *Transversaler Magnetowiderstands-Effekt von  $\text{Ag}_{2,003582}\text{Se}$  gemessen bei  $T = 20\text{ °C}$  und  $I = 39,3\text{ mA}$  in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Die gepunkteten Linien zeigen die Ergebnisse einer linearen Kurvenanpassung. Die Pfeile repräsentieren verschiedene thermische Behandlungen: 1: Aufheizen auf  $T = 150\text{ °C}$  und schnelles Abkühlen ( $\dot{T} \approx -10\text{ °C}/\text{min}$ ). 2: Aufheizen auf  $T = 150\text{ °C}$  und langsames Abkühlen ( $\dot{T} \approx -1\text{ °C}/\text{min}$ ). 3: Aufheizen auf  $T = 150\text{ °C}$ , 12 h Lagern bei  $T = 110\text{ °C}$  und langsames Abkühlen ( $\dot{T} \approx -1\text{ °C}/\text{min}$ ).*

Abbildung 4.42 zeigt die Resultate der MR-Messungen für eine Probe der Zusammensetzung  $\text{Ag}_{2,009054}\text{Se}$  bei  $T = 20\text{ °C}$ . Bei dieser Zusammensetzung ist der MR-Effekt noch empfindlicher von der vorherigen thermischen Behandlung abhängig. Die erste Messung zeigt einen sättigenden negativen MR-Effekt. Durch wiederholte thermische Behandlung ergibt sich über

einen annähernd quadratischen positiven Effekt hinaus letztendlich ein linearer positiver MR-Effekt. Erneute thermische Behandlung führt dann wieder zu einem negativen Effekt. Der Kurvenverlauf des sättigenden negativen Effektes lässt sich wieder mit der Funktion  $MR = a + \exp(-bB)$  wiedergeben (Regressionskoeffizient: 0,9997). Der lineare Effekt kann mittels einer linearen Regression durch den Ursprung gut angepasst werden (Regressionskoeffizient: 0,9986). Die beiden übrigen Messungen lassen sich als Überlagerung der beiden Effekte mit einer Funktion  $MR = a + \exp(-bB) + d \cdot B$  auffassen. Die Kurvenanpassung liefert in diesen Fällen Regressionskoeffizienten um die 0,999.



**Abbildung 4.42:** *Transversaler Magnetowiderstands-Effekt von  $\text{Ag}_{2,009054}\text{Se}$  gemessen bei  $T = 20\text{ °C}$  und  $I = 39,8\text{ mA}$  in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Die gepunkteten Linien zeigen die Ergebnisse der im Text beschriebenen Kurvenanpassungen. Die Pfeile repräsentieren verschiedene thermische Behandlungen: 1: Aufheizen auf  $T = 160\text{ °C}$ , 12 h Lagern bei  $T = 120\text{ °C}$  und langsames Abkühlen ( $\dot{T} \approx -1\text{ °C/min}$ ). 2: Aufheizen auf  $T = 160\text{ °C}$ , 12 h Lagern bei  $T = 140\text{ °C}$  und langsames Abkühlen ( $\dot{T} \approx -1\text{ °C/min}$ ). 3: Abkühlen auf  $T = -100\text{ °C}$  und schnelles Aufheizen ( $\dot{T} \approx 10\text{ °C/min}$ ).*

Bei Proben mit höherem Silbergehalt ( $\delta > 10^{-2}$ ) verändert sich der gemessene MR-Effekt nur geringfügig durch thermische Behandlungen. Dies ist beispielhaft in Abbildung 4.43 zu sehen, welche die Messung des MR-Effektes in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei  $T = 20\text{ °C}$  an einer Probe der Zusammensetzung  $\text{Ag}_{2,026}\text{Se}$  zeigt. Der Kurvenverlauf lässt sich durch die Funktion  $MR = d \cdot B + e \cdot B^2$  geeignet beschreiben (Regressionskoeffizient um 0,999). Im vorliegenden Fall ließe sich vermuten, dass – wie oben erwähnt – die Mikrostruktur dieser Proben durch die durchgeführte thermische Behandlung nicht genügend verändert wurde. Es zeigen jedoch sämtliche Proben mit höherem Silbergehalt einen eher quadratischen Kurvenverlauf, obwohl diese ausgehend von Temperaturen über  $960\text{ °C}$  mit verschiedenen Abkühlrate hergestellt wurden und damit mögliche Mikrostrukturvarianten zwangsläufig auftreten sollten.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bei den Proben mit geringem Silberüberschuss

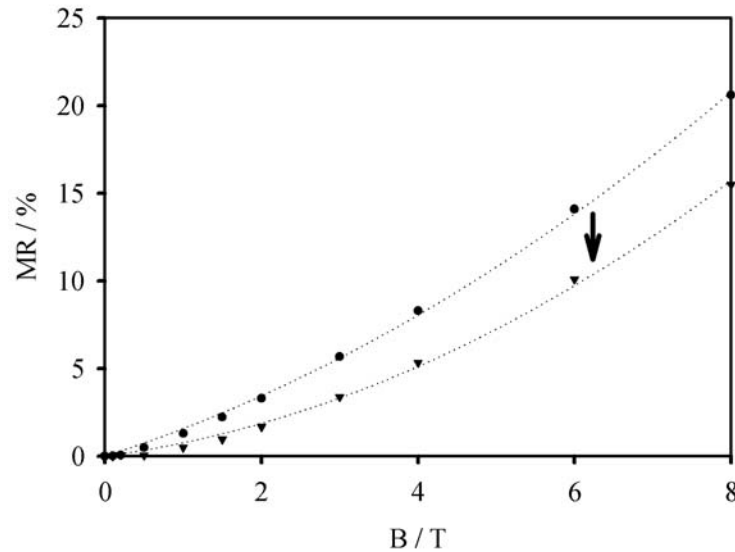
( $\delta < 10^{-2}$ ) abhängig von der Art der vorhandenen Silberausscheidungen sowohl lineare positive MR-Effekte als auch sättigende negative bzw. die Überlagerung beider Effekte auftreten. Die Ursache für dieses Verhalten ist vermutlich auf zwei unterschiedliche Arten von Silberausscheidungen zurückzuführen, wobei eine Art den linearen positiven und die andere den negativen Effekt hervorruft. Entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 2.3.3 (Seite 63), kommen Ausscheidungen an Korngrenzen beziehungsweise an Versetzungen in Betracht. Der beobachtete lineare MR-Effekt ist mit dem bereits von Xu et al. [6] gefundenen Effekt vergleichbar. Zwar konnte in der vorliegenden Arbeit die Größe des Effektes nicht bestätigt werden, jedoch wurde die lineare Feldabhängigkeit reproduziert. Es ist wahrscheinlich, dass sich Überschuss-Silber nach einer thermischen Behandlung derart ausscheidet, dass ein Material entsteht, bei dem sich entsprechend dem von Abrikosov [13] eingeführten QMR-Effekt Silbercluster bilden, welche das übrige Material an Ladungsträgern verarmen lassen (vergl. Abschnitt 2.2.3, Seite 43).

Sehr bemerkenswert ist die Beobachtung des negativen MR-Effekts. In Abschnitt 2.3.5 (Seite 69) wurde bereits erwähnt, dass Liang et al. [76] für Silbertellurid mit Silberüberschuss ebenfalls negative MR-Effekte finden. Die Autoren vermuten als Ursache magnetische Verunreinigungen. In der vorliegenden Arbeit konnte für das Silberselenid aber gezeigt werden, dass der negative MR-Effekt durch thermische Behandlung verschwinden kann. Dies zugrundelegend ist es wahrscheinlicher, dass anstelle von magnetischen Verunreinigungen das Überschuss-Silber in einer bestimmten Struktur für diesen negativen Effekt verantwortlich ist. Es gilt zu klären, inwiefern sich tatsächlich eine magnetische Struktur ausbildet, wie es die Messungen der magnetischen Suszeptibilität von Proben mit Silberüberschuss und kleinen Korngrößen andeuten (vergl. Abschnitt 4.7, Seite 104). Solche magnetischen Strukturen könnten dann zu einem dem GMR- oder CMR-Effekt entsprechenden Verhalten führen (vergl. Abschnitt 2.2.8, Seite 49).<sup>7</sup> Eine weitere Möglichkeit ist, dass der gefundene negative MR-Effekt auf eine bestimmte Unordnung im Material zurückzuführen ist (vergl. Abschnitt 2.2.4, Seite 44). Im allgemeinen werden negative MR-Effekte allerdings auch in ungeordneten Systemen erst bei sehr niedrigen Temperaturen gefunden. Sollte sich dies bei dem untersuchten System anders verhalten, müsste das theoretische Modell entsprechend erweitert werden. Natürlich könnte es sich bei dem beobachteten negativen MR-Effekt auch um einen völlig neuartigen Effekt handeln, der bislang noch gar nicht beschrieben wurde: beispielsweise könnte eine bestimmte Art von Silberausscheidungen ungewöhnliche Streuzentren bilden.

Bei einem Silberüberschuss von  $\delta > 10^{-2}$  bildet sich offensichtlich generell eine andere Form von Silberausscheidungen aus. Vermutlich liegen hier größere Aggregate vor, welche die Eigenschaften des Silberselenids kaum beeinflussen, so dass diese Proben wie das homogene  $\alpha$ -Silberselenid einen OMR-Effekt zeigen. Allerdings besitzt dieses Material andere Konzentrationen sowie Beweglichkeiten der Ladungsträger, so dass sich der gefundene OMR-Effekt von dem des homogenen Materials unterscheidet (vergl. z. B. Temperaturabhängigkeit in Abbildung 4.29 und 4.36) und auch nicht mehr mit dem einfachen Zwei-Band-Modell deuten lässt.

---

<sup>7</sup>Für einen AMR-Effekt ist der gefundene Effekt zu groß.



**Abbildung 4.43:** Transversaler Magnetowiderstands-Effekt von  $\text{Ag}_{2,026}\text{Se}$  gemessen bei  $T = 20\text{ °C}$  und  $I = 40\text{ mA}$  in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Die gepunkteten Linien zeigen die Kurvenanpassungen gemäß  $MR = d \cdot B + e \cdot B^2$ . Der Pfeil repräsentieren die thermische Behandlung: 1: Aufheizen auf  $T = 150\text{ °C}$ , 12 h Lagern bei diese Temperatur und danach schnelles Abkühlen ( $\dot{T} \approx -10\text{ °C/min}$ ).

### 4.8.3 Magnetowiderstands-Effekte von Silberselepid-Schichten

Wie bereits in Abschnitt 4.5 erwähnt, waren die präparierten Silberselepid-Schichten nur von eingeschränkter Qualität. Es wurde daher lediglich an einer Schicht eine MR-Messung bei einer Magnetfeldstärke durchgeführt: Für diese Silberselepid-Schicht wurde bei  $B = 1,5\text{ Tesla}$ ,  $T = 20\text{ °C}$  und  $I = 1\text{ mA}$  ein transversaler MR-Effekt von nur 0,9 % sowie ein longitudinaler MR-Effekt von 0,5 % gefunden.

Der gefundene transversale Effekt ist sehr klein. Eventuell ist bei diesen Schichtdicken bereits der Size-Effekt (vergl. Abschnitt 2.2.7, Seite 48) relevant. Der Untersuchung des magneto-resistiven Verhaltens von Silberselepid-Schichten ist mittlerweile eine folgende Arbeit von Boris Mogwitz gewidmet. Deshalb wurden hier keine weiteren Messungen durchgeführt.

### 4.8.4 Longitudinaler Magnetowiderstands-Effekt

Abbildung 4.44 stellt den longitudinalen MR-Effekt von  $\text{Ag}_{2,33}\text{Se}$  und Abbildung 4.45 die entsprechende Temperaturabhängigkeit dar. Es wird deutlich, dass im Vergleich zum transversalen MR-Effekt (siehe Abb. 4.35 und 4.36) der longitudinale MR-Effekt kleiner ist. Dabei zeigen beide Effekte eine annähernd quadratische Feld- und eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit.

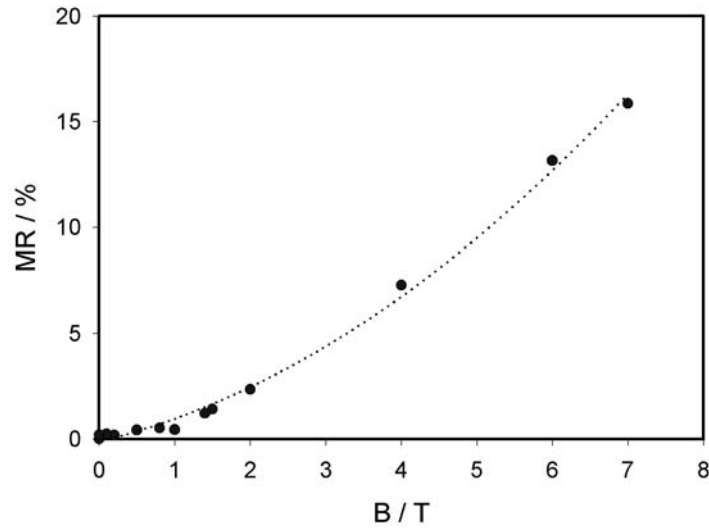
In Abbildung 4.46 ist der longitudinale MR-Effekt von  $\text{Ag}_{2,004}\text{Se}$  bei  $T = 30\text{ °C}$  als Funktion des Magnetfeldes dargestellt. Vergleichend dazu ist in Abbildung 4.47 der entsprechende



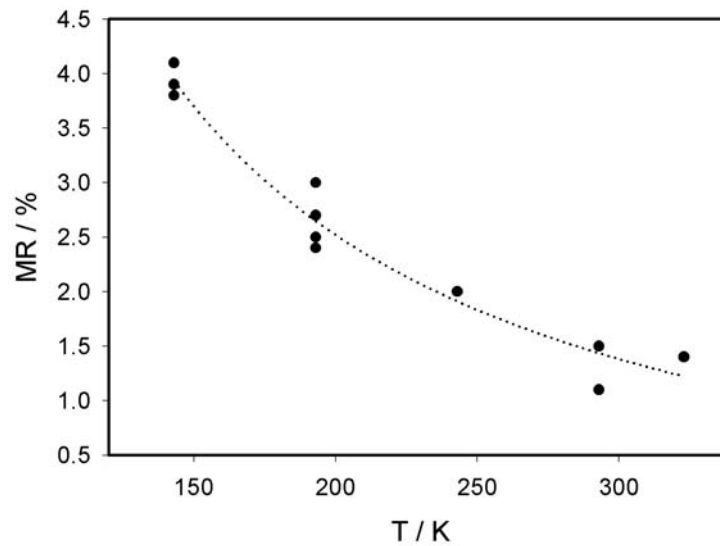
transversale Effekt gezeigt. Es ist zu erkennen, dass bei einer Probe mit einem linearen transversalen MR-Effekt trotzdem ein quadratischer longitudinaler MR-Effekt auftritt.

An Proben, die einen negativen transversalen MR-Effekt zeigen, wurden ebenfalls nur positive longitudinale MR-Effekte gefunden. Beispielsweise zeigte eine Probe mit der Zusammensetzung  $\text{Ag}_{2,004}\text{Se}$  bei  $B = 1,5$  Tesla,  $I = 20$  mA und  $T = 20$  °C einen transversalen MR-Effekt von  $-3,2$  % und einen longitudinalen MR-Effekt von  $1,4$  %.

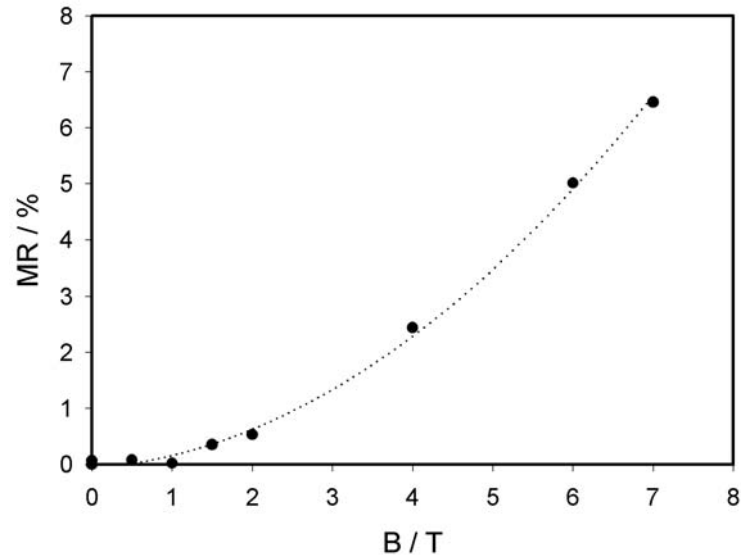
Es kann also zusammenfassend festgestellt werden, dass der gemessene longitudinale MR-Effekt generell positiv und kleiner als der transversale Effekt der gleichen Probe ist. Zudem zeigten sich ausschließlich annähernd quadratische Magnetfeldabhängigkeiten.



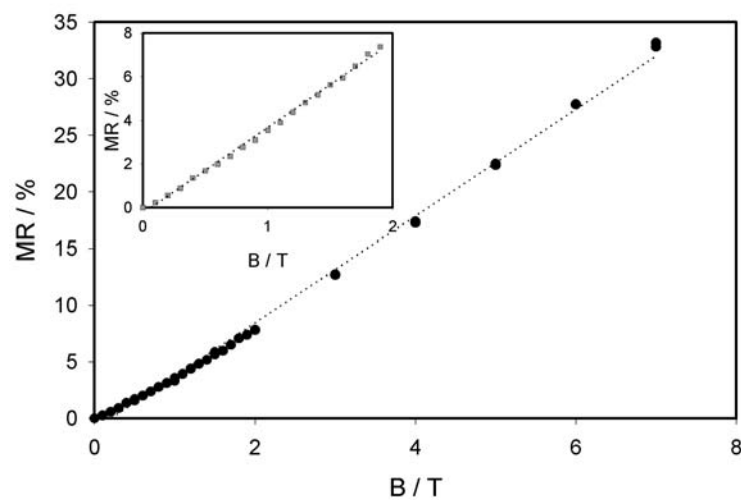
**Abbildung 4.44:** Longitudinaler Magnetowiderstands-Effekt von  $\text{Ag}_{2,33}\text{Se}$  bei  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit vom Magnetfeld (bestimmt aus Strom-Spannungskennlinien). Die gepunkteten Linien zeigen die Kurvenanpassungen gemäß  $MR = d \cdot B + e \cdot B^2$ .



**Abbildung 4.45:** Temperaturabhängigkeit des longitudinalen Magnetowiderstands-Effektes von  $\text{Ag}_{2,33}\text{Se}$  mit  $I = 20 \text{ mA}$  bei  $B = 1,5 \text{ Tesla}$  bestimmt. Die gepunkteten Linien zeigen die Kurvenanpassung entsprechend  $MR = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2}$ .



**Abbildung 4.46:** Longitudinaler Magnetowiderstands-Effekt von  $\text{Ag}_{2,004}\text{Se}$  gemessen bei  $T = 30\text{ °C}$  in Abhängigkeit vom Magnetfeld (bestimmt aus Strom-Spannungskennlinien). Die gepunktete Linie zeigt die Kurvenanpassung gemäß  $MR = d \cdot B + e \cdot B^2$ .



**Abbildung 4.47:** Transversaler Magnetowiderstands-Effekt von  $\text{Ag}_{2,004}\text{Se}$  gemessen bei  $T = 30\text{ °C}$  in Abhängigkeit vom Magnetfeld (bestimmt aus Strom-Spannungskennlinien). Die gepunktete Linie zeigt die Kurvenanpassung gemäß  $MR = d \cdot B$ . Der Ausschnitt verdeutlicht den linearen Verlauf des Magnetowiderstands-Effektes bei Feldstärken bis  $B = 2\text{ Tesla}$ .



## 5 Fehlerbetrachtung

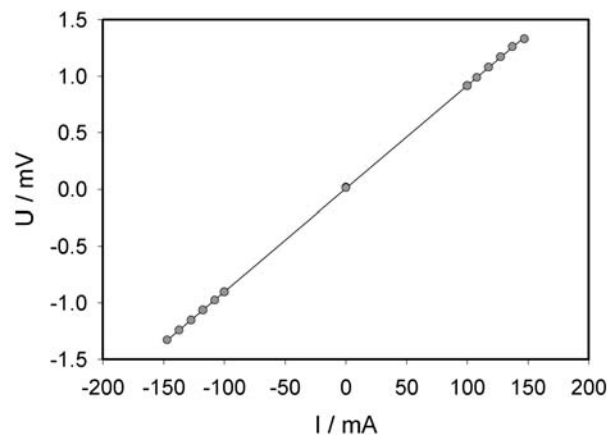
Abhängig vom Verfahren, mit dem die Zusammensetzung der Silberselenid-Proben eingestellt wurde, kann diese mit unterschiedlicher Genauigkeit angegeben werden. Die Zusammensetzung der Proben, die durch Zusammenschmelzen hergestellt wurden, lässt sich nur mit einer relativ großen Unsicherheit angeben. Dies liegt zum einen daran, dass das Abwiegen nur eine Genauigkeit von  $\pm 0,1 \text{ mg}$  zulässt. Zum anderen ist der Dampfdruck des Selens relativ hoch, so dass beim Erhitzen ein Teil nicht mit dem Silber zusammenschmilzt, sondern sich über der Schmelze in der Gasphase befindet und sich dann beim Abkühlen in der gesamten Ampulle niederschlägt. Die Schmelzen sind auch nicht vollständig homogen. Dies ist vor allem daran zu erkennen, dass die Schmelzproben zum Teil mit einer Silberschicht überzogen sind. Um den Fehler zu minimieren, wurde versucht, durch Schütteln möglichst homogene Schmelzen abzukühlen. Trotzdem verteilt sich der Silberüberschuss, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, nicht gleichmäßig im Silberselenid. Die Unsicherheit, mit der die Zusammensetzung einer Probe angegeben werden kann, wurde für jede Probe einzeln abgeschätzt. Sie betrug mindestens  $\Delta\delta = 1 \cdot 10^{-3}$ .

Bei Proben, die durch eindimensionales Wachstum und anschließende Gleichgewichtseinstellung hergestellt wurden, erfolgte die Einstellung der Zusammensetzung bei einer bestimmten Temperatur am linken oder rechten Rand des Phasengebietes. Wie in Abschnitt 2.3.3 (Seite 63) und 4.6 (Seite 100) beschrieben, hängt die Phasenbreite in gewissem Maße von der Mikrostruktur der Probe ab. Deshalb kann die Zusammensetzung der so hergestellten Proben nur mit einer Unsicherheit von etwa  $\Delta\delta = 1 \cdot 10^{-4}$  angegeben werden.

Im allgemeinen ist die coulometrische Titration ein sehr präzises Verfahren, mit dem die Änderung der Stöchiometrieabweichung mit kleiner Unsicherheit angegeben werden kann [etwa  $\Delta(\Delta\delta) = 1 \cdot 10^{-8}$ ]. Dies ist der Fehler, der sich aus den Messgrößen  $I_{\text{Titr}}$ ,  $\Delta t$  und  $V_{\text{Probe}}$  in Gleichung 2.180 (Seite 66) ergibt. Da bei dem in dieser Arbeit benutzten indirekten Verfahren die Probe immer wieder abgekühlt und aufgeheizt wurde, veränderte sich die Mikrostruktur der Probe zwischen den einzelnen Messwerten. Wie bereits in Abschnitt 2.3.3 (Seite 63) erwähnt, wird Silber auch an inneren Defekten im Kristall adsorbiert. Mit der Anzahl und dem Ausmaß der Defekte wird auch die Menge an Silber steigen, die dort adsorbieren kann. Dadurch wird die gemessene Aktivität des Silbers verringert. Da ständig die Mikrostruktur der Probe verändert wurde, schwankten die Aktivitätswerte des Silbers und damit die Zellspannung stärker, als es bei einer Titration bei konstanter Temperatur der Fall ist. Dennoch ist nach diesem Verfahren noch eine sehr genaue Angabe der Änderung der Stöchiometrieabweichung möglich. Die Unsicherheit wird in diesem Fall auf  $\Delta(\Delta\delta) = 1 \cdot 10^{-6}$

abgeschätzt. Wie präzise allerdings die Zusammensetzung angegeben werden kann, wie groß somit  $\Delta(\delta)$  ist, hängt zusätzlich davon ab, wie genau wiederum  $\Delta\delta^\#$  bestimmt werden kann. Es wird vorausgesetzt, dass dies so genau geschehen kann, dass die eingestellte Zusammensetzung mit einer Unsicherheit von  $\Delta\delta = 1 \cdot 10^{-6}$  angegeben werden kann.

Bei den Magnetowiderstands-Messungen wurden anfangs - wie in Abbildung 5.1 dargestellt - bei jeder Magnetfeldstärke Strom-Spannungs-Kennlinien der Probe vermessen und damit der Widerstand bei gegebener Feldstärke bestimmt.

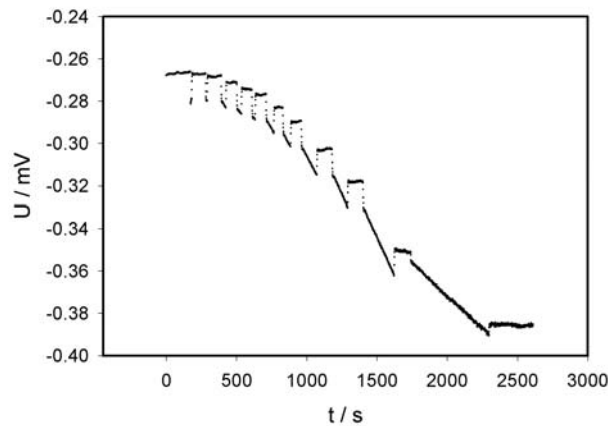


**Abbildung 5.1:** Typische Strom-Spannungskennlinie zur Bestimmung des ohmschen Widerstandes einer Silberselenidprobe bei den Magnetowiderstands-Messungen.

Wurde hierbei für jede Stromstärke bis zur Einstellung eines konstanten Spannungssignals gewartet, was - wie später erläutert wird - sehr zeitaufwendig sein konnte, so konnte der Widerstand nach dieser Methode äußerst genau bestimmt werden. Wie sich bei Probenmessungen herausstellte, war die Widerstandsbestimmung auch mit einem einzigen Strom-Spannungssignal schon sehr genau, was eine große Zeitersparnis bedeutete. Es wurde deshalb bei späteren Messungen für jede Feldstärke der Spannungsabfall einige Minuten aufgezeichnet. Von diesen Messreihen wurde dann jeweils der mittlere Fehler berechnet. Es ergaben sich dabei derart geringe mittlere Fehler, dass die Fehlerbalken stets innerhalb der Ausdehnung der eingezeichneten Datenpunkte liegen. Die so erfassten zufälligen Fehler, die vor allem durch Rauschen des Spannungssignals - verursacht durch äußere Felder - zustande kommen, sind somit äußerst gering.

Die systematischen Fehlern können bekanntlich nicht so einfach erfasst werden. Abbildung 5.2 zeigt, wie extrem die Spannungsschwankungen zu Beginn einer Messung sein konnten, obwohl ein konstanter Strom durch die Zelle floss und das Thermoelement bereits eine konstante Temperatur anzeigte. Dies kann verschiedene Ursachen haben, die gleichzeitig auftreten können :

In der Zelle herrscht noch keine konstante Temperatur, weshalb eine sich überlagernde und langsam abbauende Thermospannung gemessen wird. Um dieses Problem zu beheben, wur-



**Abbildung 5.2:** Anfängliche Spannungsschwankungen bei der galvanostatischen Magnetowiderstands-Messung an einer Probe.

de während der Temperatureinregelung stromlos das Spannungssignal beobachtet, bis keine oder nur noch eine vernachlässigbar geringe konstante Thermospannung angezeigt wurde. Die Wärmeentwicklung durch Reibungswärme beim Stromtransport (Joulesche-Wärme) sollte zu einer kontinuierlichen Spannungsänderung führen. Um sicher zu stellen, dass diese die Messung nicht maßgeblich beeinflusst, wurde nach folgender Formel abgeschätzt, ab welcher Stromdichte die Wärmeentwicklung störend auftreten sollte [85]:

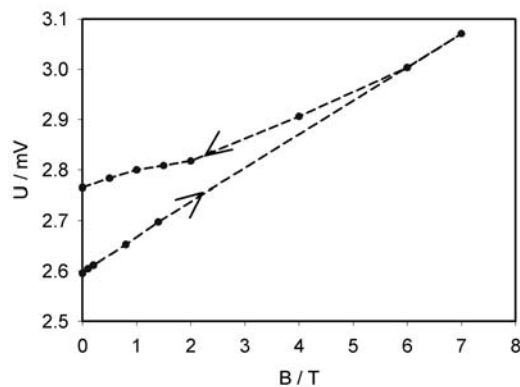
$$i = \sqrt{\frac{\Delta T c_p}{\rho V_m t}} \quad (5.1)$$

Wird für die Wärmekapazität bei 25 °C  $c_p = 81,81 \text{ J/molK}$  [64], für das Molvolumen  $V_m = 37,48 \text{ cm}^3/\text{mol}$  und für den spezifischen Widerstand ein typischer Wert von  $0,001 \text{ } \Omega \text{ cm}$  gesetzt, so ergibt sich, dass sich bei einer Stromdichte  $i$  von  $1,9 \text{ A/cm}^2$  und einer Messtemperatur von 25 °C nach einer Zeit von  $t = 10 \text{ min}$  die Temperatur des  $\alpha$ -Silberselenids um  $\Delta T = 1 \text{ }^\circ\text{C}$  erhöht haben sollte. Bei den typischen Proben dimensionen von  $3,8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$  entspricht das einer Stromstärke von etwa 72 mA. Da mit kontinuierlicher Temperierung durch einen Stickstoffstrom gearbeitet wurde, sollte sich selbst bei dieser relativ hohen Stromstärke die Wärmeentwicklung nicht störend auf die Messung auswirken. Bei tieferen Temperaturen musste wegen der kleineren Wärmekapazität und des größeren spezifischen Widerstandes mit geringeren Stromstärken gearbeitet werden (beispielsweise bei  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$  ergibt sich eine entsprechende Temperaturerhöhung bereits bei  $49 \text{ mA}^1$ ). Einen großen Einfluss auf die Wärmeentwicklung hat die Proben dimension. Bei Proben mit kleinen Durchtrittsflächen musste ein entsprechend niedriger Messstrom gewählt werden. Bei den Experimenten wurde generell mit möglichst niedrigen Stromstärken von 1 mA bis maximal 40 mA gearbeitet, so dass eine störende Wärmeentwicklung nicht auftreten konnte.

<sup>1</sup>Hierbei wurde für die Wärmekapazität der Wert für  $-93 \text{ }^\circ\text{C}$  von  $c_p = 74,65 \text{ J/molK}$  [64] und für den spezifischen Widerstand ein Wert von  $0,002 \text{ } \Omega \text{ cm}$  angesetzt.

Bereits in Abschnitt 2.3.7 (Seite 71) wurde dargelegt, dass sich im  $\alpha$ -Silberselenid bei Stromfluss ein konstanter Gradient im chemischen Potential des Silbers einstellen muss. Dieser baut sich je nach Temperatur innerhalb von Minuten bis Stunden auf. Erst wenn sich dieser chemische Gradient des Silbers eingestellt hat, kann ein stationärer Spannungswert aufgezeichnet werden. Hierzu wurde der Spannungsverlauf beobachtet und so lange gewartet, bis über einen längeren Zeitraum ein konstanter Wert angezeigt wurde. Dies konnte bis zu zwei Stunden dauern.

Ein weiterer systematischer Fehler stellt die Feldhysterese des Kryomagneten dar. Bei Erhöhung der Magnetfeldstärke bis  $B = 8$  Tesla wurde die gesamte Umgebung magnetisiert und bei Erniedrigung der Magnetfeldstärke bis  $B = 0$  Tesla musste sie somit wieder entmagnetisiert werden. Wurde der Vorgang schnell (in etwa 45 Minuten) durchgeführt, so war eine ausgeprägte Hysterese messbar (siehe Abb. 5.3).



**Abbildung 5.3:** Spannungsabfall an einer Probe in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Es ist eine extreme Hysterese der Spannungswerte zu erkennen, die durch zu schnelles Variation der Magnetfeldstärke und der dadurch resultierenden Restmagnetisierung im Raum zustande kommt.

Indem das Feld sehr langsam (in etwa 1 1/2 Stunden) bis 8 Tesla erhöht und wieder auf 0 Tesla erniedrigt wurde, wurde der Fehler soweit minimiert, dass die Hysterese vernachlässigt werden konnte. Auch für die Haltbarkeit des Magneten und die Höhe des Kühlmittelverbrauchs (fl. Stickstoff und fl. Helium) war diese langsame Variation des Magnetfeldes günstiger.

Da die Messung so erfolgte, dass ein konstanter Strom durch die Probe floss und dann sukzessive das Magnetfeld verändert wurde, trat noch eine weitere Fehlerquelle auf. In Abhängigkeit von der Rate, mit der die Feldstärke variiert wurde, veränderte sich der gemessene Spannungsabfall zusätzlich. Wurde das Feld wieder konstant gehalten, so verschwand diese zusätzliche Änderung. Dieser Effekt ist darin begründet, dass ein sich zeitlich änderndes Magnetfeld ein elektrisches Wirbelfeld erzeugt (vergl. Abschnitt 2.1, Seite 3). Da die eigentliche Messung der Spannung erst erfolgte, nachdem sich ein konstanter Wert eingestellt hatte, kann dieser Fehler vernachlässigt werden.

Eine konservative Berücksichtigung sämtlicher Messunsicherheiten erlaubt eine Angabe der Magnetowiderstands-Effekte mit einer Unsicherheit von  $\pm 0,1$  %.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Sowohl in theoretischer als auch in experimenteller Hinsicht stellt das System Silber-Silberselenid nicht nur im Hinblick auf seine magneto-resistiven Eigenschaften eine große Herausforderung dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher erstmals der Magnetowiderstands-Effekt des Systems systematisch in Abhängigkeit vom Silbergehalt untersucht.

Bislang existiert in der Literatur keine geschlossene Theorie zu den bekannten Magnetowiderstands-Effekten. Deshalb war die zusammenhängende Darstellung der Magnetowiderstands-Effekte ein sehr wichtiger Teil dieser Arbeit, denn letztendlich war nur darauf aufbauend die Interpretation der experimentellen Resultate möglich. Der OMR-Effekt wurde dabei ausgehend von verschiedenen Ansätzen behandelt und phänomenologisch beschrieben. In diesem Zusammenhang erfolgte eine Betrachtung des OMR-Effektes im Hinblick darauf, bei welchen Systemen dieser Effekt besonders groß wird. Zusätzlich wurde der OMR-Effekt im Rahmen der irreversiblen Thermodynamik vollständig behandelt. Ein Schwerpunkt bei der Überprüfung der Literatur war die Suche nach einer Erklärung für den in der Arbeit gefundenen negativen MR-Effekt.

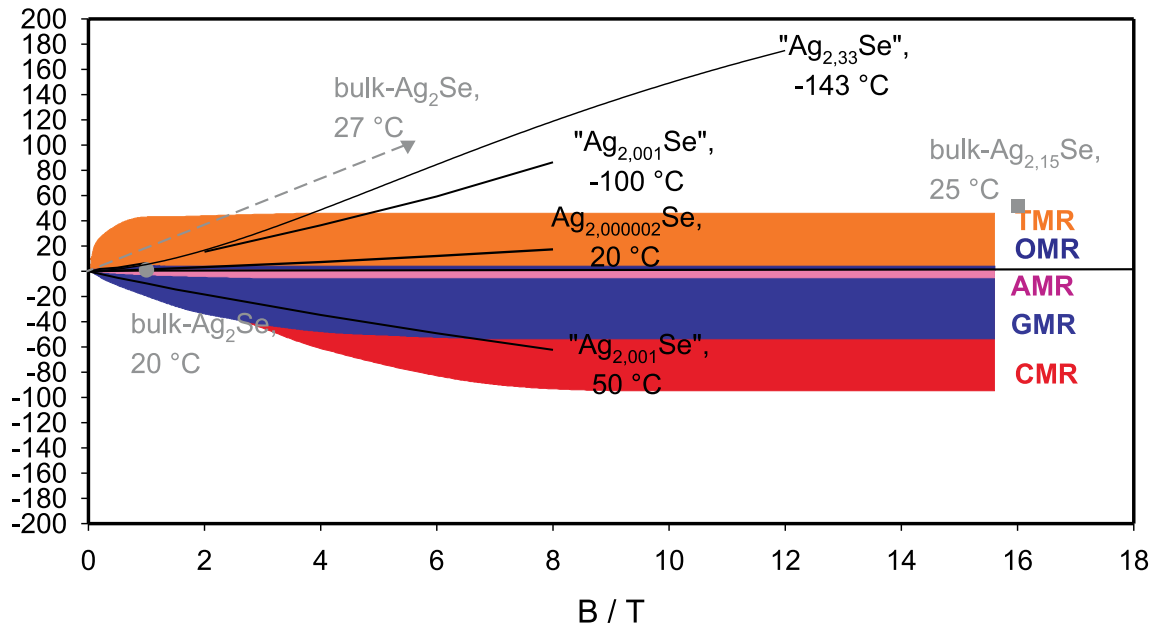
Des Weiteren wurden die wichtigen Eigenschaften des Silberselenids – wie Transportgrößen, Defektstruktur, Mikrostruktur – aus der Literatur zusammengetragen. Eigene Betrachtungen zur Defektstruktur, die zu dem Brouwer-Diagramm des  $\alpha$ -Silberselenids führen, ergänzen das Bild. Ein besonderes Augenmerk wurde auf die Mikrostruktur des Silberselenids gelenkt. Ausgehend von den in der Literatur genannten Eigenschaften der Nichtgleichgewichts-Defekte im  $\alpha$ -Silberselenid erfolgten hier eigene Überlegungen zu den elementaren Silberausscheidungen in heterogenen Silberselenid, die für die Deutung der gefundenen MR-Effekte entscheidend sind.

Die besondere Schwierigkeit beim Umgang mit dem Silberselenid liegt in der Herstellung von Proben mit genau definierter Zusammensetzung insbesondere bei tiefen Temperaturen. Hierfür wurde das Verfahren der coulometrischen Titration abgewandelt und in dieser abgewandelten, indirekten Version erstmals auch für die Einstellung von Silbergehalten bei Temperaturen genutzt, bei denen die direkte coulometrische Titration zu langsam wäre. Mit Hilfe der indirekten coulometrischen Titration konnten minimale Veränderungen im Silbergehalt von  $\Delta\delta = 10^{-6}$  realisiert werden. Dadurch war es möglich, Silberselenid mit einem sehr genau definierten heterogenen Silberüberschuss sowie homogenes Silberselenid in verschiedenen Zusammensetzungen innerhalb des sehr schmalen Einphasengebietes herzustellen. Zudem konnte das Phasengebiet des  $\alpha$ -Silberselenids, das bislang nur bis 75 °C bekannt war, bis –100 °C bestimmt werden.

Im Hinblick auf die Magnetowiderstands-Messungen stellte das Silberselenid auch messtechnisch eine besondere Herausforderung dar. Gerade in diesem Zusammenhang war das

Verständnis der Transporteigenschaften des Silberselenids wichtig, denn nur so konnte erkannt werden, dass nach Anlegen eines elektrischen Feldes in dem Material zunächst eine langwierige Entmischung stattfindet.

Abbildung 6.1 zeigt eine vergleichende Zusammenstellung der in dieser Arbeit gemessenen MR-Effekte für Silberselenid und bekannter MR-Effekte.



**Abbildung 6.1:** Vergleichende Darstellung der in dieser Arbeit gemessenen Magnetowiderstandseffekte im System Silberselenid-Silber und bekannter Magnetowiderstandseffekte. Die grauen Linien und Punkte stellen die Daten aus der Literatur dar (vergl. Abb. 2.21, Seite 71). Die schwarzen Linien zeigen repräsentative Resultate aus der vorliegenden Arbeit.

In Abhängigkeit vom Silbergehalt wurden ganz unterschiedliche MR-Effekte gemessen:

- Homogenes  $\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  zeigt einen OMR-Effekt, wie es für einen gewöhnlichen Halbleiter zu erwarten ist. Der OMR-Effekt kann mit dem einfachen Zwei-Band-Modell interpretiert werden. Daraus ergeben sich die Beweglichkeiten der Elektronen und Löcher für 20 °C. Ein Vergleich dieser mit Literaturwerten zeigt, dass dieses Modell zur Interpretation geeignet ist. Das wird auch dadurch bestätigt, dass die Größe des Effektes mit steigendem homogenem Silbergehalt abnimmt, wie es nach dem Zwei-Band-Modell vorhergesagt wird.
- Bei einem heterogenem Silberüberschuss bis etwa  $\delta < 10^{-2}$  wird abhängig von der Vorgeschichte des Materials und von der Temperatur entweder ein positiver MR-Effekt gefunden, der linear mit der Magnetfeldstärke ansteigt, oder ein negativer MR-Effekt, der ab einer bestimmten Magnetfeldstärke sättigt. Außerdem können hier Magnetfeldabhängigkeiten gemessen werden, die eine Überlagerung beider Effekte anzeigen.

Entscheidend für das Verständnis der gefundenen MR-Effekte war die Erkenntnis, dass die Mikrostruktur das magnetoresistive Verhalten bestimmt. Auf der Basis von temperaturabhängigen Impedanzmessungen wird gefolgert, dass bei Silbersele- nid mit Silberüberschuss entlang der Korngrenzen schnelle Leitungspfade führen und die Korngrenzen mit Silberausscheidungen dekoriert sind. Diese Tatsache, die aus der Lite- ratur bekannten Untersuchungen zur Mikrostruktur des  $\alpha$ -Silbersele- nid und eigene Überlegungen machen deutlich, dass hier zwei Arten von Silberausscheidungen für die beiden unterschiedlichen MR-Effekte in Frage kommen: Entweder liegt die eine Art der Ausscheidungen an Korngrenzen und die andere an Versetzungen vor oder es bilden sich an einem der beiden Nichtgleichgewichts-Defekte zwei unterschiedliche Typen von Silberausscheidungen aus. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, ist die Aufnahmekapazität der Versetzungen für den eingestellten Silberüberschuss zu gering, so dass es wahrscheinlicher ist, dass an den Korngrenzen Silberausscheidungen in zwei möglichen unterschiedlichen Verteilungen oder Strukturen vorliegen. Durch thermische Behand- lung kann die Art dieser Silberausscheidungen verändert werden, so dass dadurch der eine Effekt in den anderen überführt werden kann.

Es ist naheliegend, den beobachteten linearen MR-Effekt entsprechend dem QMR- Effekt nach Abrikosov [13] zu interpretieren. Hier liegen demnach Silbercluster im Silbersele- nid vor, die das übrige Material an Ladungsträgern verarmen lassen.

Für den negativen MR-Effekt bieten sich verschiedene Erklärungsansätze an: Entwe- der liegt hier das Überschuss-Silber derart vor, dass sich tatsächlich eine magnetische Struktur ausbildet, wie Messungen zur magnetischen Suszeptibilität vermuten lassen, und der Effekt entsprechend dem GMR- oder CMR-Effekt interpretiert werden kann. Eine andere Möglichkeit ist, dass durch das Überschuss-Silber ein bestimmter Unord- nungszustand im Material herrscht und der Effekt entsprechend den MR-Effekten in ungeordneten Systemen interpretiert werden muss. Hierfür spricht, dass in sehr dünnen Silberschichten ebenfalls ein negativer MR-Effekt gefunden wird, der im Sinne einer „schwachen Lokalisierung“ interpretiert wird [86, 87]. Da allerdings die negativen MR- Effekte in ungeordneten Systemen im allgemeinen erst bei sehr niedrigen Temperaturen gefunden werden, müsste in diesem Fall das Modell dementsprechend erweitert wer- den. Eventuell handelt es sich bei dem gefundenen negativen MR-Effekt aber auch um einen ganz neuartigen Effekt, der bislang noch nicht beschrieben wurde. Beispielswei- se könnte eine bestimmte Art von Silberausscheidungen ungewöhnliche Streuzentren bilden.

- Bei einem Silberüberschuss ab etwa  $\delta > 10^{-2}$  findet sich ein MR-Effekt, der von der Magnetfeldabhängigkeit einem OMR-Effekt entspricht. Es ist offensichtlich so, dass ab einem bestimmten Silberüberschuss das Silber neben dem Silbersele- nid wechselwir- kungsfrei vorliegt und sich das System mit einem OMR-Effekt wie ein gewöhnlicher Halbleiter verhält. Dieser kann allerdings nicht mit dem einfachen Zwei-Band-Modell interpretiert werden.

Das bemerkenswerteste Ergebniss dieser Arbeit ist, dass bei Silbersele- nid mit heterogenem Silberüberschuss die Art der Silberausscheidungen das magnetoresistive Verhalten entschei- dend beeinflusst. Die tatsächliche Art der Silberausscheidungen konnte nicht bestimmt wer-

den. Aus REM-Aufnahmen an heterogenen Proben ist zu sehen, dass in Silberselenid mit großen Silberüberschuss Silberausscheidungen ab 1  $\mu\text{m}$  Größe gefunden werden, die im wesentlichen eine charakteristische kettenartige Struktur ausbilden. In Proben mit einem Silberüberschuss  $\delta < 0,17$  konnten dagegen kaum Silberausscheidungen gefunden werden. Mit Hilfe von REM-Aufnahmen sind die relevanten Silberausscheidungen nicht zugänglich.

Es wurde deshalb geplant, durch Neutronenkleinwinkelstreuung den Charakter der Silberausscheidungen zu ergründen. Eine Abschätzung der Streulängendichten (ein Maß für das Streuvermögen) von Silber und von Silberselenid zeigt jedoch, dass diese nahezu identisch sind und somit bei der Messung mit einem ungenügend kleinen Signal zu rechnen ist. Auch erste TEM-Aufnahmen, die Dr. Carsten Korte durchführte, ließen in einer Probe von silberreichem Silberselenid keine kleineren Silberausscheidungen erkennen. Zudem scheinen TEM-Messungen generell für die Untersuchung von Silberselenid ungeeignet, da es relativ wahrscheinlich ist, dass sich das Material während der Aufnahmen durch den sehr energiereiche Elektronenstrahl zersetzt.

Um den Einfluss der Mikrostruktur auf das magneto-resistive Verhalten genauer studieren zu können, soll aufbauend auf diese Arbeit gezielt mikrostrukturiertes Silberselenid untersucht werden. Dazu soll zum einen Silberselenid in verschiedener chemischer Zusammensetzung mit unterschiedlichen Korngrößen bis hin zu nanostrukturiertem Material hergestellt werden. Dabei erfolgt die Darstellung kleiner Korngrößen einmal mechanisch mit Hilfe einer Kugelmühle. Hierzu wurden in dieser Arbeit bereits einige Versuche durchgeführt und es wurde gezeigt, dass es auf diese Weise prinzipiell möglich ist, nanokristallines Material zu erhalten. Des Weiteren kann nanokristallines Silberselenid durch direkte chemische Synthese hergestellt werden [53, 54]. Das nanokristalline Material kann in Form von Presslingen auf das MR-Verhalten untersucht werden. Messungen der magnetischen Suszeptibilität von dem synthetisch hergestellten nanokristallinen Material könnten weiteren Aufschluss darüber geben, ob kleine Silberselenid-Partikel mit Silberüberschuss tatsächlich ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften besitzen. Ein weiterer wahrscheinlich sehr lohnender Ansatz zur gezielten Mikrostrukturierung des Materials ist die Darstellung von definierten Silberselenid-Silber-Schichten.

Im Zusammenhang mit dem für das homogene  $\alpha$ -Silberselenid gefundenen OMR-Effekt wäre zudem die Messung des magneto-resistiven Verhaltens an einem Einkristall interessant. Da es sich hierbei um ein anisotropes System handelt, müssten nach den in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen im Rahmen der irreversiblen Thermodynamik raumrichtungsabhängige Beweglichkeiten gefunden werden.

## 7 ANHANG

### 7.1 Grenzfallbetrachtung für den OMR-Effekt

Für den OMR-Effekt von Halbleitern gilt nach Gleichung 2.68 folgender Zusammenhang:

$$MR = \frac{-n_e u_e n_h u_h (u_e - u_h)^2 \cdot B^2}{(n_e u_e - n_h u_h)^2 + u_e^2 u_h^2 (n_e - n_h)^2 \cdot B^2} \cdot 100\% \quad (7.1)$$

Um diese Gleichung in eine anschaulichere Form zu bringen, werden die folgenden Beziehungen berücksichtigt (vergl. hierzu Gleichung 2.169 und 2.71):

$$\begin{aligned} K_{el} &= n_e \cdot n_h = n_e^{\#2} = n_h^{\#2} \\ \alpha_e &= \frac{n_e}{n_e^{\#}} \quad \text{und} \quad \alpha_h = \frac{n_h}{n_h^{\#}} \\ \Rightarrow \alpha_e \cdot \alpha_h &= 1 \quad \text{bzw.} \quad \alpha_h = \frac{1}{\alpha_e} \end{aligned} \quad (7.2)$$

Damit lässt sich der MR-Effekt in Abhängigkeit von  $\alpha_e$  ausdrücken:

$$\begin{aligned} MR &= \frac{-n_e u_e n_h u_h (u_e - u_h)^2 \cdot B^2}{(n_e u_e - n_h u_h)^2 + u_e^2 u_h^2 (n_e - n_h)^2 \cdot B^2} \cdot \frac{n_e^{\#2}}{n_e^2} \cdot 100\% \\ &= \frac{-\frac{n_e n_h}{n_e^{\#2}} u_e u_h (u_e - u_h)^2 \cdot B^2}{\left(\frac{n_e}{n_e^{\#}} u_e - \frac{n_h}{n_h^{\#}} u_h\right)^2 + u_e^2 u_h^2 \left(\frac{n_e}{n_e^{\#}} - \frac{n_h}{n_h^{\#}}\right)^2 \cdot B^2} \cdot 100\% \\ &= \frac{-u_e u_h (u_e - u_h)^2 \cdot B^2}{(\alpha_e u_e - \alpha_h u_h)^2 + u_e^2 u_h^2 (\alpha_e - \alpha_h)^2 \cdot B^2} \cdot 100\% \\ &= \frac{-u_e u_h (u_e - u_h)^2 \cdot B^2}{\left(\alpha_e u_e - \frac{1}{\alpha_e} u_h\right)^2 + u_e^2 u_h^2 \left(\alpha_e - \frac{1}{\alpha_e}\right)^2 \cdot B^2} \cdot \frac{\alpha_e^2}{\alpha_e^2} \cdot 100\% \\ &= \frac{-u_e u_h (u_e - u_h)^2 \alpha_e^2 \cdot B^2}{(\alpha_e^2 u_e - u_h)^2 + u_e^2 u_h^2 (\alpha_e^2 - 1)^2 \cdot B^2} \cdot 100\% \end{aligned} \quad (7.3)$$

Wird nun noch das Beweglichkeitsverhältnis  $\Psi_e = \frac{-u_e}{u_h}$  eingeführt, so kann der MR-Effekt als Funktion von  $\alpha_e$  und  $\Psi_e$  angegeben werden:

$$\begin{aligned}
 MR &= \frac{-u_e u_h (u_e - u_h)^2 \alpha_e^2 \cdot B^2}{(\alpha_e^2 u_e - u_h)^2 + u_e^2 u_h^2 (\alpha_e^2 - 1)^2 \cdot B^2} \cdot \frac{u_h^2}{u_h^2} \cdot 100\% \\
 &= \frac{\Psi_e (u_e - u_h)^2 \alpha_e^2 \cdot B^2}{(-\Psi_e \alpha_e^2 - 1)^2 + \Psi_e^2 u_h^2 (\alpha_e^2 - 1)^2 \cdot B^2} \cdot \frac{u_h^2}{u_h^2} \cdot 100\% \\
 &= \frac{\Psi_e (-\Psi_e - 1)^2 \alpha_e^2 \cdot B^2}{\frac{1}{u_h^2} (-\Psi_e \alpha_e^2 - 1)^2 + \Psi_e^2 (\alpha_e^2 - 1)^2 \cdot B^2} \cdot 100\% \tag{7.4}
 \end{aligned}$$

Wird nun für  $\Psi_e = 1$  angenommen, also ein Halbleiter, bei dem die Beweglichkeit der Elektronen gleich der der Löcher ist ( $-u_e = u_h$ ), so ergibt sich für den MR-Effekt:

$$MR = \frac{4 \cdot \alpha_e^2 \cdot B^2}{\frac{1}{u_h^2} (-\alpha_e^2 - 1)^2 + (\alpha_e^2 - 1)^2 \cdot B^2} \cdot 100\% \tag{7.5}$$

Abhängig von der Elektronen- bzw. Löcherdichte können drei Fälle unterschieden werden:

- Halbleiter mit Elektronenüberschuss, d. h.  $n_e \gg n_e^\#$  und  $\alpha_e \gg 1$

$$MR = \frac{4 \cdot B^2}{\frac{\alpha_e^2}{u_h^2} + \alpha_e^2 \cdot B^2} \cdot 100\% \tag{7.6}$$

$$\text{für kleine } B : MR = \frac{4 u_h^2}{\alpha_e^2} \cdot B^2 \cdot 100\% \tag{7.7}$$

$$\text{für große } B : MR = \frac{4}{\alpha_e^2} \cdot 100\% \tag{7.8}$$

- stöchiometrischer Halbleiter, d. h.  $n_e = n_e^\#$  und  $\alpha_e = 1$

$$MR = u_h^2 \cdot B^2 \cdot 100\% \tag{7.9}$$

- Halbleiter mit Löcherüberschuss, d. h.  $n_e \ll n_e^\#$  und  $\alpha_e \ll 1$

$$MR = \frac{4 \alpha_e^2 \cdot B^2}{\frac{1}{u_h^2} + B^2} \cdot 100\% \tag{7.10}$$

$$\text{für kleine } B : MR = 4 u_h^2 \alpha_e^2 \cdot B^2 \cdot 100\% \tag{7.11}$$

$$\text{für große } B : MR = 4 \alpha_e^2 \cdot 100\% \tag{7.12}$$

Bei einem Halbleiter, bei dem die Beweglichkeit der Elektronen wesentlich größer als die der Löcher ist ( $-u_e \gg u_h$ ), gilt  $\Psi_e \gg 1$ . Für den MR-Effekt ergibt sich damit:

$$MR = \frac{\Psi_e^3 \alpha_e^2 \cdot B^2}{\frac{1}{u_h^2} (-\Psi_e \alpha_e^2 - 1)^2 + \Psi_e^2 (\alpha_e^2 - 1)^2 \cdot B^2} \cdot 100\% \quad (7.13)$$

Auch hier lassen sich drei Fälle mit verschiedenen Ladungsträgerdichten unterscheiden:

- Halbleiter mit Elektronenüberschuss, d. h.  $n_e \gg n_e^\#$  und  $\alpha_e \gg 1$

$$MR = \frac{\Psi_e \cdot B^2}{\frac{\alpha_e^2}{u_h^2} + \alpha_e^2 \cdot B^2} \cdot 100\% \quad (7.14)$$

$$\text{für kleine } B : MR = \frac{u_h^2}{\alpha_e^2} \Psi_e \cdot B^2 \cdot 100\% = -\frac{u_h u_e}{\alpha_e^2} \cdot B^2 \cdot 100\% \quad (7.15)$$

$$\text{für große } B : MR = \frac{\Psi_e}{\alpha_e^2} \cdot 100\% = -\frac{u_e}{u_h \alpha_e^2} \cdot 100\% \quad (7.16)$$

- $\alpha_e = 1$ , d. h.  $n_e = n_e^\#$  (stöchiometrisch)

$$MR = u_h^2 \Psi_e \cdot B^2 \cdot 100\% = -u_h u_e \cdot B^2 \cdot 100\% \quad (7.17)$$

- $\alpha_e \ll 1$ , d. h.  $n_e \ll n_e^\#$  (Löcherüberschuss)

$$MR = \frac{\Psi_e^3 \alpha_e^2 \cdot B^2}{\frac{1}{u_h^2} + \Psi_e^2 B^2} \cdot 100\% \quad (7.18)$$

$$\text{für kleine } B : MR = \Psi_e^3 u_h^2 \alpha_e^2 \cdot B^2 \cdot 100\% = -\frac{u_e^3}{u_h} \alpha_e^2 \cdot B^2 \cdot 100\% \quad (7.19)$$

$$\text{für große } B : MR = \Psi_e \alpha_e^2 \cdot 100\% = -\frac{u_e}{u_h} \alpha_e^2 \cdot 100\% \quad (7.20)$$

Abschließend wird ein Halbleiter betrachtet, bei dem die Beweglichkeit der Elektronen wesentlich kleiner als die der Löcher ist ( $-u_e \ll u_h$ ), bei dem also  $\Psi_e \ll 1$  ist. Es ergibt sich dann für den MR-Effekt:

$$MR = \frac{\Psi_e \alpha_e^2 \cdot B^2}{\frac{1}{u_h^2} (-\Psi_e \alpha_e^2 - 1)^2 + \Psi_e^2 (\alpha_e^2 - 1)^2 \cdot B^2} \cdot 100\% \quad (7.21)$$

Auch hier können wiederum zusätzlich drei Fälle unterschieden werden:

- $\alpha_e \gg 1$ , d. h.  $n_e \gg n_e^\#$  (Elektronenüberschuss)

$$MR = \frac{B^2}{\frac{1}{u_h^2} \alpha_e^2 \Psi_e + \alpha_e^2 \Psi_e \cdot B^2} \cdot 100\% \quad (7.22)$$

$$\text{für kleine } B : MR = \frac{u_h^2}{\Psi_e \alpha_e^2} \cdot B^2 \cdot 100\% = -\frac{u_h u_e}{\alpha_e^2} \cdot B^2 \cdot 100\% \quad (7.23)$$

$$\text{für große } B : MR = \frac{1}{\Psi_e \alpha_e^2} \cdot 100\% = -\frac{u_h}{u_e \alpha_e^2} \cdot 100\% \quad (7.24)$$

- $\alpha_e = 1$ , d. h.  $n_e = n_e^\#$  (stöchiometrisch)

$$MR = u_h^2 \Psi_e \cdot B^2 \cdot 100\% = -u_e u_h \cdot B^2 \cdot 100\% \quad (7.25)$$

- $\alpha_e \ll 1$ , d. h.  $n_e \ll n_e^\#$  (Löcherüberschuss)

$$MR = \frac{\Psi_e \alpha_e^2 \cdot B^2}{\frac{1}{u_h^2} + \Psi_e^2 B^2} \cdot 100\% \quad (7.26)$$

$$\text{für kleine } B : MR = \Psi_e u_h^2 \alpha_e^2 \cdot B^2 \cdot 100\% = -u_e u_h \alpha_e^2 \cdot B^2 \cdot 100\% \quad (7.27)$$

$$\text{für große } B : MR = \frac{\alpha_e^2}{\Psi_e} \cdot 100\% = -\frac{\alpha_e^2 u_h}{u_e} \cdot 100\% \quad (7.28)$$

## 7.2 Elementare Silberausscheidungen

Im Folgenden wird unter vereinfachten Annahmen die Menge an Silber<sup>1</sup> berechnet, die sich elementar an Versetzungen bzw. an Korngrenzen im Silberselenid ausscheiden kann.

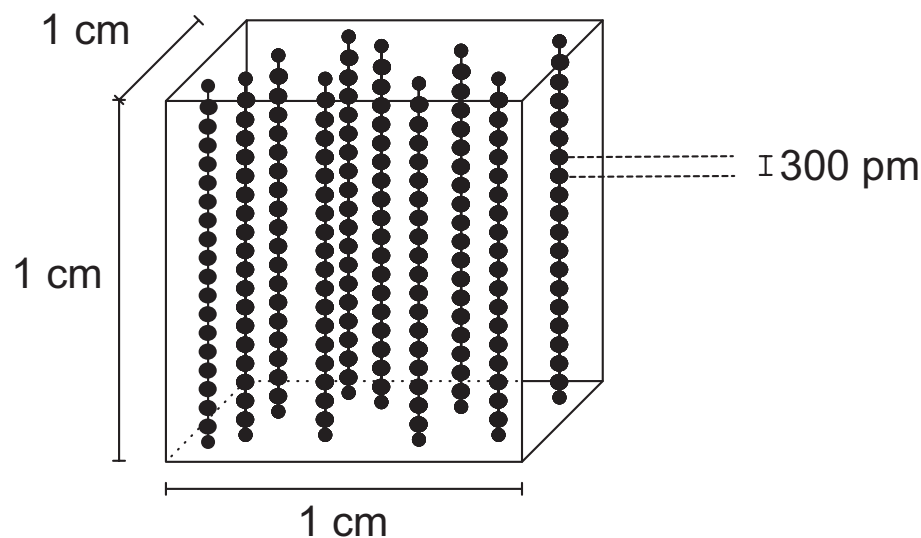
### 7.2.1 Ausscheidungen an Versetzungen

Es soll hier angenommen werden, dass die Versetzungsdichte in Silberselenid bei  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  liegt (vergl. Abschnitt 4.8.2, Seite 118) und sich die Versetzungen durch den gesamten Kristall ziehen. In einem Würfel von  $1 \text{ cm}^3$  liegen dann  $10^8$  Versetzungen von  $1 \text{ cm}$  Länge vor. Wird jetzt noch angenommen, dass der einfachste Fall vorliegt und das Silber linear wie auf einer Kette an den Versetzungen ausgeschieden ist und außerdem der Abstand zwischen

<sup>1</sup>Diese wird als Molenbruch des Silber angegeben, der die Anzahl des elementaren Silbers bezogen auf die Anzahl der Silberselenid-Gittermoleküle ( $x_{\text{Ag}} = N_{\text{Ag}}/N_{\text{Ag}_2\text{Se}}$ ) beschreibt.



den Silberatomen wie im elementaren kubischen Silber bei etwa 300 pm liegt [88], so können  $N_{\text{Ag}} = 3,3 \cdot 10^7$  Silberatome auf einer 1 cm langen Versetzung aufgereiht werden. Auf den  $10^8$  Versetzungen können dann  $3,3 \cdot 10^{15}$  Silberatome in Ketten aggregieren. In Abbildung 7.1 sind die atomaren Silberketten in einem Silberselenid-Würfel skizziert. Bei dem Molvolumen des Silberselenids von  $37,48 \text{ cm}^3/\text{mol}$  und unter der Annahme, dass die Menge dieser Silberketten im Vergleich zur Menge des Silberselenids vernachlässigt werden kann, entspricht die Molzahl des Silberselenids im Würfel  $n_{\text{Ag}_2\text{Se}} = 0,027 \text{ mol}$ . Somit beträgt die Teilchenzahl des Silberselenids im Würfels  $N_{\text{Ag}_2\text{Se}} = 0,16 \cdot 10^{23}$ . Damit ergibt sich ein Silberanteil von  $x_{\text{Ag}} = 2 \cdot 10^{-7}$ , der in Form von atomaren Ketten an Versetzungen im Silberselenid ausgeschieden werden kann.

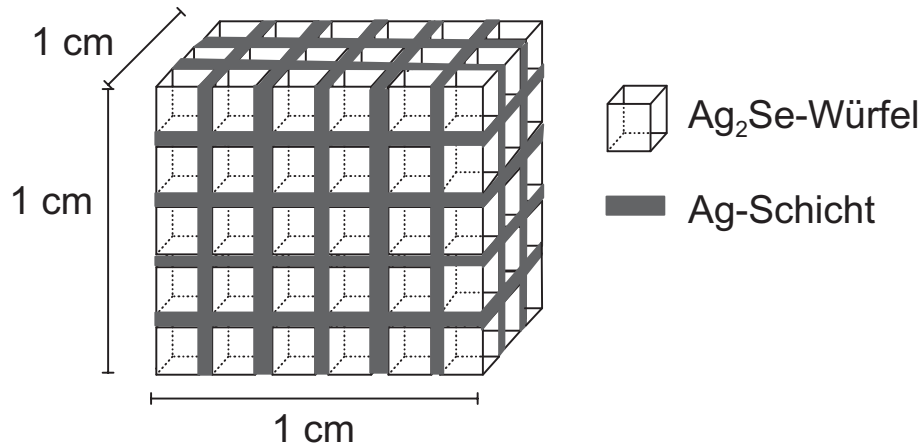


**Abbildung 7.1:** Skizziert sind die Ketten von Silberatomen (schwarze Kugeln), die sich in einem Würfel des Volumens  $1 \text{ cm}^3$  an Versetzungslinien ausbilden könnten.

### 7.2.2 Ausscheidungen an Korngrenzen

Ausgegangen wird von einem Würfel, der aus gleich großen Körnern von Silberselenid besteht. Zwischen den einzelnen Körnern befindet sich eine monoatomare Silberschicht. Als Form der Körner wird vereinfacht wieder ein Würfel angesetzt. Abbildung 7.2 zeigt, wie so ein System aussehen würde („brick layer“).

Für grob-polykristallines Silberselenid kann eine Korngröße von etwa  $100 \mu\text{m}$  angenommen werden. Die Oberfläche eines Würfels mit einer Kantenlänge von  $100 \mu\text{m}$  beträgt  $60.000 \mu\text{m}^2$ . In einem Würfel von  $1 \text{ cm}^3$  liegen  $1 \cdot 10^6$  dieser Körner vor. Damit beträgt die Gesamtoberfläche aller Körner  $6 \cdot 10^2 \text{ cm}^2$ . Auf der Fläche zwischen den Körnern, also der Hälfte dieser Oberfläche, kann sich eine monoatomare Silberschicht ausbilden. Es wird wieder angenommen, dass der Abstand zwischen den Silberatomen wie im elementaren kubischen Silber bei etwa 300 pm liegt [88]. In der Monolage Silber liegt dann alle 300 pm ein Silberatom vor.



**Abbildung 7.2:** Skizziert ist ein Würfel, der aus einzelnen Würfeln (Körnern) von Silbersele- nid besteht, die mit einer Silberschicht überzogen sind.

Fünf Silberatome befinden sich in einer Fläche von  $(300 \times 300) \text{ pm}^2$  (also  $9 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ ) bei einer dichtesten Kugelpackung der Silberatome. In dieser Fläche liegen zwei Silberatom, da die Silberatome an den Ecken jeweils zu  $1/4$  in der Fläche liegen. In der monoatomaren Schicht zwischen den Körnern kann damit eine Silbermenge von  $N_{\text{Ag}} = 6,7 \cdot 10^{17}$  elementar ausgeschieden werden. Wird wieder wie oben angenommen, die Menge des elementaren Silbers gegenüber dem des Silbersele- nids vernachlässigt, so beträgt die Teilchendichte des Silbersele- nids im Würfels  $N_{\text{Ag}_2\text{Se}} = 0,16 \cdot 10^{23}$ . Damit ergibt sich ein Silberanteil von  $x_{\text{Ag}} = 4 \cdot 10^{-5}$ , der in Form einer Monolage Silber an Korngrenzen im grob-polykristallinen Silbersele- nid maximal ausgeschieden werden kann.

Unter den gleichen Annahmen könnte in feinkristallinem Silbersele- nid mit Korngrößen von  $10 \text{ }\mu\text{m}$  ein maximaler Silberanteil von  $x_{\text{Ag}} = 4 \cdot 10^{-4}$  und in nanokristallinem Silbersele- nid mit Korngrößen von  $10 \text{ nm}$  sogar ein maximaler Silberanteil von  $x_{\text{Ag}} = 4 \cdot 10^{-1}$  ausgeschieden werden.

## 7.3 Die Festkörperkette Pt1|Ag|RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>| $\alpha$ – Ag<sub>2+ $\delta$</sub> Se|Pt2

### 7.3.1 Die Zellspannung

In diesem Abschnitt wird dargestellt, wie die Silberaktivität des  $\alpha$ -Silbersele- nids mit der Zell- spannung  $U_Z$  der Festkörperkette Pt1|Ag|RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>| $\alpha$  – Ag<sub>2+ $\delta$</sub> Se|Pt2 zusammenhängt. Dabei wird gezeigt, dass der Zusammenhang nach Gleichung 2.181 aus Abschnitt 2.3.4 gilt.

Die Messung der Zellspannung erfolgt stromlos, d. h. für den Ladungsträgerfluss durch elek- tronische Ladungsträger  $J_{e^-}$  und den durch Silberionen  $J_{\text{Ag}^+}$  in jeder Phase gilt<sup>2</sup>:

<sup>2</sup>Hierbei wurden für die vorliegenden Phasen die Kreuzeffekte, also  $L_{e^- \text{Ag}^+}$  und  $L_{\text{Ag}^+ e^-}$ , vernachlässigt.

$$J_{e^-} = -L_{e^-} \nabla \tilde{\mu}_{e^-} = 0 \quad (7.29)$$

$$J_{Ag^+} = -L_{Ag^+} \nabla \tilde{\mu}_{Ag^+} = 0 \quad (7.30)$$

Es sollen nun die Potentialverläufe in den einzelnen Phasen in der Festkörperkette und an den Phasengrenzen getrennt betrachtet werden. Dazu werden an den Phasengrenzen die sich im stromlosen Zustand eingestellten elektrochemischen Gleichgewichte betrachtet. Für die Potentialverläufe in den Phasen ist dagegen die Größe der Transportkoeffizienten  $L_{e^-}$  und  $L_{Ag^+}$  in der jeweiligen Phase entscheidend.

An der Phasengrenze I (Pt1|Ag) stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den elektrochemischen Potentialen der Elektronen  $\tilde{\mu}_{e^-}$  in beiden Phasen ein:

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{e^-}(\text{Ag}) &= \tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt1}) \\ \mu_{e^-}(\text{Ag}) - F\varphi(\text{Ag}) &= \mu_{e^-}(\text{Pt1}) - F\varphi(\text{Pt1}) \end{aligned} \quad (7.31)$$

Durch Umformen ergibt sich damit für die Potentialsprünge an der Phasengrenze I:

$$\begin{aligned} \mu_{e^-}(\text{Ag}) - \mu_{e^-}(\text{Pt1}) &= F\varphi(\text{Ag}) - F\varphi(\text{Pt1}) \\ \Delta^I \mu_{e^-} &= F\Delta^I \varphi \end{aligned} \quad (7.32)$$

Bei der stromlosen Messung gilt:

$$J_{e^-}(\text{Ag}) = -L_{e^-}(\text{Ag}) \cdot \nabla \tilde{\mu}_{e^-}(\text{Ag}) = 0 \quad (7.33)$$

Da die elektronische Leitfähigkeit allerdings groß ist, muss für den Gradienten des elektrochemischen Potentials der elektronischen Ladungsträger gelten:

$$\begin{aligned} L_{e^-}(\text{Ag}) &\neq 0 \\ \Rightarrow \nabla \tilde{\mu}_{e^-}(\text{Ag}) &= 0 \end{aligned} \quad (7.34)$$

Für die Silberionen gilt entsprechend:

$$J_{Ag^+}(\text{Ag}) = -L_{Ag^+}(\text{Ag}) \cdot \nabla \tilde{\mu}_{Ag^+}(\text{Ag}) = 0 \quad (7.35)$$

$$\begin{aligned} L_{Ag^+}(\text{Ag}) &\neq 0 \\ \Rightarrow \nabla \tilde{\mu}_{Ag^+}(\text{Ag}) &= 0 \end{aligned} \quad (7.36)$$

Im Silber sind die folgenden chemischen Potentiale konstant:

$$\nabla \mu_{\text{Ag}}(\text{Ag}) = 0 \quad (7.37)$$

$$\begin{aligned} \nabla \mu_{\text{Ag}^+}(\text{Ag}) &= 0 \\ \nabla \mu_{\text{e}^-}(\text{Ag}) &= 0 \\ \Rightarrow F \cdot \nabla \varphi(\text{Ag}) &= 0 \end{aligned} \quad (7.38)$$

Auch an der Phasengrenze II ( $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5$ ) stellen sich die Gleichgewichte der elektrochemischen Potentiale ein. Deshalb gilt:

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{\text{e}^-}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) &= \tilde{\mu}_{\text{e}^-}(\text{Ag}) \\ \mu_{\text{e}^-}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) - F\varphi(\text{RbAg}_4\text{I}_5) &= \mu_{\text{e}^-}(\text{Ag}) - F\varphi(\text{Ag}) \\ \mu_{\text{e}^-}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) - \mu_{\text{e}^-}(\text{Ag}) &= F\varphi(\text{RbAg}_4\text{I}_5) - F\varphi(\text{Ag}) \\ \Delta^{II} \mu_{\text{e}^-} &= F\Delta^{II} \varphi \end{aligned} \quad (7.39)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) &= \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}(\text{Ag}) \\ \mu_{\text{Ag}^+}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) + F\varphi(\text{RbAg}_4\text{I}_5) &= \mu_{\text{Ag}^+}(\text{Ag}) + F\varphi(\text{Ag}) \\ \mu_{\text{Ag}^+}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) - \mu_{\text{Ag}^+}(\text{Ag}) &= F\varphi(\text{Ag}) - F\varphi(\text{RbAg}_4\text{I}_5) \\ \Delta^{II} \mu_{\text{Ag}^+} &= -F\Delta^{II} \varphi \end{aligned} \quad (7.40)$$

$$\begin{aligned} \Delta^{II} \mu_{\text{Ag}} &= \Delta^{II} \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} + \Delta^{II} \tilde{\mu}_{\text{e}^-} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (7.41)$$

Im Silberrubidiumiodid fließen ebenso keine elektronischen Ladungsträger:

$$J_{\text{e}^-}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) = -L_{\text{e}^-}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) \cdot \nabla \tilde{\mu}_{\text{e}^-}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) = 0 \quad (7.42)$$

Da das  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  auch eine vernachlässigbare elektronische Leitfähigkeit hat, kann es trotzdem einen Gradienten im elektrochemischen Potential der elektronischen Ladungsträger geben, der ungleich null ist.

$$\begin{aligned} L_{\text{e}^-}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) &\approx 0 \\ \Rightarrow \nabla \tilde{\mu}_{\text{e}^-}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) &\neq 0 \end{aligned} \quad (7.43)$$

Da auch kein ionische Ladungsträgerfluss im RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> fließt, aber die ionische Leitfähigkeit gut ist, gilt für den Gradienten des elektrochemischen Potentials der Silberionen im RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>:

$$J_{\text{Ag}^+}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) = -L_{\text{Ag}^+}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) \cdot \nabla \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) = 0 \quad (7.44)$$

$$\begin{aligned} L_{\text{Ag}^+}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) &\neq 0 \\ \Rightarrow \nabla \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) &= 0 \end{aligned} \quad (7.45)$$

Das elektrochemische Potential ist gegeben über das chemische und das elektrische Potential:

$$\nabla \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) = \nabla \mu_{\text{Ag}^+}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) + F \nabla \varphi(\text{RbAg}_4\text{I}_5) \quad (7.46)$$

Wegen der großen Anzahl an ionischen Defekten, kann davon ausgegangen werden, dass die Aktivität der Defekte über weite Konzentrationsänderungen konstant bleibt und sich deshalb im chemischen Potential der Silberionen kein Gradient aufbauen kann. Damit gilt für das elektrische Potential im RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>:

$$\begin{aligned} \nabla \mu_{\text{Ag}^+}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) &= RT \nabla \ln a_{\text{Ag}^+}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) \approx 0 \\ \Rightarrow F \nabla \varphi(\text{RbAg}_4\text{I}_5) &\approx 0 \end{aligned} \quad (7.47)$$

Damit ergibt sich dann für das chemische Potential des Silbers:

$$\begin{aligned} \nabla \tilde{\mu}_{\text{e}^-}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) &= \nabla \mu_{\text{e}^-}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) + F \nabla \varphi(\text{RbAg}_4\text{I}_5) \\ F \nabla \varphi(\text{RbAg}_4\text{I}_5) &\approx 0 \\ \Rightarrow \nabla \tilde{\mu}_{\text{e}^-}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) &\approx \nabla \mu_{\text{e}^-}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) \\ \Rightarrow \nabla \mu_{\text{Ag}}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) &\approx \nabla \mu_{\text{e}^-}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) \end{aligned} \quad (7.48)$$

Für die Potentialdifferenzen an der Phasengrenze III (RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>|α - Ag<sub>2+δ</sub>Se) gilt entsprechend dem, was für die Phasengrenzen I und II festgestellt wurde:

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{\text{e}^-}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) &= \tilde{\mu}_{\text{e}^-}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) \\ \mu_{\text{e}^-}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) - F \varphi(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) &= \mu_{\text{e}^-}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) - F \varphi(\text{RbAg}_4\text{I}_5) \\ \mu_{\text{e}^-}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) - \mu_{\text{e}^-}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) &= F \varphi(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) - F \varphi(\text{RbAg}_4\text{I}_5) \\ \Delta^{III} \mu_{\text{e}^-} &= F \Delta^{III} \varphi \end{aligned} \quad (7.49)$$

$$\begin{aligned}
\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) &= \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) \\
\mu_{\text{Ag}^+}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) + F\varphi(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) &= \mu_{\text{Ag}^+}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) + F\varphi(\text{RbAg}_4\text{I}_5) \\
\mu_{\text{Ag}^+}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) - \mu_{\text{Ag}^+}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) &= F\varphi(\text{RbAg}_4\text{I}_5) - F\varphi(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) \\
\Delta^{III}\mu_{\text{Ag}^+} &= -F\Delta^{III}\varphi
\end{aligned} \tag{7.50}$$

$$\begin{aligned}
\Delta^{III}\mu_{\text{Ag}} &= \Delta^{III}\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} + \Delta^{III}\tilde{\mu}_{\text{e}^-} \\
&= 0
\end{aligned} \tag{7.51}$$

Auch im  $\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  gilt für den Verlauf der Potentiale (stromlose Messung):

$$\begin{aligned}
J_{\text{e}^-}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) &= 0 \\
L_{\text{e}^-}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) &\neq 0 \\
\Rightarrow \nabla\tilde{\mu}_{\text{e}^-}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) &\approx 0
\end{aligned} \tag{7.52}$$

$$\begin{aligned}
J_{\text{Ag}^+}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) &= 0 \\
L_{\text{Ag}^+}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) &\neq 0 \\
\Rightarrow \nabla\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) &= 0
\end{aligned} \tag{7.53}$$

Das  $\alpha$ -Silberselenid ist ein sehr guter elektronischer Leiter mit sehr großen intrinsischen Konzentrationen an Elektronen und Löchern. Deshalb kann für das chemische Potential der elektronischen Defekte angenommen werden, dass es konstant ist. Damit gilt:

$$\begin{aligned}
\nabla\mu_{\text{e}^-}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) &= RT\nabla\ln a_{\text{e}^-}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) \approx 0 \\
\Rightarrow F\nabla\varphi(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) &\approx 0
\end{aligned} \tag{7.54}$$

Es folgt deshalb für das chemische Potential der Silberionen:

$$\Rightarrow \nabla\mu_{\text{Ag}^+}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) \approx 0 \tag{7.55}$$

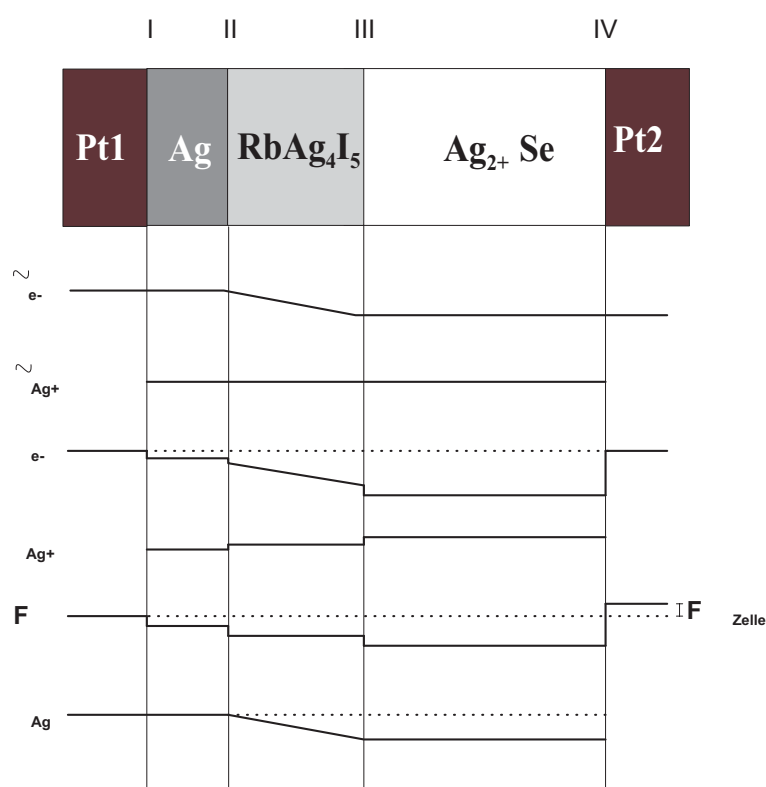
Für das chemische Potential des Silbers folgt nach Gleichung 7.52 und 7.53:

$$\Rightarrow \nabla\mu_{\text{Ag}}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) \approx 0 \tag{7.56}$$

An der Phasengrenz IV (α - Ag<sub>2+δ</sub>Se|Pt2) stellen sich ebenfalls die Gleichgewichte in den elektrochemischen Potentialen ein und damit gilt für das chemische Potential der elektronischen Ladungsträger und das elektrische Potential folgendes:

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt2}) &= \tilde{\mu}_{e^-}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) \\
 \mu_{e^-}(\text{Pt2}) - F\varphi(\text{Pt2}) &= \mu_{e^-}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) - F\varphi(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) \\
 \mu_{e^-}(\text{Pt2}) - \mu_{e^-}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) &= F\varphi(\text{Pt2}) - F\varphi(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) \\
 \Delta^{IV} \mu_{e^-} &= F\Delta^{IV} \varphi
 \end{aligned} \tag{7.57}$$

Mit den bis hierhin gemachten Überlegungen können die Potentialverläufe in der Festkörperkette, wie es in Abbildung 7.3 zu sehen ist, konstruiert werden.



**Abbildung 7.3:** Potentialverläufe der elektronischen und ionischen Komponenten und des Silbers bei stromloser Messung der Zellspannung über die Festkörperkette zur coulometrischen Titration.

Die gemessene Zellspannung  $U_Z$  der Festkörperkette ist die elektrische Potentialdifferenz über die gesamte Zelle hinweg. Mit Gleichung 7.32, 7.39, 7.49 und 7.57 ergibt sich außerdem:

$$\begin{aligned}
 F U_Z &= F\Delta\varphi_Z \\
 &= F(\Delta^I\varphi + \Delta^{II}\varphi + \Delta^{III}\varphi + \Delta^{IV}\varphi) \\
 &= \Delta^I\mu_{e^-} + \Delta^{II}\mu_{e^-} + \Delta^{III}\mu_{e^-} + \Delta^{IV}\mu_{e^-}
 \end{aligned} \tag{7.58}$$

Da das chemische Potential der elektronischen Ladungsträger  $\mu_{e^-}$  in beiden Platinphasen gleich groß ist, muss außerdem gelten:

$$\Delta^I \mu_{e^-} + \Delta^{II} \mu_{e^-} + \Delta^{III} \mu_{e^-} + \Delta^{IV} \mu_{e^-} + \Delta^{II \rightarrow III} \mu_{e^-}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) = 0 \quad (7.59)$$

bzw.

$$-(\Delta^I \mu_{e^-} + \Delta^{II} \mu_{e^-} + \Delta^{III} \mu_{e^-} + \Delta^{IV} \mu_{e^-}) = \Delta^{II \rightarrow III} \mu_{e^-}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) \quad (7.60)$$

Der Potentialabfall des chemischen Potentials der elektronischen Ladungsträger im  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  entspricht auch dem Potentialabfall im chemischen Potential des Silbers:

$$\Delta^{II \rightarrow III} \mu_{e^-}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) = \Delta^{II \rightarrow III} \mu_{\text{Ag}}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) \quad (7.61)$$

Mit Gleichung 7.58, 7.60 und 7.61 ergibt sich:

$$-F U_Z = \Delta^{II \rightarrow III} \mu_{\text{Ag}}(\text{RbAg}_4\text{I}_5) \quad (7.62)$$

Der Potentialabfall des chemischen Potentials des Silbers im  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  entspricht der Differenz des Potentials im  $\alpha$ -Silberselenid und im Silber:

$$\begin{aligned} -F U_Z &= \mu_{\text{Ag}}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) - \mu_{\text{Ag}}^0(\text{Ag}) \\ &= \mu_{\text{Ag}}^0(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) + RT \ln a_{\text{Ag}}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) - \mu_{\text{Ag}}^0(\text{Ag}) \end{aligned} \quad (7.63)$$

Das Standardpotential des Silbers im Silberselenid entspricht dem Standardpotential des Silbers ( $\mu_{\text{Ag}}^0(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) = \mu_{\text{Ag}}^0(\text{Ag})$ ). Deshalb gilt auch:

$$U_Z = -\frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) \quad (7.64)$$

Dies entspricht auch Gleichung 2.181. Es kann also tatsächlich durch Messung der Zellspannung  $U_Z$  der Festkörperkette das chemische Potential bzw. die Aktivität des Silbers im Silberselenid bestimmt werden. Bei einer Aktivität des Silbers von 1 hat  $U_Z$  einen Wert von 0.



### 7.3.2 Die Zersetzungsspannung

Soll die Zellspannung über die Aktivität des Selen im  $\alpha$ -Silberselenid ausgedrückt werden, so ist wieder Gleichung 7.63 Ausgangspunkt. Jetzt wird die Reaktion zwischen Silber und Selen betrachtet:

$$\begin{aligned} 2\mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{Se}} &= \mu_{\text{Ag}_2\text{Se}} \\ &= \mu_{\text{Ag}_2\text{Se}}^0 \\ &= 2\mu_{\text{Ag}}^0 + 2RT\ln a_{\text{Ag}} + \mu_{\text{Se}}^0 + RT\ln a_{\text{Se}} \end{aligned} \quad (7.65)$$

Umformen und Zusammenfassen liefert die freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}G^0$ :

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Ag}_2\text{Se}}^0 - 2\mu_{\text{Ag}}^0 - \mu_{\text{Se}}^0 &= 2RT\ln a_{\text{Ag}} + RT\ln a_{\text{Se}} \\ &= RT\ln(a_{\text{Ag}}^2 a_{\text{Se}}) \\ &= \Delta_{\text{R}}G^0 \end{aligned} \quad (7.66)$$

Für Gleichung 7.65 gilt im  $\alpha$ -Silberselenid auch:

$$\mu_{\text{Ag}_2\text{Se}}^0 = 2\mu_{\text{Ag}}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) + \mu_{\text{Se}}^0 + RT\ln a_{\text{Se}} \quad (7.67)$$

bzw.:

$$\mu_{\text{Ag}}(\alpha - \text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}) = 1/2\mu_{\text{Ag}_2\text{Se}}^0 - 1/2\mu_{\text{Se}}^0 + \frac{RT}{2}\ln a_{\text{Se}} \quad (7.68)$$

Wird das in Gleichung 7.63 eingesetzt, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} -F U_{\text{Z}} &= 1/2\mu_{\text{Ag}_2\text{Se}}^0 - 1/2\mu_{\text{Se}}^0 + \frac{RT}{2}\ln a_{\text{Se}} - \mu_{\text{Ag}}^0(\text{Ag}) \\ &= 1/2\Delta_{\text{R}}G^0 + \frac{RT}{2}\ln a_{\text{Se}} \end{aligned} \quad (7.69)$$

Ist die Aktivität des Selen 1, so entspricht der Zellspannung  $U_{\text{Z}}$  die Zersetzungsspannung  $U_{\text{Zer}}$ . Diese kann, wie aus Gleichung 7.69 ersichtlich ist, aus der freien Standardreaktionsenthalpie berechnet werden.

## 7.4 Fehlordnung

Im Folgenden sollen alle in  $\alpha$ -Silberselenid auftretenden Strukturelemente genannt und mit ihnen die vollständige Platzbilanz-, die Stoffbilanz-Gleichung und die Elektroneutralitäts-Beziehung formuliert werden. Mit Hilfe dieser Gleichungen lässt sich dann Gleichung 2.188 formulieren. Die Strukturelemente in  $\alpha$ -Silberselenid sind:<sup>3</sup>

$$\text{Ag}_{\text{Ag}}^{\times}, \text{Se}_{\text{Se}}^{\times}, \text{Ag}_{\text{i}}^{\bullet}, \text{Se}_{\text{i}}^{\prime\prime}, \text{V}'_{\text{Ag}}, \text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{Se}}, \text{e}', \text{h}^{\bullet}$$

1. Platzbilanz-Gleichung in  $\alpha$ -Silberselenid:

$$2 = x_{\text{Ag}_{\text{Ag}}^{\times}} + x_{\text{V}'_{\text{Ag}}} \quad (7.70)$$

$$1 = x_{\text{Se}_{\text{Se}}^{\times}} + x_{\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{Se}}} \quad (7.71)$$

2. Stoffbilanz-Gleichung in  $\alpha$ -Silberselenid:

$$2 + \delta = x_{\text{Ag}_{\text{Ag}}^{\times}} + x_{\text{Ag}_{\text{i}}^{\bullet}} \quad (7.72)$$

$$1 = x_{\text{Se}_{\text{Se}}^{\times}} + x_{\text{Se}_{\text{i}}^{\prime\prime}} \quad (7.73)$$

3. Elektroneutralitäts-Beziehung in  $\alpha$ -Silberselenid:

$$x_{\text{Ag}_{\text{i}}^{\bullet}} + x_{\text{h}} + 2 \cdot x_{\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{Se}}} = 2 \cdot x_{\text{Se}_{\text{i}}^{\prime\prime}} + x_{\text{V}'_{\text{Ag}}} + x_{\text{e}} \quad (7.74)$$

Gleichung 7.70 kann nach  $x_{\text{Ag}_{\text{Ag}}^{\times}}$  aufgelöst werden:

$$x_{\text{Ag}_{\text{Ag}}^{\times}} = 2 - x_{\text{V}'_{\text{Ag}}} \quad (7.75)$$

Einsetzen von Gleichung 7.75 in Gleichung 7.72 ergibt den Zusammenhang zur Stöchiometrieabweichung 2.187:

$$\delta = x_{\text{Ag}_{\text{i}}^{\bullet}} - x_{\text{V}'_{\text{Ag}}} \quad (7.76)$$

<sup>3</sup>Da es keine Anhaltspunkte dafür gibt, dass weitere Punktdefekte im  $\alpha$ -Silberselenid auftreten, werden andere – wie beispielsweise  $\text{V}_{\text{Ag}}^{\times}$ ,  $\text{Ag}_{\text{Se}}^{\bullet\bullet\bullet}$  oder  $\text{Se}_{\text{Ag}}^{\prime\prime\prime}$  – nicht berücksichtigt. Im Abschnitt 2.3.3 (Seite 63) werden mögliche Silberausscheidungen im Silberselenid diskutiert. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um Nichtgleichgewichtsdefekte und nicht um  $\text{Ag}_{\text{i}}^{\times}$ .

Die Elektroneutralitätsbeziehung lässt sich umformen zu:

$$x_{\text{Ag}_i^\bullet} - x_{\text{V}'_{\text{Ag}}} = 2 \cdot x_{\text{Se}_i''} - 2 \cdot x_{\text{V}_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}} + x_e - x_h \quad (7.77)$$

Die Gleichung 7.71 und 7.73 können zusammengefasst werden:

$$\begin{aligned} x_{\text{Se}_{\text{Se}}^x} + x_{\text{V}_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}} &= x_{\text{Se}_{\text{Se}}^x} + x_{\text{Se}_i''} \\ \Rightarrow x_{\text{V}_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}} &= x_{\text{Se}_i''} \end{aligned} \quad (7.78)$$

Aus den Gleichungen 7.76, 7.77 und 7.78 ergibt sich somit der gesuchte Zusammenhang 2.188:

$$\delta = x_e - x_h$$

Diese Gleichung gilt allgemein für einen Halbleiter mit einer Phasenbreite  $\delta$  [89].

## 7.5 Brouwer-Diagramm

Das Brouwer- oder Kröger-Vink-Diagramm ist die Auftragung der Defektkonzentrationen in einer Verbindung in Abhängigkeit von der Aktivität einer Komponente der Verbindung. Zu Herleitung des Brouwer-Diagramms für  $\alpha$ -Silberselenid muss der Einbau von Silber nach Gleichung 2.173 (Seite 59) berücksichtigt werden:



Die Gleichung ist nicht als Gleichgewicht formuliert, da bislang davon ausgegangen wurde, dass dotiert wird, indem eine bestimmte Menge Silber zugesetzt wird. Wird dagegen eine bestimmte Silberaktivität aus einem Reservoir von aussen vorgegeben, so stellt sich zwischen diesem Reservoir und dem Silberselenid ein entsprechendes Gleichgewicht ein. Durch potentiostatische Vorgabe einer bestimmten Zellspannung in der coulometrischen Titration kann dieser Fall experimentell realisiert werden. Es ist deshalb legitim, die Reaktionen als Gleichgewichtsreaktionen aufzufassen und hierfür eine Gleichgewichtskonstante zu formulieren:

$$K_{\text{Einbau}} = \frac{x_{\text{Ag}^\bullet} \cdot x_e}{a(\text{Ag})} \quad (7.80)$$

Für das Frenkelgleichgewicht und das Elektron-Loch-Gleichgewicht gelten folgende Konstanten (vergl. Gleichung 2.172, Seite 59 und Gleichung 2.166, Seite 58):

$$K_F = x_{\text{Ag}\bullet} x_{|\text{Ag}|'} \quad (7.81)$$

$$K_e = x_e x_h \quad (7.82)$$

Für die Elektroneutralitäts-Beziehung in  $\alpha$ -Silberselenid gilt Gleichung 7.74 (Seite 148). Die Konzentrationen der Punktdefekte  $V_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}$  und  $\text{Se}_i''$  sind vernachlässigbar klein und müssen deshalb in der Elektroneutralitäts-Beziehung nicht unbedingt berücksichtigt werden. In der Bauelementschreibweise ergibt sich für die Elektroneutralitäts-Beziehung:

$$x_{\text{Ag}\bullet} + x_h = x_{|\text{Ag}|'} + x_e \quad (7.83)$$

Je nach Silberaktivität werden nun drei verschiedene Grenzfälle betrachtet, aus denen sich die drei Bereiche (n, i, p) in Abbildung 2.19 (Seite 60) mit unterschiedlicher Steigung für die verschiedenen Defekte ergeben.

*p-Bereich:* Bei sehr niedriger Silberaktivität ist die Konzentration der Leerstellen im Silberionenuntergitter und die der Löcher stark erhöht, so dass für Gleichung 7.83 geschrieben werden kann:<sup>4</sup>

$$x_h \cong x_{|\text{Ag}|'} \quad (7.84)$$

Unter Berücksichtigung der Frenkel-Konstante (Gleichung 7.81) und der Konstante für das Elektron-Loch-Gleichgewicht (Gleichung 7.82) wird für die Gleichgewichtskonstante des Silberreinbaus folgender Zusammenhang erhalten:

$$K_{\text{Einbau}} \cong \frac{K_F \cdot K_e}{x_{|\text{Ag}|'}^2} \cdot a(\text{Ag})^{-1} = \frac{K_F \cdot K_e}{x_h^2} \cdot a(\text{Ag})^{-1} \quad (7.85)$$

Für die Konzentration der Leerstellen und Löcher gilt dann in diesem Bereich:

$$x_{|\text{Ag}|'} \cong \left( \frac{K_F \cdot K_e}{K_{\text{Einbau}}} \right)^{1/2} \cdot a(\text{Ag})^{-1/2} \quad (7.86)$$

$$\cong x_h \quad (7.87)$$

---

<sup>4</sup>Brouwer-Näherung: Es wird jeweils einer der beiden Summanden auf jeder Seite der Elektroneutralitätsbeziehung vernachlässigt.

Werden die Zusammenhänge mit den Zwischengitter-Silberionen und den Elektronen nach Gleichung 7.81 und 7.82 berücksichtigt, so ergibt sich für deren Konzentration:

$$x_{\text{Ag}^\bullet} \cong \left( \frac{K_e \cdot K_{\text{Einbau}}}{K_F} \right)^{1/2} \cdot a(\text{Ag})^{1/2} \quad (7.88)$$

$$\cong x_e \quad (7.89)$$

*Intrinsischer Bereich um den stöchiometrischen Punkt:* Wegen der großen intrinsischen Konzentration an elektronischen Defekten in  $\alpha$ -Silberselenid gilt hier:

$$x_e \cong x_h \cong K_e^{1/2} \quad (7.90)$$

Die Abhängigkeit der ionischen Defektkonzentration von der Silberaktivität ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung 7.90 in Gleichung 7.80 unter zusätzlicher Berücksichtigung von Gleichung 7.81:

$$x_{\text{Ag}^\bullet} = \frac{K_{\text{Einbau}}}{K_e^{1/2}} \cdot a(\text{Ag}) \quad (7.91)$$

$$x_{|\text{Ag}'|} = \frac{K_F \cdot K_e^{1/2}}{K_{\text{Einbau}}} \cdot a(\text{Ag})^{-1} \quad (7.92)$$

*n-Bereich:* Bei sehr hohen Silberaktivitäten ist die Konzentration der Zwischengitterionen und die der Elektronen stark erhöht, so dass für Gleichung 7.83 geschrieben werden kann:

$$x_e \cong x_{\text{Ag}^\bullet} \quad (7.93)$$

Damit gilt für die Gleichgewichtskonstante des Silbereinbaus:

$$K_{\text{Einbau}} \cong \frac{x_{\text{Ag}^\bullet}^2}{a(\text{Ag})} = \frac{x_e^2}{a(\text{Ag})} \quad (7.94)$$

Für die Konzentration der Zwischengitterionen und der Elektronen gilt damit:

$$x_{\text{Ag}^\bullet} \cong K_{\text{Einbau}}^{1/2} \cdot a(\text{Ag})^{1/2} \quad (7.95)$$

$$\cong x_e \quad (7.96)$$

Bei Berücksichtigung der Frenkel-Konstante (Gleichung 7.81) bzw. der Konstante für das Elektron-Loch-Gleichgewicht (Gleichung 7.82) ergibt sich die Konzentration der Leerstellen bzw. der Löcher:

$$x_{|\text{Ag}'|} \cong \frac{K_{\text{F}}}{K_{\text{Einbau}}^{-1/2}} \cdot a(\text{Ag})^{-1/2} \quad (7.97)$$

$$\cong x_{\text{h}} \quad (7.98)$$

Im Brouwer-Diagramm wird der Logarithmus der jeweiligen Defektkonzentration gegen den Logarithmus der Silberaktivität aufgetragen. Die Exponenten der Silberaktivität ergeben die Steigung der jeweiligen Geraden (vergl. Abb. 2.19, Seite 60).

# Literaturverzeichnis

- [1] Vorlesungsmanuskripte. *Magnetische Schichtsysteme*. 30. Ferienkurs des Instituts für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich, 1999.
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, and F. Petroff. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 61/21:2472, 1988.
- [3] G. Binasch, P. Grünberg, F. Sauerbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev.*, B 39/7:4828, 1989.
- [4] T. Miyazaki and N. Tezuka. Giant magnetic tunnelling effect in Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe junction. *J. Magn. Magn. Mater.*, 139:L231–4, 1995.
- [5] R. v. Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$  ferromagnetic films. *Phys. Rev. Lett.*, 71/14:2331, 1993.
- [6] R. Xu, A. Husmann, T. F. Rosenbaum, M. L. Saboungi, and B. L. Littlewood. Large magnetoresistance in non-magnetic silver chalcogenides. *Nature*, 390/6:57–60, 1997.
- [7] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. VCH, Weinheim, 2 edition, 1985.
- [8] K. Kopitzki. *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1993.
- [9] A. F. Holleman and E. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin; New York, 91.-100. edition, 1985.
- [10] Magnetismus in Nanodrähten. *Physik in unserer Zeit*, 3:104, 2002.
- [11] S. D. Bader. Magnetism in low dimensionality. *Surface Science*, 500:172, 2002.
- [12] P. Grünberg, R. Schreiber, and Y. Pang. Layered magnetic structures: Evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers. *Phys. Rev. Lett.*, 57/19:2442, 1986.
- [13] A. A. Abrikosov. Quantum magnetoresistance. *Phys. Rev. B*, 58/5:2788–2794, 1998.

- 
- [14] Ch. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, München Wien, 1989.
- [15] T. Grosse. *Freie Elektronen in Festkörpern*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1979.
- [16] A. I. Anselm. *Einführung in die Halbleitertheorie*. Akademie-Verlag, Berlin, first edition, 1964.
- [17] I. Prigogine. *Thermodynamics of irreversible processes*. John Wiley & Sons, New York London, first edition, 1955.
- [18] R. Haase. *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse*. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1963.
- [19] S. R. de Groot. *Thermodynamik irreversibler Prozesse*. Bibliographisches Institut AG, Mannheim, 1960.
- [20] J. Meixner. Zur Theorie der elektrischen Transporterscheinungen im Magnetfeld. *Annalen der Physik*, 5.Folge/Band 40:165, 1941.
- [21] P. Mazur and S. R. de Groot. On Onsager's relations in a magnetic field. *Physica*, XIX:961–970, 1953.
- [22] C. Korte. *Nichtisotherme Transportprozesse in gemischtleitenden Ionenkristallen*. Dissertation, Hannover, 1997.
- [23] S. Titeica. Über die Widerstandsänderung von Metallen im Magnetfeld. *Annalen der Physik*, 5. Folge/Band 22:129, 1935.
- [24] E. N. Adams and T. D. Holstein. Quantum theory of transverse galvanomagnetic phenomena. *J. Phys. Chem. Solids*, 10:254–276, 1959.
- [25] M. I. Kaganow E. Jäger. *Grundlagen der Festkörperphysik*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1 edition, 2000.
- [26] A. A. Abrikosov. Quantum linear magnetoresistance. *Europhys. Letters*, 49/6:789–793, 2000.
- [27] G. Bergmann. Weak localization in thin films – a time-of-flight experiment with conduction electrons. *Phys. Rep.*, 107/1:1–58, 1994.
- [28] P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan. Disordered electronic systems. *Rew. Mod. Phys.*, 57/2:287, 1985.
- [29] X. R. Wang, S. C. Ma, and X. C. Xie. The level-shifting-induced negative magnetoresistance in the nearest-neighbor hopping conduction. *Europhys. Lett.*, 45/3:368–373, 1999.



- [30] A. B. Pakhomov, D. S. McLachlan, I. I. Oblakova, and A. M. Virnik. Observation of negative magnetoresistance in granular materials with nearest-neighbour hopping conduction. *J. Phys. Condens. Matter*, 5:5313, 1993.
- [31] C. Herring. Effect of random inhomogeneities on electrical and galvanomagnetic measurements. *J. Appl. Phys.*, 31/11:1939, 1960.
- [32] J.-P. Jan. Galvanomagnetic and thermomagnetic effects in metals. *Solide State Physics*, 5:1, 1957.
- [33] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, and A. Hutten G. Thomas. Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 68/25:3745, 1992.
- [34] C. Wagner. Electrochemical investigations on  $\text{Ag}_2\text{S}$ . *J. Chem. Phys.*, 21:1816, 1953.
- [35] I. Karakaya and W. T. Thompson. The Ag-Se (silver-selenium) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 11/3 (English):266–271, 1990.
- [36] J. R. Guenter and P. Keusch. Thickness dependence of structure in thin films of low-temperature silver selenide. *Ultramicroscopy*, 49/1-4 (English):293–307, 1993.
- [37] T. B. Massalski. *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, second edition, 1990.
- [38] U. v. Oehsen and H. Schmalzried. Thermodynamic investigations of  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 85:7–14, 1981.
- [39] Y. Baer, G. Busch, and C. Fröhlich. Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit, Hall-Effekt, Thermospannung und spezifische Wärme von  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . *Z. Naturforschg.*, 17a:886–889, 1962.
- [40] V. D. Das and D. Karunakaran. Thermoelectric power of annealed  $\beta$ -silver selenide ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) alloy thin films: temperature and size effects - possibility of a new ( $\beta 2$ ) phase at low temperature. *J. Appl. Phys.*, 67/2 (English):878–83, 1990.
- [41] H. Rickert. *Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1 edition, 1973.
- [42] J. Maier. *Festkörper - Fehler und Funktionen*. Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, Leipzig, 1 edition, 2000.
- [43] G. Bonnacaze, A. Lichanot, and S. Gromb. Proprietes electroniques et electrogalvaniques du sulfur d'argent b: Domaine d'existence. *J. Phys. Chem. Solids*, 39:299–310, 1978.
- [44] N. Valverde. Ionen- und Elektronen-Bewegung in festem Silbersulfid, Silberselepid und Silbertellurid. *Z. Phys. Chem.N. F.*, 70:128–138, 1970.

- [45] C. Korte and J. Janek. Ionic conductivity, partial thermopowers, heats of transport and the Soret effect of  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Se- an experimental study. *Z. Phys. Chem.*, 206:129–163, 1998.
- [46] P. Junod. Relations entre la structure cristalline et les proprietes electroniques des combinaisons Ag<sub>2</sub>S, Ag<sub>2</sub>Se, Cu<sub>2</sub>Se. *Helv. Phys. Acta*, 32:567–600, 1959.
- [47] S. Miyatani. Ionic conduction in  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Te and  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Se. *J. Phys. Soc. Japan*, 14:996–1002, 1959.
- [48] N. Valverde. Coulometrische Titration zur Bestimmung des Homogenitätsbereiches von festem Silbersulfid, Silberselenid und Silbertellurid. *Z. Phys. Chem.N. F.*, 70:113–127, 1970.
- [49] S. A. Aliev and F. F. Aliev. Thermomagnetic and thermoelectric properties of silver telluride. *Inorganic Mater*, 24:00, 1988.
- [50] C. Korte and J. Janek. Nonisothermal transport properties of  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S: Partial thermopowers of electrons and ions, the soret effect and the heat of transport. *J. Phys. Chem. Solids*, 58:623–637, 1997.
- [51] R. Dalven and R. Gill. *Phys. Rev.*, 159:645, 1967.
- [52] U. v. Oehsen. *Thermodynamische und kinetische Untersuchungen an kristallinem Silberselenid*. Dissertation, Hannover, 1979.
- [53] Ph. Monnoyer, J. B. Nagy, V. Buschmann, A. Fonseca, L. Jeunieu, P. Piedigrosso, and G. Van Tendeloo. Preparation of colloidal nanocrystals of AgX and Ag<sub>2</sub>Se from microemulsions. *NATO ASI Ser.*, 3/18(Nanoparticles in Solids and Solutions) (English):505–517, 1996.
- [54] V. Buschmann, G. V. Tendeloo, Ph. Monnoyer, and J. B. Nagy. Structural characterization of colloidal Ag<sub>2</sub>Se nanocrystals. *Langmuir*, 14/7 (English):1528–1531, 1998.
- [55] J. Maier. Thermodynamic aspects and morphology of nano-structured ion conductors (aspects of nano-ionics. Part i.). *Solid State Ionics*, in press.
- [56] J. Maier. Defect chemistry and ion transport in nano-structured materials (aspects of nano-ionics. Part ii.). *Solid State Ionics*, in press.
- [57] J. Maier. Nano-sized mixed conductors (aspects of nano-ionics. Part iii.). *Solid State Ionics*, in press.
- [58] H. Reye and H. Schmalzried. On the nonstoichiometry of  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S. *Z. Phys. Chem.*, 128:93–100, 1981.
- [59] H. J. Reye. *Die Rolle von Phasengrenzen bei heterogenen Festkörperreaktionen am Beispiel der Umwandlungskinetik von  $\alpha$  - Ag<sub>2</sub>S/ $\beta$  - Ag<sub>2</sub>S*. Dissertation, Hannover, 1978.

- [60] T. Petuskey. Interfacial effects on Ag:S nonstoichiometry in silver sulfide/alumina composites. *Solid State Ionics*, 21:117, 1986.
- [61] S. Imai, T. Ohachi, and I. Taniguchi. Coulometric titration curves of silver selenide ( $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Se) containing silver atom traps. *Solid State Ionics*, 35/3-4 (English):343-7, 1989.
- [62] T. Ohachi, M. Hiramoto, Y. Yoshihara, and I. Taniguchi. Silver atomic trap measurement in silver selenide (Ag<sub>2</sub>Se) by coulometric titration method. *Solid State Ionics*, 51/3-4 (English):191-6, 1992.
- [63] Y. Kumashiro, T. Ohachi, and I. Taniguchi. Phase transition and cluster formation in silver selenide. *Solid State Ionics*, 86-88/2 (English):761-766, 1996.
- [64] R. C. Weast. *CRC-Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 67 edition, 1986.
- [65] H. Wysk. *Kinetische Untersuchungen an fest/fest-Phasengrenzen mit galvanischen Mikrosensoren*. Dissertation, Hannover, 1995.
- [66] B. B. Owens. Solid electrolyte batteries. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, 8:1-62, 1971.
- [67] S. Miyatani, Y. Toyota, T. Yanagihara, and K. Iida.  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Se as a degenerate semiconductor. *J. Phys. Soc. Japan*, 23/1:35-43, 1967.
- [68] S. Miyatani and I. Yokota. Galvano- and thermomagnetic effects in  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Te. *J. Phys. Soc. Japan*, 14/6:750, 1959.
- [69] R. Dalven and R. Gill. Electrical properties of  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Te and  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Se from 4.2° to 300° K. *J. Appl. Phys.*, 38/2:753, 1967.
- [70] K. Somogyi and G. Safran. Hysteresis of the phase transformation detected by galvanomagnetic measurements of Ag<sub>2</sub>Se layers. *J. Appl. Phys.*, 78/11 (English):6855-7, 1995.
- [71] O. Böettger and W. Meister. Über die Halbleitereigenschaften des Silbertellurids (Ag<sub>2</sub>Te). *Ann. Phys.*, 7/9:367-381, 1962.
- [72] H. S. Schnyders, M.-L. Saboungi, and T. F. Rosenbaum. Magnetoresistance in n- and p-type Ag<sub>2</sub>Te: Mechanisms and applications. *Appl. Phys. Lett.*, 76/13:1710-2, 2000.
- [73] Z. Ogorelec, A. Hamzic, and M. Basletic. On the optimization of the large magnetoresistance of Ag<sub>2</sub>Se. *Europhys. Lett.*, 46/1:56-61, 1999.
- [74] S. S. Manoharan, S. J. Prasanna, D. E. Kiwitz, and C. M. Schneider. Magnetoresistance in microwave synthesized Ag<sub>2+ $\delta$</sub> Se ( $0.0 \leq \delta \leq 0.2$ ). *Phys. Rev. B*, 63:1-5, 2001.
- [75] I. S. Chuprakov and K. H. Dahmen. Large positive magnetoresistance in thin films of silver telluride. *App. Phys. Lett.*, 72/17:2165-2167, 1998.

- [76] B. Q. Linag, X. Chen, Y. J. Wang, and Y. J. Tang. Abnormal magnetoresistance effect in self-doped  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$  thin films ( $\delta \leq 0.25$ ). *Phys. Rev. B*, 61/5:3239–42, 2000.
- [77] J.-J. Adou and J. Baudet. Susceptibilité, magnétique de composés non stoechiométriques, I. sulfures et sélénures de cuivre et d'argent. *J. Chim. Phys.*, 64:1540–1546, 1967.
- [78] U. Kilian and Chr. Weber. *Lexikon der Physik*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2000.
- [79] G. A. Wiegers. The crystal structure of the low-temperature form of silver selenide. *Am. Miner.*, 56:1882–7, 1971.
- [80] R. Allmann. *Röntgenpulverdiffraktometrie*. Verlag Sven von Loga, Köln, 1994.
- [81] H. K. Bowen W. D. Kingeuy and D. R. Uhlmann. *Introduction to Ceramics*. John Wiley and Sons, New York, 2 edition, 1976.
- [82] G. Safran, P. Keusch, J. R. Guenter, and P. B. Barna. Development and properties of single-crystal silver selenide layers. *Thin Solid Films*, 215/2 (English):147–51, 1992.
- [83] P. Junod, H. Hediger, B. Kilchör, and J. Wullschleger. Metal-non-metal transition in silver chalcogenides. *Philos. Mag.*, 36/4:941–958, 1977.
- [84] U. Schwertmann R. M. Cornell. *The iron oxides*. VCH, Weinheim, 1 edition, 1996.
- [85] R. Lenk and W. Gellert. *Brockhaus - abc Physik*. Leipziger Druckhaus, 1 edition, 1971.
- [86] R. Schad, S. Heun, T. Heidenblut, and M. Henzler. Magnetoconductivity of thin epitaxial silver films. *Appl. Phys.*, A55:231–234, 1992.
- [87] T. Lürer M. Henzler and J. Heitmann. Magnetoconductivity in ultrathin epitaxial Ag films on Si(111) 7x7 at low temperatures. *Phys. Rev. B*, 59:2383, 1999.
- [88] T. J. V. Findlay G. Aylward. *Datensammlung Chemie in SI-Einheiten*. Physikverlag, Weinheim, 1986.
- [89] H. Schmalzried. *Solid State Reactions*. Verlag Chemie, Weinheim, 2 edition, 1981.

# Symbolverzeichnis

## Konstanten

$\hbar$	Plancksche Konstante ( $\frac{h}{2\pi}$ )
$e_0$	Elementarladung
$m_e$	Ruhemasse des Elektrons
$\mu_B$	Bohrsches Magneton
$F$	Faraday-Konstante
$k$	Boltzmann-Konstante
$N_A$	Avogadro-Zahl
$R$	allgemeine Gaskonstante

## Chemische Symbole

$h_{LB}^{\times}$	Loch im Leitungsband ohne Relativladung (neutral)
$e_{VB}^{\times}$	Elektron im Valenzband ohne Relativladung (neutral)
$e'_{LB}$	Elektron im Leitungsband mit negativer Relativladung
$h^{\bullet}_{VB}$	Loch im Valenzband mit positiver Relativladung
$e'$	Bauelement Elektron (negativ)
$h^{\bullet}$	Bauelement Loch (positiv)
$V_i^{\times}$	Leerstelle im Zwischengitter ohne Relativladung (neutral)
$Ag_{Ag}^{\times}$	Silberion auf regulärem Gitterplatz ohne Relativladung (neutral)
$Ag_i^{\bullet}$	Silberion auf Zwischengitterplatz mit positiver Relativladung
$V'_{Ag}$	Leerstelle im regulären Silberionengitter mit negativer Relativladung
$Ag^{\bullet}$	Bauelement Silberion im Zwischengitter (positiv)
$ Ag '$	Bauelement Leerstelle im regulären Silberionengitter (negativ)

## mathematische Symbole

$\nabla$	Nabla-Operator, $\nabla = \left( \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial z} \right)$
$\nabla \cdot \vec{X}$	Divergenz des Vektors $\vec{X}$
$\nabla \vec{X}$	Gradient des Vektors $\vec{X}$
$\nabla \times \vec{X}$	Rotation des Vektors $\vec{X}$

## thermodynamische Größen

$\sigma$	Entropieproduktion
$S$	Entropie
$F$	freie Energie
$G$	freie Enthalpie
$H$	Enthalpie
$U$	innere Energie
$\tilde{\mu}_i$	elektrochemisches Potential der Komponente $i$
$\mu_i$	chemisches Potential der Komponente $i$
$\phi$	elektrisches Potential
$a_i$	Aktivität der Komponente $i$
$x_i$	Molenbruch der Komponente $i$
$n_i$	Teilchendichte der Komponente $i$ oder Molzahl des Stoffes $i$
$c_i$	Konzentration der Komponente $i$
$V_m$	Molvolumen in $\text{m}^3\text{mol}^{-1}$
$K_e$	Gleichgewichts-Konstante der Elektron-Loch-Paarbildung (dimensionslos)
$K_{el}$	Gleichgewichts-Konstante der Elektron-Loch-Paarbildung in $\text{m}^{-6}$
$\Delta G_e^0$	freie Standardbildungsenthalpie der Elektron-Loch-Paarbildung
$\Delta H_e^0$	Standardbildungsenthalpie der Elektron-Loch-Paarbildung
$\Delta S_e^0$	Standardbildungsentropie der Elektron-Loch-Paarbildung
$K_F$	Gleichgewichts-Konstante der Frenkelpaarbildung (dimensionslos)
$\Delta G_F^0$	freie Standardbildungsenthalpie der Frenkelpaarbildung
$\Delta H_F^0$	Standardbildungsenthalpie der Frenkelpaarbildung
$\Delta S_F^0$	Standardbildungsentropie der Frenkelpaarbildung

## allgemeine physikalische Größen

$\vec{B}$	magnetische Induktion
$\vec{H}$	magnetische Feldstärke
$\mu_0$	magnetische Feldkonstante
$\mu_r$	Permeabilitätszahl
$\vec{M}$	Magnetisierung
$\vec{m}$	magnetisches Moment
$\chi$	magnetische Suszeptibilität
$g$	Landescher Aufspaltungsfaktor
$J, S, L$	Gesamtdrehimpuls-, Spin- und Bahndrehimpuls-Quantenzahl
$\vec{E}$	elektrische Feldstärke
$E$	Energie
$i$	Stromdichte
$I$	Stromstärke
$\vec{i}$	Stromfluss
$\vec{J}$	Teilchenfluss

---

$\rho$	spezifischer elektrischer Widerstand (und Dichte)
$R$	elektrischer (ohmscher) Widerstand
$\sigma$	spezifische elektrische Leitfähigkeit
$M$	molare Masse
$m$	Teilchenmasse
$n_0$	Teilchendichte
$n_i$	Ladungsträgerdichte
$T$	absolute Temperatur in Kelvin
$p$	Gasdruck
$V$	Volumen
$t$	Zeit
$q$	Ladung
$m_e^*, m_h^*$	effektive Masse eines Elektrons $e$ bzw. eines Lochs $h$
$\tau$	Stoßzeit
$\bar{\lambda}$	mittlere freie Weglänge
$v$	Geschwindigkeit
$\tilde{D}$	chemischer Diffusionskoeffizient
$E_g$	Bandlücke
$U$	Spannungsdifferenz $U = \phi_2 - \phi_1$ (oder innere Energie)
$u_j$	elektrische Beweglichkeit der Spezies $j$
$W$	Arbeit

### geometrische Faktoren

$A$	(Querschnitts-)Fläche
$d$	Elektrodenabstand

### Indices

$e$	Bauelement Elektron
$h$	Bauelement Loch
$x, y, z$	Koordinaten in die drei Raumrichtungen

### Superscripte

#	am stöchiometrischen Punkt
0	im Standardzustand





# Lebenslauf

NAME: Gesa Beck  
ANSCHRIFT: Am Lückenberg 3  
35440 Linden  
GEBURTSDATUM UND -ORT: 24.01.1996, Hamburg  
ELTERN: Prof. Sigurd Beck  
Ursel Beck, geb. Mietzel

## SCHULAUSBILDUNG

1975–1979 Grundschole in Ribbesbüttel  
1979–1981 Orientierungsstufe: Christoph-Kolumbus-Schule, Gifhorn  
1981–1988 Otto-Hahn-Gymnasium, Gifhorn  
Abschluss: Abitur

## BERUFSAUSBILDUNG

1988-1990 Berufsfachschule Dr. Heinemann, Braunschweig  
Ausbildung zur Chemisch-technischen Assistentin

## BERUFSERFAHRUNG

1990-1991 Anstellung als Chemisch-technische Assistentin im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Berlin

## STUDIUM

WS 91/92–SS 97 Chemiestudium an der Universität Hannover,  
Abschluss: Diplom-Chemikerin  
12/96–05/97 Diplomarbeit zum Thema „Messung von Durchtrittswiderständen an inneren Phasengrenzen“ in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Schmalzried an der Universität Hannover  
08/97–09/99 Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am „Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie“ der Universität Hannover  
10/99–09/02 Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am „Physikalisch Chemischen Institut“ der Universität Gießen