

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachgebiet Physik

Magnetowiderstandseffekte in Silberselelenid-Schichten



Referent: Prof. Dr. C.D. Kohl

Koreferent: Prof. Dr. J. Janek

Inhalt

1	Einleitung	7
2	Elektrischer Transport in Metallen	9
2.1	Elektrischer Transport in unmagnetischen Metallen	9
2.2	Boltzmann-Gleichung	9
2.2.1	Linearisierung	11
2.2.2	Relaxationsansatz	11
2.3	Elektrische Leitfähigkeit	12
2.4	Streuprozesse	13
2.4.1	Streuung an neutralen Störstellen	14
2.4.2	Streuung an geladenen Störstellen	15
2.4.3	Streuung an Phononen	15
2.4.4	Kondo-Effekt	16
2.4.5	Streuprozesse in dünnen Schichten	17
2.4.6	Size-Effekt im Magnetfeld	27
2.5	Elektrischer Transport in magnetischen Metallen	29
2.6	Streuung in magnetischen Systemen	30
2.7	Streuung in ungeordneten Spinsystemen	31
3	Magnetowiderstand	34
3.1	Der normale Magnetowiderstand (<i>Ordinary Magneto Resistance</i>)	34
3.1.1	Der positive Magnetowiderstand	34
3.1.2	Der OMR im Zwei-Band-Modell	38
3.1.3	Der negative isotrope Magnetowiderstand	41
3.2	Der Anisotrope Magnetowiderstand (<i>Anisotropic Magneto Resistance</i>)	43
3.3	Der Riesenmagnetowiderstand (<i>Giant Magneto Resistance</i>)	44
3.3.1	Intrinsischer GMR	45
3.3.2	Extrinsischer GMR	46
3.3.3	GMR-Effekt in nicht-magnetischen Systemen	47
3.4	Der Tunnel-Magnetowiderstand (<i>Tunneling Magneto Resistance</i>)	48

3.5	Der Kolossale Magnetowiderstand (<i>Collosal Magneto Resistance</i>)	49
3.6	Das lineare Kapitza-Gesetz und der Quanten-Magnetowiderstand.....	53
4	Silberselenid.....	57
4.1	Phasengebiete	57
4.2	Galvanomagnetische Eigenschaften	60
4.2.1	Abhängigkeit vom Magnetfeld.....	60
4.2.2	Einfluß der Mikrostruktur.....	63
4.2.3	Temperaturabhängigkeit.....	68
4.2.4	Abhängigkeit von der Schichtdicke.....	70
5	Meßaufbau	72
5.1	Hochfeldmagnet.....	72
5.2	Probenhalter	78
5.3	DC-MR-Aufbau	82
5.4	Impedanz-Messungen	83
5.5	Meßautomatisation	87
5.6	Herstellung der Proben	88
5.6.1	Verdampfungsproben	88
5.6.2	Pulsed Laser Deposition (PLD).....	89
6	Messungen.....	91
6.1	Verdampfungsproben	93
6.1.1	DC-Messungen.....	93
6.1.1.1	Erste Charakterisierung	93
6.1.1.2	Probencharakterisierung im Vergleich mit der Literatur.....	100
6.1.1.3	Magnetowiderstand in Abhängigkeit von der Konzentration.....	108
6.1.2	AC-Messungen.....	116
6.2	Ag/Se-Schichtsysteme	119

6.3	PLD-Proben	125
6.3.1	Messungen zum Size-Effekt.....	125
6.3.2	Messungen zum Magneto-Size-Effekt	134
6.3.3	Tieftemperatur-Messungen an dünnen Schichten	143
6.3.4	Erklärungsversuch	149
6.4	Messungen an Kupferselenid.....	152
7	Zusammenfassung.....	157
	Anhang.....	161
	Literaturverzeichnis	166

1 Einleitung

In den letzten Jahren fand eine rapide Entwicklung auf dem Gebiet der Magnetoresistiven Effekte (MR-Effekte) statt. Intensive Forschungsaktivitäten begannen, als Grünberg 1986 den sogenannten Giant Magnetoresistance (GMR) [1] in mehrlagigen Fe/Cr-Schichten entdeckte. Diese Entdeckung weckte nun auch großes wissenschaftliches Interesse bzgl. des Tunneling Magnetoresistance (TMR) [2] und des Colossal Magnetoresistance (CMR) [3, 4]. Alle diese Effekte wurden in speziellen Systemen mit permanenten magnetischen Momenten gefunden, allerdings sind sie bis heute nicht abschließend theoretisch beschrieben worden. Insbesondere für den CMR-Effekt findet sich noch keine geschlossene Beschreibung. Während der GMR- und der TMR-Effekt heute bereits vielfach in der Magnetoelektronik z.B. in Form von Sensoren oder Magnetischen Speichern Einsatz finden, ist z.B. der CMR-Effekt wegen seiner starken Temperaturabhängigkeit noch weitestgehend von konkreten Applikationen entfernt. Für den erst 1997 von Xu et al. [5] in Silberchalkogeniden entdeckten ungewöhnlich großen, linearen Magnetowiderstands-Effekt finden sich hingegen unabhängig von den zugrunde liegenden physikalischen Wirkprinzipien bereits erste Anwendungsvorschläge [6, 7]. So diskutieren A. Husmann et al. in [6] die Möglichkeiten eines „Megagauß Sensors“ zur Hochfeld-Magnetometrie.

Der 1997 von Xu et al. in $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ und $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ gefundene ungewöhnlich große, lineare Magnetowiderstands-Effekt ließ sich anhand der bisher bekannten MR-Effekte nicht erklären. Zwar fand Kapitza bereits 1928/29 ebenfalls lineare MR-Effekte in Wismut und anderen Metallen [8, 9], diese gerieten allerdings wieder in Vergessenheit, als sich herausstellte, daß der normale Magnetowiderstand generell quadratisch vom angelegten Magnetfeld abhängt. Einen ersten Ansatz zur theoretischen Beschreibung der von Xu et al. beobachteten Effekte unternahm A. Abrikosov [10], indem er davon ausging, daß es sich bei den Proben um Halbleiter ohne Energielücke mit linearem Energiespektrum handelt, in denen Ausscheidungen eines unmagnetischen Metalls (hier Silber) in einem Material mit deutlich geringerer Elektronen-Konzentration (Ag_2Se) eingebettet sind. Im Widerspruch zu diesem theoretischen Ansatz gehen Xu et al. davon aus, daß es sich um homogene Proben handelt. Allerdings konnten ihre Ergebnisse nur bedingt von anderen Arbeitsgruppen reproduziert werden [11, 12, 13], so daß die Vermutung nahe liegt, daß es sich tatsächlich um inhomogene oder heterogene Proben unterschiedlicher Zusammensetzung handelte.

Erstmalig wurde von G. Beck [14] der Magnetowiderstands-Effekt von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Volumenproben systematisch in Abhängigkeit vom Silbergehalt der Proben untersucht. In Abhängigkeit vom Silbergehalt findet sie vollkommen verschiedene MR-Effekte: Homogenes α - $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ (α : Tieftemperaturphase, $T < 400$ K) zeigt den für einen Halbleiter erwarteten OMR-Effekt, der durch das Zwei-Band-Modell beschrieben werden kann und mit steigendem Silbergehalt abnimmt. Für Proben mit einem heterogenen Silberüberschuß bis ca. $\delta < 10^{-2}$ hängt der MR-Effekt dagegen sehr stark von der Vorgeschichte der Probe und der Temperatur ab. Beck ist die einzige, der es bisher gelang, die Ergebnisse von Xu zu bestätigen, fand sie doch in Bulk- $\text{Ag}_{2,004}\text{Se}$ bei 303 K auch für sehr kleine Magnetfelder ($B \approx 0,1$ T) noch einen linearen MR-Effekt. Als Fortsetzung ihrer Untersuchungen ist die Motivation dieser Arbeit,

Messungen an dünnen $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Schichten durchzuführen. Zunächst soll der Versuch unternommen werden, Schichten, die durch thermisches Verdampfen von stöchiometrischem Silberselenid hergestellt wurden, zu untersuchen, um die Abhängigkeit des MR-Effektes vom Silbergehalt in den Schichten zu studieren. Darüber hinaus ist beabsichtigt, Ag/Se-Schichtsysteme zu präparieren, um Proben mit möglichst reproduzierbaren Eigenschaften zu erhalten. Zur Untersuchung des Einflusses des Size-Effektes auf den spezifischen Widerstand bzw. den Magnetowiderstand sollen im weiteren Proben unterschiedlicher Schichtdicke mittels PLD (Pulsed Laser Deposition) hergestellt und untersucht werden. Die Herstellung der Schichten erfolgt im Rahmen einer parallelen Doktorarbeit am Institut für Physikalische Chemie der JLU Giessen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in einen theoretischen und einen experimentellen Teil: Im ersteren wird zunächst allgemein auf den elektrischen Transport in Metallen eingegangen, bevor die einzelnen Magnetowiderstandseffekte vorgestellt werden, um den Magnetowiderstand in Silberselenid in den Kontext der bekannten MR-Effekte einordnen zu können. In diesen beiden Kapiteln werden die Grundlagen für die spätere Auswertung der experimentell gewonnenen Daten gelegt. Des weiteren werden im theoretischen Teil die bereits bekannten Eigenschaften des Silberselenids insbesondere bzgl. seines MR-Verhaltens beschrieben und im Hinblick auf die Literatur eingehend dargestellt. Im experimentellen Teil der Arbeit wird zunächst das Meßsystem, das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurde, vorgestellt und auf die einzelnen Meßtechniken sowie mögliche Fehlerquellen eingegangen. Ein kurzes Unterkapitel beschreibt die Methoden, mit denen die Proben am Institut für Physikalische Chemie der JLU Giessen hergestellt wurden. Das Hauptaugenmerk in dieser Arbeit liegt allerdings weniger auf der Präparation als auf der Charakterisierung des MR-Effektes der Proben. So werden zunächst die Messungen an den $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Verdampfungsproben sowie die aus ihnen gezogenen Schlußfolgerungen bzgl. der Abhängigkeit des Magnetowiderstandes vom Silbergehalt der Proben vorgestellt und die erhaltenen Daten mit den in der Literatur referierten verglichen. In einem weiteren Abschnitt werden die Ag/Se-Schichtsysteme hinsichtlich ihres MR-Verhaltens untersucht. Hier ist insbesondere die Korrelation zwischen den Dicken der einzelnen Schichten (Ag, Se) und die sich daraus ergebende Silberkonzentration in den Proben von Interesse. Um die Messungen an Silberselenid abzuschließen, sollen in einem weiteren Unterkapitel die Messungen an PLD-Schichten bzgl. des Size-Effektes und des Magneto-Size-Effektes dargestellt werden. Da auch in diesen Proben die Silberkonzentration variiert, wird versucht, die aus den Messungen zur Konzentrationsabhängigkeit gewonnenen Erkenntnisse auf diese Proben zu übertragen. Im Rahmen dieser Untersuchungen zeigt sich, daß man in sehr dünnen Schichten ($d < 100$ nm) ein MR-Verhalten beobachtet, das sich signifikant von dem in Bulk-Proben und dickeren Schichten unterscheidet und in einem weiteren Abschnitt beschrieben wird. Außerdem soll hier der Versuch unternommen, dieses Verhalten anhand alternativer Transportmechanismen, wie z.B. schwach lokalisierten Elektronen, zu deuten. Im letzten Teil des Meßkapitels werden als Ausblick noch erste Messungen an Kupferselenid vorgestellt. In der abschließenden Zusammenfassung sollen noch einmal die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse referiert und mit den Messungen an den Bulk-Proben verglichen werden.

2 Elektrischer Transport in Metallen

2.1 Elektrischer Transport in unmagnetischen Metallen

Bewegen sich Elektronen in einem Festkörper unter dem Einfluß einer externen Kraft, werden sie an Abweichungen von der strengen Periodizität des Gitters gestreut, was bedeutet, daß ihre Bewegung eingeschränkt wird; man spricht vom Widerstand eines Leiters. Im Gegensatz dazu würden sich einmal beschleunigte Elektronen ohne diese Streuprozesse unendlich entlang einer Vorzugsrichtung weiterbewegen. Anschaulich läßt sich das Zustandekommen von Streuprozessen dadurch erklären, daß im perfekten Kristall die Bloch-Wellen ψ stationäre Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind, d.h. sie beschreiben die ungestörte Ausbreitung der Elektronenwellen. Störungen dieser stationären Bloch-Zustände kommen nun durch

- (i) Gitterschwingungen, Defekte (i.e. Abweichungen von der strengen Periodizität des Gitters)
- (ii) Elektron-Elektron-Wechselwirkungen

zustande.

2.2 Boltzmann-Gleichung

Für die Beschreibung der elektrischen und thermischen Transporteigenschaften eines Festkörpers, muß man die zeitliche Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit von Zuständen betrachten. Für diese Änderung kommen drei Mechanismen in Frage:

- (1) Externe Kräfte (elektromagnetische Felder, Temperaturgradienten)
- (2) Diffusion aufgrund von Schwankungen der Elektronendichte
- (3) Streuprozesse

Diese Mechanismen gehen in die Boltzmann-Gleichung ein, welche die Änderung der Gleichgewichtsverteilung der Ladungsträger in einem Festkörper beschreibt. Die Gleichgewichtsverteilung ist eine Fermi-Dirac-Verteilung:

$$f_0(E(k)) = \frac{1}{\exp[(E(k) - \mu)/k_B T] + 1} \equiv \text{Gleichgewichtsverteilung} \quad (2.1)$$

$f_0(E(k)) \equiv$ Zustandsdichteverteilung

$\mu =$ chemisches Potential

$k_B =$ Boltzmann-Konstante

$T =$ Temperatur

Für einen homogenen Festkörper ist f_0 ortsunabhängig, während unter dem Einfluß äußerer Kräfte diese Gleichgewichtsverteilung in eine Nichtgleichgewichtsverteilung übergeht, d.h.

$$f_0 \rightarrow f(r, k, t) \quad (2.2)$$

Zur Bestimmung der Verteilungsfunktion vernachlässigt man zunächst die Streuprozesse und erhält bei Betrachtung der Ladungsträgerverteilung f in einem Testvolumen während eines Zeitintervalls $[t-dt, t]$ den Diffusionsterm

$$f_k(r, t) = f_k(r - tv_k, 0) \quad (2.3)$$

$$\left. \frac{\partial f_k}{\partial t} \right|_{Diff} = \frac{\partial f_k}{\partial t} \frac{\partial r}{\partial t} = v_k \frac{\partial f_k}{\partial r} = v_k \nabla_r f_k, \quad (2.4)$$

und den Feldterm

$$\left. \frac{\partial f_k}{\partial t} \right|_{Feld} = -\frac{\partial f_k}{\partial t} \frac{\partial k}{\partial k} = -\dot{k} \frac{\partial f_k}{\partial k} = -\dot{k} \nabla_k f_k = -\frac{e}{\hbar} (E + v \times B) \nabla_k f_k \quad (2.5)$$

Berücksichtigt man nun Streuprozesse, so erhält man zusätzlich den Korrekturterm

$$\left. \frac{\partial f_k}{\partial t} \right|_{Streu} \sim \int dk' ([1 - f(k)] \omega_{kk'} f(k') - [1 - f(k')] \omega_{k'k} f(k)). \quad (2.6)$$

Zusammengefaßt liefert dies eine lineare DGL 1. Ordnung, die Boltzmann-Gleichung:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{total} = -v \cdot \nabla_r f - \frac{e}{\hbar} (E + v \times B) \nabla_k f + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{Streu} \quad (2.7)$$

Im stationären Zustand gilt

$$\left. \frac{\partial f_k}{\partial t} \right|_{Total} = \left. \frac{\partial f_k}{\partial t} \right|_{Diff} + \left. \frac{\partial f_k}{\partial t} \right|_{Feld} + \left. \frac{\partial f_k}{\partial t} \right|_{Streu} = 0 \quad (2.8)$$

Problematisch bei der Lösung der Boltzmann-Gleichung ist die Behandlung der Streuprozesse, da der Streuterm i.a. eine Integralgleichung ist. Zur Vereinfachung werden aus diesem Grund oft zwei Näherungen benutzt

- (1) Die Verteilung im stationären Zustand weiche nicht stark von der Gleichgewichtsverteilung ab (linearisierte Boltzmann-Gleichung)
- (2) Relaxationszeitnäherung, d.h. der Streuterm relaxiert mit einer Streuzeit τ gegen Null

2.2.1 Linearisierung

Unter der Annahme, daß die Ladungsträgerverteilung im stationären Zustand nur unwesentlich von der Gleichgewichtsverteilung abweicht, kann man schreiben

$$g(k) \equiv f(k) - f_0(k) \quad (2.9)$$

und erhält durch Einsetzen in die Boltzmann-Gleichung für den stationären Zustand:

$$\begin{aligned} -v \nabla_r f_k &= -\frac{e}{\hbar} (E + v \times B) \nabla_k f_k = -\frac{\partial f_k}{\partial t} \Big|_{\text{Streu}} \\ -v \nabla_r g(k) - \underbrace{v \nabla_r f_0(k)}_{=0} &- \frac{e}{\hbar} (E + v \times B) \nabla_k g(k) - \frac{e}{\hbar} (E + v \times B) \nabla_k f_0(k) = -\frac{\partial f_k}{\partial t} \Big|_{\text{Streu}} \\ -\frac{e}{\hbar} (E + v \times B) \nabla_k f_0(k) &= -\frac{\partial f_k}{\partial t} \Big|_{\text{Streu}} + v(k) \nabla_r g(k) + \frac{e}{\hbar} (v \times B) \nabla_k g(k) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Einsetzen von $f_0(k)$ sowie Anwendung des kinematischen Prinzips $v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(k)}{\partial k}$ führt zur linearisierten Boltzmann-Gleichung

$$-\frac{\partial f_0}{\partial E} v(k) \left(e \left(E - \frac{1}{e} \nabla \mu \right) \right) = -\frac{\partial f_k}{\partial t} \Big|_{\text{Streu}} + v(k) \nabla_r g(k) + \frac{e}{\hbar} (v \times B) \nabla_k g(k) \quad (2.11)$$

Der Term $E \cdot \nabla_k g(k)$ wurde hier vernachlässigt, da dieser zweiter Ordnung in E ist und einer Abweichung vom Ohm'schen Gesetz entspräche.

2.2.2 Relaxationsansatz

Für die Beschreibung des Streutermes verwendet man die Relaxationszeit-Näherung

$$\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{Streu}} = -\frac{f(k) - f_0(k)}{\tau_k} = -\frac{g(k)}{\tau_k} \quad (2.12)$$

Mit dem Ansatz

$$\frac{dg(k)}{dt} = -\frac{g(k)}{\tau_k} \Rightarrow g(k, t) = g(k, 0) \cdot \exp(-t / \tau_k) \quad (2.13)$$

(g relaxiert mit der Zeitkonstanten τ auf Null, die Relaxationszeit ist unabhängig von der Energie) erhält man für den stationären ($df/dt = 0$), homogenen ($\nabla_r f = 0$) Fall:

$$-\frac{\partial f_0}{\partial E} v(k) \cdot eE = \frac{g(k)}{\tau_k} \quad (2.14)$$

Schreibt man nun $f(k) - f_0(k) = g(k)$, so sieht man, daß man $f(k)$ als Entwicklung von $f_0(k)$ auffassen kann, und erhält

$$f(k) = f_0\left(k - \frac{e}{\hbar} \tau(k) E\right), \quad (2.15)$$

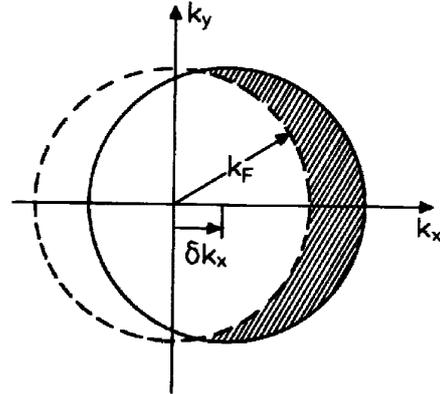


Abb.2.1 Auswirkung eines konstanten elektrischen Feldes auf die k -Raum-Verteilung von quasi-freien Elektronen

was einer Verschiebung der Fermi-Verteilung um den Betrag $e\tau E/\hbar$ gegenüber der Gleichgewichtsverteilung im k -Raum entspricht (Abbildung 2.1).

2.3 Elektrische Leitfähigkeit

Ein angelegtes elektrisches Feld \vec{E} verursacht eine elektrische Stromdichte \vec{j} des Leitungselektronengases (Ohm'sches Gesetz)

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (2.16)$$

mit der elektrischen Leitfähigkeit $\sigma = 1/\rho$ (ρ : spezifischer Widerstand). Aus dem gaskinetischen Modell folgt

$$\vec{j} = -ne \langle \vec{v} \rangle \quad (2.17)$$

mit der Elektronendichte n und der mittleren Geschwindigkeit $\langle \vec{v} \rangle$ der Elektronen. Führt man nun die mittlere freie Weglänge $\lambda = v_0 \tau$ (τ mittlere Stoßzeit) und die mittlere Teilchenenergie $\bar{E} = \frac{m}{2} v_0^2$ unter Anwendung des Newton'schen Gesetzes ein, so erhält man

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0 - \frac{e}{m} \vec{E} t \quad (2.18)$$

mit

$$\langle \vec{v}(t) \rangle = \vec{v}_0 - \frac{e}{m} \vec{E} \tau. \quad (2.19)$$

Daraus folgt das Drude-Gesetz

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \equiv \sigma_0. \quad (2.20)$$

Betrachtet man nun die elektrische Stromdichte $\vec{j}(\omega)$, die von einem zeitabhängigen elektrischen Feld $\vec{E}(t) = \vec{E}(\omega)\exp(-i\omega t)$ hervorgerufen wird, so erhält man als Transportkoeffizienten die dynamische Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$

$$\vec{j}(\omega) = \sigma(\omega)\vec{E}(\omega), \quad (2.21)$$

wobei ein isotropes System angenommen wurde, so daß $\sigma(\omega)$ ein Skalar ist. $\sigma(\omega)$ ergibt sich aus der Fourier-transformierten Impuls-Bewegungsgleichung zu

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}. \quad (2.22)$$

2.4 Streuprozesse

Für die Temperatur $T = 0$ K verschwindet bei einer perfekt periodischen Gitterstruktur theoretisch der elektrische Widerstand, und man kann die Elektronenzustände mit einer ebenen Welle $\Psi(k) = \mu_k(r)\exp(ikr)$ beschreiben. Durch Abweichungen von der Periodizität (Defekte, Gitterschwingungen, etc.) kommt es zu Streuungen und daraus resultierend zum elektrischen Widerstand. Für die verschiedenen Streuprozesse gilt die *Matthiesen-Regel*: Der Gesamtwiderstand ρ setzt sich aus der Summe der von unterschiedlichen Streuprozessen verursachten unabhängigen Einzelwiderstände zusammen*

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \dots \quad (2.23)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_3} + \dots \quad (2.24)$$

Die Streuquerschnitte der einzelnen Streuprozesse können mit Hilfe der Streutheorie in erster oder zweiter Born'scher Näherung berechnet werden. Zu beachten ist allerdings, daß sowohl die Streuquerschnitte als auch die Dichte der Streuzentren von der Temperatur und der Energie abhängen können.

* Mittlere freie Weglänge λ : $\frac{1}{\lambda} = n_s S$ $S \equiv$ Streuquerschnitt
 $n_s \equiv$ Dichte der Streuzentren

2.4.1 Streuung an neutralen Störstellen

Den Beitrag neutraler Fremdatome zum elektrischen Widerstand kann man durch ein Kastenpotential mit Höhe V_0 und Radius r_0 beschreiben und erhält dann für den totalen Wirkungsquerschnitt der Elektronen an der Fermi-Kante (E_F : Fermi-Energie)

$$S = \pi r_0^2 \left(\frac{V_0}{E_F} \right)^2$$

Eine solche Streuung liefert also einen temperatur-unabhängigen Beitrag zum spezifischen Widerstand, und ist somit verantwortlich für den sogenannten Restwiderstand, der auch bei sehr tiefen Temperaturen noch vorhanden ist. Abbildung 2.2 zeigt beispielsweise die Temperaturabhängigkeit von reinem bzw. mit anderen Materialien verunreinigtem Silber. Hier ist deutlich zu erkennen, daß der Restwiderstand mit dem Grad der Verunreinigung zunimmt.

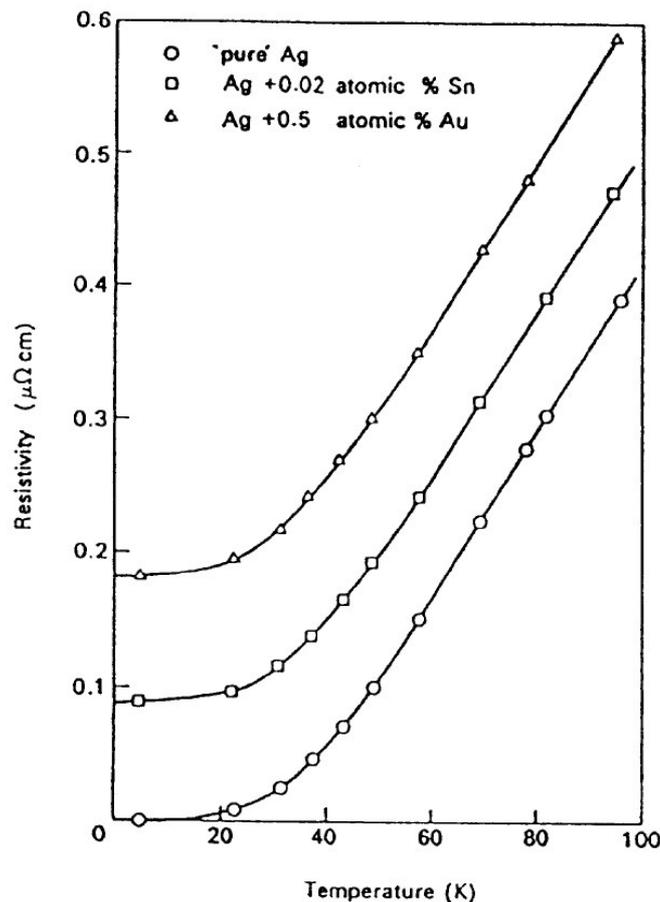


Abb.2.2 Restwiderstand von reinem Silber bzw. mit Sn respektive Au verunreinigtem Silber (aus [15])

2.4.2 Streuung an geladenen Störstellen

Die Streuung an geladenen Störstellen oder auch Conwell-Weisskopf-Streuung wird durch die Valenzdifferenz Z zwischen den Gitteratomen und anders ionisierten Fremdatomen hervorgerufen. Dabei handelt es sich um ein Streuproblem nach Rutherford, wobei aber das Coulomb-Potential in einem Festkörper durch die Elektronen abgeschirmt wird. Bei Betrachtung des totalen Streuquerschnittes wird dieser Tatsache durch die Abschirmlänge $1/k_s$ Rechnung getragen:

$$\frac{1}{k_s} \begin{cases} \text{Metalle: Thomas - Fermi - Modell} \\ \text{Halbleiter: Debye - Hückel - Modell} \end{cases}$$

Für den Streuquerschnitt findet man – wieder unabhängig von der Temperatur –

$$S = \pi \left(\frac{2mZe^2}{\hbar k_s} \right)^2 \frac{4k_s^2}{k_s^2 + 4k_F^2} \quad (\text{Linde'sche Regel}) \quad (2.25)$$

2.4.3 Streuung an Phononen

Die Streuung an Phononen behandelt Streuprozesse infolge thermischer Schwingungen des Gitters. Für hohe Temperaturen ($T \gg \Theta_D$, große Streuwinkel) gilt:

$$\rho \sim \frac{T}{M\Theta_D^2} \quad (2.26)$$

mit der Ionenmasse M und der Debye-Temperatur Θ_D . Der Widerstand steigt bei hohen Temperaturen also linear in T . Für niedrige Temperaturen gilt das Bloch-Grüneisen-Gesetz [16], da hier nicht alle Schwingungsmoden besetzt und nur noch Streuungen um kleine Winkel möglich sind:

$$\rho \sim \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \cdot \int_0^{\Theta_D} \frac{4x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx, \quad (2.27)$$

mit $x \equiv \frac{\hbar\omega_q}{k_B T} = \frac{\Theta}{T}$. Für tiefe Temperaturen erhält man somit ein T^5 -Verhalten des spezifischen Widerstandes. Die temperaturabhängige Streuung an Phononen muß also für zwei Bereiche betrachtet werden:

- (1) $T \gg \Theta_D$: Alle Phononenzustände sind bis zur Debye-Frequenz besetzt. Die Anzahl pro Zustand ist $k_B T$, was bedeutet, daß die Zahl der Streuer linear mit T zunimmt, also ist $\rho \sim T$.

- (2) $T \ll \Theta_D$: Die Zahl der besetzten Zustände steigt mit der Temperatur T . Innerhalb eines Debye-Modells erhält man nun für die Zahl der Phononen $\int_0^{\omega^*} D(\omega_q) d\omega_q \sim \omega^*$. Mit $\hbar\omega_q \approx k_B T$ folgt daraus $\rho \sim T^3$. Da es sich aber hier um eine Streuung um kleine Winkel handelt, muß zusätzlich der Gewichtungsfaktor $1 - \cos(\vartheta)$ berücksichtigt werden, der additiv eine T^2 -Abhängigkeit liefert, so daß insgesamt $\rho \sim T^5$ gilt.

2.4.4 Kondo-Effekt

Der Kondo-Effekt [17] ist ein Phänomen, bei dem nicht nur die Ladung, sondern auch der Spin der Ladungsträger einen meßbaren Effekt auf den Widerstand bewirkt, was sich darin äußert, daß bei einigen unmagnetischen Wirtsgittern (Cu, Ag, Au, ...) mit einer geringen Konzentration (10 ppm – 10 %) magnetischer Dopanden (Fe, Mn, Co, Cr), der elektrische Widerstand ein charakteristisches Minimum aufweist (siehe Abbildung 2.3):

$$\rho \sim \ln\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

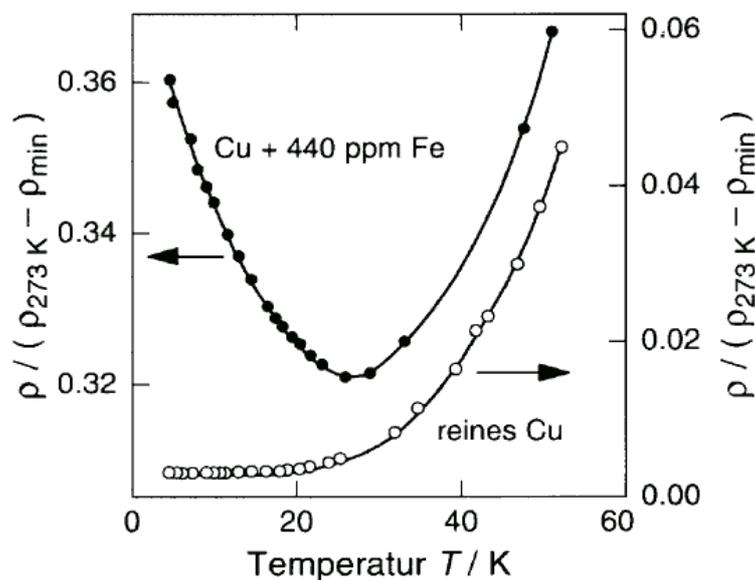


Abb. 2.3 Kondo-Effekt, demonstriert am Beispiel von Cu (aus [18])

Anschaulich läßt sich der Kondo-Effekt damit erklären, daß die magnetischen Momente durch eine Polarisationswolke von Ladungsträgern abgeschirmt werden, was zu einer Erhöhung des Streuquerschnittes und damit zur Erhöhung des elektrischen Widerstandes führt.

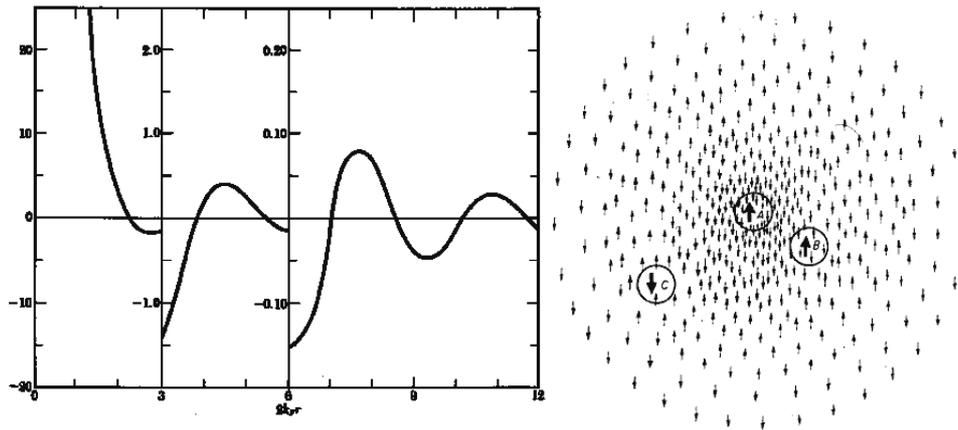


Abb.2.4 Magnetisierung eines freien Elektronengases bei $T=0$ in der Umgebung einer magnetischen Verunreinigung bei $r=0$. Rechts: Friedel-Oszillationen in der Spinpolarisierung der s-Elektronen in der Umgebung eines Fremdatoms A. Diese führen zu einer Wechselwirkung mit den benachbarten Fremdatomen B und C, die ferro- bzw. antiferromagnetisch ist. (aus [19])

Für den Temperaturverlauf des Gesamtwiderstandes erhält man unter Berücksichtigung dieses Effektes

$$\rho(T) = aT^5 + b\rho_0 + b\rho_1 \ln\left(\frac{\mathcal{E}}{k_B T}\right), \quad (2.28)$$

mit den Konstanten a , b , ρ_0 , ρ_1 , wobei b von der Konzentration der magnetischen Verunreinigungen bestimmt wird.

2.4.5 Streuprozesse in dünnen Schichten

In dünnen Schichten tritt zusätzlich zu den bereits erwähnten Streuprozessen die Streuung an der Oberfläche und an Grenzflächen auf, die für den Fall, daß die freie Weglänge λ_0 groß ist gegenüber der Schichtdicke d , den spezifischen Widerstand dominiert. Für $d/\lambda_0 \gg 1$ erhält man dagegen nur kleine Korrekturen.

Bereits Ende des 19. Jahrhunderts wurde der Effekt, daß der spezifische Widerstand in dünnen Schichten deutlich größer ist als im entsprechenden Bulk-Material, experimentell beobachtet und 1901 erstmals von J. J. Thomson [20] theoretisch behandelt. Dieser ging davon aus, daß der höhere spezifische Widerstand auf einer Verkürzung der freien Weglänge der Elektronen in dünnen Schichten basiert. Unter der Annahme, daß die Streuwahrscheinlichkeit eines Elektrons, das an der Oberfläche eines Films gestreut wird, unabhängig von der ursprünglichen und der gestreuten Bewegungsrichtung ist und daß die freie Weglänge λ_0 im Bulk-Material eine Konstante ist, ermittelte er die freie Weglänge für Schichten, deren Dicke d kleiner als λ_0 ist (vgl. Abbildung 2.5)

$$\lambda = \begin{cases} (d-z)/\cos\theta & 0 \leq \theta \leq \theta_1 \\ \lambda_0 & \theta_1 \leq \theta \leq \theta_0 \\ -z/\cos\theta & \theta_0 \leq \theta \leq \pi \end{cases} \quad (2.29)$$

mit $\cos\theta_0 = -z/\lambda_0$ und $\cos\theta_1 = (d-z)/\lambda_0$.

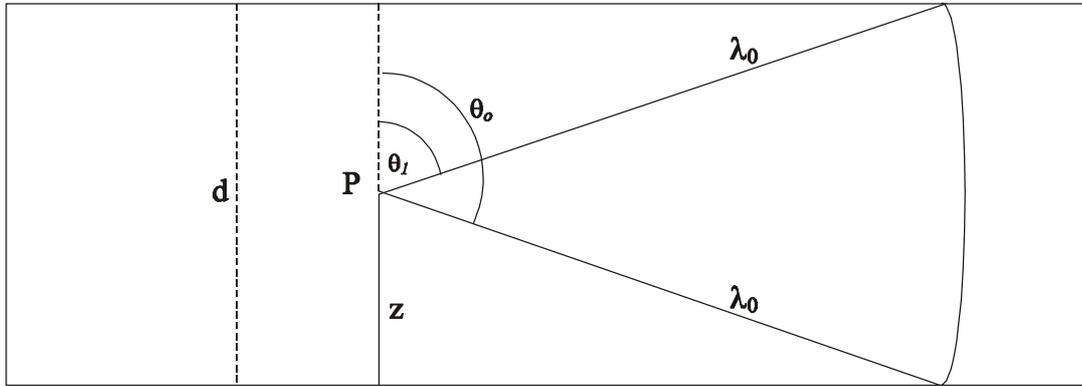


Abb.2.5 Schematische Darstellung eines Elektrons, daß sich im Winkel θ (zur z-Achse) von einem Punkt P im Abstand z zur Oberfläche des Films bewegt.

Aus diesen Überlegungen berechnet man die mittlere freie Weglänge nach Thomson, indem man den Mittelwert über alle Winkel θ und alle Abstände z bildet. Man erhält hier

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{2d} \int_0^d dz \int_0^\pi \lambda \sin\theta \, d\theta \quad (2.30)$$

Durch Einsetzen der entsprechenden Werte für λ und Integration folgt für die mittlere freie Weglänge

$$\begin{aligned} \bar{\lambda} &= \frac{1}{2d} \int_0^d dz \int_0^{\theta_1} \frac{d-z}{\cos\theta} \sin\theta \, d\theta + \frac{1}{2d} \int_0^d dz \int_{\theta_1}^{\theta_0} \lambda_0 \sin\theta \, d\theta + \frac{1}{2d} \int_0^d dz \int_{\theta_0}^\pi \frac{-z}{\cos\theta} \sin\theta \, d\theta \\ &= \frac{1}{2d} \int_0^d dz (d-z) \int_0^{\theta_1} \tan\theta \, d\theta + \frac{1}{2d} \int_0^d dz \int_{\theta_1}^{\theta_0} \lambda_0 \sin\theta \, d\theta + \frac{1}{2d} \int_0^d dz (-z) \int_{\theta_0}^\pi \tan\theta \, d\theta \\ &= \frac{1}{2d} \int_0^d dz (d-z) \left(-\log\left(\frac{d-z}{\lambda_0}\right) \right) + \frac{\lambda_0}{2} \int_0^d dz + \frac{1}{2d} \int_0^d z \log\left(\frac{\lambda_0}{z}\right) dz \\ &= \frac{d}{2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \log\frac{\lambda_0}{d} \right) + \frac{d}{2} \lambda_0 + \frac{d}{2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \log\frac{\lambda_0}{d} \right) \\ &= \frac{d}{2} \left(\log\frac{\lambda_0}{d} + \frac{3}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.31)$$

Da die Leitfähigkeit direkt proportional zur mittleren freien Weglänge ist, gilt für das Verhältnis der Leitfähigkeit im Film zu der im Bulk-Material

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{d}{2\lambda_0} \left[\log \frac{\lambda_0}{d} + \frac{3}{2} \right]. \quad (2.32)$$

Dies ist die Thomson-Formel. Allerdings gilt dieser Ausdruck aufgrund dreier vereinfachender Annahmen nur für $d \gg \lambda_0$. Für Schichten mit $d \ll \lambda_0$ müssen auch die hier vernachlässigten Bedingungen erfüllt werden:

- (1) Statt über die verschiedenen möglichen freien Weglängen eines Elektrons zu mitteln, muß über die freien Weglängen aller Elektronen zu einem bestimmten Zeitpunkt t gemittelt werden.
- (2) Die statistische Verteilung der freien Weglängen im Bulk-Material um λ_0 muß berücksichtigt werden.
- (3) Freie Weglängen, die an der Oberfläche beginnen, dürfen nicht vernachlässigt werden.

1938 erweiterte K. Fuchs [21] die Thomson-Formel derart, daß Bedingung (3) erfüllt wird:

$$\lambda = \begin{cases} d/\cos\theta & 0 \leq \theta \leq \theta_2 \\ \lambda = \lambda_0 & \theta_2 \leq \theta \leq \pi/2 \end{cases} \quad (2.33)$$

mit $\cos\theta_2 = d/\lambda_0$. Durch Einsetzen dieser Terme in

$$\bar{\lambda} = \int_0^{\pi/2} \lambda \sin\theta \, d\theta \quad (2.34)$$

und anschließende Integration ergibt sich $\bar{\lambda}$ für die Oberflächenstreuung zu

$$\bar{\lambda} = d \left[\log \frac{\lambda_0}{d} + 1 \right]. \quad (2.35)$$

Allerdings sind Bedingung (1) und (2) auch hier noch nicht erfüllt. Um dies zu erreichen machte Fuchs einen anderen Ansatz zur Berechnung des spezifischen Widerstands. Hierzu ging er von der Leitfähigkeit σ_0 im Bulk-Metall aus

$$\sigma_0 = \frac{ne^2}{m} \tau = \frac{ne^2}{m} \frac{\lambda_0}{v} \quad (2.36)$$

und führte $N(v,z)dx dy dz dv_x dv_y dv_z$ ein, i.e. die Anzahl der Elektronen im Volumenelement $dx dy dz$ im Abstand z von der Oberfläche mit Geschwindigkeiten im Intervall v_x, v_x+dv_x, \dots . N ändert sich dann mit der Zeit dt aufgrund dreier Prozessen:

(1) Die Bewegung der Elektronen in z -Richtung bewirkt eine Änderung dN/dt von

$$-v_z \frac{\partial N(v,z)}{\partial z} \quad (2.37)$$

(2) Die Streuung der Elektronen in der Schicht ruft die gleiche Änderung von N hervor wie im Bulk-Metall

$$\frac{1}{\tau} \left[-N(v,z) + \frac{1}{4\pi} \int N(v',z) d\omega' \right] \quad (2.38)$$

mit $d\omega'$: Oberflächenelement im v -Raum; die Integration wird über die Oberfläche der Fermi-Verteilung durchgeführt.

(3) Aus der Beschleunigung der Elektronen durch ein äußeres elektrisches Feld, die gleich F sei, folgt eine Änderung von N

$$\frac{eF}{m} \frac{\partial N(v,z)}{dv_x} \quad (2.39)$$

Im stationären Zustand muß die Summe von (1), (2) und (3) gleich Null sein und man erhält nach Einführung von $N(v,z) = N_0(v,z) + n(v,z)$ mit $N_0(v,z)$: Elektronen-Verteilung ohne äußeres Feld

$$-v_z \frac{\partial N(v,z)}{\partial z} - \frac{1}{\tau} N(v,z) + \frac{1}{4\pi\tau} \int N(v',z) d\omega' + \frac{eF}{m} \frac{\partial N(v,z)}{dv_x} = 0 \quad (2.40)$$

Aus diesem Ansatz berechnet Fuchs die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Schichtdicke zu

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{3}{4} \frac{\lambda_0}{d} \int_0^\pi \sin^3 \theta \cos \theta \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_0 \cos \theta}\right) \right] d\theta \right) \quad (2.41)$$

Damit ergibt sich für den spezifischen Widerstand

$$\rho(d) = \rho_0 \left(1 - \frac{3}{2} \frac{\lambda_0}{d} \int_0^{\pi/2} \sin^3 \theta \cos \theta \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_0 \cos \theta}\right) \right) d\theta \right)^{-1}. \quad (2.42)$$

Berücksichtigt man nun noch die elastische Oberflächenstreuung, so findet man nach Fuchs [21] und Sondheimer [22]

$$\rho(d) = \rho_0 \left(1 - \frac{3}{2\kappa} (1-p) \int_1^{\infty} \left(\frac{1}{d^3} - \frac{1}{d^5} \right) \frac{1 - e^{-\kappa d}}{1 - p e^{-\kappa d}} dd \right)^{-1} \quad (2.43)$$

mit $\kappa = d/\lambda_0$ und der Anzahl p der Elektronen, die elastisch an der Oberfläche gestreut werden. Für die Grenzfälle ($\kappa \gg 1$, $\kappa \ll 1$) gilt dann für das Verhältnis der Leitfähigkeiten

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = 1 + \frac{3}{8\kappa} (1-p) \quad \text{für } \kappa \gg 1 \quad (2.44)$$

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{3}{4} \frac{1-p}{1+p} \frac{1}{\kappa \log(1/\kappa)} \quad \text{für } \kappa \ll 1 \quad (2.45)$$

Eine Übersicht der möglichen Werte des Verhältnisses $\frac{\sigma_0}{\sigma}$ für polykristalline bzw. einkristalline Schichten findet sich in Tabelle 2.1.

κ	$\frac{\sigma_0}{\sigma}$ ($p = 0$)	$\frac{\sigma_0}{\sigma}$ ($p = 1/2$)
0,001	182	73,5
0,002	100,4	41,5
0,005	46,6	20,0
0,01	26,5	11,8
0,02	15,3	7,1
0,05	7,69	3,87
0,1	4,72	2,62
0,2	3,00	1,91
0,5	1,90	1,402
1	1,462	1,206
2	1,221	1,102
5	1,081	1,039
10	1,039	1,0191
20	1,0191	1,0095
50	1,0076	1,0038
100	1,0038	1,0019

Tab.2.1 Verhältnis der Leitfähigkeit von Bulk-Metallen zu der von dünnen Schichten für $p = 0$ (polykristalline Schichten) und $p = 1/2$ (einkristalline Schichten) berechnet nach Glg. 2.43. (nach Sondheimer [22])

Da ρ und d meßbare Größen sind, erkennt man, daß die obige Formel für $\rho(d)$ nur drei Unbekannte enthält: ρ_0 , λ_0 und p . Dabei gilt

$$\rho_0 \lambda_0 = \frac{12\pi^3 \hbar}{e^2 S_F} \quad (2.46)$$

mit der Elementarladung e und der freien Fläche S_F an der Fermi-Oberfläche. Während man für epitaktische einkristalline Schichten davon ausgehen kann, daß $\rho_0 \lambda_0$ unabhängig von der Schichtdicke ist, nimmt bei polykristallinen Schichten ρ_0 mit wachsender Schichtdicke ab [23, 24], was auf die mit der Schichtdicke zunehmende Korngröße zurückgeführt wird. Dies bedeutet, daß der totale bei einer beliebigen Temperatur T gemessene Widerstand ρ_T nicht nur vom gewöhnlichen Size-Effekt nach Fuchs abhängig ist, sondern auch vom mittleren Korndurchmesser D . Obwohl dieser Effekt generell auftritt, ist er für gewöhnlich in Metallen vernachlässigbar klein, da hier die Korngrößen im allgemeinen größer sind als die durch andere Streuzentren bedingte mittlere freie Weglänge. Bei dünnen Schichten ist λ_0 dagegen größer als die Korngrenzen, so daß diese nicht länger vernachlässigt werden können.

Die Abbildungen 2.6 und 2.7 zeigen die Kurven von ρ/ρ_0 für Silberselenid, wobei die mittlere freie Weglänge nach Damodara Das [25] zu 128 nm angenommen wurde. Dargestellt sind die Näherungen nach Fuchs und Sondheimer für $d \gg \lambda_0$ und $d \ll \lambda_0$ ($\kappa = d/\lambda_0$) für $p = 0$, was einer polykristallinen Schicht entspricht, sowie in Abbildung 2.8 der Vergleich der Näherungen mit dem kompletten Integral nach Fuchs (Gleichung 2.42). Man erkennt hier die gute Übereinstimmung der Näherungen mit dem Fuchs-Sondheimer-Integral für die jeweiligen Teilbereiche.

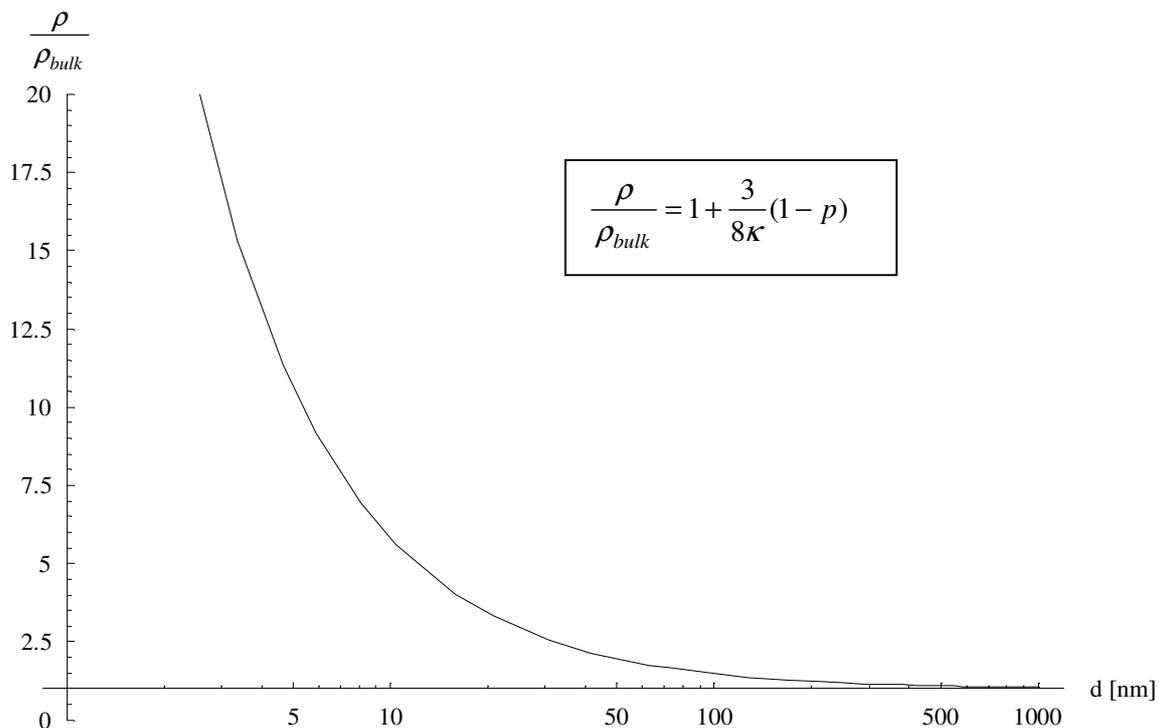


Abb.2.6 ρ/ρ_0 für Silberselenid ($\lambda_0 = 128$ nm) für $d \gg \lambda_0$ und $p = 0$.

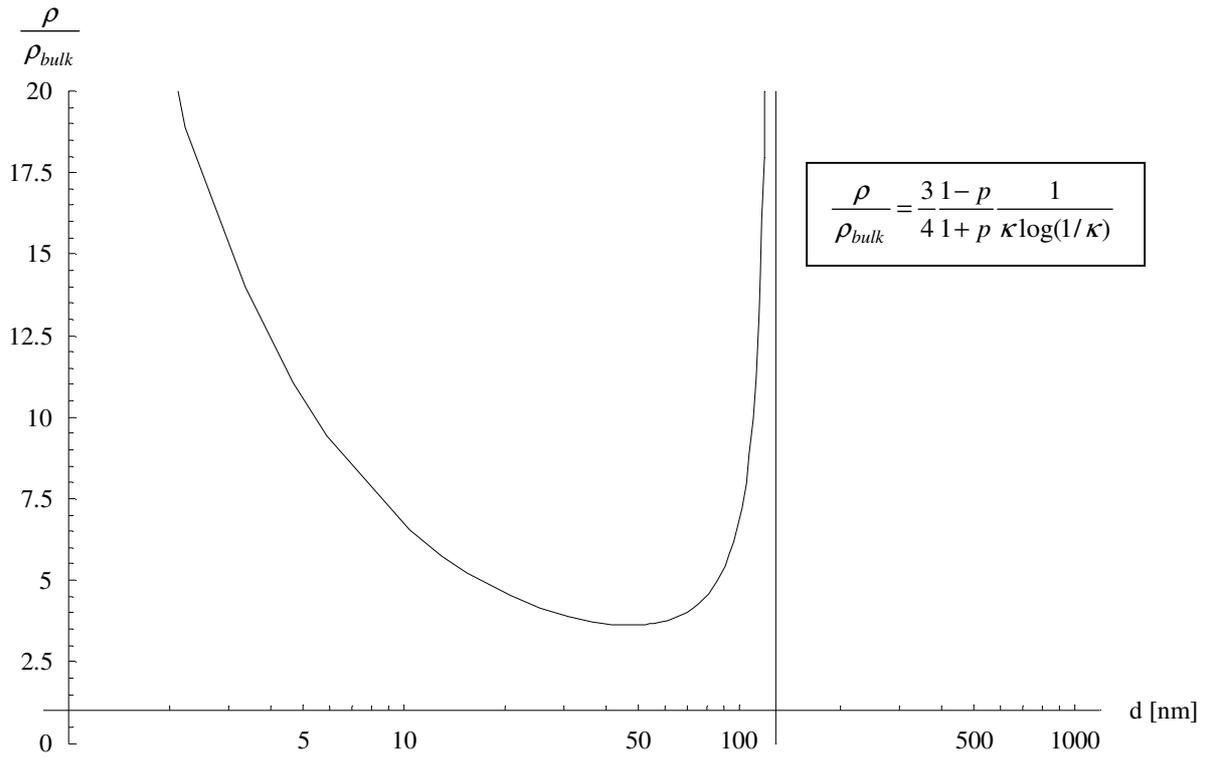


Abb.2.7 ρ/ρ_0 für Silberselenid ($\lambda_0 = 128$ nm) für $d \ll \lambda_0$ und $p = 0$. Für $d = \lambda_0$ nimmt der Logarithmus seine Nullstelle an.

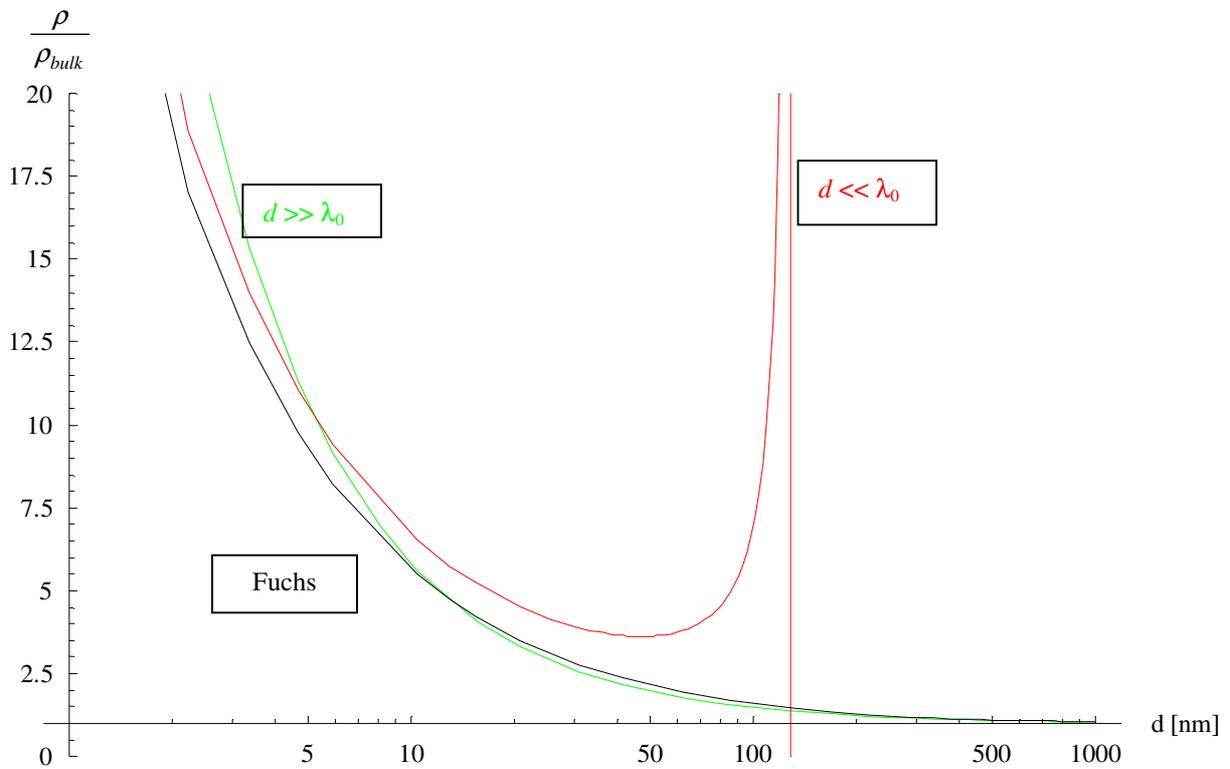


Abb.2.8 ρ/ρ_0 für Silberselenid ($\lambda_0 = 128$ nm) nach Fuchs (Gleichung 2.42) für polykristalline Schichten ($p = 0$), sowie in der Näherung nach Fuchs und Sondheimer für $d \ll \lambda_0$ und $d \gg \lambda_0$.

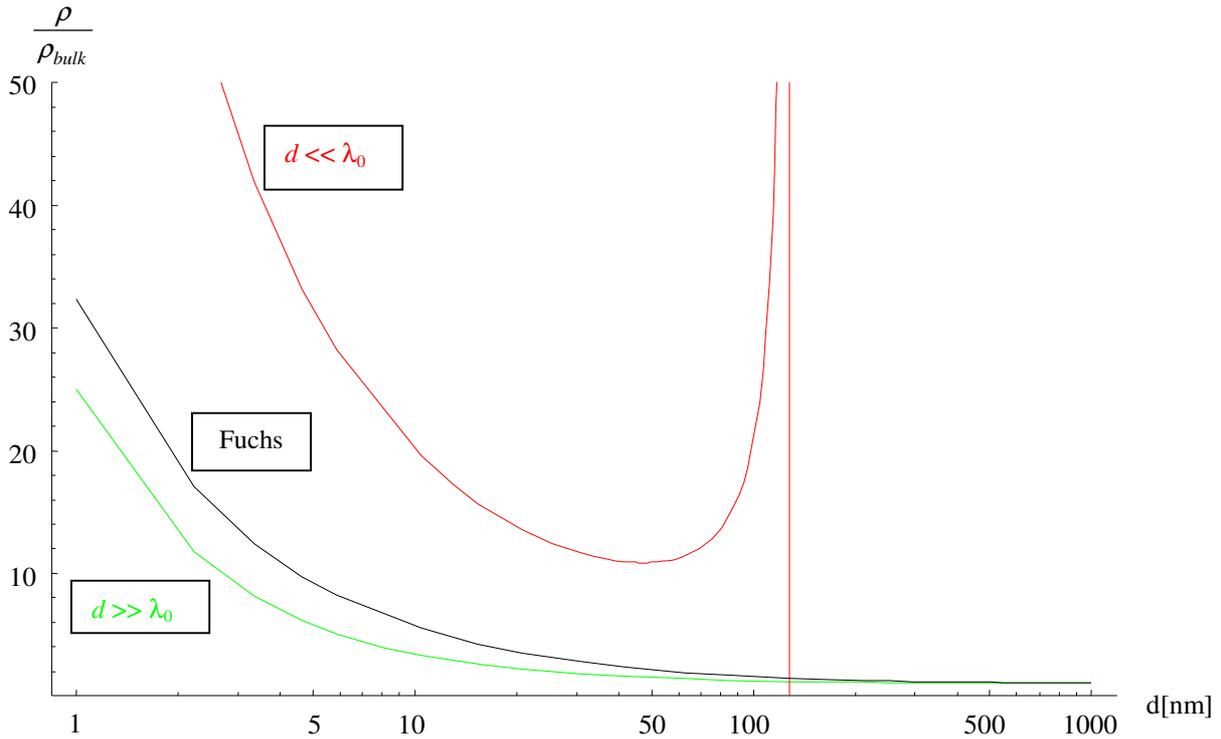


Abb.2.9 ρ/ρ_0 für Silberselenid ($\lambda_0 = 128$ nm) nach Fuchs ($p = 0,5$), sowie in der Näherung nach Fuchs und Sondheimer für $d \ll \lambda_0$ und $d \gg \lambda_0$.

Abbildung 2.9 zeigt dieselben Kurven wie Abbildung 2.8 für einkristalline Schichten ($p = 0,5$). Man erkennt, daß die Näherung für Schichten mit $d \gg \lambda_0$ auch hier eine gute Übereinstimmung mit dem Fuchs-Sondheimer-Integral liefert, sogar für Schichten mit $d < \lambda_0$, während die Näherung $d \ll \lambda_0$ stark von der Fuchs-Kurve abweicht.

A. F. Mayadas und M. Shatzkes [26] haben dem Ansatz von Fuchs und Sondheimer folgend den spezifischen Widerstand für polykristalline Filme berechnet

$$\rho_f = \left[\frac{1}{\rho_g} - \frac{6}{\pi \kappa \rho_0} (1-p) \int_0^\pi d\theta \int_1^\infty dd \frac{\cos^2 \theta}{H^2(d, \theta)} \left(\frac{1}{d^3} - \frac{1}{d^5} \right) \frac{1 - e^{-\kappa d H^2(d, \theta)}}{1 - p e^{-\kappa d H^2(d, \theta)}} \right]^{-1} \quad (2.47)$$

$$\text{mit } H(d, \theta) = 1 + \frac{\alpha}{\cos \theta} \left(1 - \frac{1}{d^2} \right)^{1/2} \text{ und } \alpha = \frac{\lambda_0}{a} \frac{R}{1-R} .$$

R ist der Reflexionskoeffizient für die Streuung an Korngrenzen und a ist der mittlere Abstand zwischen den Korngrenzen. Für $\alpha = 0$ und $\rho_g = \rho_0$ geht diese Gleichung wieder in die von Fuchs hergeleitete Beziehung für $\rho(d)$ über. Allerdings läßt sie sich für $\alpha \neq 0$ nicht analytisch lösen, so daß numerische Lösungen zum Vergleich mit experimentell gewonnenen Daten herangezogen werden müssen. Abbildung 2.10 zeigt einen Vergleich des von Fuchs hergeleiteten Verhältnisses von ρ/ρ_0 und der von Mayadas et al. vorgeschlagenen Lösung für

$\alpha = 1$. Die Kurven B und D kann man als die Zunahme des intrinsischen Widerstandes in polykristallinen Schichten mit konstanter Korngröße interpretieren.

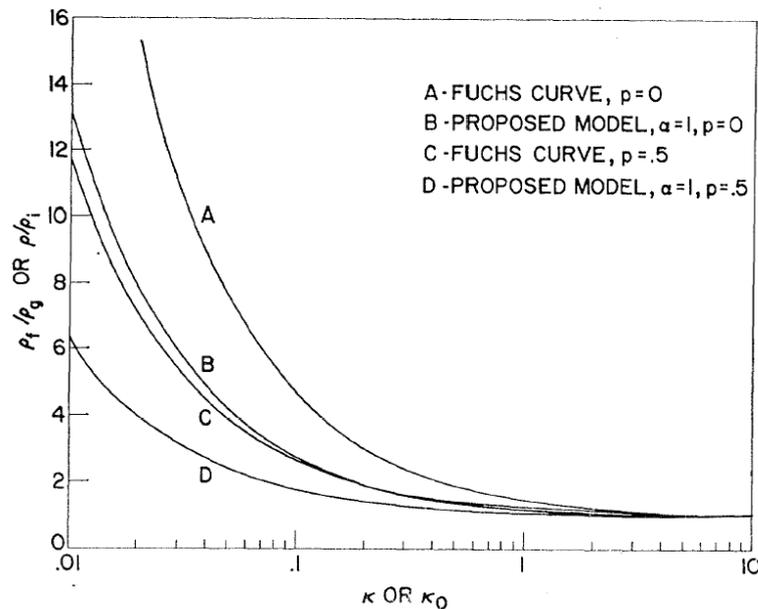


Abb.2.10 Vergleich des von Mayadas et al. angenommenen Modells für $\alpha=1$ und der Fuchs-Sondheimer-Theorie (aus [26]).

Im Weiteren wurde versucht, das Modell von Mayadas et al. [26] an die Silberselenid-Schichten anzupassen. Hierzu wurde das Verhältnis ρ/ρ_0 für verschiedene Korngrößen ($d_{\text{Korn}} = 10, 50, 100, 150$ nm) berechnet. Dabei wurde die mittlere freie Weglänge in den Körnern gleich dem Kornradius gesetzt. Wie schon in Abbildung 2.10 ist auch hier zu erkennen, daß das Verhältnis der Widerstände mit der Streuung an den Korngrenzen abnimmt. Abbildung 2.11 zeigt den Vergleich der nach Fuchs bzw. Mayadas berechneten Kurven für polykristalline Schichten ($p=0$) bei verschiedenen Streuwahrscheinlichkeiten (Reflexionskoeffizient $R=0,01$ und $R=0,5$). Man sieht hier die sehr gute Übereinstimmung des Fuchs-Modells mit der Theorie von Mayadas für Korngrößen, die in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge im Bulk-Material liegen, und einen kleinen Reflexionskoeffizienten ($R=0,01$), während für kleinere Korngrößen bzw. größere Reflexionskoeffizienten der Einfluß der Streuung an den Korngrenzen eine deutliche Änderung des Widerstandsverhältnisses bewirkt.

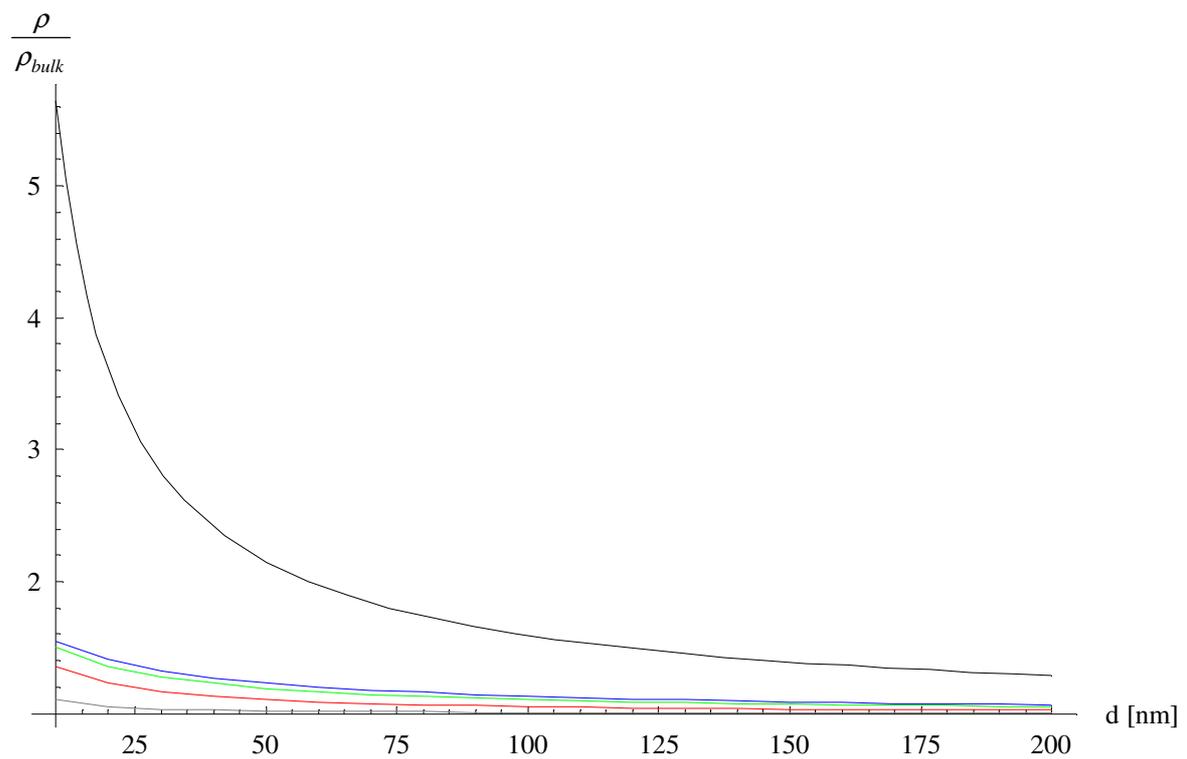
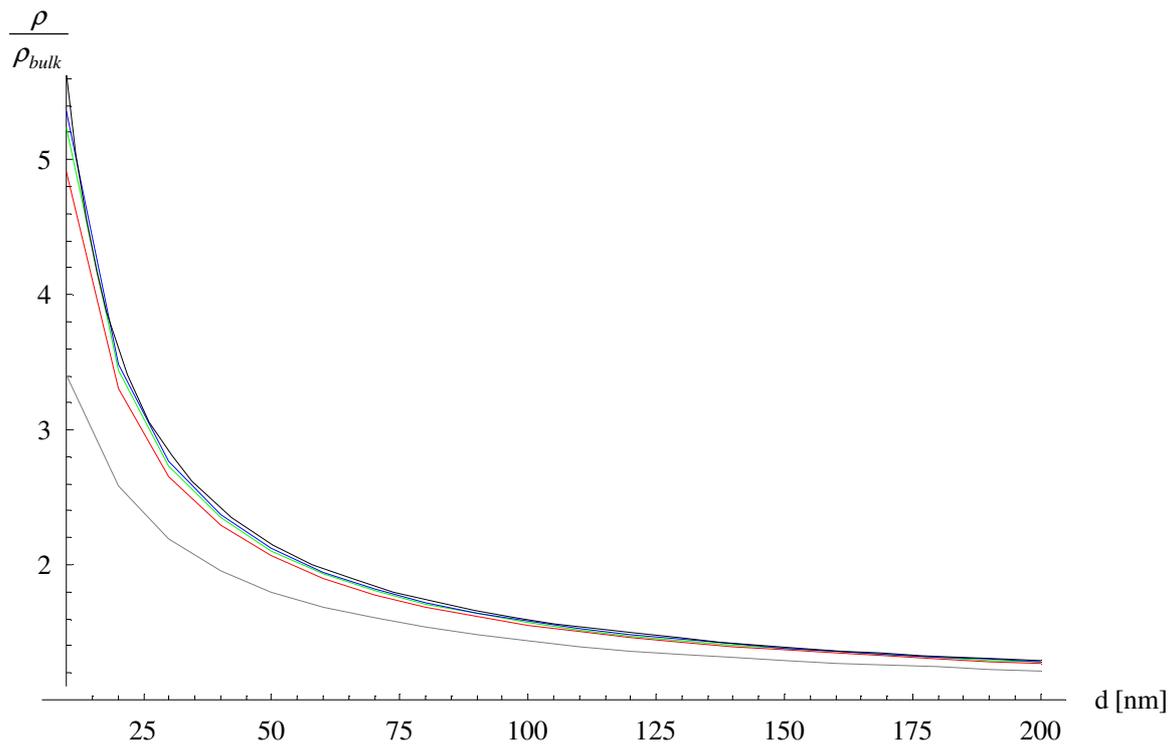


Abb.2.11 Vergleich der Modelle von Fuchs und Mayadas für polykristalline Schichten ($p = 0$); die schwarze Kurve zeigt das Verhältnis ρ/ρ_0 für Silberselenid nach Fuchs, die farbigen Kurven wurden nach der Theorie von Mayadas für verschiedene Korngrößen berechnet (grau: $d_{\text{Korn}} = 10$ nm, rot: $d_{\text{Korn}} = 50$ nm, grün: $d_{\text{Korn}} = 100$ nm, blau: $d_{\text{Korn}} = 150$ nm). Als mittlere freie Weglänge wurde die mittlere freie Weglänge nach Damodara Das [25] $\lambda = \lambda_0 = 128$ nm angenommen. Oben sind die Kurven für einen kleinen Reflexionskoeffizienten ($R = 0,01$), unten die für $R = 0,5$ zu sehen.

2.4.6 Size-Effekt im Magnetfeld

Wie schon im elektrischen Experiment hat der Size-Effekt auch Einfluß auf das Widerstandsverhalten beim Anlegen eines äußeren Feldes, was zu Anomalien in der Änderung des Widerstands mit dem Magnetfeld führen kann. Für einige konkrete Beispiele (zylindrische Drähte im longitudinalen Magnetfeld [22], dünne Filme im transversalen und parallelen Magnetfeld [22, 27]) wurde diese Problematik bereits theoretisch behandelt. Die Berechnungen basieren alle auf der Lösung der Boltzmann-Gleichung im Modell des quasi-freien Elektronengases. Anhand dieses Modells läßt sich der galvanomagnetische Size-Effekt erklären, indem man die Bewegung der Elektronen im Magnetfeld betrachtet.

Im Magnetfeld bewegen sich die Elektronen auf Spiralbahnen mit dem Radius

$$r = \frac{\hbar k_F}{e B} \sin \alpha \quad (2.48)$$

mit der magnetischen Induktion B und dem Winkel α zwischen \vec{B} und \vec{k}_F . Stehen \vec{B} und \vec{k}_F senkrecht zueinander, d.h. $\alpha = 90^\circ$, so bewegen sich die Elektronen auf Bahnen gleichen Radius

$$r_c = \frac{\hbar k_F}{e B}. \quad (2.49)$$

Da die Bahnkrümmung der Elektronen die Häufigkeit von Streuprozessen an der Oberfläche beeinflusst (siehe Abbildung 2.12), erhält man für den spezifischen Widerstand ρ eine Abhängigkeit von d/r_c . Im Gegensatz zum Size-Effekt ohne äußeres Magnetfeld, wo über die gesamte Fermi-Fläche gemittelt werden muß, tragen also beim Size-Effekt im Magnetfeld nur Elektronen auf bestimmten Bahnen bei.

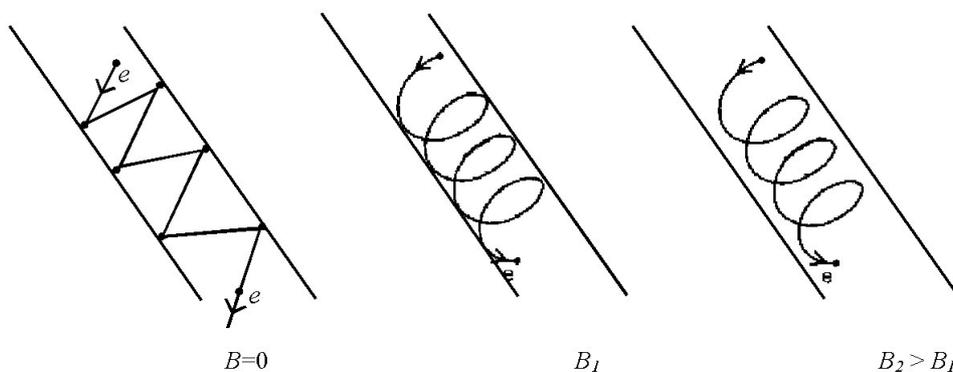


Abb.2.12 Veranschaulichung des Einflusses des Magnetfeldes auf den Bahnradius und damit die Streurrate der Elektronen an der Oberfläche. Man erkennt, daß mit größer werdendem Magnetfeld der Bahnradius abnimmt, woraus aufgrund der verminderten Streuung an der Oberfläche eine Verringerung des spezifischen Widerstandes resultiert.

Der Magnetowiderstand kann nun nach Grosse [28] für schwache Felder ($\omega_c \ll \omega_\tau$, ω_c : Zyklotronresonanzfrequenz, ω_τ : Stoßfrequenz) abgeschätzt werden, indem man den Weg der Teilchen im Magnetfeld berechnet. Auf diese Weise findet man für die Änderung des Widerstandes mit dem Magnetfeld:

$$MR = \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} \sim -\left(\frac{\omega_c}{\omega_\tau}\right)^2 \cong -(\mu B)^2 \quad (2.50)$$

mit der Beweglichkeit $\mu = \tau \cdot e/m$, der Stoßfrequenz $\omega_\tau = 1/\tau$ und der Zyklotronresonanzfrequenz $\omega_c = e/m \cdot B$. Dies bedeutet, daß durch den Size-Effekt in dünnen Schichten zusätzlich zum im jeweiligen Bulk-Material beobachteten Effekt ein negativer in B quadratischer MR-Effekt auftritt.

MacDonald und Sarginson [27] haben den Einfluß des Size-Effektes auf den transversalen Magnetowiderstand für Natrium-Filme berechnet und finden die in Abbildung 2.13 dargestellten Kurven. Man erkennt hier, wie der Size-Effekt des elektrischen Widerstandes unter der Annahme, daß das Hall-Feld einer dünnen Schicht dem des Bulk-Materials entspricht (Kurven a und b), bereits für Felder $B \approx 5$ kG verschwindet, während unter Berücksichtigung des tatsächlichen Hall-Feldes eines Films der Size-Effekt hier noch eine Änderung des spezifischen Widerstandes von etwa 20 % bewirkt (Kurve c).

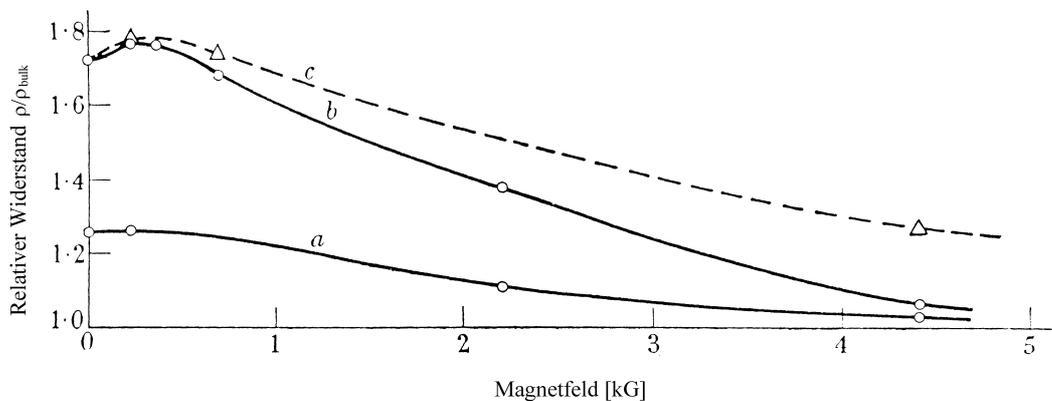


Abb.2.13 Theoretisch berechnete Kurven des relativen Widerstandes ρ/ρ_{bulk} für dünne Natrium-Schichten. Die Schichtdicken der einzelnen Kurven sind a : 58 μm , b : 29 μm und c : 29 μm . Für die Berechnung der Kurven a und b wurde der Hall-Feld-Wert einer Bulk-Probe eingesetzt, während Kurve c exakt berechnet wurde. (aus [27])

Allerdings kann der Einfluß des Size-Effektes auf den elektrischen Widerstand in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld i.d.R. nicht direkt beobachtet werden, da der normale Magnetowiderstand in Metallen diesen überlagert, so daß man zwar u.U. ein langsames Ansteigen des OMR bei niedrigen Feldern beobachten, hier aber den quadratischen Einfluß des normalen MR-Effektes nicht von dem des Size-Effektes unterscheiden kann.

2.5 Elektrischer Transport in magnetischen Metallen

Obwohl das System Silberselenid diamagnetisch ist, soll hier kurz auf den elektrischen Transport in magnetischen Metallen eingegangen werden, da nicht ausgeschlossen werden kann, daß sich in den Schichten auch magnetische Verunreinigungen, wie z.B. Eisen-Ionen, finden.

In magnetischen Systemen spielt die Wechselwirkung zwischen dem Spin der Ladungsträger und den lokalisierten Momenten über die sogenannte Austauschwechselwirkung eine wichtige Rolle. Bereits 1935 nahm Mott [29] an, daß Anomalien im elektrischen Transport durch eine Unterscheidung von Spin-up und Spin-down Elektronen als zwei unterschiedliche Ladungsträger mit unterschiedlichen Transporteigenschaften erklärt werden können. Grundlegend für das sogenannte Zwei-Spinkanalmodell ist die Tatsache, daß die beiden Spinsorten unterschiedlich zum elektrischen Transport beitragen, was sowohl durch verschiedene Beweglichkeiten als auch Zustandsdichten hervorgerufen werden kann. Diese Spin-Asymmetrie führt zu einer Aufspaltung der Spin-up und Spin-down Leitungsbänder, woraus wiederum eine unterschiedliche Bandstruktur am Fermi-Niveau resultiert. Unterscheiden sich die Zustandsdichten am Fermi-Niveau, so tragen unterschiedlich viele Elektronen in jedem Spin-Kanal zum Ladungstransport bei, was zu ungleichen Streuraten und damit verbunden zu einer differierenden Beweglichkeit der Ladungsträger führt.

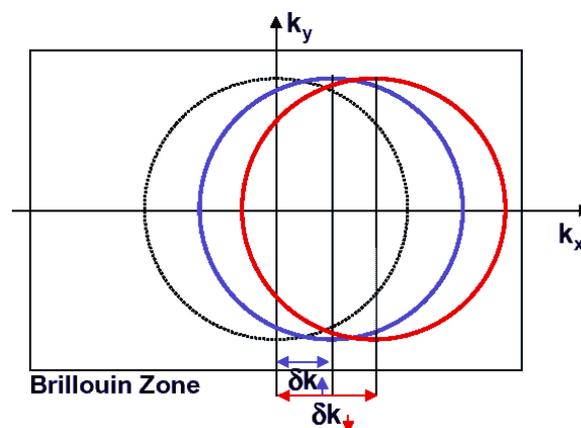


Abb.2.14 Schematische Darstellung der Verschiebung der Fermi-Kugeln der Spin-up und Spin-down Elektronen eines Ferromagneten bei Anlegen eines elektrischen Feldes. Die Spin-down Elektronen tragen vorwiegend zum elektrischen Transport bei (aus [30]).

Betrachtet man nun die zwei Spin-Kanäle eines ferromagnetischen Metalls mit unterschiedlichen Beweglichkeiten der Ladungsträger, an die ein elektrisches Feld angelegt wird, so beobachtet man eine Verschiebung der Spin-up- und Spin-down-Fermi-Kugeln (Abbildung 2.14). Aufgrund der unterschiedlichen Beweglichkeiten in den Spinkanälen erhält man zwei verschiedene Verschiebungen δk für die beiden Spin-Sorten.

2.6 Streuung in magnetischen Systemen

In einem Festkörper führt jede Störung der Translationsinvarianz zu Streuprozessen für die Elektronenwellen, bei denen ein Elektron aus einem Zustand $\Psi_k(r, E)$ mit Energie E_k in einen Zustand $\Psi_{k'}(r, E)$ mit Energie $E_{k'}$ übergeht. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Streuprozess wird mit der Streumatrix ausgedrückt

$$P_{kk'} = \begin{pmatrix} P_{kk'}^{\uparrow\uparrow} & P_{kk'}^{\uparrow\downarrow} \\ P_{kk'}^{\downarrow\uparrow} & P_{kk'}^{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}, \quad (2.51)$$

deren Elemente zwei spin-erhaltenden und zwei Spin-Flip-Prozessen entsprechen. Für magnetische Systeme können die Spin-Flip-Elemente i.d.R. vernachlässigt werden, da die Streuquerschnitte der Spin-Flip-Streuung deutlich kleiner sind als die für spin-erhaltende Streuung.

Die Elemente der Streumatrix, die der mikroskopischen Übergangswahrscheinlichkeit des Streuprozesses entsprechen, sind nach Fermi's Goldener Regel* proportional zum Absolutquadrat der T -Matrix, die den Streuprozess beschreibt

$$P_{kk'} = \frac{2\pi}{\hbar} n_d |T_{kk'}|^2 \delta(E_k - E_{k'}) \quad (2.52)$$

$$T_{kk'} = \frac{1}{V} \int \Psi_k(r) \Delta V^{\downarrow\uparrow}(r) \Psi_{k'}(r) dr.^\dagger \quad (2.53)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{kk'}$ ist demnach nicht nur proportional zur T -Matrix, sondern auch zur Konzentration der Defekte n_d . Die δ -Funktion in dem Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit steht hier für die elastische Streuung.

* Fermi's Goldene Regel beschreibt die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit:

$$w_{if}(t) = \frac{P_f(t)}{t} = \frac{\pi |\langle i | \mu \cdot E_0 | f \rangle|^2}{2\hbar^2} \delta(\omega_{fi} - \omega), \text{ mit dem Übergangsmoment } \mu \cdot E_0, \text{ dem Dipoloperator } \mu \text{ und dem Energie-Anpassungs-Term } \delta(\omega_{fi} - \omega)$$

† e^\uparrow : Majoritätsladungsträger, Elektronenspin $\uparrow\uparrow$ zur Magnetisierungsrichtung
 e^\downarrow : Minoritätsladungsträger, Elektronenspin $\uparrow\downarrow$ zur Magnetisierungsrichtung

Bei der Untersuchung von Transportprozessen kann man zwei getrennte Transportkanäle für die Majoritäts- und Minoritätsladungsträger betrachten, sofern die Spin-Flip-Streuung, die die beiden Kanäle mischt, hinreichend klein ist. Im Kanal mit der stärkeren Streuung ist die Leitfähigkeit geringer und damit der Widerstand größer. Welche Ladungsträger nun stärker gestreut werden, hängt von der Spinanisotropie β ab

$$\beta = \frac{\tau^\uparrow}{\tau^\downarrow}. \quad (2.54)$$

Ist $\beta < 1$, werden die Majoritätsladungsträger stärker gestreut, ist $\beta > 1$ die Minoritätsladungsträger.

2.7 Streuung in ungeordneten Spinsystemen

Ferromagnetische Systeme befinden sich oberhalb der Curie-Temperatur T_C im paramagnetischen Zustand, in dem sie eine ungeordnete Struktur lokalisierter magnetischer Momente aufweisen. Mit diesen Momenten treten, wie im Folgenden beschrieben werden soll, die Leitungselektronen in Wechselwirkung:

$$H = J(r) \cdot s \cdot S \quad (2.55)$$

H : Austauschwechselwirkung, s : Elektronen-Spin, S : Spin des lokalen Moments,
 $J(r)$: Austauschkonstante

(i) *Streuung ohne Spin-Flip (elastischer Streuprozess)*

Spin-up und Spin-down Elektronen haben bei der Streuung an einem lokalen magnetischen Moment unterschiedliche Streuquerschnitte: Spin-up Elektronen werden an positiven magnetischen Momenten (m_z -Werten) weniger stark gestreut als Spin-down Elektronen (m_z entspricht der z -Komponente von S) und umgekehrt. Da im paramagnetischen Fall m_z statistisch gleich verteilt ist, existiert keine Spinasymmetrie und man erhält für den effektiven Streuquerschnitt

$$\sigma_{\text{eff}} \propto \langle m_z^2 \rangle J^2 \quad (2.56)$$

mit der Mittelung $\langle m_z^2 \rangle$ über alle m_z -Zustände.

(ii) *Streuung mit Spin-Flip (inelastischer Streuprozess)*

Bei der Spin-Flip-Streuung des Elektrons muß sich auch die m_z -Komponente des lokalen Momentes ändern, da der Gesamtspin während eines Streuprozesses erhalten bleibt. Dadurch ändert sich aber auch die Energie des lokalen Spinmomentes S im Feld der benachbarten Momente. Man unterscheidet zwei Fälle (Abbildung 2.15):

- (1) Änderung von m_z nach m_z-1 : Streuquerschnitt $\sigma = J(S + m_z)(S - m_z + 1)$, d.h. das Leitungselektron geht vom \downarrow -Zustand ($s = -1/2$) in den \uparrow -Zustand ($s = +1/2$) über.
- (2) Änderung von m_z nach m_z+1 : Streuquerschnitt $\sigma = J(S - m_z)(S + m_z - 1)$, d.h. das Leitungselektron geht vom \uparrow -Zustand ($s = 1/2$) in den \downarrow -Zustand ($s = -1/2$) über.

Hieraus sieht man, daß der Streuquerschnitt aus antiparalleler in parallele Spinorientierung größer als für den umgekehrten Fall ist und somit eine größere Wahrscheinlichkeit besitzt, was einer geringeren Leitfähigkeit und daraus resultierend einem höheren Widerstand entspricht. Dies rührt daher, daß die parallele Ausrichtung des Spins der Leitungselektronen mit dem lokalen Spinmoment energetisch günstiger ist.

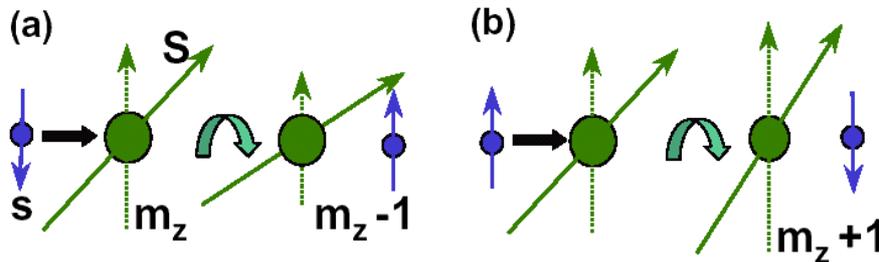


Abb. 2.15 Spin-Flip-Streuung von Leitungselektronen (aus [30])

- (a) in Richtung des lokalen Moments
- (b) entgegengesetzt zum lokalen Moment

Man nimmt nun $S = 1/2$ an und daß $\langle m_z^2 \rangle$ verschwindet – dies bedeutet, daß das mit der spinabhängigen Streuung verbundene Streupotential dann für beide Fälle proportional zu $J S (S+1)$ ist. Auf diese Weise erhält man für den effektiven Wirkungsquerschnitt der magnetischen Streuer analog zur Streuung an neutralen Störstellen

$$\sigma_{\text{eff}} = \pi r_0^2 \left(\frac{J}{E_F} \right)^2 S(S+1) \quad (2.57)$$

mit dem charakteristischen Ionenradius r_0 und der Höhe V_0 des Streupotentials, die durch den Austauschparameter $J(r)$ gegeben ist. Daraus erhält man dann mit $\sigma_{\text{total}} = n \sigma_{\text{eff}}$ und

$\rho = m^*/(ne^2\tau)$ eine Abschätzung für den Widerstand aufgrund von Streuung an Spinunordnung

$$\rho = \frac{\pi r_0^2 m^*}{e^2} v_F \left(\frac{J}{E_F} \right)^2 S(S+1). \quad (2.58)$$

Diese Abschätzung stimmt recht gut mit experimentell gemessenen Werten bei Raumtemperatur in Eisen, d.h. im ferromagnetischen Zustand, überein [30], was dadurch zu erklären ist, daß der Beitrag zum spezifischen Widerstand durch Spinunordnung i.d.R. nur oberhalb der Curie-Temperatur einen Einfluß auf den Gesamtwiderstand hat.

3 Magnetowiderstand

Unter dem Magnetowiderstand versteht man die Änderung des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit eines angelegten homogenen Magnetfeldes, die durch eine Lokalisierung der Ladungsträger in einem Festkörper hervorgerufen wird. In der Regel führt diese Lokalisierung zu einer geringfügigen Erhöhung des elektrischen Widerstandes – man spricht von einem positiven MR-Effekt –, der z.B. in nicht-magnetischen Metallen wie Gold, Silber oder Kupfer auftritt. In bestimmten Fällen erhält man aber auch eine Abnahme des elektrischen Widerstandes mit dem Magnetfeld, den sog. negativen Magnetowiderstandseffekt. Die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes vom äußeren Feld verläuft bei keinem der bisher beobachteten Magnetowiderstands-Effekten linear zum angelegten Magnet-Feld. So findet man z.B. eine quadratische Magnetfeldabhängigkeit für den OMR-Effekt, beim AMR-Effekt kommt noch eine Winkelabhängigkeit hinzu und zur Beschreibung des GMR- und des CMR-Effektes sind materialspezifische komplizierte Funktionen notwendig. Dementsprechend läßt sich der von Xu et al. [5] beobachtete lineare Verlauf des Magnetowiderstandes in Silberselenid bzw. -tellurid anhand der bekannten Modelle nicht erklären. Dennoch sollen diese Effekte der Übersicht halber kurz dargestellt werden. In einer ersten theoretischen Arbeit hat Abrikosov [10] ein Konzept zur Beschreibung des von ihm als Quanten-Magnetowiderstands-Effekt (QMR) bezeichneten Phänomens entwickelt.

3.1 Der normale Magnetowiderstand (Ordinary Magneto Resistance)

3.1.1 *Der positive Magnetowiderstand*

Der „normale“ positive Magnetowiderstand (OMR) ist der am längsten bekannte und vielleicht am besten verstandene Effekt [19, 28, 30]. Man kann ihn sowohl durch die statistische Transport-Theorie als auch durch das Drude-Lorentz-Modell beschreiben. Hiervon ausgehend ist der OMR eine Folge der Lorentz-Kraft, die ein angelegtes Magnetfeld auf die sich bewegenden Ladungsträger ausübt. Die Elektronen bewegen sich deshalb zwischen zwei Stößen (z.B. an Phononen oder Störstellen bzw. Verunreinigungen) auf Kreisbahnen, was anschaulich einer Verkürzung der effektiven freien Weglänge λ zwischen zwei Stößen entspricht. Der positive Magnetowiderstand folgt der Kohler-Regel [31]

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = F\left(\frac{B}{\rho_0}\right), \quad (3.1)$$

mit dem spezifischen Widerstand ρ , dem spezifischen Widerstand im Nullfeld ρ_0 und einer Funktion F , die vom jeweiligen Metall abhängt. Zur Herleitung der Kohler-Regel geht man davon aus, daß die Ladungsträger nach der mittleren Zeit τ elastisch gestreut werden. Zwischen den Streuprozessen bewegen sich die Ladungsträger auf Landau-Bahnen mit dem Radius $r=vm/qB$, für die die Umlauffrequenz durch die Zyklotronfrequenz $\omega_c=q\cdot B/m$ gegeben

ist. Die Leitfähigkeit ist proportional zur mittleren freien Weglänge $\lambda = v_F \cdot \tau$. Mit den Bezeichnungen $\lambda_0 = \tau \cdot v$, $\lambda_0/r = \varphi$ und $r = v/\omega_c$ ergibt sich aus Abbildung 3.1c

$$\frac{\lambda/2}{r} = \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right) \cong \frac{\varphi}{2} - \frac{1}{6}\left(\frac{\varphi}{2}\right)^3 \quad (3.2)$$

und damit

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 - \frac{1}{24} \tau^2 \omega_c^2\right). \quad (3.3)$$

Da der spezifische Widerstand ρ reziprok zur mittleren freien Weglänge λ ist, folgt somit

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\lambda_0^{-1} \left(1 - \frac{1}{24} \tau^2 \omega_c^2\right)^{-1} - \lambda_0^{-1}}{\lambda_0^{-1}}. \quad (3.4)$$

Mit $\sigma = n \cdot q^2 \cdot \tau/m$ und $\omega_c = q \cdot B/m$ erhält man dann

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{1}{24n^2q} \left(\frac{B}{\rho_0}\right)^2, \quad (3.5)$$

was der Kohler-Regel entspricht.

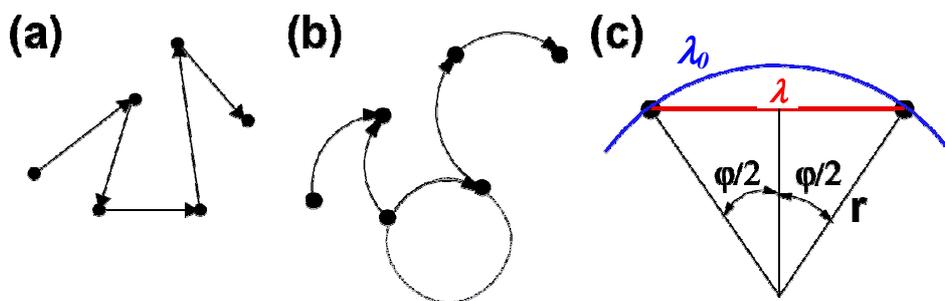


Abb. 3.1 Driftbewegung von Elektronen ohne (a) und mit (b, c) Magnetfeld.

In ferromagnetischen Metallen gilt $\rho = \rho_{\parallel}$ bzw. $\rho = \rho_{\perp}$ je nachdem, ob das angelegte Feld parallel oder senkrecht zur Magnetisierungsrichtung ist. Das Magnetfeld setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

$$B = \mu_0 (H_a + H_d + M), \quad (3.6)$$

mit H_a : angelegtes Feld

H_d : Entmagnetisierungsfeld

M : Probenmagnetisierung

μ_0 : Vakuum-Permeabilität.

Der positive Magnetowiderstand tritt immer auf, auch wenn er häufig von wesentlich größeren Effekten wie dem GMR- oder CMR-Effekt überlagert ist. Allerdings kann er für den Fall, daß ρ_0 sehr klein ist, z.B. in sehr reinen Metallen bei sehr tiefen Temperaturen, Werte von bis zu 5 % erreichen [32], während er bei Raumtemperatur generell sehr klein ist und somit nicht für technische Anwendungen genutzt werden kann.

Betrachtet man nun gemäß dem Drude-Lorentz-Modell die Wirkung äußerer Kräfte auf ein „mittleres“ Teilchen, so kann man daraus auf das Verhalten des Gesamtsystems schließen

$$m\dot{\vec{v}} + \frac{m\vec{v}}{\tau} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}). \quad (3.7)$$

Die hier eingehenden Größen sind

- die Trägheitskraft $m\dot{\vec{v}}$
- die Reibungskraft $\frac{m\vec{v}}{\tau}$, mit der mittleren Stoßzeit τ und Driftgeschwindigkeit \vec{v}
- die Lorentz-Kraft $q(\vec{v} \times \vec{B})$
- die Coulomb-Kraft $q\vec{E}$.

Für ein Magnetfeld in z -Richtung ergibt sich für die äußeren Kräfte

$$q \left(\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix} \right) = q \begin{pmatrix} E_x + v_y \cdot B_z \\ E_y + v_x \cdot B_z \\ E_z \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

und für den stationären Zustand $\frac{d}{dt} = 0$

$$v_x = \frac{q\tau(E_x + v_y \cdot B_z)}{m} \quad (3.9)$$

$$v_y = \frac{q\tau(E_y + v_x \cdot B_z)}{m} \quad (3.10)$$

$$v_z = \frac{qE_z\tau}{m}. \quad (3.11)$$

Setzt man nun v_x in v_y ein und umgekehrt, so folgt

$$v_x = \frac{q\tau(B_z\tau q E_y + m E_x)}{m^2 + q^2\tau^2 B_z^2} \quad (3.12)$$

$$v_y = \frac{q\tau(-B_z\tau q E_x + m E_y)}{m^2 + q^2\tau^2 B_z^2} \quad (3.13)$$

und mit der Stromdichte $\vec{J} = nq\vec{v}$, der Teilchendichte n , sowie der Zyklotronfrequenz $\omega_c = \frac{Bq}{m}$ und der Leitfähigkeit $\sigma_0 = \frac{nq^2\tau}{m}$

$$J_x = \frac{\sigma_0(E_x + \tau\omega_c E_y)}{1 + \tau^2\omega_c^2} \quad (3.14)$$

$$J_y = \frac{\sigma_0(\tau\omega_c E_x - E_y)}{1 + \tau^2\omega_c^2} \quad (3.15)$$

$$J_z = \frac{\sigma_0(E_z(1 + \tau^2\omega_c^2))}{1 + \tau^2\omega_c^2}. \quad (3.16)$$

Geht man nun von der Gleichung

$$\vec{J} = \sigma_0 \vec{E} \quad (3.17)$$

aus, so folgt mit

$$\vec{E} = \frac{1}{\sigma_0} \vec{J} + \frac{q\tau}{m} \left(\vec{B} \times \frac{1}{\sigma_0} \vec{J} \right) = \rho_0 \vec{J} + \frac{q\tau}{m} \rho_0 (\vec{B} \times \vec{J}) \quad (3.18)$$

und in Richtung von \vec{J}

$$\vec{E}_\parallel = \rho_0 \vec{J}, \quad (3.19)$$

was bedeutet, daß der beobachtete Widerstand der Probe durch ein Magnetfeld nicht beeinflußt wird, d.h. daß im stationären Zustand in einem Leiter mit nur einer Art Ladungsträger (Ein-Band-Modell), wie z.B. einem Metall, der Stromfluß und damit der elektrische Widerstand unabhängig vom Magnetfeld sein sollte – in der Praxis findet sich dennoch eine schwache Abhängigkeit des Widerstandes vom Magnetfeld und man zieht deshalb das Zwei-Band-Modell zur Beschreibung des Magnetowiderstandes heran.

3.1.2 Der OMR im Zwei-Band-Modell

Im Zwei-Band-Modell geht man nunmehr vom Vorhandensein zweier Sorten von Ladungsträgern (Elektronen e und Löcher h) aus und erhält so für die Stromdichte

$$\vec{J}_{ges} = \vec{J}_e + \vec{J}_h . \quad (3.20)$$

Für die Diskussion des Magnetowiderstandes verknüpft man nun \vec{J} mit der Komponente von \vec{E} in J -Richtung und erhält

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{\vec{J} \cdot \vec{E}}{J^2} \\ &= \frac{\frac{\sigma_1}{1 + \left(\frac{q\tau_1}{m_1}\right)^2 B^2} + \frac{\sigma_2}{1 + \left(\frac{q\tau_2}{m_2}\right)^2 B^2}}{\left(\frac{\sigma_1}{1 + \left(\frac{q\tau_1}{m_1}\right)^2 B^2} + \frac{\sigma_2}{1 + \left(\frac{q\tau_2}{m_2}\right)^2 B^2}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_1 \frac{q\tau_1 B}{m_1}}{1 + \left(\frac{q\tau_1}{m_1}\right)^2 B^2} + \frac{\sigma_2 \frac{q\tau_2 B}{m_2}}{1 + \left(\frac{q\tau_2}{m_2}\right)^2 B^2}\right)^2} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem spezifischen Widerstand $\rho_0 = \frac{1}{\sigma_1 + \sigma_2}$ ohne äußeres Feld, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\rho}{\rho_0} &= \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \\ &= \frac{\sigma_1 \sigma_2 \left(\frac{q\tau_1}{m_1} - \frac{q\tau_2}{m_2}\right)^2 B^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + B^2 \left(\frac{q\tau_1}{m_1} \sigma_1 + \frac{q\tau_2}{m_2} \sigma_2\right)^2} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Allerdings findet diese Formel nur begrenzt Anwendung, da häufig komplexere elektronische Strukturen auftreten. Dennoch zeigt sie die Hauptmerkmale des normalen Magnetowiderstands auf:

- $\Delta\rho$ ist immer positiv.
- $\Delta\rho$ verschwindet für $\frac{q\tau_1}{m_1} = \frac{q\tau_2}{m_2}$.^{*} Werden die beiden Gruppen von Ladungsträgern im

Magnetfeld um unterschiedliche Beträge abgelenkt, da sie unterschiedliche Massen, Ladungen oder Streuzeiten haben, so kann man kein elektrisches Feld finden, das beide Stromkomponenten in die gleiche Richtung fließen läßt.

^{*} $q = |q_1| = |q_2|$

- $\Delta\rho$ ist für kleine Magnetfelder immer proportional zu B^2 (siehe [33]).
- $\Delta\rho$ neigt bei hohen Magnetfeldern zur Sättigung; dieser Effekt ist aber mit der Wahl geschlossener Fermi-Flächen verbunden. In der Regel lassen sich jedoch kristallographische Richtungen finden, in denen der Magnetowiderstand nicht sättigt.

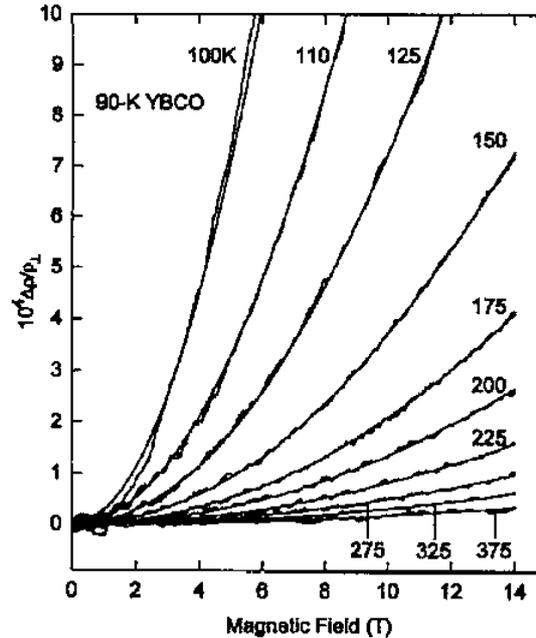


Abb.3.2 Magnetowiderstandseffekt eines YBCO-Einkristalls (aus [33])

Gleichung 3.22 kann für den Fall vieler Ladungsträgertypen erweitert werden, die alle separat zum Strom beitragen. Dadurch lassen sich auch komplizierte Fermi-Flächen behandeln, deren Teile unterschiedliche Werte für $\frac{q\tau}{m}$ besitzen. Auch kann der bereits oben angeführte endliche Magnetowiderstand von Metallen als Beweis für die Änderung von $\frac{q\tau}{m}$ auf der Fermi-Fläche gewertet werden.

Beck [14] hat den OMR-Effekt im Zwei-Band-Modell für Halbleiter berechnet und findet, daß der OMR für ein stöchiometrisches Material am größten ist, wenn die Beweglichkeiten μ_e und μ_h (e : Elektron, h : Loch) gleich sind, während für $\mu_e \neq \mu_h$ die Größe des MR-Effektes von der jeweiligen Ladungsträgerkonzentration abhängt. Abbildung 3.3 zeigt den berechneten OMR-Effekt für Silberselenid. Dazu wurden die in Tabelle 4.1 (vgl. Kapitel 4) zusammengestellten Werte unter der Berücksichtigung der Beziehungen

$$\begin{aligned}
 \sigma_e &= \frac{ne^2\tau_e}{m_e}, & \mu_e &= \frac{e\tau_e}{m_e} \\
 \sigma_h &= \frac{n_h e^2\tau_h}{m_h}, & \mu_h &= \frac{e\tau_h}{m_h}
 \end{aligned}
 \tag{3.23}$$

in Gleichung 3.22 eingesetzt. Da die Beweglichkeit der Elektronen in Silberselenid größer ist als die der Löcher ($\mu_e > \mu_h$), sollte in diesem Material der MR-Effekt mit wachsender Loch-Dichte zunehmen (siehe Abbildung 3.3), während für Elektronen-Überschuß der MR-Effekt wie bei Beck beschrieben abnehmen sollte (Abbildung 3.4).

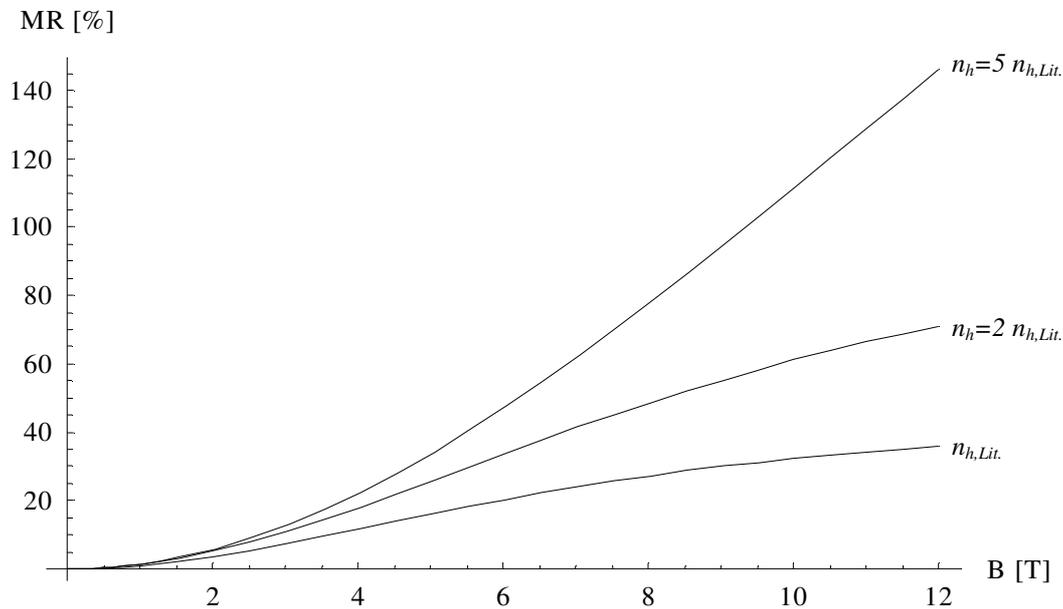


Abb.3.3 Nach Gleichung 3.22 berechneter OMR-Effekt für Silberselenid für unterschiedliche Loch-Konzentrationen. Man erkennt deutlich, wie mit steigender Loch-Dichte, d.h. selenreiches Ag_2Se , der MR-Effekt ansteigt.

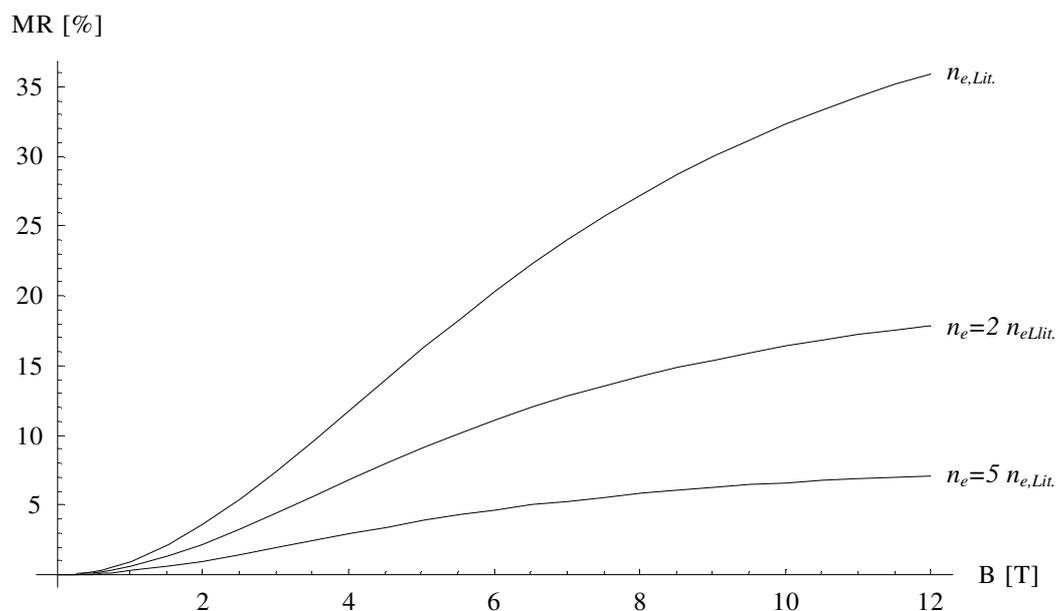


Abb.3.4 Nach Gleichung 3.22 berechneter OMR-Effekt für Silberselenid für erhöhte Elektronen-Konzentrationen. Man erkennt deutlich, wie mit steigender Elektronen-Dichte, d.h. silberreiches Ag_2Se , der MR-Effekt abnimmt.

Bei den hier gemachten Berechnungen wurde $n_e = n_h = 10^{18}$ angenommen (vgl. Tabelle 4.1). Allerdings sind die Angaben bzgl. der Ladungsträgerkonzentration in der Literatur unterschiedlich. Während Junod [79] die hier verwendete Konzentration angibt, rechnet Abrikosov mit $n = 10^{17}$ [10] und Damodara Das findet schließlich $n = 6 \cdot 10^{18}$ [25]. Diese Unterschiede fallen aber – wie aus Gleichung 3.22 direkt abzulesen – nur für $n_e \neq n_h$, d.h. wenn im Silberselenid ein Übergang vom Halbleiter zum Metall stattfindet, ins Gewicht.

Die bisherigen Betrachtungen zum OMR im Zwei-Band-Modell gelten ausschließlich für den transversalen Magnetowiderstand, also für den Fall, daß das Magnetfeld senkrecht zur Stromrichtung verläuft. Für den longitudinalen Magnetowiderstand, d.h. $B \parallel J$, liefert das einfache Zwei-Band-Modell keinen Beitrag, da es in jedem Band Kugelsymmetrie annimmt, man für die Berechnung des longitudinalen Magnetowiderstandes aber von nicht-kugelsymmetrischen Fermi-Flächen ausgehen muß.

3.1.3 Der negative isotrope Magnetowiderstand

Für einige ferromagnetische Übergangsmetalle (z.B. Fe, Co, Ni) beobachtet man, daß diese unterhalb der Curie-Temperatur T_C einen niedrigeren elektrischen Widerstand besitzen als nicht-ferromagnetische Übergangsmetalle, wie z.B. Palladium (siehe Abbildung 3.5).

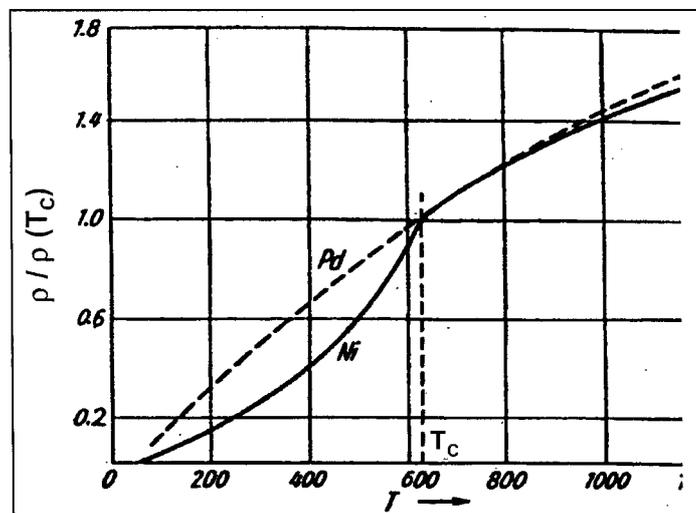


Abb. 3.5: Elektrischer Widerstand von Nickel und Palladium (Coles 1958). Die Widerstandsachse ist auf den spezifischen Widerstand des jeweiligen Materials bei der Curie-Temperatur T_C normiert. (aus [30])

Eine anschauliche Erklärung für diesen Effekt wurde von Sir N. F. Mott gegeben [34]: In einem Übergangsmetall wird der Strom hauptsächlich von den Elektronen des s -Bandes getragen, während der spezifische Widerstand hauptsächlich durch die Streuung dieser s -Elektronen in die freien Zustände des d -Bandes an der Fermi-Kante bestimmt wird. Die hohe Zustandsdichte des d -Bandes resultiert in einer großen Streurrate und damit einem hohen

spezifischen Widerstand der Übergangsmetalle. Im ferromagnetischen Zustand spalten allerdings die d -Subbänder für die Minoritäts- und Majoritätsspins durch die endliche Austauschkopplung auf, und das Subband der Majoritätsspins kann unter die Fermi-Kante absinken (Abbildung 3.6).

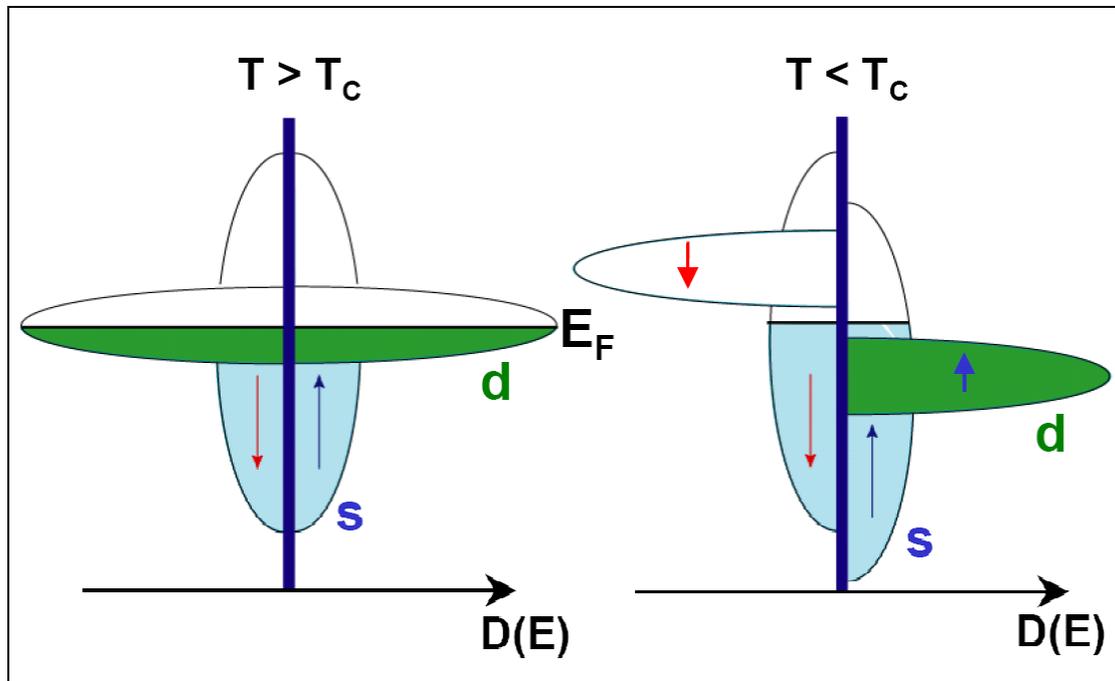


Abb. 3.6: Schematische Darstellung der Aufspaltung der s - und d -Bänder in einem Übergangsmetall durch die endliche Austauschkopplung. (aus [30])

Als Folge können die s -Elektronen mit Majoritätsspin nicht mehr in die d -Zustände gestreut werden, wodurch ihre Mobilität größer wird und der elektrische Widerstand abnimmt. Nach Mott erklärt dies das Absinken des spezifischen Widerstandes eines ferromagnetischen Übergangsmetalls unter den Wert eines nicht-magnetischen Übergangsmetalls. Dies bedeutet, der spezifische Widerstand eines ferromagnetischen Übergangsmetalls ist unterhalb von T_C anomal klein und nimmt zu, wenn die Austauschkopplung mit zunehmender Spinordnung, d.h. steigender Temperatur, abnimmt. Äußere Felder führen aber zu einer Erhöhung der Spinordnung und damit zu einer Abnahme des elektrischen Widerstandes. Dieser negative MR-Effekt ist isotrop, also unabhängig von der Richtung des Stromes zur Magnetisierungs- und Feldrichtung bzw. zur Orientierung der Kristallachsen. Allerdings ist das Modell von Mott für den Widerstandsbeitrag durch Spinordnung in ferromagnetischen Metallen nicht ausreichend, um inelastische Streuprozesse durch Spinfluktuationen zu berücksichtigen. I. A. Campbell und A. Fert haben ein Zwei-Strom-Modell für ferromagnetische Metalle vorgeschlagen, in dem der Widerstand durch eine Parallelschaltung von Leitungskanälen für die Minoritäts- und Majoritätsspinladungsträger beschrieben wird, wobei für beide Kanäle der Effekt von inelastischer Streuung an Magnonen und Austausch zwischen den beiden Kanälen (Spin-Mischung) berücksichtigt wird [35].

3.2 Der Anisotrope Magnetowiderstand (Anisotropic Magneto Resistance)

Der „Anisotrope Magnetowiderstands-Effekt“ (AMR) tritt bei ferromagnetischen Metallen oder Legierungen unterhalb der Curie-Temperatur bei niedrigen Magnetfeldern (bis 0,5 Tesla) auf und beruht auf dem durch das Magnetfeld erzeugten anisotropen Streuquerschnitt der Rumpfelektronen. Je nach Orientierung des Magnetfeldes – longitudinal oder transversal – ist dann der Widerstand des Leiters im äußeren Magnetfeld erhöht oder erniedrigt und dementsprechend der AMR positiv oder negativ. 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.

Betrachtet man den typischen Verlauf des Widerstandes als Funktion eines parallel und senkrecht zur Stromrichtung angelegten Magnetfeldes, so erkennt man, daß bei Erhöhung des Magnetfeldes von Null der beobachtete Widerstand zunächst aus der Anisotropie des Ferromagneten resultiert, der Widerstand also stark von der relativen Orientierung der Magnetisierung und des Stromes abhängt (Abbildung 3.7). Der AMR folgt der zunehmenden Orientierung der magnetischen Domänen parallel zum Magnetfeld und sättigt bei vollkommener Ausrichtung, wobei der Sättigungswert vom Winkel zwischen Strom und Magnetfeld abhängt. Nach der Sättigung variiert der Widerstand für gewöhnlich nur noch wenig mit dem angelegten Feld und zwar entweder durch den positiven oder den negativen Magnetowiderstand durch reduzierte Spin-Unordnung. Der negative MR-Effekt spielt insbesondere in der Nähe der Curie-Temperatur eine wichtige Rolle. Bei Raumtemperatur und 0,5 Tesla liegt der AMR-Effekt (z.B. bei NiFe-Permalloy) bei maximal 5 % und wird unter anderem seit 1990 in Festplatten-Leseköpfen ausgenutzt.

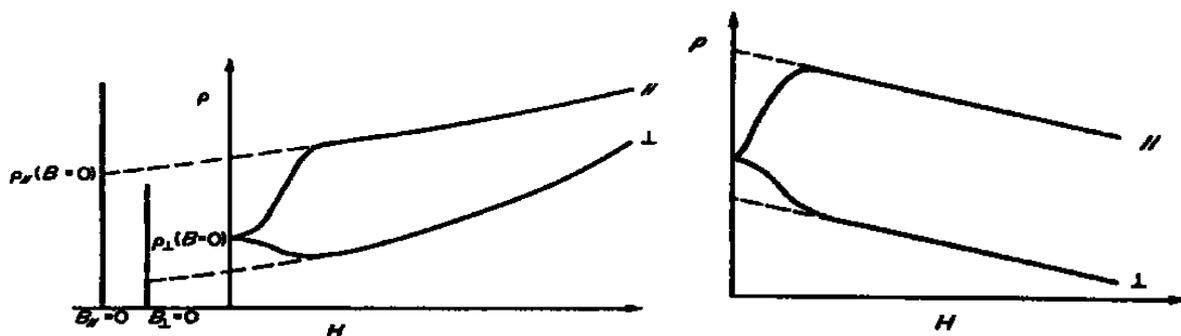


Abb.3.7 Magnetfeldabhängigkeit des spezifischen Widerstandes in einem ferromagnetischen Metall. Im Niederfeldbereich dominiert der AMR, wogegen oberhalb des Sättigungsfeldes der positive Magnetowiderstand (links) oder der negative Magnetowiderstand (rechts) vorherrschen (gestrichelte Linien: Rückextrapolation um reinen AMR zu erhalten). (aus [30])

Die Ursache für die spontane Anisotropie des Widerstandes ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung, die einen orbitalen Beitrag zum Spinmoment liefert. Daraus resultierend ist die Ladungsverteilung nicht kugelsymmetrisch, was bedeutet, daß, wenn z.B. ein orbitaler

Beitrag zum magnetischen Moment in z -Richtung existiert, die Orbitale mit $l_z = 2$ ($3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale) stärker besetzt sind als die mit $l_z = 0$. Daraus ergibt sich eine nicht-sphärische Ladungsverteilung. Aus der Anisotropie der Wellenfunktion folgt nun die Anisotropie des Widerstandes [36].

3.3 Der Riesenmagnetowiderstand (*Giant Magneto Resistance*)

1986 entdeckte Grünberg [1] an mehrlagigen Fe/Cr-Schichten, daß sich die Magnetisierungen benachbarter Fe-Schichten bei Cr-Lagendicken um 1 nm antiparallel ausrichten. Eine weitere Entdeckung von Baibich et al. [37] an derartigen Schichtsystemen aus ferromagnetischen und nicht-magnetischen Metallen führte dann zur Definition des Riesenmagnetowiderstandseffektes oder GMR-Effektes („Giant Magnetoresistance“): Wird durch ein äußeres Magnetfeld die Magnetisierung der einzelnen Lagen parallel ausgerichtet, so sinkt der elektrische Widerstand des Systems erheblich (das „Giant“ ist im Vergleich zum AMR-Effekt zu sehen).

$$GMR = \frac{R_a - R_p}{R_p} \quad (3.24)$$

$R_{a,p}$: Widerstand bei antiparalleler bzw. paralleler Magnetisierungsrichtung

Entgegen der ursprünglichen Annahme, daß der GMR-Effekt ausschließlich in Schichtsystemen auftreten könne, ist heute gesichert, daß dieser auch in granularen Legierungen, in denen ferromagnetische Ausscheidungen in eine nicht-magnetische Matrix eingebettet sind, auftreten kann [38].

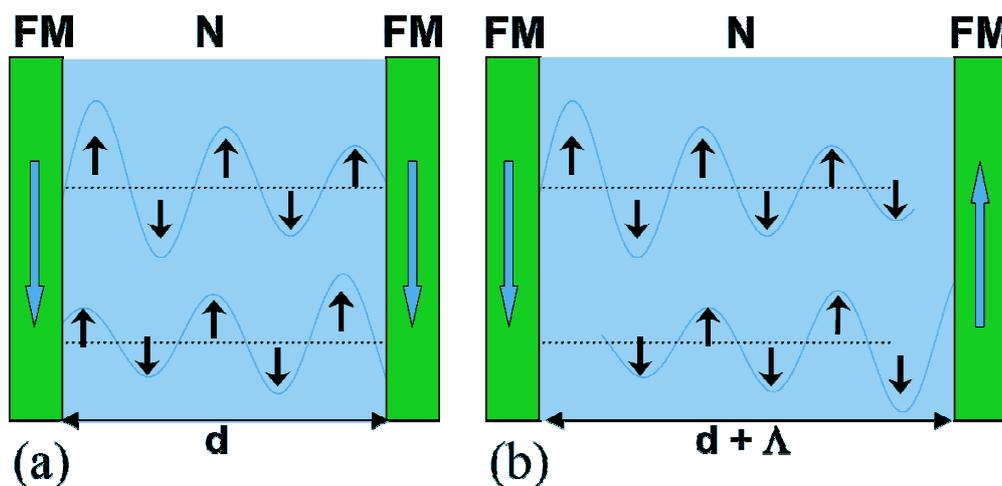


Abb.3.8 Ferromagnetische (a) bzw. antiferromagnetische (b) Kopplung

Bislang existiert noch keine geschlossene Theorie für den GMR-Effekt. Es gilt aber als gesichert, daß zwei physikalische Ursachen zum GMR-Effekt führen:

- 1) Bandstruktureffekte (Intrinsischer GMR)
- 2) Spinabhängige Streuung (Extrinsischer GMR)

3.3.1 Intrinsischer GMR

In ferromagnetischen Materialien ist die Spinentartung der Elektronen aufgehoben. Man unterscheidet zwischen zwei Spinzuständen, den Majoritätselektronen \uparrow mit Spin parallel zur Magnetisierung und den Minoritätselektronen \downarrow mit Spin antiparallel zur Magnetisierung. Im Zweistrom-Modell nimmt man nun an, daß sich die Leitfähigkeiten der beiden Ladungsträgersorten addieren, so daß sich die Gesamtleitfähigkeit zu

$$\sigma_{ges} = \sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow} \quad (3.25)$$

ergibt. Die Berechnung der Leitfähigkeit erfolgt mit dem aus der Boltzmann-Gleichung (Relaxationszeit-Näherung) hergeleiteten Ausdruck für die Leitfähigkeit

$$\sigma_{ges} = \frac{2e^2}{V} \tau \sum_k v(k) v(k) \delta(E(k) - E_F) . \quad (3.26)$$

Da der GMR-Effekt definiert ist als

$$GMR = \frac{\rho_a - \rho_p}{\rho_p} = \frac{\rho_p}{\rho_a} - 1 \quad (3.27)$$

($\rho_{a,p}$: spezifischer Widerstand bei antiparalleler bzw. paralleler Magnetisierungsrichtung) folgt mit Gleichung 3.26 unter Vernachlässigung der Energie- und Spinabhängigkeit der Streuraten:

$$GMR = \frac{\sum_k \delta(E^{\uparrow}(k) - E_F) v_{ki}^{\uparrow 2} + \sum_k \delta(E^{\downarrow}(k) - E_F) v_{ki}^{\downarrow 2}}{2 \sum_k \delta(E^a(k) - E_F) v_{ki}^{a,2}} - 1 . \quad (3.28)$$

Hierbei sind v_{ki} die kartesischen Koordinaten der Fermi-Geschwindigkeit. Mit der Zustandsdichte $N^{\uparrow}(E_F) = \sum_k \delta(E^{\uparrow}(k) - E_F)$ und dem über die Fermi-Flächen gemittelten

Quadrat der entsprechenden Geschwindigkeitskomponenten $\langle v_{ki}^{\uparrow 2} \rangle$ und $\langle v_{ki}^{\downarrow 2} \rangle$ erhält man dann

$$GMR = \frac{N^\uparrow(E_F)\langle v_{ki}^{\uparrow 2} \rangle + N^\downarrow(E_F)\langle v_{ki}^{\downarrow 2} \rangle}{2N^a(E_F)\langle v_{ki}^{a,2} \rangle} - 1. \quad (3.29)$$

Man sieht also, daß der GMR-Effekt von der Zustandsdichte der Majoritäts- und Minoritätsladungsträger an der Fermi-Kante und deren mittlerer Geschwindigkeit abhängt. Weiteren Einfluß auf den GMR haben die Werte von $N^a(E_F)$ und $\langle v_{ki}^{a,2} \rangle$ im Zustand antiparalleler Kopplung, der hinsichtlich der Elektronenpolarisation entartet ist.

3.3.2 Extrinsic GMR

Betrachtet man das Ersatzschaltbild in Abbildung 3.9, so ergibt sich ($a = \rho^\uparrow / \rho$, $b = \rho^\downarrow / \rho$):

$$GMR = \frac{\rho_a - \rho_p}{\rho_p} = \frac{(a-b)^2}{4(a+d_m/d)(b+d_m/d)} \quad (3.30)$$

Hierbei ist d_m die Schichtdicke der magnetischen und d die Schichtdicke der unmagnetischen Schicht sowie ρ der spezifische Widerstand der nicht-magnetischen Schicht. Anhand von experimentellen Daten kann der Unterschied zwischen ρ^\uparrow und ρ^\downarrow abgeschätzt werden. Für eine $[\text{Fe } 3\text{nm} \mid \text{Cr } 0.9\text{ nm}]_{\times 40}$ Schicht wird bei magnetischer Sättigung eine Widerstandsabnahme auf 55 % des Wertes im Nullfeld beobachtet (das entspricht einem GMR-Effekt von 83 %). Geht man davon aus, daß der Majoritätswiderstand ρ^\uparrow vergleichbar mit ρ ist, so folgt daraus, daß ρ^\downarrow etwa um einem Faktor 6,5 größer sein muß als ρ^\uparrow . Dieses ist aber nicht nur auf Streuung allein, sondern partiell auch auf den intrinsischen GMR mit geringerer Zustandsdichte und verringerter Geschwindigkeit der Minoritätsladungsträger durch Ausbreitung stehender Wellen zurückzuführen.

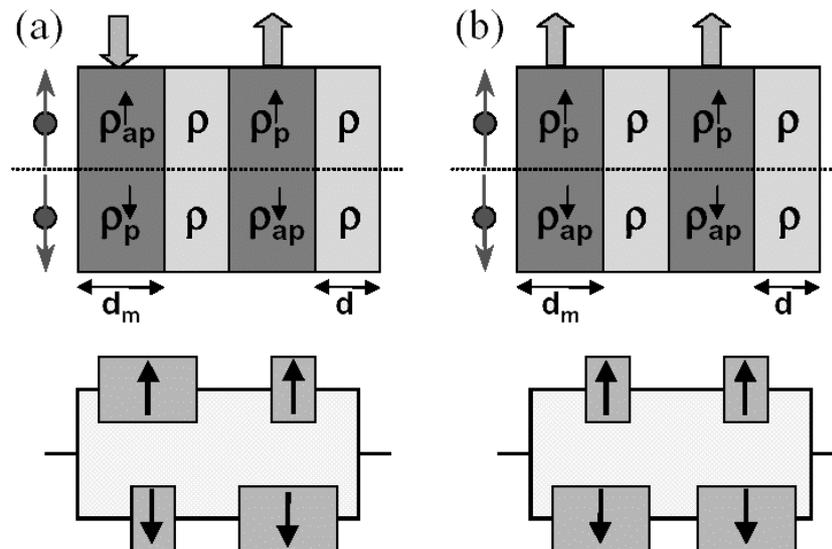


Abb.3.9 Magnetische Vielschicht-Struktur für antiparallele (a) und parallele (b) Magnetisierungsorientierung und Ersatzschaltbilder für die resultierenden Widerstände der zwei Spinsorten. Die Größe des Widerstandes ist durch die Fläche der Symbole angedeutet. Für die ferromagnetische Konfiguration führt die Reihenschaltung der geringeren Widerstände des Majoritätskanals zu einem insgesamt geringeren Widerstand. (aus [30])

3.3.3 GMR-Effekt in nicht-magnetischen Systemen

1997 fanden Verbanck et al. [39] einen positiven GMR-Effekt in einem $[20 \text{ \AA} \text{ Cr} | 60 \text{ \AA} \text{ Ag} | 20 \text{ \AA} \text{ Cr}]$ System (siehe Abbildung 3.10). Der Effekt beträgt bei Feldern bis 8 Tesla bis zu 125 % (OMR: max. 20 %), ist aber bis heute noch nicht verstanden. Bemerkenswert ist hier insbesondere, daß beide Materialien unmagnetisch sind und weder in reinen Cr- noch in reinen Ag-Schichten eine derartig starke Widerstandszunahme beobachtet werden kann.

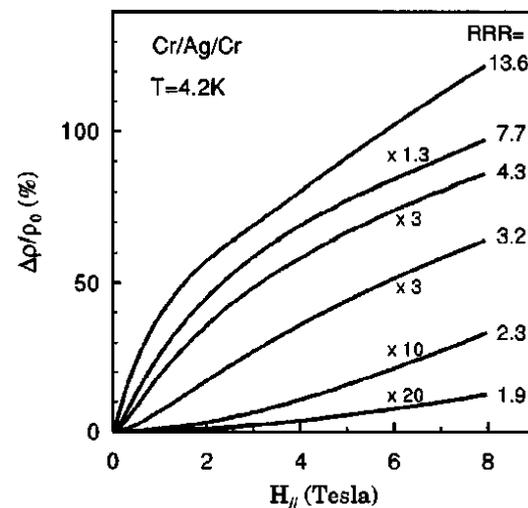


Abb.3.10 Positiver GMR-Effekt in einem Cr-Ag-System mit unterschiedlichem Restwiderstandsverhältnis bei 4.2 K (aus [39])

3.4 Der Tunnel-Magnetowiderstand (*Tunneling Magneto Resistance*)

Eine weitere Variante des Aufbaus einer Heteroschicht (in Analogie zum GMR-Schichtsystem) besteht darin, an Stelle der nicht-magnetischen leitfähigen Zwischenschicht eine Schicht aus isolierendem, nur wenige Atomlagen dickem Material (z.B. Aluminiumoxid) aufzubringen (Abbildung 3.11). Die spinpolarisierten Elektronen können diese Schicht quantenmechanisch „durchtunneln“, d.h. der Ladungstransport findet nicht mehr durch diffusen Transport im Metall, sondern durch das Tunneln über eine isolierende Barriere statt.

Für diese Elemente mit Tunnelbarriere hat man die Bezeichnung „Tunneling Magnetoresistance“ (TMR) eingeführt. Sie besitzen einen höheren Grundwiderstand, den man einfacher messen kann als den geringen Widerstand rein metallischer GMR-Elemente, allerdings ist die Präparation einer auf atomarer Skala kontinuierlichen Aluminiumoxid-Zwischenschicht ohne „pinholes“ (Materialdefekte in Form winziger Löcher in der Isolator-Schicht) schwierig.

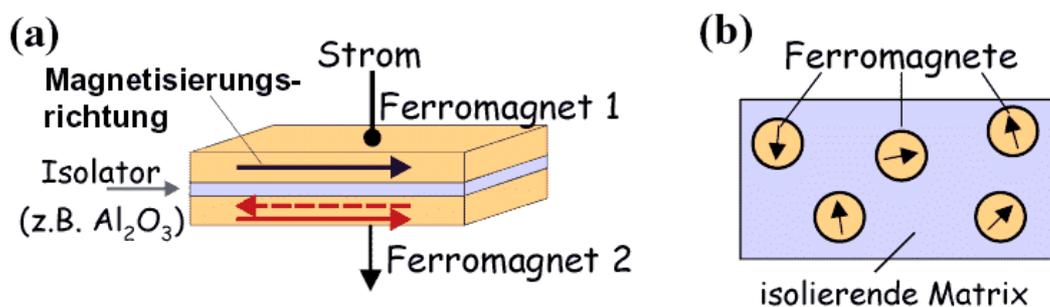


Abb.3.11 Ferromagnetischer Tunnelkontakt (a)
und granulares ferromagnetisches System mit isolierender Matrix (b)

Es existieren verschiedene Ansätze zur Beschreibung der Tunnelprozesse:

1) Elastisches und inelastisches Tunneln

Beim elastischen Tunneln ändert sich die Energie des Elektrons nicht, beim inelastischen Tunneln gewinnt oder verliert das Elektron beim Tunneln Energie. Denkbare Prozesse beim inelastischen Tunneln sind elementare Anregungen/Absorptionen (Phononen, Magnonen, Plasmonen, ...) während des Tunnelprozesses.

2) 1-dimensionales / 3-dimensionales Tunneln

In theoretischen Modellen wird oftmals aus Gründen der Vereinfachung eine eindimensionale Potentialbarriere (Tunneln nur in eine Richtung) angenommen (siehe Abbildung 3.12). Es existieren aber auch Modelle mit dreidimensionaler Tunnelbarriere.

3) Rechteck-Potential bzw. beliebig geformtes Potential

4) Zeitabhängiges Tunneln / zeitunabhängiges Tunneln

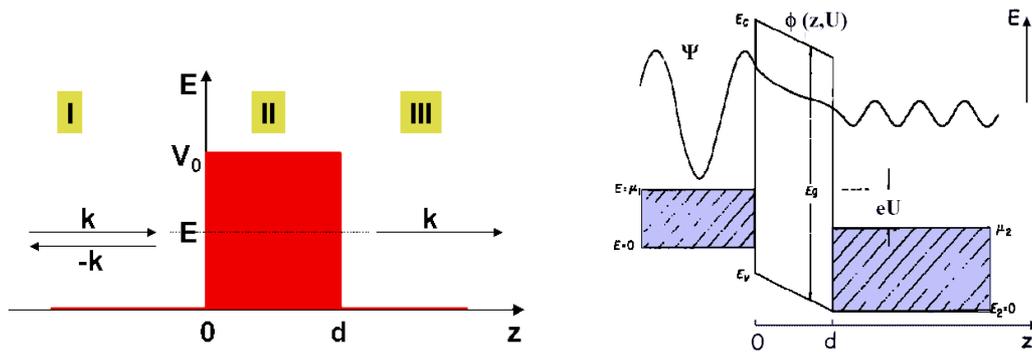


Abb.3.12 Elastisches zeitunabhängiges Tunneln durch eine eindimensionale Barriere:

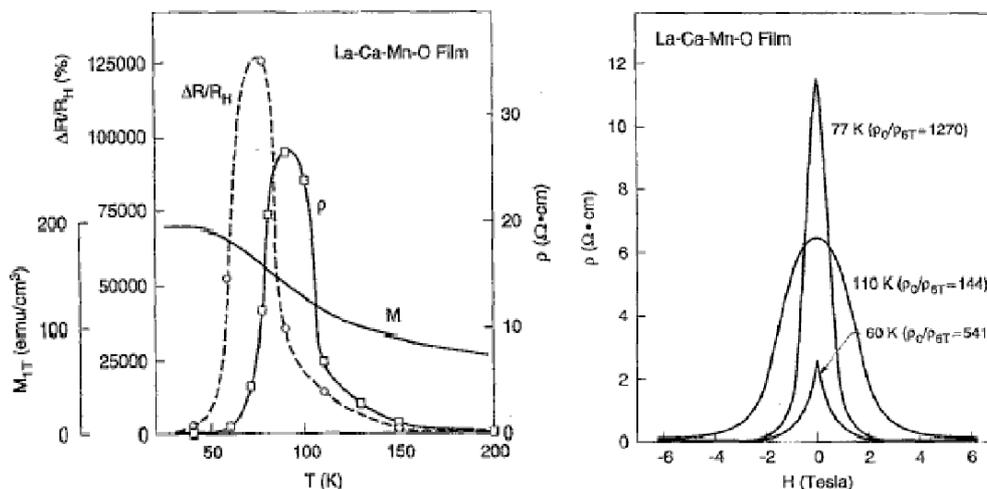
Links: Potentialbarriere mit Höhe V_0 und Breite d

Rechts: Stationäre Gesamtwellenfunktion in einer Tunnelstruktur

3.5 Der Kolossale Magnetowiderstand (Colossal Magneto Resistance)

Der Kolossale Magnetowiderstands-Effekt wurde bereits in den 50er Jahren in gemischt-valenten Manganoxiden von Jonker und van Santen [40] entdeckt, aber aufgrund der Tatsache, daß keine ausreichend hohen Magnetfelder zur Verfügung standen, noch nicht in seiner ganzen Tragweite erkannt. Erst durch die Entdeckung eines extrem großen negativen Magnetowiderstandseffektes bei Raumtemperatur in epitaktischen Schichten durch Kusters und von Helmholtz [3, 4] wurde eine starke Forschungsaktivität zum CMR-Effekt ausgelöst. Heute werden bei tiefen Temperaturen $\Delta R/R(H)$ -Werte von mehr als $10^6\%$ erzielt.

Der CMR-Effekt tritt stets in der Nähe der Curie-Temperatur T_C auf. Ein angelegtes Feld reduziert die Unordnung im Spin-System, wodurch sich der elektrische Widerstand verringert. Weit unterhalb von T_C liegt bereits ein geordnetes Spin-System vor, weit oberhalb von T_C reicht die Energie des Magnetfeldes nicht mehr aus, um die thermisch induzierte Unordnung zu reduzieren.

Abb.3.13 Magnetisierung, spezifischer Widerstand und CMR-Effekt ($> 10^6\%$) eines Films aus $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (aus [41])

Verantwortlich für den CMR-Effekt sind die gemischten Valenzen der Mn-Ionen und das Vorhandensein lokalisierter magnetischer Momente in dotierten Manganaten. Der CMR-Effekt tritt in Perowskit-Strukturen, wie z.B. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, auf (Abbildung 3.14). Undotiert liegen in LaMnO_3 nur Mn^{3+} -Ionen vor. Diese besitzen in ihrer $3d$ -Schale je 4 Elektronen, die alle mit parallelem Spin in die $3d$ -Orbitale eingebaut werden (Gesamtspin $S = 2$). LaMnO_3 ist isolierend und ordnet antiferromagnetisch.

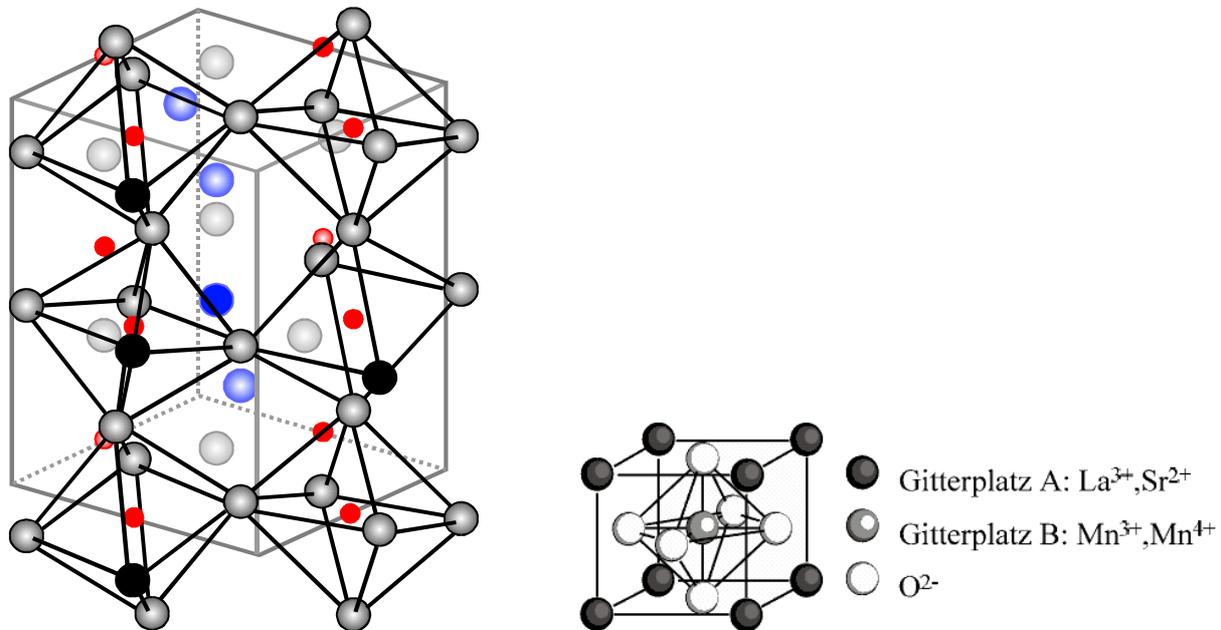


Abb.3.14 Schematische Darstellung der Perowskit-Struktur

Ersetzt man nun das La teilweise durch Sr, so erhält man Mischkristalle der Form $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Sr}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3^{2-}$, die für $0,15 < x < 0,5$ kristallographisch stabil sind, und in denen sowohl Mn^{3+} - als auch Mn^{4+} -Ionen vorliegen. Durch diese Dotierung kann ein Übergang von der paramagnetisch halbleitenden zur ferromagnetisch metallischen Phase stattfinden. Der Transportmechanismus in den gemischtvalenten Manganaten beruht darauf, daß das Überschubelektron der Mn^{3+} -Ionen beweglich ist: Es kann vom Mn^{3+} über das dazwischen liegende Sauerstoff-Ion zum Mn^{4+} springen (Doppelaustausch, Abbildung 3.15). Die Wahrscheinlichkeit hierfür hängt aufgrund der starken Hund'schen Kopplung insbesondere davon ab, ob die lokalisierten magnetischen Momente parallel zum Spin des beweglichen Elektrons ausgerichtet sind (FM: guter Leiter (wg. paralleler Spins), PM: schlechter Leiter). Theoretisch wird dieser Sachverhalt im Doppelaustausch-Modell von Zener [42, 43, 44] beschrieben. 1972 wurde von Kubo und Ohata [45] eine theoretische Beschreibung des Phänomens unter Einführung des sogenannten Doppel-Austausch Hamilton-Operators vorgelegt, welche die wesentlichen Überlegungen von Zener [42], Hasegawa [43] und de Gennes [44] beinhaltet:

$$H = -J \sum_{i,\sigma,\sigma'} (S_i \cdot \sigma_{\sigma,\sigma'}) c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma'} + \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} \quad (3.31)$$

mit $c_{i\sigma}^+$, $c_{i\sigma}$ als Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren eines e_g -Elektrons mit Spin σ an der Stelle des Mn und t_{ij} als Element der Transfer-Matrix, sowie Spin S_i , Pauli-Matrix σ und Austausch-Energie J (Kopplungsenergie der Hund'schen Regel). Während die Super-Austausch Wechselwirkung (SE) eine direkte Spin-Spin-Wechselwirkung ohne Ladungstransfer zwischen dem $3d$ -Orbital des Mn-Ions und dem p -Orbital des Sauerstoffs darstellt, handelt es sich beim Doppel-Austausch (DE) um eine Wechselwirkung, die zu einer ferromagnetischen Ordnung und damit einem Ladungstransfer führt.

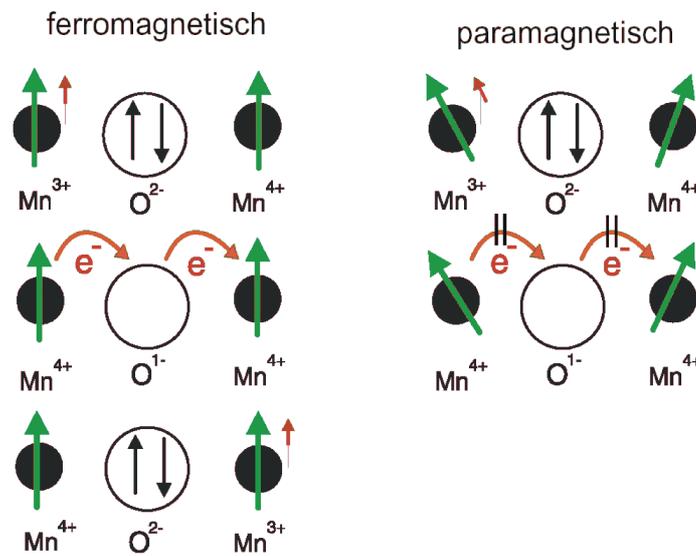


Abb.3.15 Das Überschusselektron der Mn³⁺-Ionen ist beweglich und kann über das dazwischen liegende Sauerstoff-Ion zum Mn⁴⁺-Ion springen. (aus [30])

Im einfachsten Fall bilden die CMR-Manganate eine fcc-Struktur, in der das Mangan-Ion von einem Sauerstoff-Oktaeder umgeben ist. Der Grundzustand der Mn-Ionen besitzt ein energetisch fünffach entartetes $3d$ -Niveau. Die $3d$ -Orbitale des Mangans in einem solchen Oktaeder nehmen an der Aufspaltung der Entartungszustände in die tiefer liegenden t_{2g} -Zustände und die höher liegenden e_g -Zustände teil (Abbildung 3.16). Die t_{2g} -Elektronen der Mn³⁺-Ionen sind schwächer mit den O- $2p$ -Zuständen hybridisiert und werden durch die Aufspaltung des Kristallfeldes stabilisiert, so daß sie durch den starken Kopplungseffekt (SE) lokalisiert sind und (sogar im metallischen Zustand) den lokalen Spin darstellen. Auch die stark hybridisierten e_g -Elektronen werden von dieser Kopplung beeinflusst und bilden einen Mott-Isolator. Werden allerdings Elektron-Fehlstellen oder Löcher in den e_g -Orbitalen erzeugt, nehmen diese Elektronen am Leitungsprozeß teil. Die wichtigste Konsequenz aus der Aufspaltung in Spin- und Ladungs-Bereiche ist aber die starke effektive Kopplung zwischen dem Elektronen-Spin der e_g -Leitungselektronen und dem lokalen Spin der t_{2g} -Elektronen, die der Hund'schen Regel folgt. Die Austauschenergie J_H liegt für Manganate in der

Größenordnung von 2 eV – 3 eV. Durch Erzeugung von Elektron-Leerstellen oder gezieltes Einbringen von Löchern kann ein e_g -Elektron in Abhängigkeit von der lokalen Spin-Konfiguration wandern. Der ferromagnetische Zustand ist bei maximaler kinetischer Energie der Leitungselektronen am stabilsten. Wenn die Temperatur in den Bereich der ferromagnetischen Übergangstemperatur T_C kommt, wird die Spin-Konfiguration zunehmend ungeordneter, was zu einem Anwachsen des Widerstandes in der Nähe von T_C führen sollte. Dementsprechend erwartet man einen großen MR-Effekt bei T_C , da die lokalen Spins leicht durch ein äußeres Feld zu beeinflussen sind, und die Wahrscheinlichkeit für „electron hopping“ abnimmt.

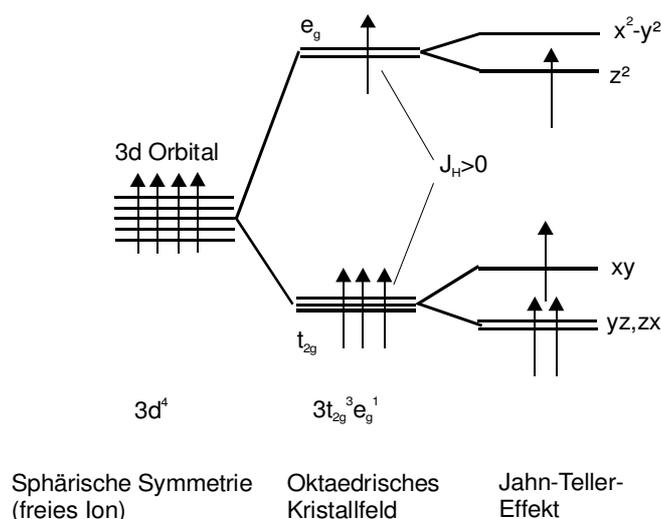


Abb.3.16 Aufspaltung des Kristallfeldes der 5-fach entarteten 3d Niveaus in die tiefer liegenden t_{2g} -Zustände (dreifach entartet) und die höher liegenden e_g -Zustände (zweifach entartet). Der Jahn-Teller-Effekt im MnO_6 Oktaeder bewirkt einen zusätzlichen Shift der Zustände [46].

Die Physik des CMR-Effektes ist allerdings über diese anschauliche Deutung hinaus wesentlich komplexer. Man sieht bereits an einigen einfachen Beispielen, daß die Beschreibung allein durch Doppel-Austausch nicht ausreicht, um z.B. das isolierende Verhalten oberhalb der Curie-Temperatur beim CMR-Effekt oder anomale Leitungsmechanismen im ferromagnetischen Grundzustand zu erklären. Weitere wichtige Faktoren zur vollständigen Beschreibung des CMR sind z.B. Elektron-Gitter Wechselwirkungen, ferromagnetischer/ antiferromagnetischer Super-Austausch zwischen lokalen Spins, Austauschwechselwirkungen zwischen den e_g -Elektronen, u.a.. Diese Wechselwirkungen und Instabilitäten sind neben dem vermutlich dominierenden Doppel-Austausch die Ursache für den CMR-Effekt und die feld-induzierten Metall-Isolator Übergänge. Neben den oben erwähnten Wechselwirkungen ist vor allem die Jahn-Teller-Kopplung zwischen den Leitungselektronen e_g und Verzerrungen des Sauerstoff-Oktaeders von Bedeutung. Diese führt tendenziell zu einer Aufhebung der Entartung des d -Orbitals und stabilisiert über eine Deformation des Metall-Liganden (Mn-O) das Energie-Niveau der besetzten d -Elektronenzustände.

In den letzten Jahren sind neben der Beschreibung des CMR-Effektes durch das Doppel-Austausch-Modell besonders zwei weitere Aspekte zur Beschreibung der Manganate in den Vordergrund gerückt: Phasenseparation und orbitale Freiheitsgrade bzw. orbitale Ordnung. Unter Phasenseparation versteht man hier eine inhomogene Verteilung von Bereichen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften in der Probe, z.B. ferromagnetische, metallische Bereiche in einer antiferromagnetisch geordneten, isolierenden Matrix [47]. Allerdings sind die Resultate aus Experimenten, die die Existenz einer Phasenseparation in Proben mit niedriger Dotierung mit divalenten Ionen (< 30 %) belegen sollen, nicht unumstritten und zum Teil widersprüchlich [30]. Orbitale Freiheitsgrade sind sowohl für den magnetischen Austausch als auch für den elektrischen Transport von großer Bedeutung und es ist daher wichtig zu wissen, ob eine Orbitalordnung stattfindet, und wenn ja, ob mit ihr eine Ladungsordnung einher geht. Die Relevanz von Orbitalordnung und Phasenseparation für die Physik der Manganate wird bis heute kontrovers diskutiert. Eine allgemein anerkannte Theorie zur Beschreibung derselben gibt es aber bisher nicht.

3.6 Das lineare Kapitza-Gesetz und der Quanten-Magnetowiderstand

Anhand der vorangegangenen Ausführungen wird deutlich, daß mit den bislang bekannten MR-Effekten eine wie von Xu et al. [5] in Ag_2Se beobachtete lineare Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes vom angelegten Magnetfeld nicht erklärt werden kann: Der CMR-Effekt beruht auf dem Doppelaustausch und tritt in Materialien mit Perowskit-Struktur auf, der GMR wird in ferromagnetischen Proben beobachtet, während Silberselenid ein diamagnetischer Halbleiter ist, und der AMR-Effekt kommt in weichmagnetischen Proben vor. Da es sich bei den von Xu et al. untersuchten Proben um Bulk-Material und nicht um Schichtsysteme handelt, ist das Auftreten des Tunnel-Magnetowiderstandes ebenfalls mehr als unwahrscheinlich. Auch das Modell des OMR mit seiner quadratischen Feldabhängigkeit kann den linearen Effekt nicht beschreiben. Dennoch wird auch in dieser Arbeit der Versuch unternommen, die beobachteten Effekte wenigstens ein Stück weit mit den Möglichkeiten des Zwei-Band-Modells zu erklären, da das lineare Verhalten nicht bei allen Proben und Feldstärken beobachtet werden kann.

Obwohl bisher keine geschlossene Theorie existiert, um ein lineares Magnetowiderstands-Verhalten zu erklären, waren Xu et al. nicht die ersten, die einen solchen Effekt beobachteten: Schon 1928 berichtete Peter Kapitza [8] von einem linearen MR-Effekt in Wismut bei höheren Feldern und Temperaturen zwischen 80 K und 290 K. Ein Jahr später veröffentlichte er seine Untersuchungen an verschiedenen Metallen, in denen er wiederum ein lineares MR-Verhalten bei starken Magnetfeldern fand [9], was zu dem sogenannten „*linearen Kapitza Gesetz*“ führte. Eine Erklärung für dieses Verhalten wurde erst 1958 von Lifshitz und Peshansky [48] gegeben, die die Elektronen-Bahnen in einem äußeren Magnetfeld klassisch berechneten. Unter der Voraussetzung offener Fermi-Flächen – was für die meisten Metalle zutrifft – leiteten die Autoren her, daß für bestimmte Winkelbereiche $R \sim H^2$ gilt, für polykristalline Proben man hingegen $R \sim H$ findet. Auf diese Weise konnten also die

Messungen von Kapitza an Metallen theoretisch beschrieben werden. Nicht mit der hier vorgestellten Theorie erklärt werden konnte hingegen der lineare Magnetowiderstand in Materialien mit geschlossenen Fermi-Flächen, i.e. Alkali- und Halbmetalle, und die Tatsache, daß Kapitza erstmals einen linearen MR-Effekt in Wismut, einem Halbmetall mit sehr kleinen geschlossenen Fermi-Flächen und einer Elektronen-Konzentration von 10^{17} cm^{-3} , gefunden hatte, geriet in Vergessenheit.

1969 entwickelte A. Abrikosov eine allgemeine Theorie galvanomagnetischer Phänomene in isotropen Metallen [49] und erhielt unter der Annahme, daß sich die Elektronen nur in einem Landau-Band aufhalten (Quanten-Bedingung),

$$\rho_{xx} = \rho_{yy} = \frac{N_i H}{\pi n^2 e c}, \quad R = \frac{1}{n e c} \quad (3.32)$$

mit N_i : Dichte der Streuzentren, n : Elektronendichte, R : Hall-Konstante. Damit Gleichung 3.32 gültig ist, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein:

$$n \ll \left(\frac{eH}{\hbar c} \right)^{3/2} \quad \text{und} \quad T \ll \frac{eH \hbar}{m^* c} \quad (3.33)$$

Die erste Ungleichung liefert $n \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ für ein Magnetfeld von etwa 10 T, während Wismut eine Ladungsträgerkonzentration von $n \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ hat, die zweite ist aufgrund der geringen effektiven Masse $m^* \approx 10^{-2} m_0$ (m_0 : Ruhemasse des Elektrons) von Wismut bis zu Temperaturen von etwa 1000 K erfüllt, so daß die Messungen von Kapitza anhand dieser Theorie erklärt werden konnten.

Zusammengefaßt zeigen die hier vorgestellten Veröffentlichungen, daß das *Kapitza Gesetz* zwei sehr unterschiedliche Phänomene beinhaltet:

- die lineare Abhängigkeit des MR-Effektes in polykristallinen Materialien mit offenen Fermi-Flächen
- den Quanten-Magnetowiderstand (*QMR*).

Ein weiteres Beispiel für den Quanten-Magnetowiderstand sind möglicherweise die 1997 von Xu et al. [5] veröffentlichten MR-Messungen an Silberchalkogeniden. Hier fanden die Autoren einen linearen MR-Effekt für Feldwerte von 10^{-3} T bis 5,5 T in einem Temperaturintervall von 4,5 K bis 300 K, was bedeutet, daß die zweite Bedingung in Gleichung 3.33 nicht erfüllt ist. A. Abrikosov entwickelte nun in einer weiteren theoretischen Arbeit [10] ein Modell zur Beschreibung dieses Verhaltens, indem er

- (i) inhomogene Proben, die Silber-Cluster enthalten sowie
- (ii) einen Halbleiter ohne Energielücke mit linearem Energiespektrum

voraussetzte. Letztere Annahme begründet sich in einem Konzept, das P. Junod et al. in [50] für die Hochtemperatur α -Phase von Ag_2Se vorgestellt haben: Aufgrund der zunehmenden Beweglichkeit der Silber-Ionen entsteht eine erhebliche Unordnung, welche sowohl im Leitungs- als auch im Valenzband zur Entstehung von Einschnürungen führt. Unter Umständen überlappen die Bänder und das Material wird metallisch, es handelt sich dabei – im Einklang mit den Experimenten – um eine direkte Energielücke. Aliev et al. beschrieben in einem unveröffentlichten Aufsatz [51, 52], daß beim Ag_2Te mit zunehmender Temperatur ein Phasenübergang von einem „narrow-gap“ Halbleiter zu einem „gapless“ Halbleiter stattfindet. Da ein Hauptgrund für die Änderung des elektronischen Spektrums in der Unordnung zu sehen ist, ist anzunehmen, daß dasselbe auch aufgrund von Dotierung und nicht aufgrund einer höheren Beweglichkeit eintritt. Daraus folgend kann die nicht-stöchiometrische Verbindung nicht mehr wie ein Halbleiter, dessen Bänder mit Ladungsträgern dotiert wurden, betrachtet werden, sondern es muß von einer anderen Phase ausgegangen werden, die eher einem Halbleiter ohne Energielücke gleicht [53]. Letzterer ist eine Substanz, die bei $T = 0$ ein vollständig gefülltes Valenzband und ein leeres Leitungsband hat. Aufgrund des kleinen Wertes der effektiven Masse der Ladungsträger [52] hat es nun den Anschein, daß das Energiespektrum in beiden Bändern linear ist. Die Möglichkeiten eines linearen Spektrums wurden von Abrikosov et al. [54] diskutiert: Es kann die Folge einer kubischen Symmetrie ohne Inversionszentrum sein, oder aber an einem zufälligen Punkt im reziproken Raum durch gezieltes „tuning“, wie z.B. durch Druck oder Dotierung, entstehen.

Insgesamt findet Abrikosov in [10] für den spezifischen Widerstand in inhomogenen Halbleitern mit verschwindender Energielücke

$$\rho_{xx} = \rho_{yy} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{e^2}{\epsilon_\infty v} \right)^2 \frac{N_i}{ec n_0^2} H \cdot \ln \epsilon_\infty, \quad (3.34)$$

mit der Elektronen-Geschwindigkeit v und der „Umgebungs-Dielektrizitäts-Konstanten“ ϵ_∞ der Atomrümpfe. Man erhält also unter den oben angeführten Annahmen tatsächlich eine lineare Abhängigkeit des Widerstands von H , mit der interessanten Eigenart, daß dieser ausdrücklich unabhängig von der Temperatur ist. Nichtsdestotrotz wird anhand der experimentellen Daten [5, 11] deutlich, daß der Widerstand von der Temperatur abhängen muß, und zwar in der Art, daß er bei einer Temperaturänderung von 4,5 K zu 300 K etwa um das Dreifache abnimmt. Diese im Gegensatz zur erwarteten merklichen Zunahme eher kleine Abnahme von ρ zeigt, daß jene nicht durch die Phononen-Streuung hervorgerufen wird, sondern von der Änderung der Dotierung (n_0) abhängt. Qualitativ wird dies durch die tatsächliche Abnahme der beobachteten Hall-Konstanten und des spezifischen Widerstands mit der Temperatur untermauert, die bei derselben Temperatur beginnt: 60 K – 70 K in $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ und 100 K – 130 K in $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$. Dieses Ergebnis von Abrikosov, auf das des öfteren in den weiteren Kapiteln Bezug genommen wird, stellt den theoretischen Rahmen dieser Arbeit.

Über diese Ausführungen hinausgehend erweiterte Abrikosov 1999 seine Theorie des Quanten-Magnetowiderstandes auch für geschichtete Halbmetalle [55]. In dieser Arbeit bezieht er sich auf Messungen von Bud'ko et al. [56], die den Magnetowiderstand verschiedener Selten-Erd-Diantimonide untersuchten und einen großen nahezu linearen MR-Effekt ($MR > 50\,000\%$ für $B = 5,5\text{ T}$ und $T = 2,2\text{ K}$ in SmSb_2) fanden. In ihrer Veröffentlichung diskutierten die Autoren neben den experimentellen Ergebnissen auch verschiedene theoretische Ansätze zur Beschreibung des von ihnen beobachteten MR-Verhaltens, ohne zu einer befriedigenden Lösung zu kommen. Abrikosov führt die hier aufgetretenen Effekte ebenfalls auf den *QMR* zurück, der unter bestimmten Bedingungen in geschichteten Systemen eine dominierende Rolle spielen kann. Er geht hier von dem Energie-Spektrum des Graphit aus und findet so für den spezifischen Widerstand

$$\rho_{xx} = \frac{HN_i}{\pi e c n_0^2} \frac{\sinh(1/\theta)}{\cosh(m/\theta) + \cosh(m/\theta)} \quad (3.35)$$

mit den dimensionslosen Variablen $m = \mu/t$ (μ : chemisches Potential), $\theta = T/t$ (T : Temperatur) sowie der Bandweite $2t$. Auch hier existiert demnach wieder eine lineare Abhängigkeit des Widerstandes vom Magnetfeld, solange m konstant bleibt.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, daß man bereits in den 20er Jahren des vergangenen Jahrhunderts lineare MR-Effekte in Metallen und Halbmetallen beobachtete, ohne daß diese Beobachtungen abschließend theoretisch behandelt wurden. Diese lineare Abhängigkeit des Widerstandes vom angelegten Magnetfeld muß auf zwei unterschiedliche Phänomene zurückgeführt werden: Zum einen tritt sie bei hohen Feldern in polykristallinen Metallen auf und kann klassisch beschrieben werden (vgl. [48]), zum anderen beobachtet man sie in Halbmetallen und einigen einkristallinen Metallen, die sog. „Pockets“ auf der Fermi-Oberfläche sowie eine geringe effektive Masse aufweisen. Dieser in Halbmetallen beobachtete Effekt ist der sogenannte Quanten-Magnetowiderstand, der ausführlich von Abrikosov behandelt wurde (siehe [10, 49, 55, 57]). Der QMR zeigt ein lineares MR-Verhalten und keine (bzw. nur sehr geringe) Temperaturabhängigkeit.

4 Silberselenid

4.1 Phasengebiete

Silberselenid gehört zu der Gruppe der $A^I B^{VI}$ Halbleiter, die sich durch eine hohe Ladungsträgerdichte ($10^{17} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) auszeichnen. Struktur- und Transportuntersuchungen [58 – 68] haben ergeben, daß Silberselenid in einer Hochtemperatur- und einer Tieftemperaturphase vorliegt, wobei der Übergang zwischen den beiden Phasen bei 133°C stattfindet. Die Tieftemperaturphase des Ag_2Se , das sogenannte $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$, hat eine orthorhombische oder monokline Struktur (vgl. S.58) und verhält sich bei Raumtemperatur wie ein Halbleiter, während die Hochtemperaturphase des Ag_2Se , das $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$, eine kubische Struktur (bcc) hat und metallische Eigenschaften aufweist. Analog existieren auch in den anderen beiden Ag/X -Systemen (Ag_2Te , Ag_2S) kubische Hochtemperatur-Phasen (hier β -Phasen genannt), die bei Temperaturen zwischen 100°C und 200°C in eine nicht-kubische Tieftemperaturphase (α -Phase) übergehen. Die kubische Phase, mit einem kubisch innenzentrierten Chalkogenuntergitter im $\beta\text{-Ag}_{2+\delta}\text{S}$ und $\beta\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ bzw. einem kubisch flächenzentrierten Chalkogenuntergitter im $\beta\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Te}$, weist in allen drei Systemen eine sehr große Silberionenleitfähigkeit auf, die auf eine weitgehende strukturelle Fehlordnung des Kationenuntergitters zurückzuführen ist. Zu höheren Temperaturen schließen sich weitere Phasen an, die bezüglich ihrer Transporteigenschaften bisher wenig untersucht worden sind, so daß meist die β -Phasen als Hochtemperaturphasen bezeichnet werden.*

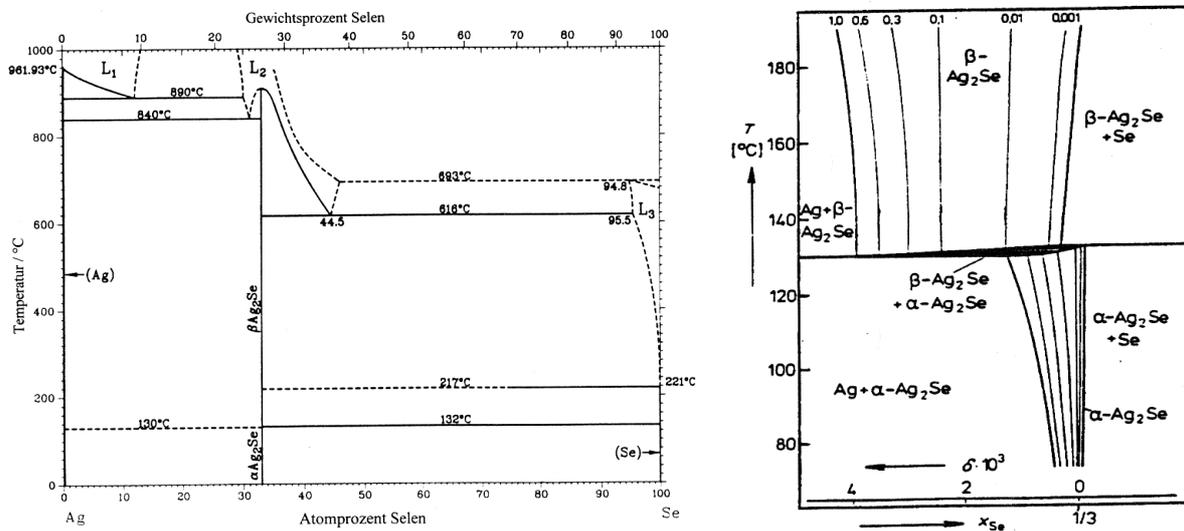


Abb.4.1 links: Phasendiagramm des Systems Ag-Se (aus [58])

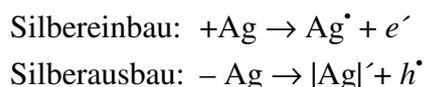
rechts: Ausschnittsvergrößerung des Phasendiagramms des Systems Ag-Se am $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}/\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ -Umwandlungspunkt. (aus [60])

* Da die Möglichkeit, Abweichungen von der idealen Stöchiometrie (2:1) mittels galvanischer Ketten elektrochemisch einzustellen und zu kontrollieren (Coulometrische Titration) [58], ein präzises Studium der Transporteigenschaften erlaubt, stehen aus chemischer Sicht eine Reihe sehr zuverlässiger Materialdaten zur Verfügung.

Die Gitterstruktur der Tieftemperaturphase in Silberselenid wird meist als orthorhombisch beschrieben, es existieren allerdings auch Veröffentlichungen, die diese Phase als tetragonal beschreiben. Eine zusammenfassende Darstellung der Arbeiten zur Strukturbestimmung des α -Silberselenids findet sich bei Karakaya et al. [69] und Guenter et al. [70]. Im Falle dünner Silberselenid-Schichten ist die Situation komplizierter: Dort findet man im Bereich der Tieftemperaturphase orthorhombische, tetragonale, monokline und kubische Strukturen [63, 70].

Von besonderem Interesse für das Magnetowiderstandsverhalten sind die bei Raumtemperatur stabilen Tieftemperaturphasen α - $\text{Ag}_{2+\delta}\text{X}$ mit nur sehr geringen Abweichungen δ von der idealen Stöchiometrie. Ausführliche Untersuchungen des Phasendiagramms von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$ und $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ finden sich bei Schmalzried et al. [59, 60, 71] (Abbildung 4.1). Die Gleichgewichts-Phasendiagramme des Silbersulfids und -selenids zeigen mit dem monoklinen α - $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$ und dem orthorhombischen α - $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ jeweils nur eine einzige Tieftemperaturphase, allerdings gibt es aus Untersuchungen verschiedener Autoren Hinweise auf die Existenz einer zusätzlichen metastabilen monoklinen Tieftemperaturphase im Ag/Se-System mit besonderen Transporteigenschaften [61, 62]. Bei Reye und Schmalzried [72] finden sich Beobachtungen über die Verbreiterung des sehr engen Phasengebietes von α - $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$ durch wiederholte Phasentransformationen der Art $\alpha \leftrightarrow \beta$, welche Schmalzried auf die Adsorption von Überschußmetall oder -chalkogen an Nichtgleichgewichtsdefekten (Versetzungen, Korngrenzen) zurückführt, die während der Phasentransformation gebildet werden. Umfangreichere und sehr detaillierte Untersuchungen zur Verbreiterung des Phasengebietes des α - $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ und zur Ausscheidung von überschüssigem Silber in Form von Metall-Clustern finden sich bei Taniguchi et al. [68, 73, 74].

Silberselenid und Silbertellurid sind bei tiefen Temperaturen Halbleiter mit sehr kleiner Bandlücke (α - $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ und α - $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$, siehe Tabelle 4.1). Durch Metallunter- oder Metallüberschuß kann sowohl die Loch- bzw. Elektronenkonzentration erhöht werden, was durch Messungen der elektronischen Teilleitfähigkeit belegt werden kann [60, 75], als auch die Konzentration der entsprechenden Kationenleerstellen und Zwischengitterkationen variiert werden. Messungen der ionischen Teilleitfähigkeit belegen auch, daß sich diese Phasen durch eine ausgeprägte Frenkel-Fehlordnung im Kationenuntergitter auszeichnen [67, 76, 77]. Der Silberein- bzw. -ausbau im über-/unterstöchiometrischen Silberselenid erfolgt gemäß:



d.h. es wird beim Silbereinbau ein zusätzliches Elektron und ein Silber-Ion im Zwischengitter erzeugt, während beim Silberausbau ein weiteres Elektronenloch h^{\bullet} und eine Leerstelle im regulären Gitter entsteht. Abbildung 4.2 zeigt das Brouwer-Diagramm für α -Silberselenid.

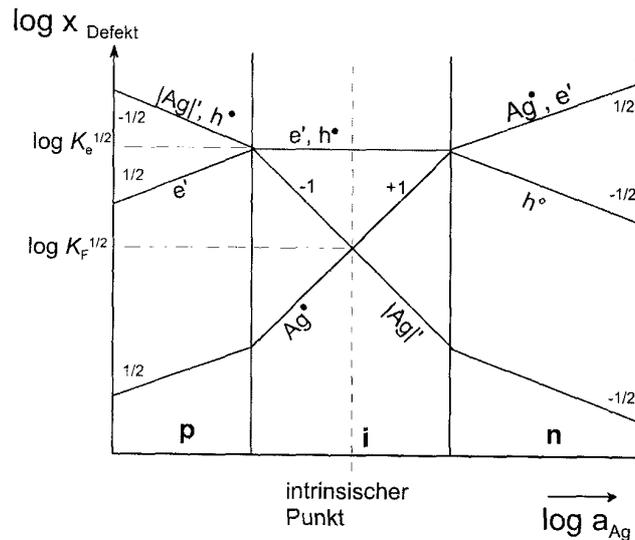


Abb.4.2 Brouwer-Diagramm* für α -Silberselenid. Aufgetragen ist der Logarithmus der Defektkonzentration gegen den Logarithmus der Silberaktivität. (aus [14])

Man erkennt im Brouwer-Diagramm drei unterschiedliche Bereiche: Den p -Bereich mit einer hohen Löcher- und Leerstellen-Konzentration, den n -Bereich mit einer hohen Konzentration von Elektronen und Zwischengitterionen, sowie den i -Bereich um den intrinsischen Punkt. Während in den beiden erstgenannten Bereichen der Logarithmus der Zwischengitterionen und Elektronen die Steigung $\frac{1}{2}$ bzw. der der Leerstellen und Löcher $-\frac{1}{2}$ hat, ändert sich im i -Bereich der Logarithmus der ionischen Defekte stark (Steigung ± 1), wohingegen die Konzentration der elektronischen Defekte hier als konstant angesehen werden kann. Da im Silberselenid grundsätzlich mehr Silber ein- als ausgebaut werden kann, ist der p -Bereich schmaler als der n -Bereich. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß ein über- oder unterstöchiometrischer Metallgehalt die Elektronen- bzw. Lochkonzentration erhöht, woraus eine Änderung der Leitfähigkeit folgen sollte, da diese die Konzentration der Ladungsträger beinhaltet. Für die elektronische Teilleitfähigkeit in Silberselenid ist hier allerdings nur eine minimale Änderung zu beobachten, da die intrinsische Elektronen- bzw. Loch-Konzentration bereits sehr hoch ist. Anders bei der ionischen Teilleitfähigkeit: Aufgrund der wesentlich geringeren intrinsischen Konzentration der ionischen Defekte wirkt sich hier die Konzentrationsänderung durch Silberein- bzw. -ausbau deutlich stärker auf die Leitfähigkeit aus.

Die elektronischen und ionischen Leitfähigkeiten der Silberchalkogenide wurden intensiv studiert, meist jedoch nur bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur (siehe auch Tabelle 4.1). Auffallend ist hier, daß die Eigenschaften der Tieftemperaturphasen des Silberselenids und des Silbertellurids vergleichbar sind, während sich Silbersulfid in den elektronischen

* Das Brouwer-Diagramm ist die Auftragung der Defektkonzentration in einer Verbindung in Abhängigkeit von der Aktivität einer Komponente der Verbindung. Die Exponenten der Silberaktivität ergeben die Steigung der jeweiligen Geraden. Näheres hierzu, incl. der Herleitung des Brouwer-Diagramms für Silberselenid findet sich in [14].

Eigenschaften stark von diesen unterscheidet (deutlich größere Bandlücke). Ergänzt werden die Transportuntersuchungen durch Messungen der chemischen Diffusionskoeffizienten der Metallkomponente sowie Messungen der elektronischen und ionischen Thermokraft [67, 76].

	α -Ag ₂ S	α -Ag ₂ Se	α -Ag ₂ Te
Struktur	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P 2 ₁ /c
Phasenumwandlungs- Temperatur ($\alpha \rightarrow \beta$)	176 °C	133 °C	145 °C
Phasenbreite $\Delta\delta$	$5 \cdot 10^{-6}$ (150°C) ⁷⁸	$8 \cdot 10^{-4}$ (100°C) ⁷⁸	$1 \cdot 10^{-3}$ (100°C) ⁷⁸
Ionische Fehlordnung	Frenkel-Typ	Frenkel-Typ	Frenkel-Typ
Elektronische Fehlordnung (E_g : Bandlücke; μ_n, μ_p : Beweglichkeit der Elektronen n bzw. Löcher p ; m_n^*, m_p^* : effektive Masse der Elektronen bzw. Löcher; m_0 : Ruhemasse des Elektrons; n_n, n_p : Konzentration der Elektronen bzw. Löcher)	Halbleiter $E_g = 1,34$ eV (0 K) $\mu = \mu_n / \mu_p = 3,4$ $\mu_n = 63,5$ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ $\mu_p = 18,7$ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ $m_n^*/m_0 = 4,55$ $m_p^*/m_0 = 7,69$ $n_n = n_p \cong 10^{15}$ cm ⁻³ bei 100 °C ⁷⁹	Halbleiter $E_g = 0,07$ eV (0 K) $\mu = \mu_n / \mu_p = 3,8$ $\mu_n = 1920$ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ $\mu_p = 505$ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ $m_n^*/m_0 = 0,32$ $m_p^*/m_0 = 0,53$ $n_n = n_p \cong 10^{18}$ cm ⁻³ bei 100 °C ⁷⁹	Halbleiter $E_g = 0,064$ eV(0K) ⁸⁰ $\mu = \mu_n / \mu_p = 67,9$ $\mu_n = 5430$ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ $\mu_p = 80$ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ $m_n^*/m_0 = 0,08$ $m_p^*/m_0 = 1,49$ $n_n = n_p \cong 10^{18}$ cm ⁻³ bei 100 °C ^{81, 82}
Ionische Leitfähigkeit	10^{-2} S cm ⁻¹ (150 °C) ⁷⁵	10^{-2} S cm ⁻¹ (100 °C) ⁸⁰	10^{-3} S cm ⁻¹ (100 °C) ⁸⁰
Elektronische Leitfähigkeit	10^{-1} S cm ⁻¹ (100°C) ⁷⁹	10^3 S cm ⁻¹ (100°C) ⁷⁹	10^3 S cm ⁻¹ (100 °C) ⁸⁰

Tab.4.1 Zusammenstellung einiger wichtiger Defekt- und Transporteigenschaften der binären α -Phasen in den Systemen Ag-X (X = S, Se, Te). (aus [14])

4.2 Galvanomagnetische Eigenschaften

4.2.1 Abhängigkeit vom Magnetfeld

Zum galvano- und thermomagnetischen Verhalten der Hochtemperaturphasen ($T \geq 373$ K) von Ag₂Se und Ag₂Te liegen Arbeiten von Miyatani et al. [83, 84] vor, zu den hier interessierenden Tieftemperaturphasen ($T \leq 300$ K) finden sich hingegen nur wenige Arbeiten, die zudem ausschließlich an Proben durchgeführt wurden, deren Stöchiometrieabweichung wenig oder nicht ausreichend kontrolliert wurde. Während Messungen des Hall-Effektes zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften der Silberchalkogenide von verschiedenen Autoren durchgeführt wurden, berichtet Junod [79] erstmals von Messungen des elektrischen Widerstands im Magnetfeld und damit des MR-Effektes von α -Ag₂Se. Er bestimmt den transversalen Magnetowiderstand für verschiedene Temperaturen, welcher hier bei 20°C und 1 Tesla etwa 1 % beträgt. Böttger und Meister [85] finden dagegen für die Tieftemperaturphase des Silbertellurids immerhin einen MR-Effekt von etwa 15 % bei 0,7 T und -140°C. Tabelle 4.2 zeigt exemplarisch die Zusammenstellung einiger neuerer Arbeiten zum Magnetowiderstand in Silberchalkogeniden.

	Material	Art der Probe	δ	n	MR	B_{linear}	T_C ($B=0T$)	$\rho(T)$
Xu et al. [5] (1997)	$Ag_{2+\delta}Se$	Bulk-Material,	0,01 – 0,33	$2,5 \cdot 10^{17} - 9 \cdot 10^{17}$	350 % bei 4,5 K und 5,5 T	$10^{-3}T$ bei 4,5 K	60 K	Metall-Halbleiter-Übergang bei T_C , $\xi \sim 1,2$
	$Ag_{2+\delta}Te$	n -dotiert					100 K	
Chuprakov Dahmen [12] (1998)	$Ag_{2+\delta}Te$	Schichten, $d=200$ nm – 280 nm, p -dotiert	-0,07 – -0,08		200 % bei 5 K und 6 T, 300% bei 7 T und 50 K	1,5 T bei 5 K	70 K bei 5 T	ρ unabhängig von T für $T < 70$ K und $B = 0$ T, für $B = 5$ T: Metall-Halbleiter-Übergang bei $T = 70$ K, $\xi \sim 1,5$
Ogorelec et al. [11] (1999)	$Ag_{2+\delta}Se$	Bulk-Material		$1,2 \cdot 10^{18} - 4,4 \cdot 10^{18}$ bei 4,2 K	36 % bei 4,2 K und 9 T	< 3 T bei 4,2 K	170 K – 200 K	temperatur-unabhängig für $T < 30$ K, Metall-Halbleiter-Übergang bei T_C , $\xi \sim 2,5$
Liang et al. [87] (2000)	$Ag_{2+\delta}Te$	Multilayer Schichten $d > 130$ nm, n -dotiert	0,2 – 0,5		25 % bei 300 K und 2 T, richtungs-abhängig			
Schnyders et al. [86] (2000)	$Ag_{2+\delta}Te$	Bulk-Material, n - und p -dotiert	$-5 \cdot 10^{-4} < \delta < 1,2 \cdot 10^{-3}$	p -dotiert: $7,6 \cdot 10^{17} - 8 \cdot 10^{17}$	350 % bei 5 K und 5,5 T	p -dotiert: $R \sim B^2$	p -dotiert: ~ 80 K	Metall-Halbleiter-Übergang bei T_C , $\xi \sim 1,3$ (n -dotiert) $\xi \sim 2,5$ (p -dotiert)
				n -dotiert: $1,5 \cdot 10^{17} - 4 \cdot 10^{17}$		n -dotiert: $< 0,1$ T bei 5 K	n -dotiert: ~ 65 K	
Manoharan et al. [13] (2001)	$Ag_{2+\delta}Se$	Bulk-Material, n -dotiert	$\leq 0,2$		250 % bei 4,2 K und 16 T	3 T	105 K – 130 K	Metall-Halbleiter-Übergang bei T_C , $\xi \sim 1,3$
Beck [14] (2002)	$Ag_{2+\delta}Se$	Bulk-Material, n -dotiert	$10^{-6} < \delta < 0,33$		200% bei 2 K und 8 T	$\sim 0,6$ T bei 2 K ($\delta = 0,33$)		
						$\sim 0,1$ T bei 303 K ($\delta = 0,004$)		

Tab.4.2 Zusammenstellung einiger Daten zum MR-Effekt in $Ag_{2+\delta}Se$ bzw. $Ag_{2+\delta}Te$:

δ : Stöchiometrieabweichung, n : Anzahl der Elektronen, MR: Magnetowiderstandseffekt, B_{linear} : Feld ab dem das MR-Verhalten ausschließlich linear wird, T_C : Übergangstemperatur im Nullfeld, $\rho(T)$: Änderung des Widerstands mit der Temperatur, ξ : maximale Änderung des spezifischen Widerstands mit der Temperatur $\xi = \frac{\rho(T_C)}{\rho(4,2K)}$.

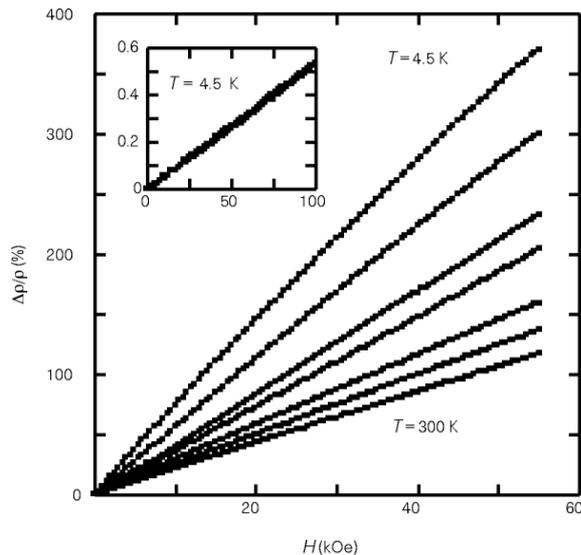


Abb.4.3 Magnetowiderstand $\Delta\rho(T, H)/\rho(T, 0)$ für $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ als Funktion des Magnetfelds H für Temperaturen $T= 4,5 \text{ K}, 30 \text{ K}, 60 \text{ K}, 90 \text{ K}, 180 \text{ K}, 270 \text{ K}$ und 300 K . Der Einsatz zeigt, daß die lineare Feldabhängigkeit bis zu H -Werten von wenigen Oe erhalten bleibt. (aus [5])

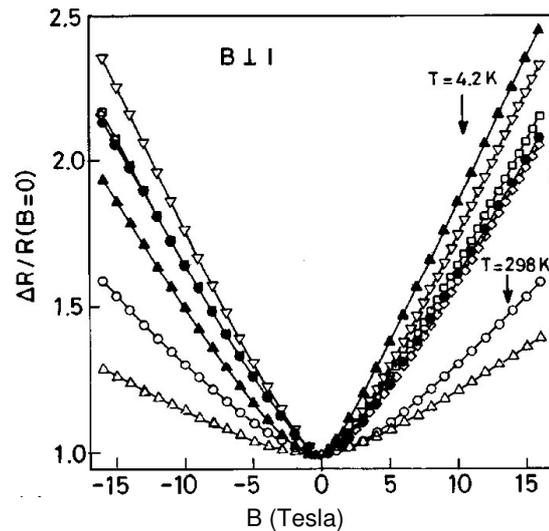


Abb.4.4 Transversaler MR-Effekt in Abhängigkeit vom angelegten B-Feld bei 4,2 K
 (\square : Ag_2Se , \blacktriangle : $\text{Ag}_{2,05}\text{Se}$, \diamond : $\text{Ag}_{2,1}\text{Se}$,
 \bullet : $\text{Ag}_{2,15}\text{Se}$, ∇ : $\text{Ag}_{2,2}\text{Se}$)
 bzw. 298 K (\circ : $\text{Ag}_{2,15}\text{Se}$, \triangle : $\text{Ag}_{2,05}\text{Se}$).
 (aus [13])

1997 untersuchten Xu et al. [5] erstmals den transversalen Magnetowiderstands-Effekt von silberreichem Silberselenid und -tellurid mit einer Zusammensetzung weit außerhalb des Phasengebietes der homogenen Tieftemperaturphasen und fanden einen ungewöhnlich großen Magnetowiderstands-Effekt von 100 % für Silberselenid und 120 % für Silbertellurid bei 300 K und 5,5 Tesla bzw. 370 % bei 4,5 K und 5,5 T (Abbildung 4.3). Bemerkenswert ist bei diesen Messungen neben dem erstaunlich großen MR-Effekt auch, daß dieser bis hin zu sehr kleinen Magnetfeldern ($B = 10^{-3} \text{ T}$) linear verläuft und nicht gemäß dem OMR-Effekt quadratisch mit dem Magnetfeld zunimmt. Ogorelec et al. [11] versuchten die von Xu et al. berichteten experimentellen Ergebnisse an Silberselenid zu reproduzieren, fanden aber wesentlich geringere Magnetowiderstands-Effekte von maximal 30 % bei 5,5 Tesla, sowie einen weniger deutlich ausgeprägten linearen Verlauf als bei Xu et al.; hier wurde erst bei Feldern von 3 T (4,2 K) bzw. 6 T (273 K) ein linearer Magnetowiderstand gemessen. Dieses deutlich differenziertere MR-Verhalten könnte auf die Tatsache zurückgeführt werden, daß Ogorelec et al. mit rein stöchiometrischen Proben arbeiteten, was bedeutet, daß in diesen Proben kein oder nur im Rahmen der Reinheit sehr geringer Silberüberschuß vorlag. Obwohl dies sicherlich eine Erklärung sein kann, zeigt sich, daß auch Manoharan et al. [13], bei einem MR-Effekt von 250 % bei 16 T, einen linearen Verlauf für silberreiches Silberselenid erst für $B > 3 \text{ T}$ fanden (Abbildung 4.4). Lediglich Beck [14] ist es gelungen in Abhängigkeit von der Stöchiometrie der Proben für Felder $B < 0,1 \text{ T}$ einen linearen MR-Effekt in $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ bei 303 K zu messen. Allerdings findet sie hier einen insgesamt niedrigeren Magnetowiderstand von $MR \approx 35 \%$ bei 8 T. Trotz der Schwierigkeiten, die von Xu et al. erzielten Ergebnisse zu reproduzieren, steht außer Frage, daß der lineare Verlauf nicht mit dem Zwei-Band-Modell zu erklären ist und in hohem Maße von der Probenpräparation und damit der Mikrostruktur

abhängt. Schnyders et al. [86] konnten zeigen, daß die lineare Magnetfeldabhängigkeit im Falle des Silbertellurids nur bei n -dotierten, also silberreichen Proben auftritt. Sie fanden in $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ mit $\delta \leq 1,2 \cdot 10^{-3}$ einen MR-Effekt von 300 % bei 5 K und 5,5 T. Der lineare Verlauf der Magnetfeldabhängigkeit des Probenwiderstandes beginnt hier bereits bei 0,1 T. Ebenfalls für Silbertellurid-Filme, mit einem Telluridüberschuß außerhalb der maximalen Stöchiometrieabweichung des Phasengebietes, wurden von Chuprakov und Dahmen [12] große Magnetowiderstands-Effekte gefunden. Liang et al. [87] beobachteten zwar kleinere Effekte, fanden dafür aber einen anomalen Magnetowiderstandseffekt, der sein Vorzeichen je nach Ausrichtung von Magnetfeld- zu Stromvektor ändert. Im Gegensatz zu Xu, der für $B < 10^{-3}$ T einen quadratischen Verlauf findet, beobachten Liang et al. [87] in Abhängigkeit von der Stromrichtung und der Silberkonzentration einen positiven/negativen MR-Effekt (Abbildung 4.5). Die Autoren argumentieren hier, daß für stark dotierte Proben ($\delta > 0,3$) ein symmetrischer positiver MR-Effekt auftritt, während für schwächer dotierte Proben ($\delta = 0,2$ und $\delta = 0,25$) der MR-Effekt für B in $+z$ -Richtung positiv, für B in $-z$ -Richtung negativ ist (in beiden Fällen gilt $B \perp I$). Dies läßt sich nach Liang et al. durch die Anwesenheit magnetischer Verunreinigungen erklären. In der Tat scheint dies der einzige mögliche Grund für ein solches Verhalten in einer nicht-ferromagnetischen Verbindung. Es sei an dieser Stelle überdies betont, daß der von Xu et al. gefundene lineare MR-Verlauf bei verschwindenden Feldern von $B < 1$ mT ebenfalls einen quadratischen Verlauf annimmt. Dies bedeutet, daß es sich – wie zu erwarten – um eine gerade Funktion handelt, die bei einer Feldumpolung mit negativen Feldern einen identischen linearen positiven MR-Verlauf zeigt und nicht wie von Liang et al. gefunden auf eine ungerade Funktion zurückzuführen ist.

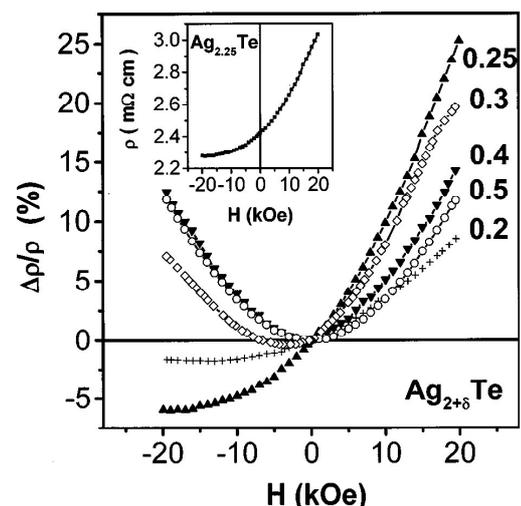


Abb.4.5 Magnetowiderstand $\Delta\rho(T, H)/\rho(T, 0)$ für $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ als Funktion des Magnetfelds H für verschiedene δ . Der Einsatz zeigt den MR-Effekt der Probe $\text{Ag}_{2,25}\text{Te}$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld. (aus [87])

4.2.2 Einfluß der Mikrostruktur

Maßgeblichen Einfluß auf das Magnetowiderstandsverhalten einer Probe hat die Mikrostruktur eines Materials, die durch Art und Anzahl der Nichtgleichgewichtsdefekte bestimmt wird. Entscheidend wirkt sich hier die Präparationsmethode sowie die thermische und mechanische Vorbehandlung einer Probe mit den daraus resultierenden Defekten aus. Typische Strukturdefekte in Festkörpern sind Versetzungen, Korngrenzen und Einschlüsse oder Poren. Die Dichte der Versetzungslinien in einem Festkörper liegt zwischen 10^0 cm^{-2} in sehr guten Siliziumkristallen und 10^{12} cm^{-2} in stark deformierten Metallen [88, 89]. Für

Silberselenid schätzt G. Beck die Versetzungsdichte mit 10^8 cm^{-2} ab [14]. Die Anzahl der Korngrenzen in Silberselenid ist stark von der Präparationsmethode abhängig: Hier ist sowohl die Herstellung von polykristallinen Proben durch einfaches Zusammenschmelzen der Elemente möglich, als auch die Herstellung von nanokristallinem Silberselenid. Grundsätzlich ist dabei anzumerken, daß sich die physikalischen Eigenschaften nanokristalliner Festkörper von denen der Volumenproben unterscheiden, da hier die deutlich höhere Anzahl der inneren Oberflächen eine entscheidende Rolle spielt. Insbesondere kommen in nanokristallinen Festkörpern zwei Größeneffekte vor, ein elektrischer und ein struktureller.

Während Einschlüsse in Form von metallischen Silberausscheidungen einen entscheidenden Einfluß auf die Mikrostruktur von Silberselenid haben, können Poren bei den Überlegungen zur Mikrostruktur vernachlässigt werden, da Silberselenid ein sehr kompaktes Material ist und nicht zur Porenbildung neigt. Umfangreiche Untersuchungen zur Ausscheidung von überschüssigem Silber in Form von Metall-Clustern in polykristallinem $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ und $\beta\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ finden sich bei Taniguchi et al. [68, 74, 74]. Die Autoren zeigen hier anhand von Hall-Messungen, daß eintitriertes Silber auch als neutrales Metall eingebaut werden kann. Weiter belegen sie, daß Silberausscheidungen in Silberselenid an zwei Arten von Nichtgleichgewichtsdefekten auftreten können: Zum einen an Gitterdefekten, bei denen es sich vermutlich um Versetzungen handelt, da diese bereits bei 150°C beginnen auszuheilen, zum anderen an Defekten, die sich bei der $\alpha \leftrightarrow \beta$ -Phasentransformation bilden, die mit einer Volumenänderung von etwa 2 % einher geht. Bei dieser erheblichen Änderung des Volumens ist es denkbar, daß das Gitter aufreißt und sich neue Korngrenzen bilden, d.h. bei der zweiten Art der Defekte, an denen Silber ausgeschieden wird, könnte es sich um Korngrenzen handeln. Die Menge der Silberausscheidung hängt dabei stark von der Korngröße ab. Auf das Magnetowiderstandsverhalten hat die Mikrostruktur je nach Art der Probe unterschiedlichen Einfluß: Bei homogenen Proben bleibt der MR-Effekt unbeeinflusst von Änderungen der Mikrostruktur, während sich für heterogene Proben, von denen in dieser Arbeit ausgegangen werden muß, ein anderes Bild abzeichnet. In diesen Proben wird die Mikrostruktur neben Art und Anzahl der Versetzungen und Korngrenzen entscheidend durch Größe und Menge der Silberausscheidungen geprägt. Letztere wiederum sind stark von der thermischen Behandlung abhängig. So konnte von G. Beck gezeigt werden, daß sich zwar der qualitative Verlauf des MR-Effektes nicht ändert, wohl aber die Größe (Abbildung 4.6).

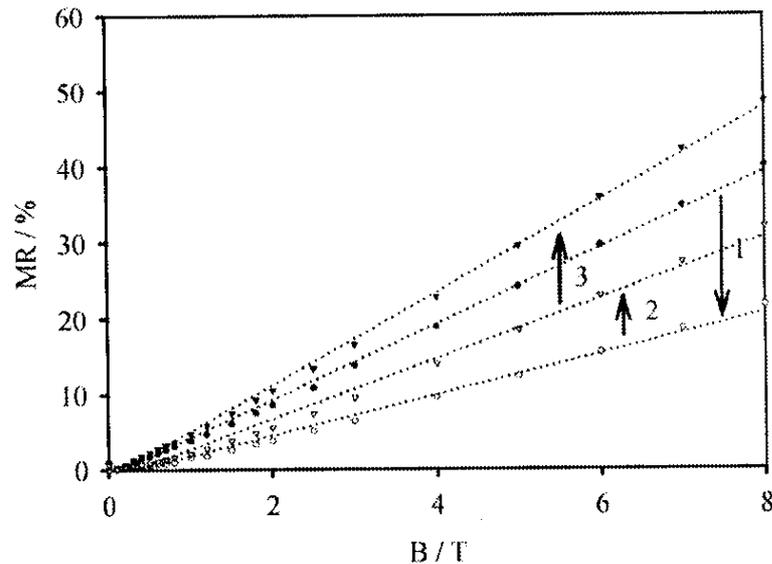


Abb.4.6 Transversaler Magnetowiderstands-Effekt von $\text{Ag}_{2,003582}\text{Se}$ bei $T = 20^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Die gepunkteten Linien zeigen die Ergebnisse einer linearen Kurvenanpassung. Die Pfeile deuten die verschiedenen thermischen Behandlungen an: 1. Aufheizen auf $T = 150^\circ\text{C}$ und schnelles Abkühlen ($\Delta T \approx -10^\circ\text{C}/\text{min}$). 2. Aufheizen auf $T = 150^\circ\text{C}$ und langsames Abkühlen ($\Delta T \approx -1^\circ\text{C}/\text{min}$). 3. Aufheizen auf $T = 150^\circ\text{C}$, 12 h lagern bei $T = 110^\circ\text{C}$ und langsames Abkühlen ($\Delta T \approx -1^\circ\text{C}/\text{min}$). (aus [14])

Ausführliche Untersuchungen zum Magnetowiderstandsverhalten von Silberselenid finden sich bei G. Beck [14]. Obwohl auch schon in den in Tabelle 4.2 vorgestellten Arbeiten die Stöchiometrie der $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Proben auf bis zu 2 Nachkommastellen genau bestimmt wurde (vgl. hierzu [5], [13]), finden sich in der Literatur durchaus inkohärente Ergebnisse bzgl. der MR-Effekte, die auf eine unterschiedliche Mikrostruktur schließen lassen. Beck hat nun den Schwerpunkt ihrer Arbeit auf die noch genauere Einstellung von δ gelegt. Dementsprechend wurden hier MR-Messungen bis 8 T an Proben, deren Ag-Gehalt mittels Coulometrischer Titration äußerst präzise ($\Delta\delta = 10^{-6}$) eingestellt wurde, durchgeführt. Da Silberselenid ein diamagnetischer Halbleiter ist, erwartet man im Magnetfeld einen OMR-Effekt. In Abbildung 4.7 sind die Meßdaten und die anhand der Drude-Lorentz-Gleichung* gewonnene Kurvenanpassung dargestellt. Dieses von Beck erzielte Ergebnis in stöchiometrischem Silberselenid stimmt sehr gut mit den Werten von Ogorelec et al. [11] überein. Die Autoren finden hier bei 273 K (0°C) einen MR-Effekt von 18 % bei 9 T, ein Wert, der hervorragend den in Abbildung 4.7 dargestellten MR-Verlauf für stöchiometrisches Silberselenid wiedergibt. Auch die bei 4,2 K von Ogorelec et al. gemessenen 36 % passen zu den Messungen in Abbildung 4.7 und deuten darauf hin, daß die Autoren tatsächlich mit rein stöchiometrischen Proben gearbeitet haben.

* Im Drude Lorentz-Modell findet man für den MR-Effekt eines Halbleiters

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

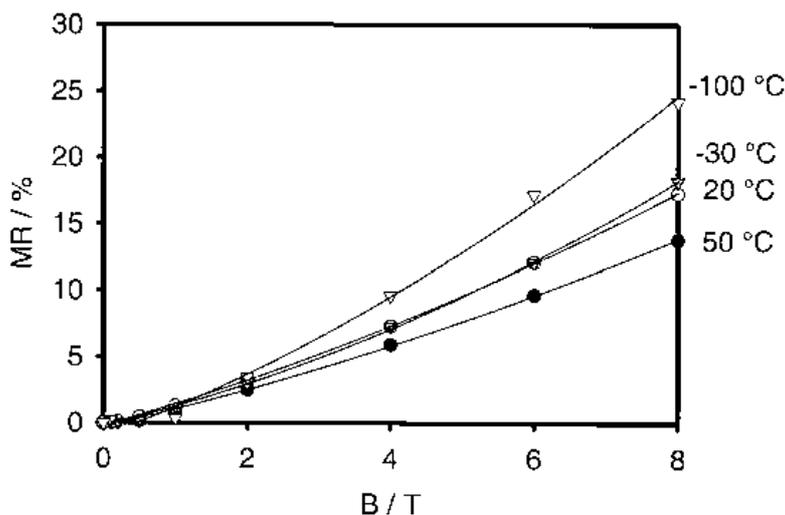


Abb.4.7 Transversaler Magnetowiderstands-Effekt von stöchiometrischem $\alpha\text{-Ag}_{2,000001}\text{Se}$ als Funktion des Magnetfeldes B und der Temperatur T . Die gepunkteten Kurven stellen die Kurvenanpassungen nach der Drude-Lorentz-Gleichung dar. (aus [90])

Abbildung 4.8 zeigt analoge Messungen für Proben mit unterschiedlicher Stöchiometrieabweichung δ , die auch bei Raumtemperatur noch homogen bleiben. Auch hier lassen sich die Meßdaten wieder durch die Drude-Lorentz-Gleichung darstellen. Lediglich für die silberreiche Probe ($\delta = -6,5 \cdot 10^{-5}$) muß eine andere Kurvenanpassung gewählt werden. Somit stellt diese Probe eine Besonderheit dar, die u.U. dadurch erklärt werden kann, daß sich mit steigendem Silbergehalt die Bandstruktur des Silberselenids ändert. Qualitativ können die hier referierten Messungen zu der Aussage zusammengefaßt werden, daß es sich bei dem aufgetretenen Effekt um einen OMR-Effekt handelt, der sich mit zunehmendem Silbergehalt verringert und bis zu Feldstärken von 8 T keine Anzeichen einer Sättigung zeigt.

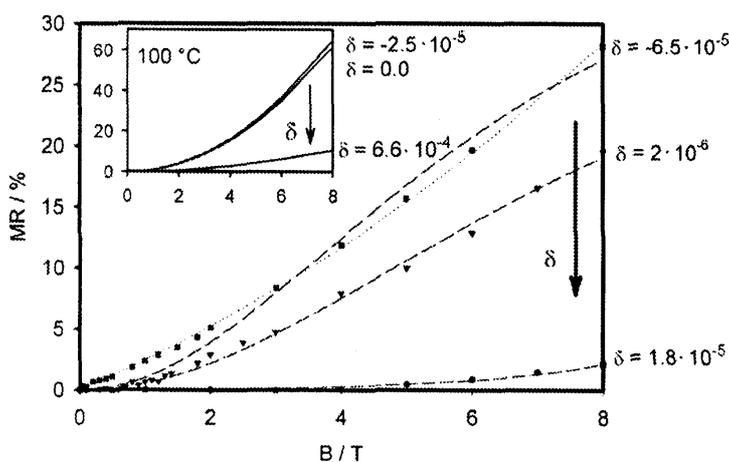


Abb.4.8 Transversaler Magnetowiderstands-Effekt von homogenem $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ bei $T = 20^\circ\text{C}$ als Funktion des Magnetfeldes B und der Stöchiometrieabweichung δ . Die gestrichelten Kurven wurden nach der Gleichung $MR = a \cdot B^2 / (b + c \cdot B^2) \cdot 100\%$ an die Meßwerte angepaßt. Die gepunktete Kurve stellt eine Kurvenanpassung gemäß $MR = d \cdot B + e \cdot B^2$ dar. Einsatz: Nach der Drude-Lorentz-Gleichung berechneter OMR-Effekt für $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ mit verschiedenen Zusammensetzungen bei $T = 100^\circ\text{C}$. (aus [14])

Bei Messungen des transversalen MR-Effektes an heterogenen Silberselenid Proben findet G. Beck für heterogenes α -Silberselenid mit geringem Silberüberschuß sowohl lineare positive als auch bei höheren Temperaturen negative MR-Effekte, während der MR-Effekt für heterogenes nahezu stöchiometrisches α -Silberselenid bei allen gemessenen Proben positiv und sehr klein war (maximal 3,6 % bei 20°C und $B = 1,5$ T). Häufiger als der oben erwähnte lineare Verlauf für den negativen MR-Effekt tritt allerdings ein sättigender Effekt auf. Wie schon bei den oben referierten Messungen findet man auch hier einen temperaturabhängigen Übergang vom negativen zum positiven MR-Effekt mit sinkender Temperatur. Allerdings implizieren die Kurvenverläufe, daß es sich dabei um zwei sich überlagernde Effekte handelt: Einen sättigenden negativen Effekt, der mit sinkender Temperatur kleiner wird, sowie einen linearen positiven MR-Effekt, der mit sinkender Temperatur zunimmt. Für heterogene Proben mit größerem Silberüberschuß ($\delta \geq 10^{-2}$) ähnelt das MR-Verhalten dem des homogenen Silberselenids. Man erkennt auch hier eine quadratische Abhängigkeit des MR-Effektes vom Magnetfeld. Zusätzlich nimmt der Magnetowiderstands-Effekt wieder mit sinkender Temperatur zu, was erneut auf einen OMR-Effekt schließen läßt, der allerdings hier auch sehr große Werte annehmen kann ($MR > 100$ %, siehe Abbildung 4.9). Zur Deutung dieses Verhaltens kann dementsprechend auch nicht mehr das einfache Zwei-Band-Modell heran gezogen werden, da in diesem auf Grund des großen Elektronen-Überschusses des Materials der OMR-Effekt im Gegensatz zu dem hier beobachteten Effekt sehr klein sein sollte.

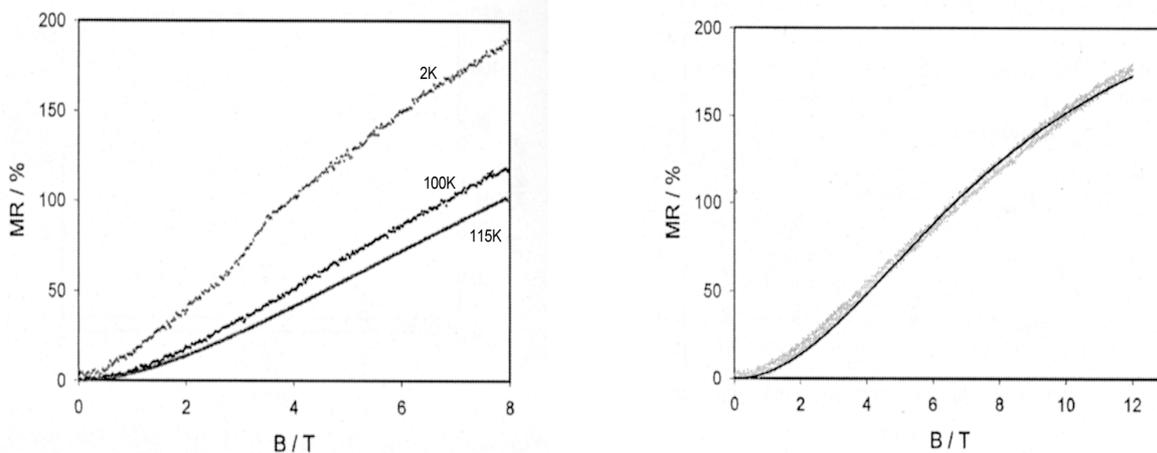


Abb.4.9 links: Transversaler Magnetowiderstands-Effekt von α -Ag_{2,33}Se in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen (2 K, 100 K und 115 K).

rechts: Transversaler Magnetowiderstands-Effekt von α -Ag_{2,33}Se in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei $T = 130$ K. Die grauen Punkte stellen die Meßpunkte dar, die schwarze Linie zeigt die Kurvenanpassung gemäß der Drude-Lorentz-Gleichung. (aus [14])

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß in Silberselenid in Abhängigkeit von der Art und Menge der Silberausscheidungen ein unterschiedliches MR-Verhalten beobachtet werden kann. In heterogenen Proben mit geringem Silberüberschuß ($\delta < 10^{-2}$) treten in Abhängigkeit von der Art der Silberausscheidungen sowohl lineare positive als auch sättigende negative MR-Effekte bzw. eine Überlagerung derselben auf. Der von Beck beobachtete lineare Effekt stimmt mit dem von Xu et al. [5] erwähnten überein, auch wenn er nicht in der dort gefundenen Größe reproduziert werden konnte. Die lineare Feldabhängigkeit läßt sich anhand des von Abrikosov [10] eingeführten QMR-Effektes erklären, der voraussetzt, daß sich durch thermische Behandlung in dem Material Silber-Cluster bilden, deren Elektronen in die umgebenden Gebiete mit geringerer Ladungsträgerkonzentration hinein diffundieren.

Der beobachtete negative MR-Effekt läßt sich im Gegensatz zu der Annahme von Liang et al. [87] wohl nicht nur auf magnetische Verunreinigungen, sondern auf eine bestimmte Struktur des Überschuss-silbers zurückführen, da von G. Beck [14] gezeigt werden konnte, daß dieser durch thermische Behandlung der Probe zum Verschwinden gebracht werden kann. Allerdings bleibt zu klären, inwiefern sich tatsächlich eine magnetische Struktur in Silberselenid ausbildet. In heterogenen Proben mit höherem Silberüberschuß ($\delta > 10^{-2}$) liegen die Silberausscheidungen offensichtlich generell in einer anderen Form vor, so daß die Eigenschaften der Probe praktisch nicht beeinflußt werden und sich eine analoges MR-Verhalten wie in homogenem α -Silberselenid findet. Der negative MR-Effekt wirft aus festkörperphysikalischer Sicht natürlich neue Fragen auf. Negative MR-Effekte treten beispielsweise wie in [1, 3, 4, 30] beschrieben beim GMR- und CMR-Effekt auf. Demnach sollten diese magnetisch und festkörperphysikalisch Wirkprinzipien im Falle des $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ keine Rolle spielen. Es ist aber nicht ganz auszuschließen, daß auch hier (wie bei Liang et al. [87]) ferromagnetische Verunreinigungen die Ursache für das negative MR-Verhalten sind. Allerdings kann in Anbetracht der Größe des Effektes von mehr als 60 % dies nicht allein die Erklärung für den hier gefundenen negativen Magnetowiderstand sein.

4.2.3 Temperaturabhängigkeit

In einer theoretischen Arbeit sagte Abrikosov voraus, daß der elektrische Widerstand in Silberselenid nicht von der Temperatur abhängen sollte [10], während sich in der Literatur jedoch stets eine leichte Temperaturabhängigkeit findet. Es existieren jedoch bislang keine Arbeiten, in denen die Tieftemperaturphase des $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ im gesamten Temperaturintervall von 2,2 K bis ca. 400 K untersucht worden ist. Nichtsdestotrotz kann das qualitative Widerstandsverhalten des $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ für den gesamten Temperaturbereich aus verschiedenen Publikationen für unterschiedliche Temperaturskalen zusammengesetzt werden. So untersuchten V. Damodara Das und D. Karunakaran [66] erstmals die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur für Dünn-Schicht Proben (die Schichtdicken lagen zwischen 50 nm und 200 nm) bei Temperaturen $300 \text{ K} \leq T \leq 450 \text{ K}$, sowie die Abhängigkeit des Widerstandes von der Schichtdicke. Wie in Abbildung 4.10 zu sehen, nimmt der Widerstand mit steigender Temperatur bis zum Phasen-Übergang ab, wo er

schlagartig stark abfällt. Erwartungsgemäß geschieht dies bei einer Temperatur von etwa 400 K, also der Übergangstemperatur, bei der sich das orthorombische α -Ag₂Se in kubisches β -Ag₂Se umwandelt. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur steigt der Widerstand des β -Ag₂Se deutlich an. Wird die Probe wieder abgekühlt, findet man ein qualitativ analoges Verhalten, allerdings mit der Auffälligkeit, daß der Phasenübergang hier zu etwas niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Obgleich für die von Xu et al. gefundenen MR-Effekte der Temperaturbereich nahe der α/β -Umwandlungstemperatur weniger von Interesse ist, belegen die Messungen von Damodara Das das halbleitende Verhalten durch die mit der Temperatur abfallende Widerstands-Kurve für $T_{\alpha\beta} > T > 300$ K. Damit zeigen diese Ergebnisse völlige Konsistenz mit der Literatur.

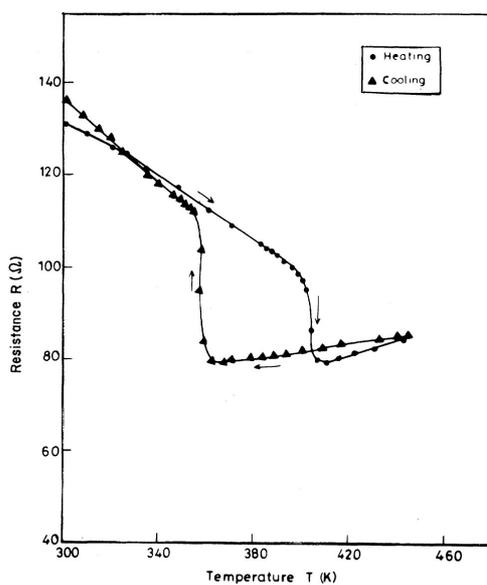


Abb.4.10 Widerstand einer Ag₂Se-Schicht (1130 Å) in Abhängigkeit von der Temperatur (aus [66])

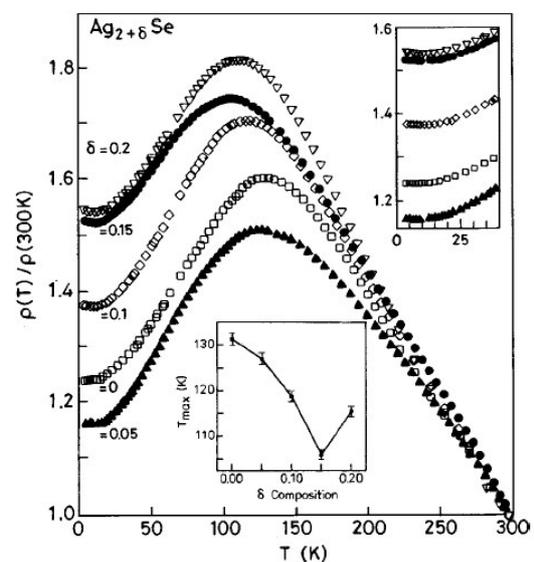


Abb.4.11 Abhängigkeit des Widerstands mehrerer Ag_{2+δ}Se-Proben von der Temperatur. Der Einsatz zeigt die Abhängigkeit vom Silberüberschuß δ für T_C . (aus [13])

Ogorelec et al. [11] beobachten bei ihren Messungen an nicht-stöchiometrischem Bulk-Silberselenid eine Zunahme des elektrischen Widerstands mit steigender Temperatur bis zu einer Temperatur T_C , welche in Abhängigkeit von der Probe zwischen 170 K und 200 K liegt. Für Temperaturen oberhalb von T_C nimmt der Widerstand nahezu linear wieder ab, während für Temperaturen $T < 30$ K der Widerstand keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit mehr zeigt. Diese Messungen wurden wie auch die von Manoharan et al. [13] bei Temperaturen von 4,2 K bis 300 K durchgeführt, was auch den Meßbedingungen in dieser Arbeit entspricht. Abbildung 4.11 zeigt die von Manoharan et al. in Bulk-Proben mit unterschiedlichem Silberüberschuß δ gemessene Temperaturabhängigkeit des normierten Widerstandes. Wie auch bei Ogorelec berichtet, steigt der Widerstand etwa linear mit der Temperatur an, erreicht ein Maximum bei T_C und nimmt zu höheren Temperaturen hin wieder ab. Dabei hängt T_C von der Silberkonzentration ab. Die hier beschriebenen Abhängigkeiten des spezifischen

Widerstandes von der Temperatur in $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ deuten alle auf einen Metall-Halbleiter-Übergang bei einer Temperatur T_C hin, deren Wert abhängig vom Silberüberschuß δ ist. Dies bedeutet, daß im metallischen Temperaturbereich ($T < T_C$) die Elektronenkonzentration n konstant bleibt und der Widerstand gemäß dem Bloch-Grüneisen-Gesetz* aufgrund der erhöhten Phononen-Streuung mit der Temperatur zunimmt. Bei T_C geht das Material in den halbleitenden Zustand über, d.h. es existiert nun eine Bandlücke mit der Energie E_G . Im Halbleiter ändert sich nun auch die Elektronenkonzentration n mit der Temperatur, d.h. bei höheren Temperaturen gelangen mehr Elektronen ins Leitungsband und erhöhen so die Leitfähigkeit des Materials, der spezifische Widerstand nimmt also ab.

Im Gegensatz zu den experimentellen Beobachtungen, die alle eine (wenn auch geringe) Temperaturabhängigkeit des Widerstandes zeigen, steht nun die theoretische Berechnung des spezifischen Widerstandes nach Abrikosov [10], wonach dieser ausschließlich vom Magnetfeld, nicht aber von der Temperatur abhängig sein sollte (vgl. Gleichung 3.34, Kapitel 3). Die dennoch beobachtete Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes (siehe auch [5]) führt Abrikosov auf eine Änderung der Dotierung und damit verbunden der Ladungsträgerkonzentration zurück. Das bedeutet, daß bei einer Änderung der Temperatur Elektronen aus Silberausscheidungen in die selenreichen Gebiete, die nach Abrikosov für den linearen MR-Effekt verantwortlich sind, wandern und so eine Änderung des Gesamtwiderstandes bewirken, die nicht auf der Phononen-Streuung beruht. Dies erklärt nach Abrikosov auch die nur sehr geringe Änderung des Widerstandes mit der Temperatur (Xu et al. beobachteten eine maximale Widerstandsänderung um den Faktor 3 in einem Temperaturintervall von 4,5 K bis 300 K, Ogorelec et al. um den Faktor 2,5 und Manoharan et al. um den Faktor 1,3. Die beiden letzt genannten Angaben beziehen sich jeweils auf einen Temperaturbereich $4,2 \text{ K} \leq T \leq T_C$).

4.2.4 Abhängigkeit von der Schichtdicke

Die bislang einzige Arbeit, in denen Ag_2Se -Schichten systematisch auf den Einfluß der Schichtdicke untersucht wurden, findet sich bei Damodara Das et al. [66]. Die Autoren untersuchten hier die Abhängigkeit des Widerstandes von der Schichtdicke t und erhielten eine lineare Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes ρ_F von $1/t$, während die Bandlücke linear mit der Schichtdicke variiert (Abbildung 4.12 und 4.13). Dies führen die Autoren primär auf den Size-Effekt zurück, auch wenn sie nicht ausschließen können, daß auch eine unterschiedliche Versetzungs-Dichte und / oder Stöchiometrieabweichungen mitverantwortlich für die veränderliche Bandlücke sind.

* Für die Temperaturabhängigkeit des Widerstands in Metallen gilt das Bloch-Grüneisen-Gesetz

$$\rho(T) \sim \frac{T^5}{\Theta^6} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})}, \text{ mit der Debye-Temperatur } \Theta \text{ und den beiden Grenzfällen } \lim_{T \rightarrow \infty} \rho(T) \sim \frac{T}{\Theta^2}$$

$$\text{bzw. } \lim_{T \rightarrow 0} \rho(T) \sim \frac{T^5}{\Theta^6}.$$

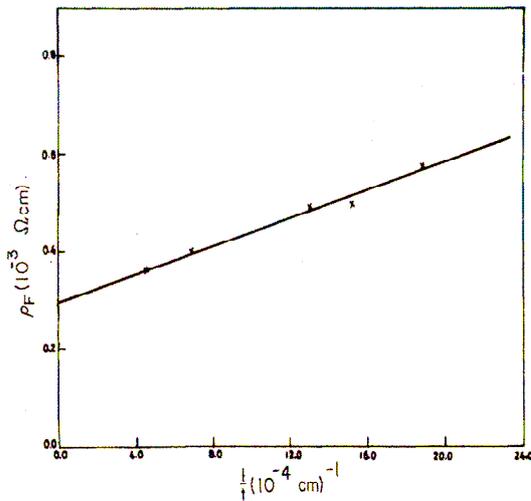


Abb.4.12 Spezifischer Widerstand ρ_F als Funktion der inversen Schichtdicke für Ag_2Se bei 300 K. (aus [66])

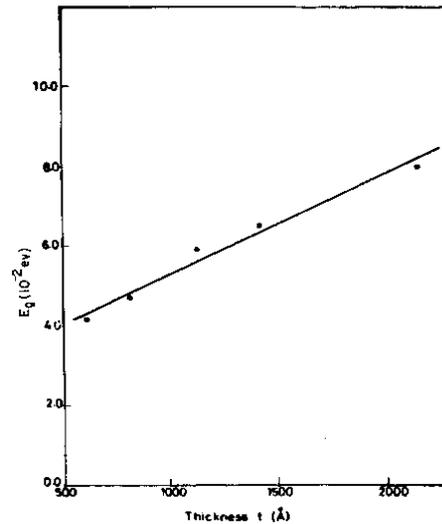


Abb.4.13 Bandlücke E_g bei 300 K als Funktion der Schichtdicke für Ag_2Se . Man erkennt, daß die Bandlücke mit zunehmender Schichtdicke steigt. (aus [66])

Aus der klassischen Theorie des Size-Effektes nach Fuchs und Sondheimer [21, 22] haben Damodara Das et al. [66] unter Berücksichtigung der Oberflächen-Streuung anhand ihrer experimentell gewonnenen Daten außerdem die mittlere freie Weglänge λ_0 der Ladungsträger in Silberselenid aus

$$\rho_F = \rho_0 \left[1 + \frac{3}{8} \frac{\lambda_0}{t} (1-p) \right] \quad (4.1)$$

berechnet. Danach beträgt die mittlere freie Weglänge 1280 \AA bei 300 K. Für die Ladungsträgerkonzentration finden die Autoren mittels

$$\frac{1}{\rho_0 \lambda_0} = \left(\frac{1}{3\pi^2} \right)^{1/3} \frac{e^2 n^{2/3}}{\hbar} \quad (4.2)$$

$$n = 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}.$$

5 Meßaufbau

5.1 Hochfeldmagnet



Abb.5.1 Hochfeldlabor – supraleitendes 17 Tesla Magnetsystem zur Untersuchung des MR-Verhaltens. Links im Bild sind die Multimeter und die Steuergeräte sowie der zugehörige Meßrechner zu sehen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden in einem 17-Tesla Magnetsystem der Firma Oxford Instruments aufgenommen, das zu Beginn der Arbeit noch nicht in Betrieb genommen war. Ein wesentlicher apparativer Bestandteil dieser Arbeit war es demnach, das Magnetsystem in die bestehende Heliumrückgewinnung zu integrieren und die notwendige Peripherie, wie Steuergeräte, Meßdatenaufnahme, etc. zu installieren. Der Magnet besteht aus zwei konzentrischen Magnet- und Kompensationsspulen, die zur Stabilisation in eine Kupfer-Matrix eingebettet sind. Während die äußere Spule aus supraleitenden Niob-Titan (NbTi) Drähten gewickelt ist, besteht die innere Spule aus einer Niob-Zinn Legierung (Nb_3Sn), welche ein höheres kritisches Feld aufweist als Niob-Titan, so daß höhere Arbeitsfelder erreicht werden können. Der Magnet erreicht bei 4,2 K ein maximales Feld von 15,20 T (dem entspricht ein maximaler Stromfluß von 103,32 A) bzw. 17,29 T (entspricht 117,54 A) bei 2,2 K.

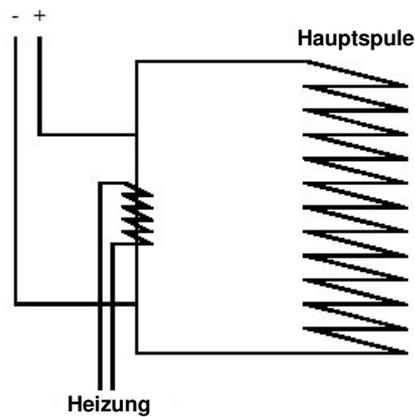


Abb.5.2 Schaltschema der Spule

Zum Laden des Magneten müssen die Spulen an eine externe Stromquelle angeschlossen werden. Dieser Kontakt wird mit den Stromstäben hergestellt. Eine weitere Zuleitung versorgt den sogenannten *switch heater* mit der erforderlichen Heizspannung, d.h. der Spule ist eine heizbare Supraleiterbrücke parallel geschaltet (Abbildung 5.2). Im supraleitenden Zustand haben weder die Spule noch die Brücke einen ohmschen Widerstand, allerdings besitzt die Spule einen induktiven Widerstand. Solange die Drahtbrücke supraleitend ist, wird ein außen angelegter Strom über diese Brücke fließen. Aktiviert man aber die Heizung des Drahtes, so wird dieser über seine Sprungtemperatur hinaus erwärmt und entwickelt nun einen ohmschen Widerstand. Der Strom wird nun durch die Spule gezwungen (Abbildung 5.3).

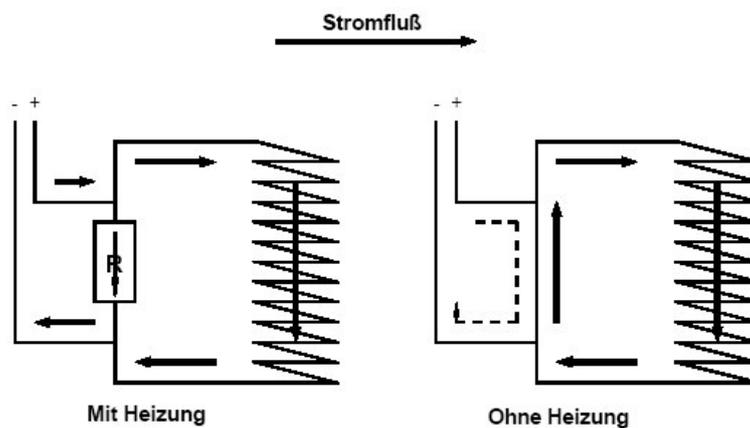


Abb.5.3 Laden der supraleitenden Spule (links) und Betriebszustand (rechts).

Die Stromänderung in der Spule induziert jedoch eine Gegenspannung

$$U = L \cdot dI/dt \quad (5.1)$$

L = Induktivität, dI = Stromänderung, dt = Zeitänderung

Das bedeutet, je größer man die Ladespannung wählt, desto schneller kann man – bei eingeschalteter Heizung – den Strom durch die Spule erhöhen; im Falle des hier verwendeten Magnetsystems beträgt die maximale Feldänderungsrate 1,35 T/Minute. Da beim Laden aber auch ein der Spannung entsprechender Teil des Stroms durch den Widerstands-Draht fließt ($I = U/R$) und diesen heizt, kann die Ladespannung nicht beliebig groß gewählt werden: Ab einer gewissen Ladespannung könnte man die Heizung abschalten, da die eigene Heizleistung ausreicht, allerdings würde der Widerstands-Draht irgendwann mehr Wärme entwickeln, als von den Kontaktpunkten des Stromstabes abgeführt werden kann, und diese ebenfalls über die Sprungtemperatur erwärmen. Die Folge wäre ein Quench*, der GAU eines Kryomagneten.

Wenn in der Spule der gewünschte Strom erreicht ist, wird die Ladespannung auf Null gestellt (keine weitere Stromerhöhung mehr) und die Heizung des Widerstands-Drahtes abgeschaltet. Der Spulenstromkreis wird über die nun supraleitende Brücke geschlossen, und der Strom in den Zuleitungen kann heruntergefahren werden. Das Entladen der Spule läuft analog zum Laden ab, nur daß eben die Stromstärke bis auf Null verringert wird. Zu Beginn des Entladens muß allerdings zunächst der Strom des (Ent-)Ladegerätes dem Strom in der Spule angepaßt werden, da für den Fall, daß die Differenz zu groß ist, es einen Spannungsstoß an der Brücke gibt, die infolgedessen überhitzt und den Rest der Spule quencht.

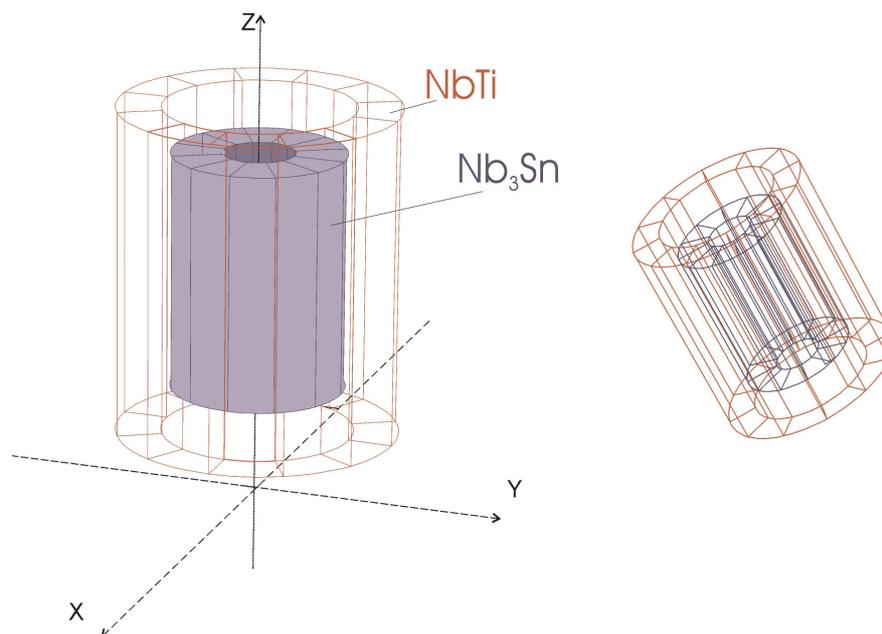


Abb.5.4 Spulensystem des 17 Tesla Magneten (FEM-Modell). Dargestellt sind die beiden ineinander befindlichen Spulen. Die äußere Niob-Titan-Spule kann ein maximales Feld von etwa 9 T erreichen, die innere Niob₃-Zinn-Spule ermöglicht die höheren Felder von bis zu 17 T bei 2,2 K.

* Beim Quenchen wird die gesamte Energie des Magnetfeldes in Wärme umgewandelt, die den Spulenkörper erwärmt, bevor sie durch Verdampfen von flüssigem Helium abgeführt wird. Es gilt: $\Delta E = \Delta T \cdot c_p$ (c_p = Wärmekapazität, ΔE = Zugeführte Energie, ΔT = Temperaturdifferenz).

Im günstigsten Fall nimmt das Helium alle frei werdende Energie auf; für den Fall, daß hierzu nicht mehr ausreichend Helium im Speichertank ist muß die restliche Wärme über die Kupfermatrix abgeführt werden. Dabei kann im ungünstigsten Fall das Spulensystem schmelzen.

Um einen Eindruck vom Feldverlauf im Inneren des Magneten zu erhalten, wurde ein Finite-Elemente-Modell der Spulensysteme erstellt. Abbildung 5.4 zeigt in dreidimensionaler Darstellung die im Magneten befindlichen Spulen, die originalgetreu für die FEM-Berechnungen übernommen wurden. Für einem Spulenstrom von 117,54 A (entspricht dem maximalen Feld von 17,29 T bei 2,2 K) stimmen die durch die FEM-Simulationen ermittelten Feldverläufe des Magnetsystems mit den experimentell gewonnenen Feldverteilungen auf wenige ‰ gut überein.

Abbildung 5.5 zeigt exemplarisch den Feldverlauf über das vollständige Spulensystem. Man erkennt, daß im Bereich des Probenraums ($\phi \sim 3$ cm) das Feld auf konstant hohem Niveau von über 17 T liegt. Abbildung 5.6 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus Abbildung 5.5, wobei zusätzlich die magnetischen Feldwerte für verschiedene longitudinale Abstände ($D_z = 1$ mm – 5 mm) von der Spulenmitte errechnet wurden. Hier ist der erwartete Abfall der Feldwerte für größere D_z zu beobachten. Des weiteren erkennt man eine leichte Verschlechterung der Homogenität für weiter vom Spulenzentrum entfernte Punkte. Zur einfachen longitudinalen Positionierung der Proben im Spulenzentrum wurde der Probenhalter in der Länge genau auf den Magneten abgestimmt, so daß sich die Proben bei vollständig herunter geschobenen Meßstab exakt im Zentrum der Spulen befinden.

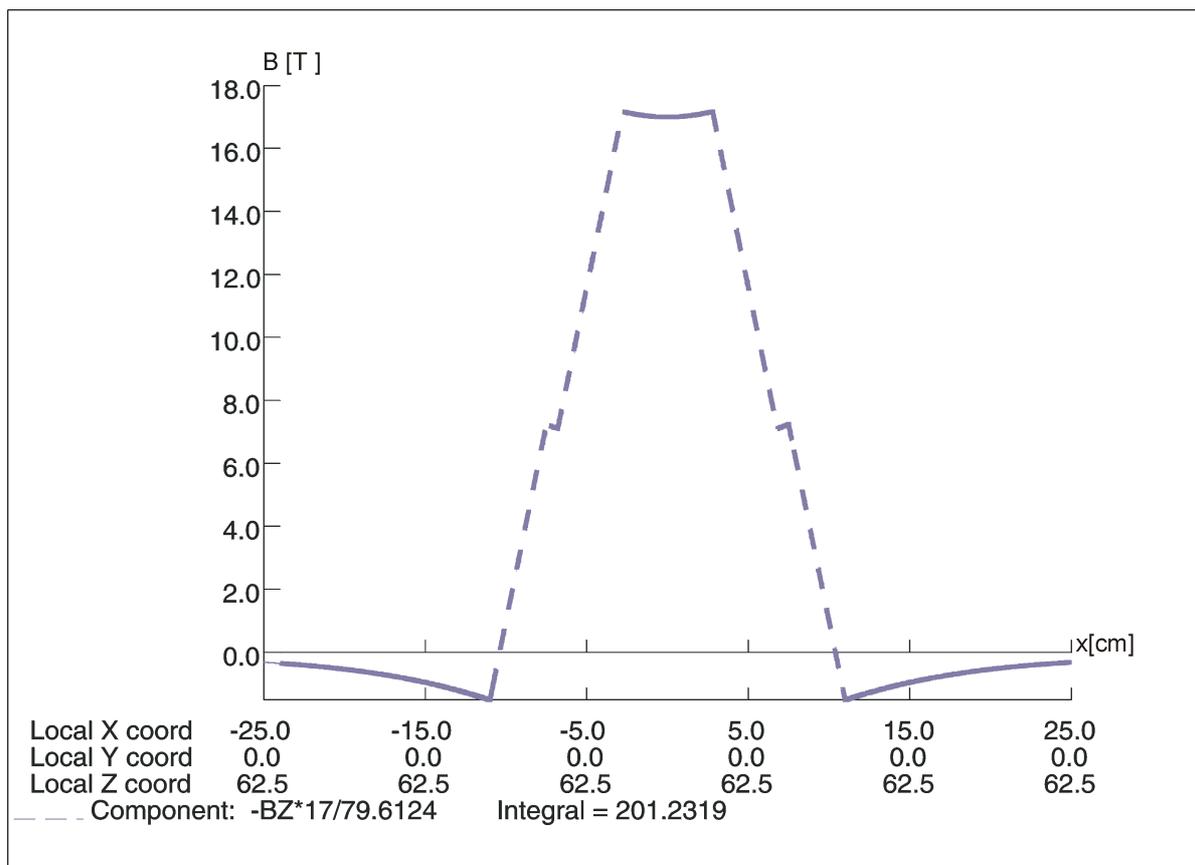


Abb.5.5 Mittels FEM berechneter Feldverlauf über das komplette Spulensystem

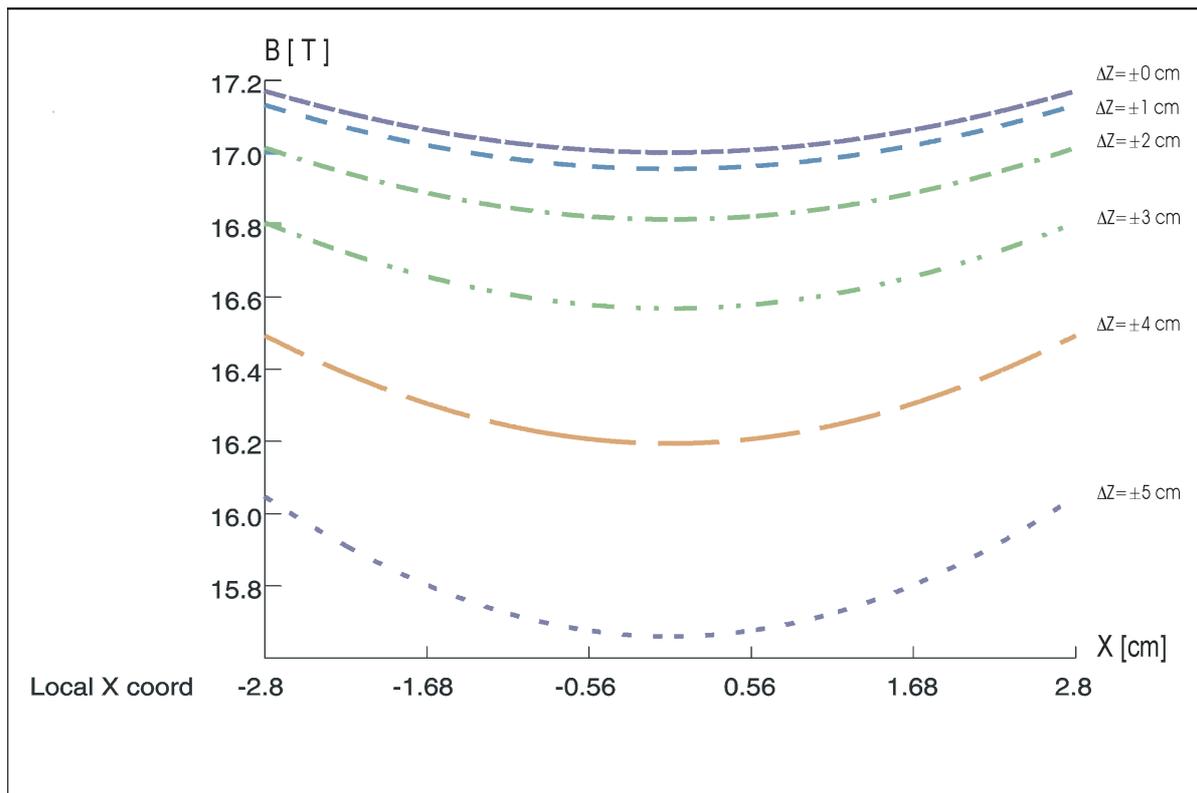


Abb.5.6 Homogenität von B_z innerhalb des Probenraums. Anhand dieser Daten läßt sich die Homogenität des Magnetfeldes in z -Richtung zu 1^0_{00} über 10 mm bestimmen.

Im Inneren des Kryomagneten befindet sich ein temperierbarer Probenraum, der es erlaubt, Hochfeldmessungen über einen Temperaturbereich von 2 K – 320 K durchzuführen. Der maximale Probendurchmesser beträgt 30,0 mm. Abbildung 5.7 zeigt den Querschnitt des Kryomagneten mit seinen einzelnen Segmenten. Man erkennt hier die beiden Spulensysteme und den temperierbaren Probenraum mit dem Nadelventil zur Steuerung des Heliumdurchflusses sowie das Heliumbad, welches die Spulen umgibt und das äußere Isoliervakuum.

Die Temperaturkontrolle im Probenraum wird durch einen kontinuierlichen Heliumstrom über ein Nadelventil und zwei Heizspulen realisiert, während anhand von zwei Temperatursensoren (Karbon-Glas-Widerstand im Inneren des Probenraums, Cernox-Temperatur-Sensor im Kopf des Probenhalters; die technischen Daten der Sensoren finden sich im Anhang) das Erreichen einer gewünschten Temperatur gesteuert wird. Zum Ansteuern einer gewünschten Temperatur wurde bei den hier durchgeführten Messungen ausnahmslos die Heizspule auf dem Probenhalter verwendet. Dies erlaubte eine sehr konstante Temperaturregelung während der Meßreihen ($\Delta T < 1$ mK).

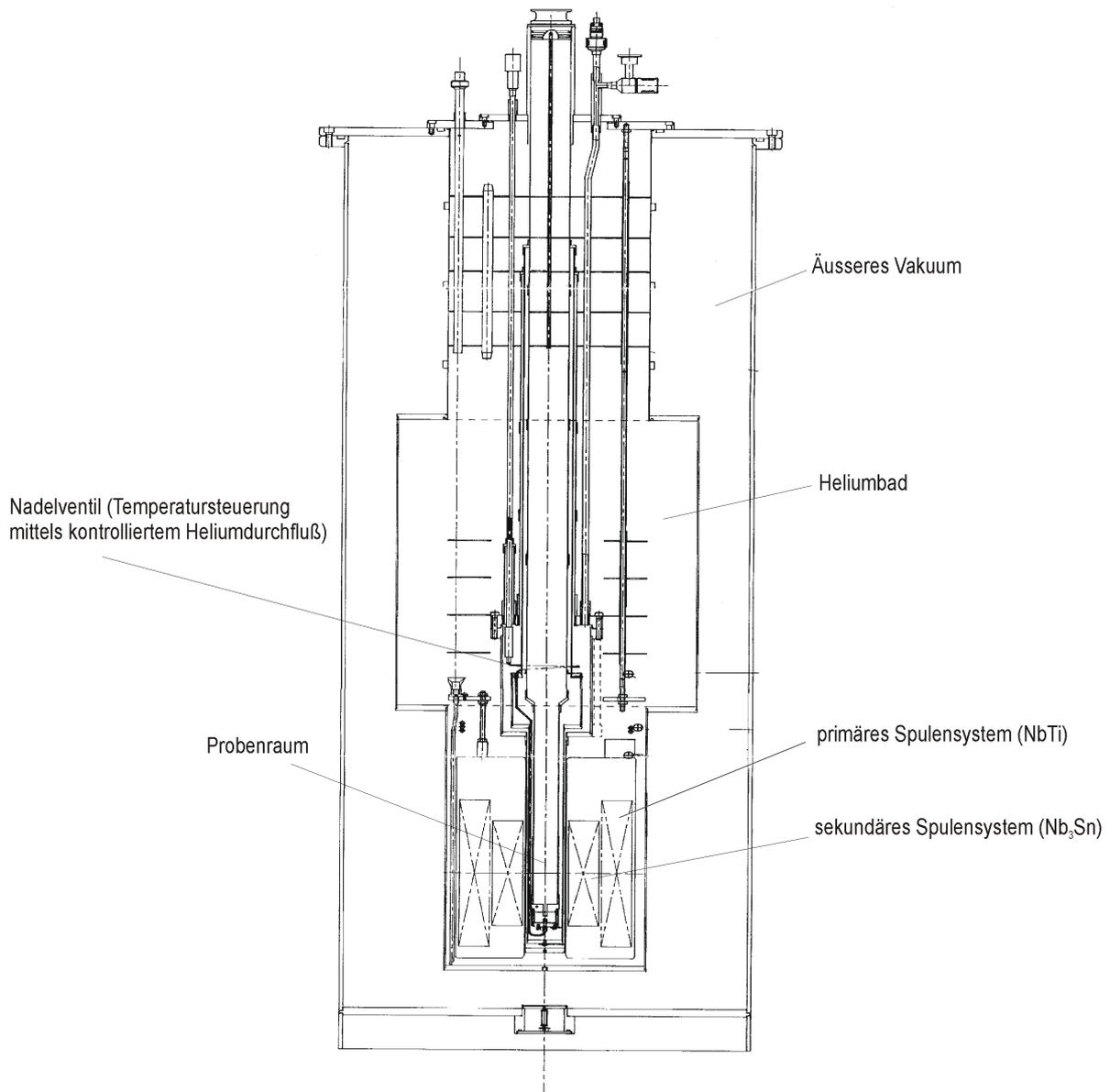


Abb.5.7 Querschnitt des Kryomagneten. Zu erkennen sind die beiden Spulensysteme, das Heliumbad mit dem Nadelventil zur Regulierung des Heliumdurchflusses in den temperierbaren Probenraum sowie das Isoliervakuum des Kryostaten. An der Oberfläche desselben befinden sich u.a. die Anschlüsse für die Magnetsteuerung, sowie die Heliumrückleitung.

5.2 Probenhalter

Der Probenhalter besteht aus einem Neusilber-Rohr, in dessen Innerem die Meßkabel laufen und an dessen einem Ende sich die Anschlüsse für die Multimeter und die Temperatursteuerung befinden. Am anderen Ende befindet sich der Probenhalter-Kopf, auf dem die Silberselenid-Schichten montiert werden. Abbildung 5.8 zeigt diesen Kupfer-Kopf mit den Kontakt-Platinen. Zu erkennen sind außerdem der Temperatursensor und die Heizspule. Um den Einfluß eines zusätzlichen Feldes am Ort der Probe durch die Heizspule zu minimieren wurde diese bifilar aus Konstantan-Draht ($\phi = 200 \mu\text{m}$) gewickelt.

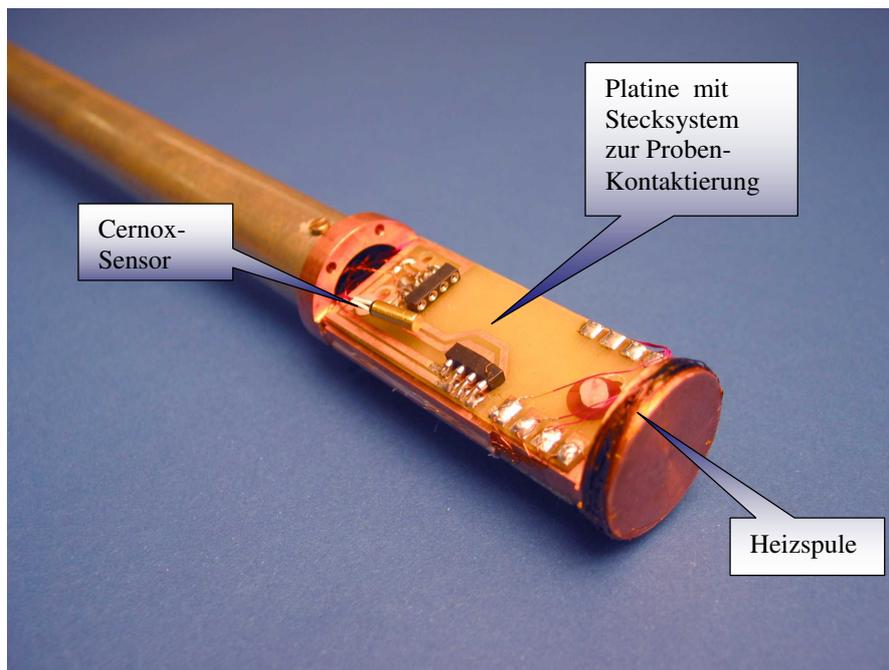


Abb.5.8 Probenhalterkopf mit Heizspule und Temperatur-Sensor; der hier zu sehende Cernox-Sensor ist während der Messungen in den Kupferkopf eingelassen, um die tatsächliche Temperatur des Probenkopfes exakt bestimmen zu können.

Abbildungen 5.9 und 5.10 zeigen FEM-Simulationen zum Einfluß der Heizspule am Ort der Probe. Anhand dieser Simulationen läßt sich ein magnetischer Einfluß der Heizspule auf das MR-Verhalten der Proben ausschließen (Abbildung 5.9), da auch bei maximaler Heizleistung das Störfeld der Spule nur etwa $1 \mu\text{T}$ erreicht, was bei den hier verwendeten äußeren Magnetfeldern von bis zu 12 T vernachlässigt werden kann. Die Darstellung des Temperaturverlaufs über den gesamten Probenhalterkopf in Abbildung 5.10 zeigt, insbesondere da der Temperatursensor, der die Heizleistung steuert, sich direkt unter der Probe befindet, daß nach Erreichen einer bestimmten Temperatur diese nahezu konstant ist*.

* Die Temperatur am Ort der Heizspule und am gegenüberliegenden Ende des Kupferkopfes unterscheiden sich um etwa 0,02 %.

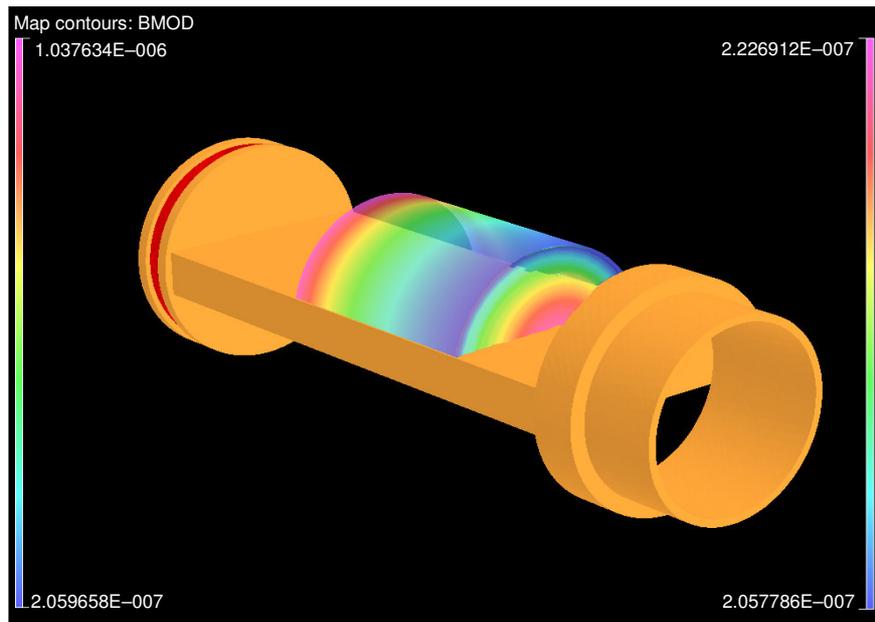


Abb.5.9 Simulation zum elektromagnetischen Einfluß der Heizspule auf die Probe. Die linke Skala zeigt die Feldverteilung mit zunehmendem Abstand von der Heizspule, die rechte gilt für den radialen Schnitt. Man sieht, daß das Störfeld der Heizspule bei maximaler Heizleistung am Ort der Probe kleiner als $1 \mu\text{T}$ ist. Dementsprechend ist davon auszugehen, daß dies bei einem äußeren Feld von 12 T nur noch einen vernachlässigbaren Einfluß auf das MR-Verhalten der Probe hat.

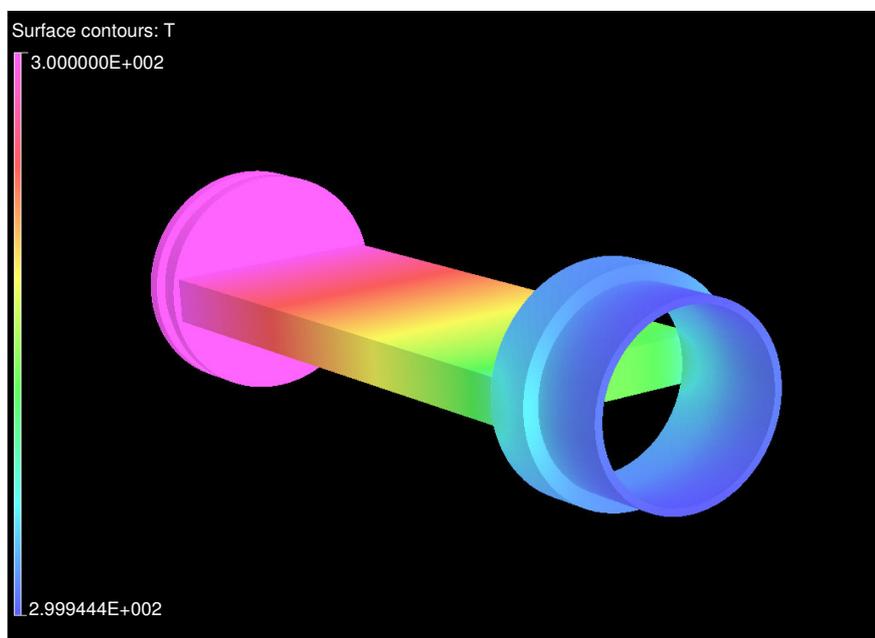


Abb.5.10 Temperaturgradient über den gesamten Probenhalter bei einer Temperatur von 300 K. Man erkennt, daß nach dem Erreichen einer stabilen Temperatur diese entlang des Probenhalterkopfes nahezu konstant ist ($\Delta T \approx 0,06 \text{ K}$).

Exemplarisch ist in Abbildung 5.11 der Einfluß der Heizspule an der Messung einer Silberselenid-Schicht bei zu starkem Helium-Durchfluß, was zu einer Temperaturschwankung von ± 2 K und damit einer Variation der Heizleistung um 20 W führte, dargestellt. Aufgrund des zu weit geöffneten Nadelventils war eine konstante Regulierung der Temperatur nicht mehr möglich, und das permanente Überheizen und anschließende Abkühlen überlagert die eigentliche Meßkurve. Da im Laufe der Meßreihen die automatische Steuerung für eine Verschiebung der „Null-Lage“ des Nadelventils sorgte, d.h. nach mehreren Meßzyklen schließt das Ventil nicht mehr dicht, muß dieses in regelmäßigen Abständen nachjustiert werden, um eine stabile Temperatur am Ort der Probe zu erreichen und einen unnötigen Helium-Verbrauch zu vermeiden. Entsprechend der obigen Simulationen kann hier allerdings davon ausgegangen werden, daß die periodische Überlagerung des Meßsignals auf die Temperaturschwankungen direkt und nicht auf einen elektromagnetischen Einfluß der Heizspule zurückzuführen ist.

Der gleiche Effekt tritt bei falsch gewählten PID-Parametern* zur Temperatursteuerung auf. Mit einem *Proportional Control System* kann die Heizleistung kontinuierlich angepaßt werden, indem die Heizspannung proportional zum Fehler zwischen gemessener und gesetzter Temperatur variiert wird. Dies bedeutet, daß bei vollem Meßbereich eine zwar stabile, aber nicht besonders präzise Temperatursteuerung stattfindet, während bei zu geringer Bandbreite Temperaturschwankungen auftreten können. Dementsprechend muß ein Proportionalitäts-Bereich gewählt werden, der eine stabile Temperatur bei möglichst großer Genauigkeit gewährleistet. Optimiert wird dieses Verfahren durch die Einführung der *Integral Action*. Hier wird während einer Zeitkonstanten (Integrationszeit) über den Fehler gemittelt und erst anschließend der Fehlerwert an die Proportional Control weitergeleitet, so daß man aufgrund der kleineren Schwankungsamplitude eine stabile und präzise Temperaturkontrolle erreicht. Während Proportional Control und Integral Action eine genaue und zuverlässige Temperaturkontrolle bei einer gesetzten Temperatur gewährleisten, kontrolliert die *Derivative Action* die Rate, mit der beim Ansteuern einer gesetzten Temperatur, die Heizleistung verändert wird. Anhand einer zu wählenden Zeitkonstante wird hier wie bei der Integral Action die Ausgangsleistung so angepaßt, daß ein Überheizen weitestgehend vermieden werden kann.

Zur weiteren Temperatur-Stabilisierung am Ort der Probe wurde der Probenhalter mit einer Kupferhülse versehen, die über den Kopf desselben geschoben wird und so die Probe gegen den Helium-Strom abschirmt. Dies kann als ein thermischer Tiefpaß angesehen werden, der Schwankungen im Heliumstrom und damit in der Temperatur dämpft. Das innerhalb der Kupferhülse entstandene kleine Raumvolumen kann auch bei geringer Heizleistung auf einer konstanten Temperatur gehalten werden.

* Proportional Control, Intregral Action, Derivative Action

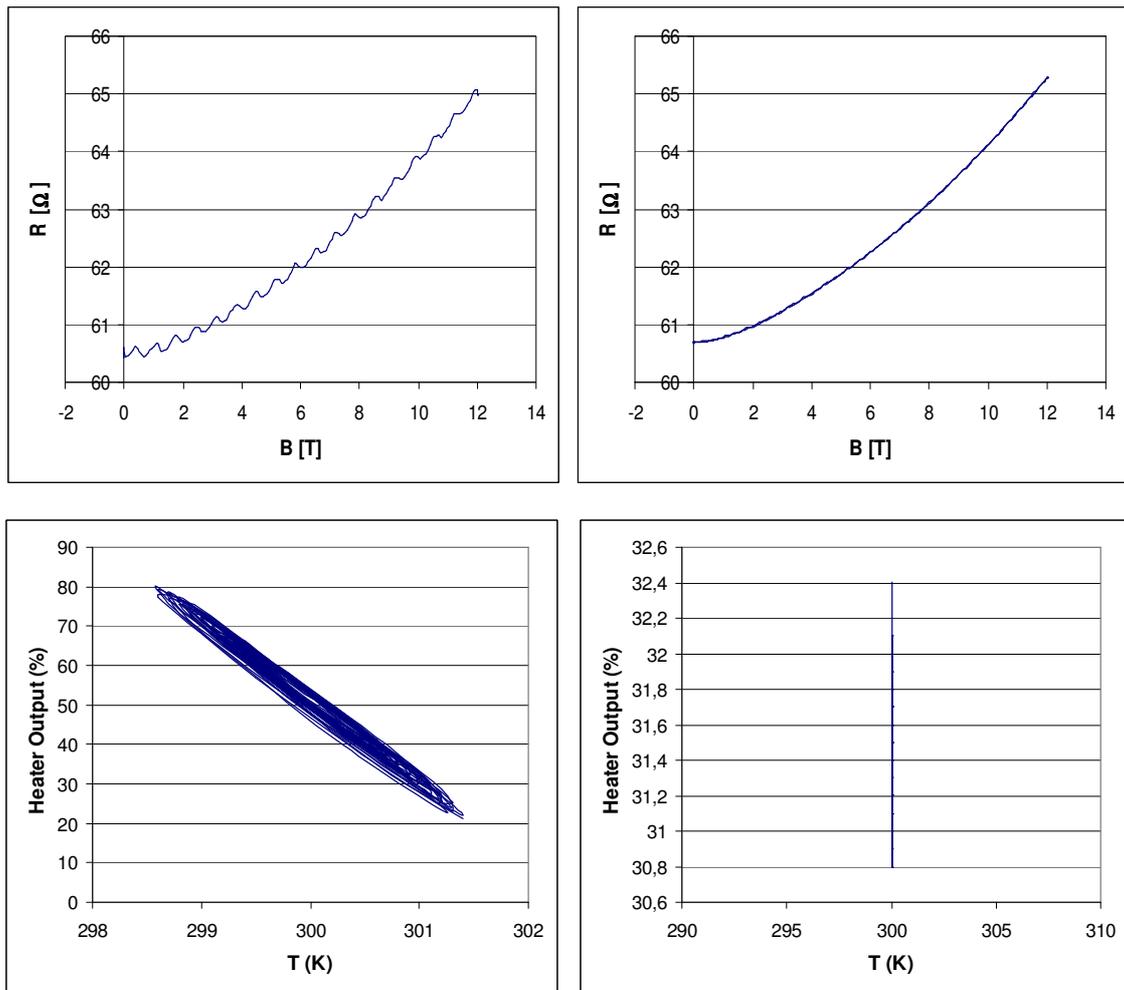


Abb.5.11 Einfluß der Heizspule auf die Messung des Widerstands einer Silberselenid-Schicht bei 300 K

Links: Meßkurve bei schwankender Temperatur und dadurch bedingtem starken Heizen – die Heizleistung schwankt hier zwischen 20 % und 80 % (oben)

Heizleistung während der Messung; der zu starke Heliumdurchfluß führt zu extremen Schwankungen der Heizleistung (unten)

Rechts: Meßkurve bei konstanter Temperatur (oben)

Kontinuierliches Heizen mit einer maximalen Heizleistung von etwa 2 %, zur Temperaturstabilisierung (unten)

Auf dem Probenhalter kann die Probe parallel oder senkrecht zum Feld positioniert werden. Für die hier durchgeführten Messungen des transversalen Magnetowiderstandes wurden die Proben senkrecht zum Feld montiert.

5.3 DC-MR-Aufbau

Der Widerstand der Proben wurde mittels Vierdraht-Messung von zwei digitalen Multimetern (hp 3458A) aufgenommen, die ebenso wie die Temperatur und das Magnetfeld über eine automatisierte Meßsteuerung (LabView) direkt ausgelesen werden. In Abhängigkeit von den Widerstandswerten lag der Meßstrom zwischen 0,1 mA und 1 mA (siehe Anhang).

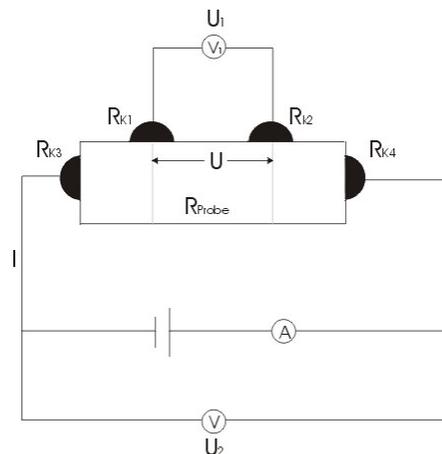


Abb.5.12 Skizze zur Beschreibung der Vierpunkt-Methode.

Die Vierpunkt-Methode zur Widerstandsmessung findet immer dann Anwendung, wenn die Kontakt- oder Zuleitungswiderstände in der Größe des Probenwiderstandes liegen oder diesen sogar übersteigen, da dann die übliche Zweipunkt-Methode mit großen Fehlern behaftet ist. Aus Abbildung 5.12 lassen sich die folgenden Formeln ableiten:

$$U = (I - I_{V1}) R_{Probe} \quad (5.2)$$

$$U_1 = R_I I_{V1} \quad (5.3)$$

Aus der Maschenregel folgt außerdem $U = (R_{K1} + R_{K2} + R_I) I_{V1}$. Dabei ist R_I der Innenwiderstand des Multimeters. Setzt man diese Gleichung nun der oberen gleich, so erhält man

$$I_{V1} = \frac{I R_{Probe}}{R_{K1} + R_{K2} + R_I + R_{Probe}} \quad (5.4)$$

und durch Einsetzen folgt

$$U_1 = R_{Probe} I \left(1 - \left[1 + \frac{R_I}{R_{K1} + R_{K2} + R_{Probe}} \right]^{-1} \right). \quad (5.5)$$

Dabei ist für $R_I \gg R_{Probe}$ der Term $\alpha = \left[1 + \frac{R_I}{R_{K1} + R_{K2} + R_{Probe}} \right]^{-1} \ll 1$.

Aus dieser Rechnung erkennt man sofort, daß diese Meßmethode nur für kleine Widerstände sinnvoll ist. Für Widerstände, die deutlich größer als die Kontakt- oder Leitungswiderstände sind, läßt sich dieses Meßprinzip dagegen nicht mehr verwenden, da dann α gegen 1 geht und somit auch der Spannungsabfall verschwindet, was bedeutet, daß man ein sehr geringes Signal-Rausch-Verhältnis und damit eine geringe Auflösung hat.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß man bei einer Vierpunkt-Messung die Kontaktwiderstände vernachlässigen kann, solange $R_I \gg R_{K1} + R_{K2} + R_{Probe}$ ist, da dann gilt $\alpha \rightarrow 0$ und somit $U_1 = R_{Probe} I$.

5.4 Impedanz-Messungen

Neben den mit dem oben beschriebenen Meßaufbau durchgeführten DC-Messungen wurden im Rahmen der Untersuchungen des MR-Verhaltens der Silberselenid-Schichten auch Impedanzspektroskopische Messungen durchgeführt, die es ermöglichen, Grenzflächen- und Volumeneigenschaften der Proben zu untersuchen [91]. Interessant sind bei der Betrachtung der Silberselenid-Schichten insbesondere Korngrenzeneffekte, wie z.B. die Größe oder Leitfähigkeit der Körner.

Legt man an ein System statt einer Gleichspannung eine Wechselspannung an, so ist der Widerstand nicht mehr frequenz-unabhängig, sondern wird von der angelegten Wechselspannung beeinflusst. Der Wechselstromwiderstand, die sogenannte Impedanz Z , folgt dem Ohm'schen Gesetz und es gilt:

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = Z_0(\cos \varphi - i \sin \varphi) \quad (5.6)$$

mit Z_0 : Betrag der Impedanz und φ : Phasenwinkel zwischen Strom und Spannung. Die Impedanz setzt sich demnach aus dem Realteil $Z' = Z_0 \cos \varphi$ und dem Imaginärteil $Z'' = Z_0 \sin \varphi$ zusammen. In der Regel läßt sich die Gesamtimpedanz als eine Serien- oder Parallelschaltung aus Ohmschem Widerstand, Kondensator und Spule beschreiben und kann anhand der Kirchhoff'schen Gesetze berechnet werden. Für die Impedanzen der einzelnen Bauelemente gilt, daß die Impedanz des Ohmschen Widerstandes frequenz-unabhängig ist (Strom und Spannung sind hier in Phase), während die Impedanz von Spule und Kondensator frequenzabhängig und rein imaginär ist (Strom und Spannung sind hier um $\varphi = \pm 90^\circ$ zu einander verschoben). Zur Auswertung der Impedanz-Messungen trägt man zwei Komponenten der Impedanz als Funktion der Frequenz auf. Dabei wird die Auftragung der Impedanz in der komplexen Zahlenebene (Realteil Z' gegen $-$ Imaginärteil $-Z''$) Ortskurve

genannt, die Auftragung des Betrages und des Phasenwinkels der Impedanz gegen den Logarithmus der Frequenz hingegen Bode-Diagramm. Abbildung 5.13 zeigt zwei Beispiele einer Ortskurve. In beiden Grafiken ist die Impedanz einer Serienschaltung von zwei RC -Gliedern zu sehen, allerdings unterscheiden sich die RC -Zeiten* der beiden Systeme deutlich: Im oberen Bild geht die Differenz der beiden RC -Zeiten gegen Null und man kann nur einen Halbkreis erkennen, während im unteren Bild auf Grund der größeren RC -Zeit zwei von einander getrennte Halbkreise zu erkennen sind.

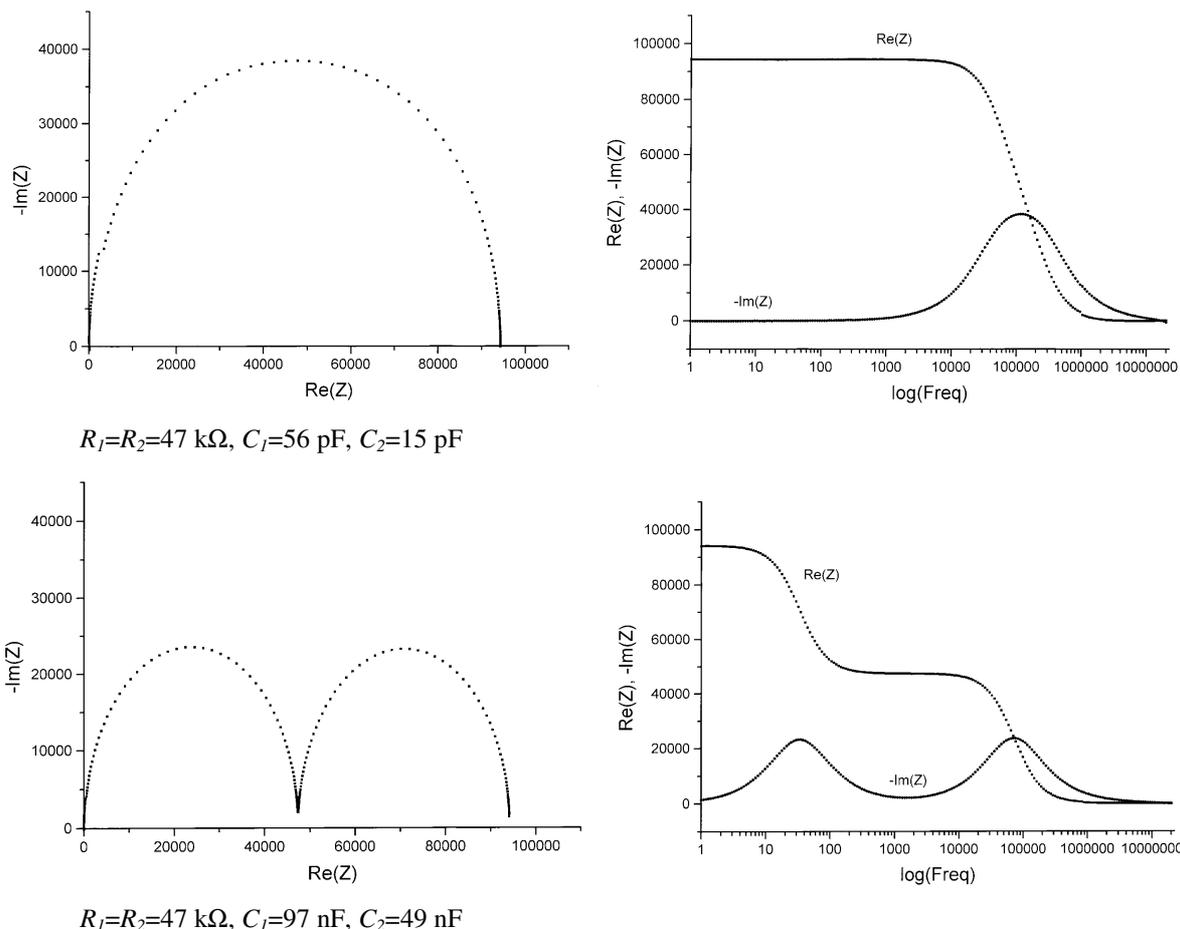


Abb.5.13 Ortskurven zweier Serienschaltungen zweier paralleler RC -Gliedern mit unterschiedlichen RC -Zeiten. Im oberen Bild liegt die RC -Zeit bei etwa $2 \mu\text{s}$ und man erkennt nur einen Halbkreis, da hier die elektrischen Prozesse nahezu gleich schnell ablaufen, während im unteren Bild die RC -Zeit etwa 5 ms beträgt und man somit die einzelnen Prozesse gut unterscheiden kann. Rechts sind jeweils Real- und Imaginärteil der Impedanz der beiden Systeme über der Frequenz aufgetragen. Aus dieser Darstellung können die Peakfrequenzen $\omega_{\text{max}}=2\pi f$ bestimmt werden, aus denen wiederum die RC -Zeiten berechnet werden können.

Wie bereits oben beschrieben läßt sich die Gesamtimpedanz eines realen Systems durch eine geeignete Kombination von elektrischen Bauelementen wie Widerstand, Kapazität und Induktivität in Parallel- und/oder Serienschaltung darstellen. Dabei gehen i.d.R. drei

* Die RC -Zeit $\tau = RC$ korrespondiert mit der Peak-Frequenz $\omega_{\text{max}} = 1/RC$ der einzelnen RC -Gliedern und ist charakteristisch für die im System ablaufenden elektrischen Prozesse.

kapazitive Anteile in die Gesamtimpedanz ein: die geometrische Kapazität C_g , die Korngrenzenkapazität C_{gb} und die Elektrodenkapazität C_{dl} . Die geometrische Kapazität ist von den Abmessungen der Probe und ihrer relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_R abhängig. Ihr parallel geschaltet ist der Volumen- oder Bulk-Widerstand R_b . Im zweiten RC -Glied des Ersatzschaltbildes sind die Korngrenzenkapazität C_{gb} und der Korngrenzenwiderstand R_{gb} parallel geschaltet, während im dritten RC -Glied der Einfluß der elektrischen Kontakte mit dem Kontaktwiderstand R_{ct} und der zugehörigen sogenannten Doppelschichtkapazität C_{dl} einght. Abbildung 5.14 zeigt das zugehörige Ersatzschaltbild einer solchen Anordnung.

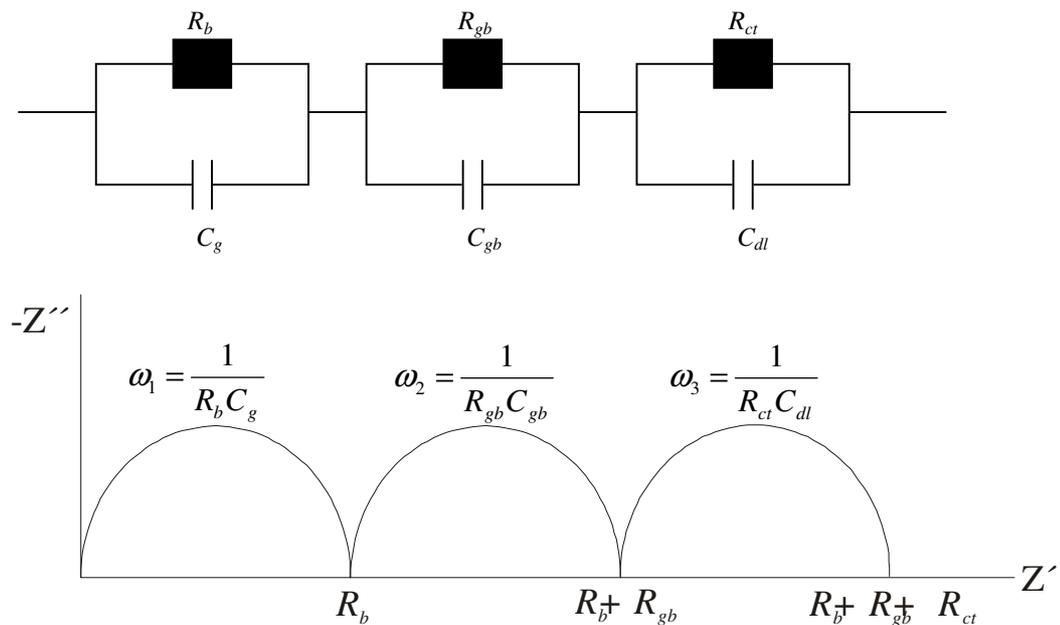
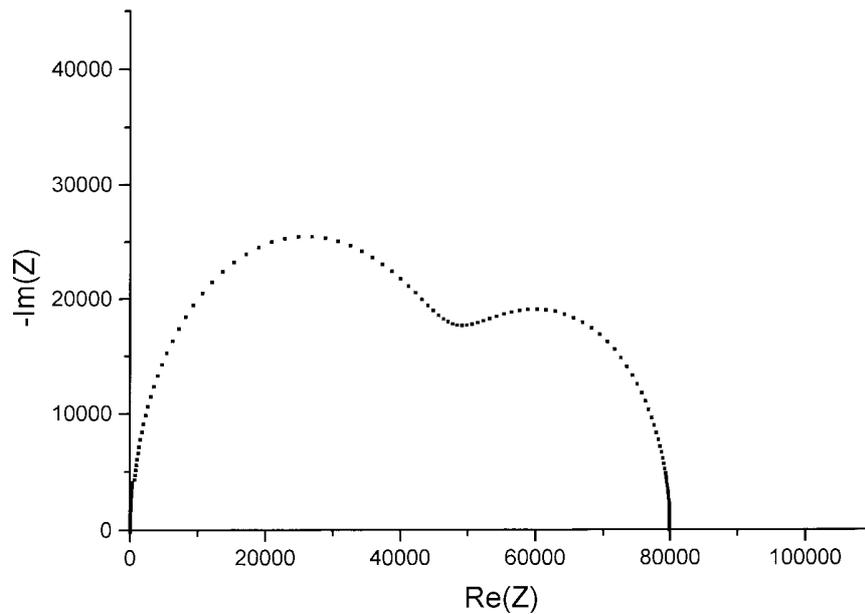


Abb.5.14 Skizze des Ersatzschaltbildes der Impedanz einer realen Probe und der Ortskurve der Impedanz. Aus dieser Darstellung ist direkt ersichtlich, wie aus den einzelnen Halbkreisen der Ortskurve die jeweiligen Beiträge zur Gesamtimpedanz berechnet werden können.

Unterscheiden sich in einem realen System die einzelnen Zeitkonstanten, z.B. durch stark differierende Kapazitätswerte, deutlich, so kann man die einzelnen Transportvorgänge voneinander unterscheiden und erhält drei getrennte Halbkreise (siehe auch Abbildung 5.13), in der Realität findet man jedoch meist eine Überlagerung der einzelnen Halbkreise (Abbildung 5.15).

Zur Auswertung eines solchen Impedanz-Spektrums paßt man dieses zunächst an ein Ersatzschaltbild an. Dies kann mit Hilfe von Computerprogrammen geschehen, die über eine nicht-lineare Kleinstquadrat-Methode die gemessenen Spektren anhand von Ersatzschaltbildern simulieren können. Anschließend müssen dann den einzelnen Bauelementen die verschiedenen Volumen- und Grenzflächeneffekte zugeordnet werden.



$$R_1=49 \text{ k}\Omega, R_2=31 \text{ k}\Omega, C_1=540 \text{ pF}, C_2=63 \text{ pF}$$

Abb.5.15 Ortskurve einer Impedanz, bei der zwei RC -Glieder mit nur geringer Differenz der RC -Zeiten in Reihe geschaltet sind. Man sieht eine Überlagerung der beiden Halbkreise, die jeweils ein RC -Glied repräsentieren.

Die in dieser Arbeit aufgenommenen Impedanz-Spektren wurden mit einem Solartron Impedanz-Spektrometer (Solartron SI 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer, Abbildung 5.16) aufgenommen. Mit diesem können Impedanzmessungen für Proben mit Widerständen zwischen $10 \text{ m}\Omega$ und $100 \text{ M}\Omega$ in einem Frequenzbereich von $10 \mu\text{Hz}$ bis 32 MHz durchgeführt werden. Die so gewonnenen Meßdaten wurden in Excel und Mathematica ausgewertet.



Abb.5.16 Solartron SI 1260 Impedanz-Spektrometer (Solartron SI 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer)

5.5 Meßautomatisation

Zur Meßautomatisation wurde in LabVIEW eine Meßsteuerung entwickelt, die sowohl einzelne Feld- bzw. Temperaturwerte ansteuern, als auch im Sequenz-Modus mehrere Schritte nacheinander abarbeiten kann (siehe Anhang). Dies kann entweder als Messung einer Hystereseschleife oder als "one way" Messung erfolgen. Die Meßreihen können mit variierenden Magnetfeldern bei verschiedenen Temperaturen mit zeitlich angepaßten Feldrampen und Pausen zur Temperaturstabilisierung aufgenommen werden sowie automatisiert auch über längere Zeiträume.

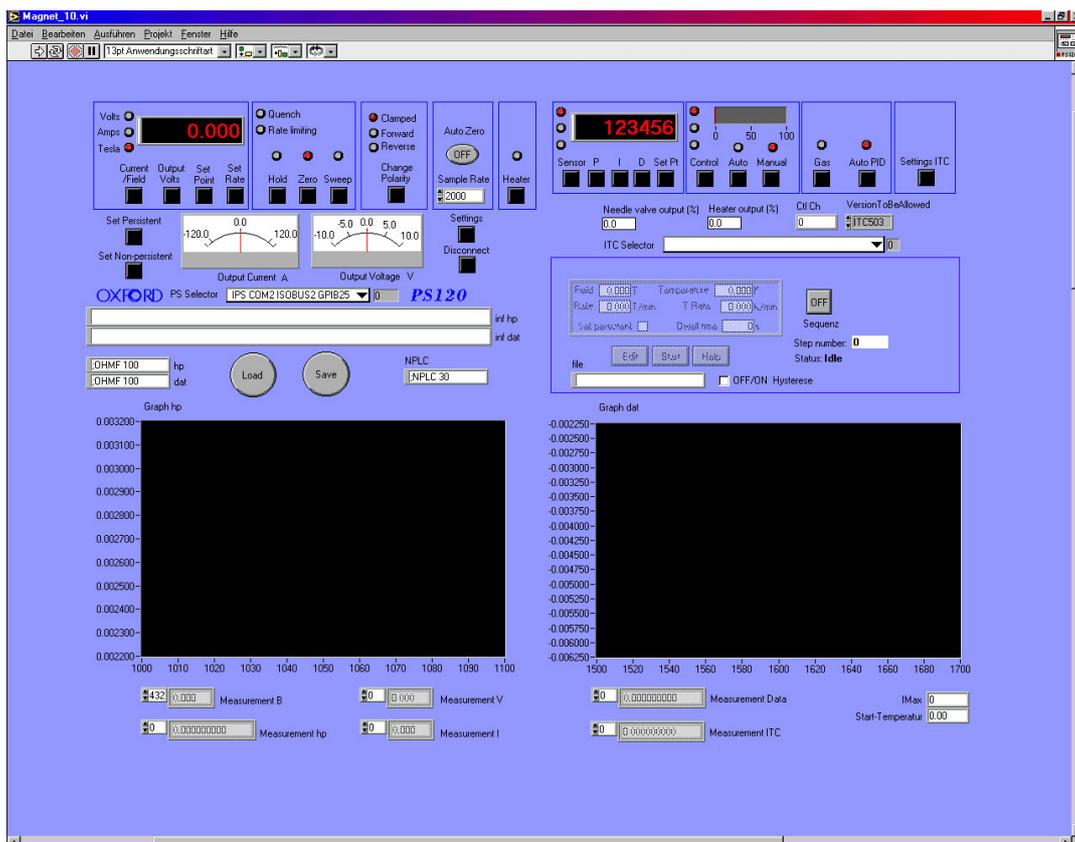


Abb.5.17 Screenshot der Benutzeroberfläche

Abbildung 5.17 zeigt die Benutzeroberfläche des in LabVIEW entworfenen Meßprogramms. Das Programm gliedert sich in drei Teile:

- die Magnetsteuerung, die das Fahren verschiedener Feldrampen zum Erreichen eines bestimmten Feldwertes ermöglicht (links oben),
- die Temperatursteuerung, über die die gewünschte Temperatur angesteuert werden kann (rechts oben),
- sowie den Sequenzer, der es ermöglicht, automatisierte Langzeit-Messungen durchzuführen (Mitte rechts).

Im unteren Bereich der Benutzeroberfläche werden die Meßdaten, die die beiden Digital-Multimeter auslesen, während der Messung grafisch dargestellt. Die Ansteuerung der Multimeter ist in die Magnetsteuerung integriert. Vor dem Start einer Messung kann man hier die Sample-Rate und die Integrationszeit einstellen, sowie den Meßbereich der Multimeter festlegen. Hat man alle Meßparameter eingestellt, kann die Messung direkt über den Sweep-Button gestartet werden. Während der Messung werden alle relevanten Meßdaten aufgezeichnet und können online auf der Oberfläche abgelesen werden. Die Wichtigsten sind hier zum einen die Meßdaten der Multimeter, zum anderen die Temperatur- und Feldwerte. Beim Speichern der Meßdaten werden zwei Dateien angelegt:

- eine Info-Datei (*.inf), die die Meßparameter der jeweiligen Messung (Meßstrom, Sample-Rate,...) sowie den Kommentar der Info-Zeile (in der Benutzeroberfläche links in der Mitte zu sehen), in welche man u.A. die Art der Probe eintragen sollte, erfaßt,
- eine Datei für die Meßdaten (*.dat) im ASCII-Format. Auf diese Art und Weise lassen sich die Meßdaten leicht in andere Programme zur Auswertung importieren.

Für längere Meßreihen empfiehlt es sich den Sequenz-Modus zu verwenden. Hier kann man vor dem Start der Messung einzelne Arbeitsschritte eingeben, z.B. im ersten Schritt die Messung der Änderung des Widerstandes mit dem angelegten Magnetfeld bei einer konstanten Temperatur, im zweiten Schritt dann das Ansteuern einer zweiten Temperatur – ggf. mit entsprechender Wartezeit zur Temperaturstabilisierung – bevor im dritten Schritt erneut eine Feldrampe gefahren wird. Analog kann auch die Temperatur bei konstantem Feld variiert bzw. Feld und Temperatur gleichzeitig verändert werden. Die Anzahl der Messungen kann während einer solchen Sequenz bis zu einer Meßzeit von etwa elf Stunden beliebig erhöht werden. Je nach Voreinstellung (Hysterese on/off) werden entweder nach jedem Arbeitsschritt oder erst nach dem Fahren einer Feldrampe automatisch einzelne Dateien angelegt. Diese werden unter dem vorher angegebenen Dateinamen mit fortlaufender Numerierung abgespeichert.

5.6 Herstellung der Proben

Alle Proben wurden von B. Mogwitz und C. Korte am Institut für Physikalische Chemie der JLU Giessen hergestellt.

5.6.1 Verdampfungsproben

Bei den Schichten, die durch thermisches Verdampfen hergestellt wurden, wurde (zunächst stöchiometrisches) Silberselenid in das metallische Verdampferschiffchen (in der hier verwendeten Apparatur ist es aus Wolfram) gefüllt und durch einfache Widerstandsheizung verdampft. Dabei ist das Schiffchen selbst der Widerstand, der soweit erhitzt wird, daß die gewünschten Abscheidungsraten erzielt werden können. Zur Schichtdickenbestimmung

wurde in situ eine Mikrowaage verwandt, deren Meßprinzip darauf basiert, daß sich die Frequenz eines schwingenden Quarzkristalls, der mit einer Aufdampfschicht belegt wird, ändert. Aus dieser Änderung kann man bei bekannter Dichte und akustischer Impedanz der Schicht deren Dicke nach der Gleichung von Sauerbrey berechnen:

$$x_{\text{Schicht}} = N_{\text{Quarz}} \frac{\rho_{\text{Quarz}}}{\rho_{\text{Schicht}}} f^2 (f_{\text{Quarz}} - f) \quad (5.7)$$

x_{Schicht} : Schichtdicke, N_{Quarz} : Frequenzkonstante des Quarzes, ρ : jeweilige Dichte, f bzw. f_{Quarz} : Frequenz des beladenen bzw. unbeladenen Kristalls. Um auch bei stark beladenen Kristallen korrekte Ergebnisse zu erhalten, wird diese Formel in der Praxis noch erweitert, in dem man zusätzlich die akustische Impedanz des zu messenden Materials berücksichtigt.

5.6.2 Pulsed Laser Deposition (PLD)

Bei der Herstellung von Schichten mittels PLD wird durch hochenergetische Laser-Pulse Materie von der Oberfläche eines Targets verdampft, wobei die Stöchiometrie des Materials weitestgehend erhalten bleibt. Abbildung 5.18 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen PLD-Kammer.

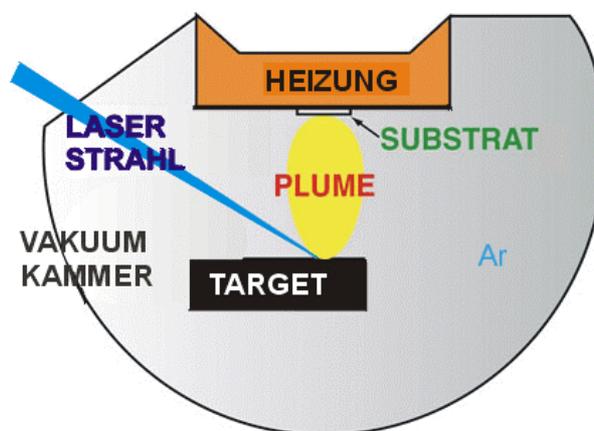


Abb.5.18 Schematische Darstellung einer PLD-Kammer. Der Laser-Strahl verdampft einen Teil des Target-Materials, der sich als Plasma (plume) auf das Substrat zu bewegt, wo er kondensiert.

Der Laser-Strahl verdampft Material von der Target-Oberfläche, welches sich als Teilchenstrom mit Überschallgeschwindigkeit senkrecht vom Target weg zum gegenüberliegenden Substrat bewegt, wo durch Kondensation die Schicht entsteht. Der ganze Prozeß findet in einer Vakuunkammer statt, die ggf. mit einem Prozeßgas geflutet werden kann; dabei werden allerdings nur sehr geringe Drücke eingestellt. Mit dieser Methode konnten auch für größere Schichtdicken ($d \approx 1 \mu\text{m}$) sehr dichte Schichten hergestellt werden (Abbildung 5.19). Die Schichtdicken dieser Proben wurden mittels REM-Aufnahmen bestimmt. Abbildung 5.20 zeigt eine solche Aufnahme, aus der die Schichtdicke direkt abgelesen werden kann.

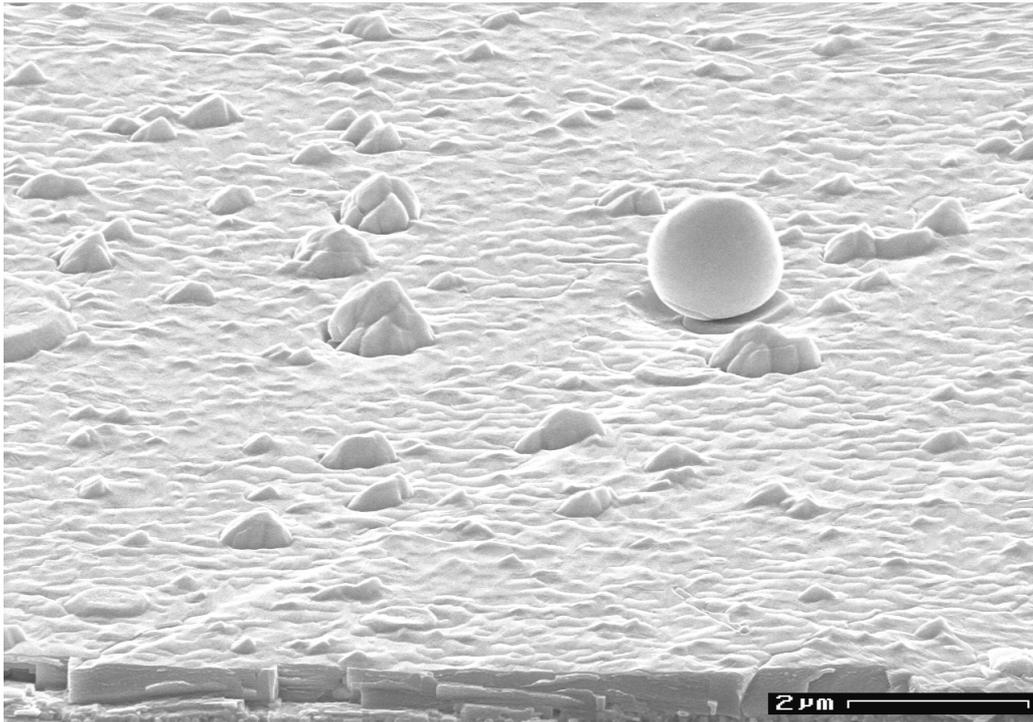


Abb. 5.19 Mittels PLD hergestellte Ag₂Se-Schicht. In der Mitte rechts ist ein sogenanntes Droplet, ein Tröpfchen geschmolzenen Silberseleids, zu sehen, was ein typischer Defekt bei PLD-Schichten ist. (Mit freundlicher Genehmigung von B. Mogwitz)

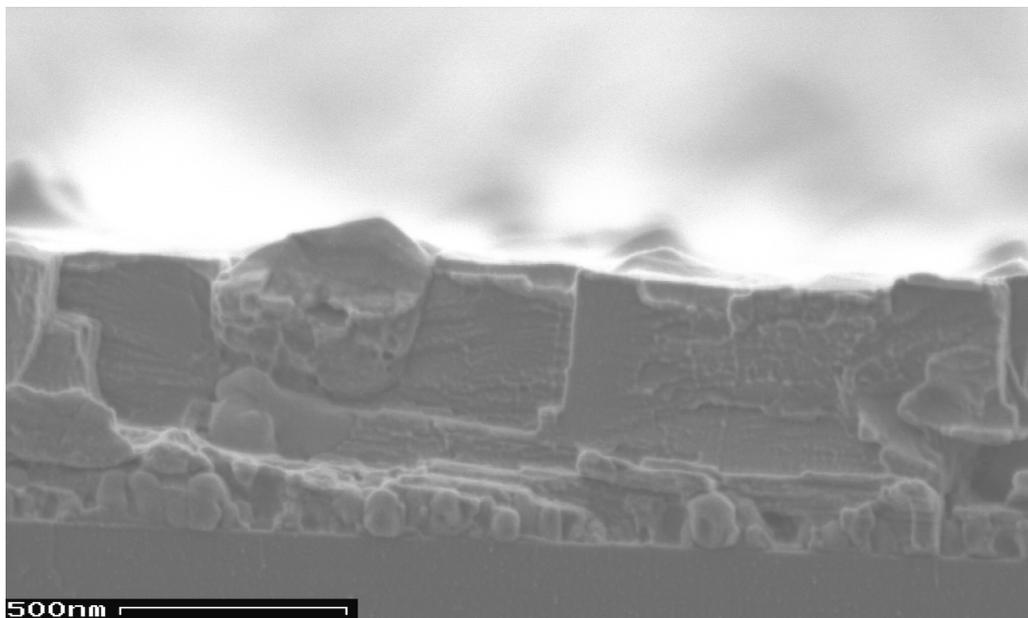


Abb. 5.20 Seiten-Aufnahme einer PLD-Schicht mit Substrat. Aus dieser REM-Aufnahme kann anhand des Maßstabes direkt die Schichtdicke zu 600 nm bestimmt werden. (Mit freundlicher Genehmigung von B. Mogwitz)

6 Messungen

In diesem Kapitel werden die Messungen an Silberselenid-Schichten, in denen der Einfluß der Mikrostruktur der heterogenen Proben von den weiteren auf das MR-Verhalten Einfluß nehmenden Parametern getrennt werden kann, präsentiert. Das magnetoresistive Verhalten eines Materials hängt i.d.R. deutlich von der Raumrichtung des angelegten Feldes in Bezug auf den in der Probe ausgerichteten Stromfluß ab. Hier sind drei Szenarien denkbar:

- (i) Strom parallel zum Magnetfeld ($I \parallel B$) – longitudinaler MR-Effekt
- (ii) Strom orthogonal zum Magnetfeld und zur Schicht: $B \perp I$ und $B \perp$ Schicht – transversaler MR-Effekt
- (iii) Strom orthogonal zum Magnetfeld aber Feld in der Schichtebene: $B \perp I$ aber $B \parallel$ Schicht – transversaler MR-Effekt

Eine Verkipfung der Probe im angelegten Feld läßt dann jede beliebige Linearkombination der drei erwähnten Effekte zu und gibt Aufschluß über die vorliegende MR-Anisotropie. Im Rahmen dieser Arbeit wurde, sofern nicht ausdrücklich erwähnt, nur der zuletzt genannte transversale Magnetowiderstand mit dem Magnetfeld parallel zur Schichtebene gemessen.

Der erste Teil dieses Kapitels beinhaltet die Untersuchung von durch thermisches Verdampfen hergestellten Ag_2Se -Schichten. Wie bereits in Kapitel 5 beschrieben, variiert in diesen Proben die Ag-Konzentration sehr stark, so daß hier der Einfluß der Silberkonzentration auf das MR-Verhalten in einem sehr breiten Spektrum von silberarmen Proben bis zu fast reinen Silber-Schichten untersucht werden konnte. Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels werden dann Messungen an Ag/Se-Schichtsystemen präsentiert. Diese Art der Herstellung wurde aufgrund der Reproduzierbarkeit der Proben mit identischen Eigenschaften gewählt. Zur Untersuchung des Einflusses des Size-Effektes auf den Magnetowiderstand in Silberselenid-Schichten wurden Proben mittels PLD hergestellt. Mit dieser Methode erhält man auch bei kleinen Dicken noch hohe Schichtqualitäten. Die Messungen an diesen Proben werden im dritten Abschnitt des Kapitels vorgestellt. Das vierte Unterkapitel befaßt sich mit dem MR-Effekt in sehr dünnen $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Schichten ($d < 100$ nm). Hier wurde ein vom bisher beobachteten Verhalten abweichender Magnetowiderstand gefunden. Als Ausblick werden zum Abschluß dieses Kapitels noch kurz Messungen an Kupferselenid präsentiert.

Im Rahmen der Kooperation mit dem Institut für Physikalische Chemie der JLU Giessen wurden zunächst Volumenproben präpariert. Die Ergebnisse jener Bulk-Proben sind allerdings nicht Bestandteil dieser Arbeit. Näheres hierzu findet sich in der Diplomarbeit von B. Mogwitz [92] und der Dissertation von G. Beck [14]. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen an Dünnschicht-Proben verstehen sich als aufbauende Untersuchungen, die dann auch mit den zuvor genannten Arbeiten verglichen werden sollen.

Die Abbildungen 6.1 und 6.2 zeigen Messungen an Silberselenid- bzw. Silbertellurid-Bulk-Proben. Die $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Bulk-Probe weist einen großen positiven Magnetowiderstandseffekt mit

einer linearen Feldabhängigkeit für Magnetfelder $B > 1$ T auf. Auch die $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ -Probe zeigt einen großen positiven MR-Effekt, allerdings sind hier schon erste Anzeichen einer Sättigung für $B > 8$ T zu erkennen, was auf einen normalen OMR-Effekt schließen läßt.

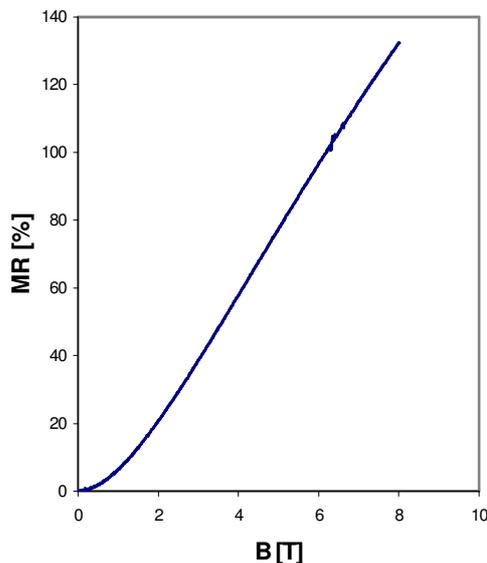


Abb.6.1 Magnetowiderstand einer $\text{Ag}_{2,33}\text{Se}$ -Bulk-Probe bei 115 K .

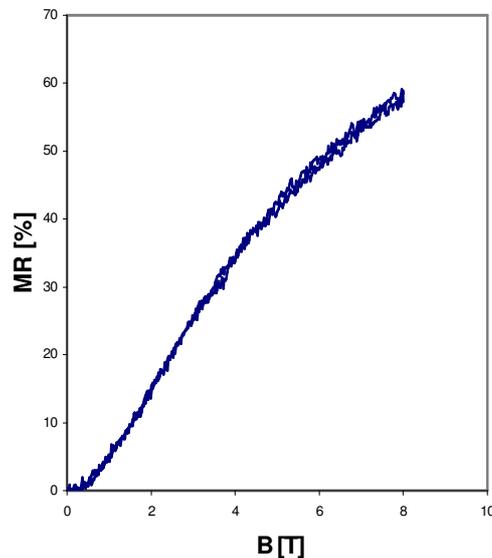


Abb.6.2 Magnetowiderstand einer $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ -Schmelz-Probe bei 170 K.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten und Schichtsysteme wurden mittels unterschiedlicher Techniken hergestellt. Dabei wurden Schichten mit einer Dicke von 6 nm bis zu 2 μm angefertigt. Die Proben wurden auf folgende Arten hergestellt:

- (a) durch direktes Verdampfen von Silberselenid – hiermit können Schichten mit sehr unterschiedlicher Silberkonzentration dargestellt werden
- (b) durch aufeinanderfolgendes Verdampfen von Silber und Selen – auf diese Weise kann die Silberkonzentration gezielter eingestellt werden
- (c) mittels PLD (Pulsed Laser Deposition) – hier können silberreiche Schichten mit unterschiedlicher und gut kontrollierbarer Dicke hergestellt werden

An den Proben, die durch thermisches Verdampfen von Ag_2Se hergestellt wurden, wurde die Abhängigkeit des MR-Effektes von der Silberkonzentration untersucht, da der Silbergehalt der einzelnen Proben mit der Aufdampfzeit auf Grund der höheren Abdampfrate des Selen kontinuierlich zunimmt. Man erzielt hier Silberkonzentrationen x von bis zu $x > 14$. Dies beeinflußt nachhaltig die Stöchiometrie und damit das Magnetowiderstandsverhalten der Proben. In den Ag/Se-Schichtsystemen findet man eine direkte Korrelation zwischen der Silberkonzentration und dem Verhältnis der Dicke der Silber- zu Selen-Schichten. Zur Untersuchung des MR-Effektes von der Schichtdicke wurden Proben mittels PLD hergestellt. Leider schwankt die Silber-Konzentration auch in diesen Schichten sehr stark ($2,15 < x < 2,92$; eine Übersicht über die Häufigkeit der einzelnen Silberkonzentrationen findet sich im Anhang), so daß der Einfluß der unterschiedlichen Konzentration in diesen Messungen ebenfalls berücksichtigt werden muß.

Für die Messungen wurden die Proben durch Anpressen auf Platindrähte kontaktiert. Dazu wurden die Substrate in einen Teflon-Halter, in dem sich die Kontaktdrähte befinden, eingespannt und mit der Schichtseite auf die Platindrähte gelegt. Abbildung 6.3 zeigt einen solchen Probenhalter (links).

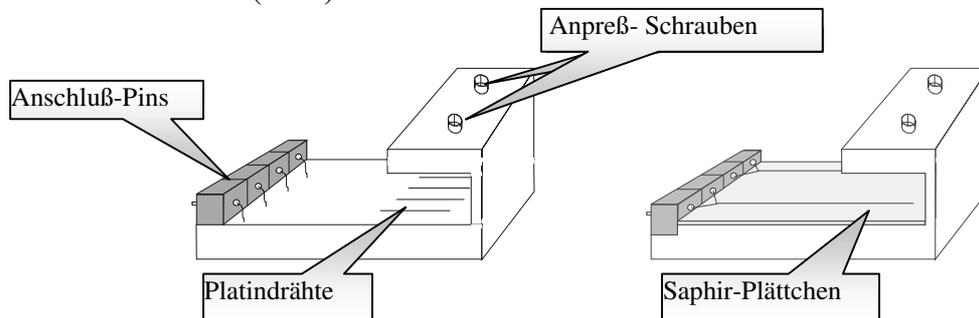


Abb.6.3 Probenhalter zur Kontaktierung der Dünnschicht-Proben.

links: Teflonhalter – mit diesem wurden die MR-Messungen durchgeführt

rechts: Kupferhalter zur Messung der Temperaturabhängigkeit

Mit diesen Probenhaltern konnten die bei den Messungen an Volumenproben aufgetretenen Kontaktierungsprobleme (siehe [92]) weitgehend ausgeschaltet werden. Zur besseren thermischen Ankopplung wurden für die Messung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes analoge Probenhalter aus Kupfer verwendet (Abbildung 6.3 rechts). In diesen wurden die Kontaktdrähte durch dünne Saphir-Plättchen gegen das Kupfer elektrisch isoliert. Hiermit war es möglich, den Temperaturbereich 4,2 K – 300 K in 60 Minuten zu durchfahren, ohne eine temperaturinduzierte Hysterese erkennen zu können. Eine Messung von 4,2 K auf 300 K lieferte identische Ergebnisse wie die Messung während des Abkühlens von 300 K auf 4,2 K.

6.1 Verdampfungsproben

6.1.1 *DC-Messungen*

6.1.1.1 Erste Charakterisierung

Die im folgenden Abschnitt dargestellten Messungen sollen einen ersten einführenden Einblick in die grundlegenden Transporteigenschaften der Tieftemperaturphase des $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ geben. Zur Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit des MR-Effektes in Abhängigkeit vom Silbergehalt der Schichten wurden Serien konstanter Schichtdicke ($d = 150 \text{ nm}$ bzw. $d = 260 \text{ nm}$) hergestellt, indem das Verdampferschiffchen einmal mit stöchiometrischem Ag_2Se gefüllt wurde und dann solange Schichten aufgedampft wurden, bis das eingefüllte Material vollständig verbraucht war. Da Selen deutlich schneller verdampft als Silber, erhält man auf diese Weise Verdampfungsreihen mit selenreichen Proben zu Beginn, während mit zunehmender Verdampfungszeit der Silbergehalt kontinuierlich zunimmt, bis bei letztlich entleertem Verdampferschiffchen fast reine Silber-Schichten entstehen. Dies macht sich

während der Meßreihen durch einen deutlich kleineren MR-Effekt bemerkbar. Die maximale beobachtete Rauschamplitude lag in den Messungen bei 4,2 K bei etwa 0,05 %. In der Regel war sie jedoch auch für Proben geringer Silberkonzentration deutlich kleiner. Für eine durchschnittliche Rauschamplitude von 0,01 % und einen MR-Effekt von 10 % ergibt sich hier ein mehr als ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis von 1000 (entspricht 60 dB).

Wesentliche Nachteile der Herstellung von Proben durch thermisches Verdampfen sind, daß

- (i) die Silberkonzentration x nur grob eingestellt werden kann,
- (ii) x mittels EDX nur auf etwa 5 % genau bestimmt werden kann. Zur Messung der Silberkonzentration wird diese an mehreren Stellen der Probe gemessen und anschließend über die einzelnen Werte gemittelt.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß mit einer Füllung des Verdampferschiffchens etwa fünf bis sechs 150 nm dicke Proben hergestellt werden konnten, in denen die Silberkonzentration zu Beginn deutlich geringer als 2 war, während gegen Ende des Verdampfens Schichten mit Konzentrationen deutlich über 10 erzielt wurden. Dementsprechend weisen diese Proben auf einer Dicke von 150 nm einen deutlichen Konzentrations-Gradienten auf, d.h. an der Oberfläche der Schicht ist die Silberkonzentration höher als direkt oberhalb des Substrates. Um diesen Gradienten zu egalisieren, wurden die Schichten gemäß der Silbermobilität etwa eine Stunde bei über 120°C ausgelagert [93].

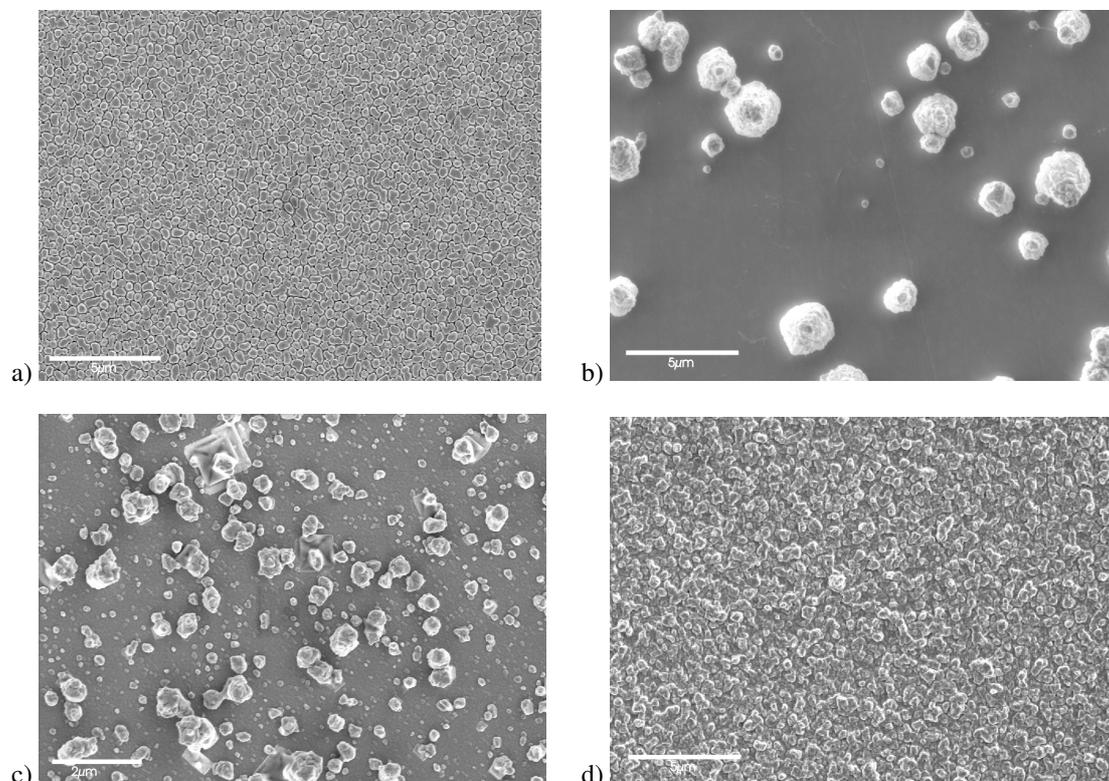


Abb.6.4 REM-Aufnahmen der Oberflächen von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Schichten. Die Silberkonzentration nimmt von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$, $\delta = 0,095$ (a) auf $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$, $\delta = 11,062$ (d) zu. (Mit freundlicher Genehmigung von B. Mogwitz).

Abbildung 6.4 a – d zeigen REM-Aufnahmen von $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Schichten, die durch thermisches Verdampfen hergestellt wurden. Man erkennt hier deutlich die Zunahme der Silberausscheidungen mit steigender Verdampfungszeit bzw. Silberkonzentration. Während man in Abbildung 6.4 a noch eine weitgehend homogene $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Schicht sieht, erkennt man in den Abbildungen 6.4 b und c die Zunahme der Silberausscheidungen und in Abbildung 6.4 d sieht man dann schlußendlich eine Silberschicht ($\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$, $\delta > 10$) mit nur wenigen Prozent Selen-Anteil.

Abbildung 6.5 zeigt exemplarisch die Abnahme des Magnetowiderstands-Effektes für die Proben einer solchen Serie (V81–84). Man sieht hier eine deutliche Abnahme des MR-Effektes von etwa 20 % (V81: $\text{Ag}_{1,89}\text{Se}$) auf nur noch 0,025 % (V84: $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$, $\delta > 30$), was in etwa dem zu erwartenden geringen MR-Verhalten einer reinen Silber-Schicht entspricht.

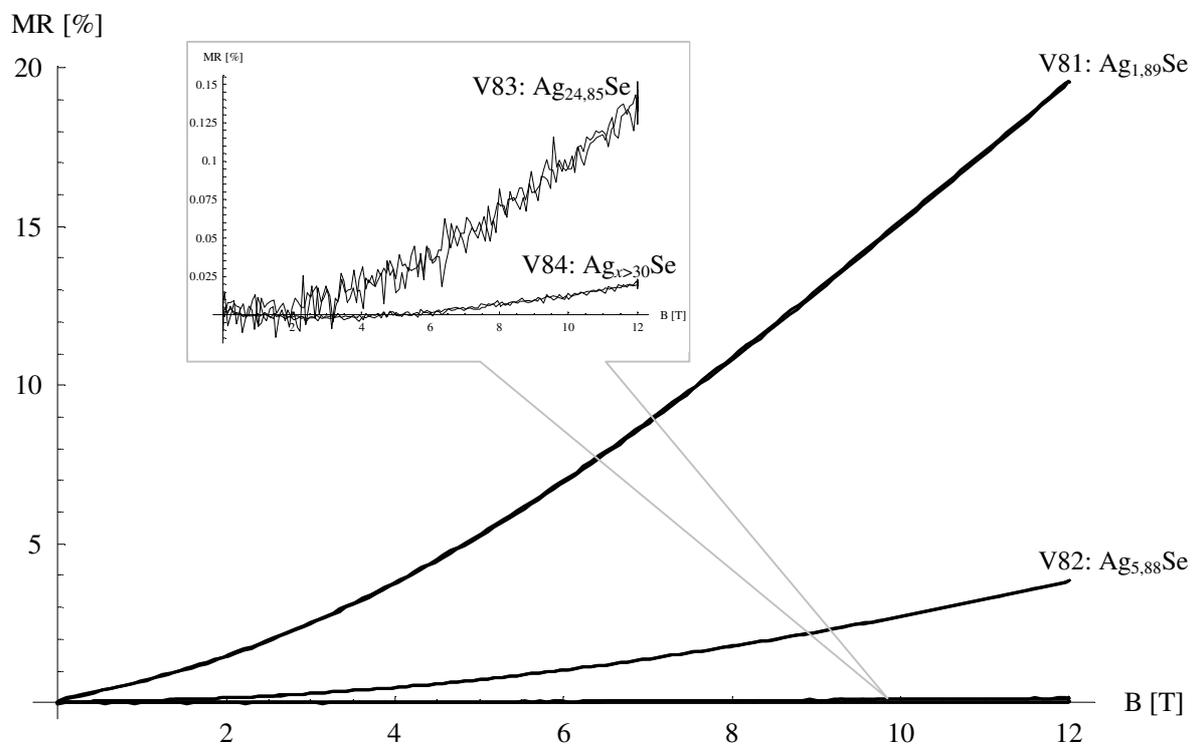


Abb.6.5 Abnahme des MR-Effektes mit dem Ag-Gehalt bei 4,2 K für 150 nm $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Schichten. Die hier gefundene Verringerung des OMR mit steigendem Silbergehalt entspricht dem nach den Berechnungen im Zwei-Band-Modell erwarteten Verhalten (vgl. Kapitel 3).

Zur weiteren Verdeutlichung ist in den Abbildungen 6.6 und 6.7 der Magnetowiderstand zweier Proben bei verschiedenen Temperaturen dargestellt, zum einen einer leicht unterstöchiometrischen Probe ($\text{Ag}_{1,89}\text{Se}$), sowie einer $\text{Ag}_{2,95}\text{Se}$ -Schicht, also einer überstöchiometrischen Probe. Auch hier ist wieder wie in Abbildung 6.5 die deutliche Abnahme des MR-Effektes mit steigendem Silbergehalt zu erkennen. Interessant ist hierbei allerdings zu beobachten, daß sich mit steigendem Silbergehalt auch die Temperaturabhängigkeit des MR-Effektes ändert. Vergleicht man diese beiden Proben (Abb.6.6: 150 nm Silberselenid, $x = 1,89$ und Abb.6.7: 150 nm Silberselenid, $x = 2,95$), so

zeigt sich, daß sich hier das temperaturabhängige Magnetowiderstandsverhalten grundlegend geändert hat: Während die Probe aus leicht unterstöchiometrischem $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ den maximalen Magnetowiderstand bei 4,2 K erreicht, liegt das Maximum der silberreichen Probe bei 200 K. Dies bedeutet, daß der MR-Effekt in silberreichen Proben kleiner wird und sich zusätzlich noch eine veränderte Temperaturabhängigkeit des MR-Verhaltens bemerkbar macht. Dies ist auf den zunehmend metallischen Charakter der silberreichen Proben zurückzuführen, d.h. es muß hier davon ausgegangen werden, daß diese Proben keine reinen Halbleiter mehr sind, sondern daß sich in diesen Schichten die Ladungsträgerkonzentrationen unterscheiden ($n_e > n_h$).

Die Abbildungen 6.5 – 6.7 deuten bereits an, daß der von Xu et al. gefundene lineare MR-Effekt bei Feldern von wenigen mT hier nicht reproduziert werden konnte, sieht man doch, daß der Magnetowiderstand bei den hier aufgeführten Silberkonzentrationen ein ausgeprägtes quadratisches Verhalten zeigt.

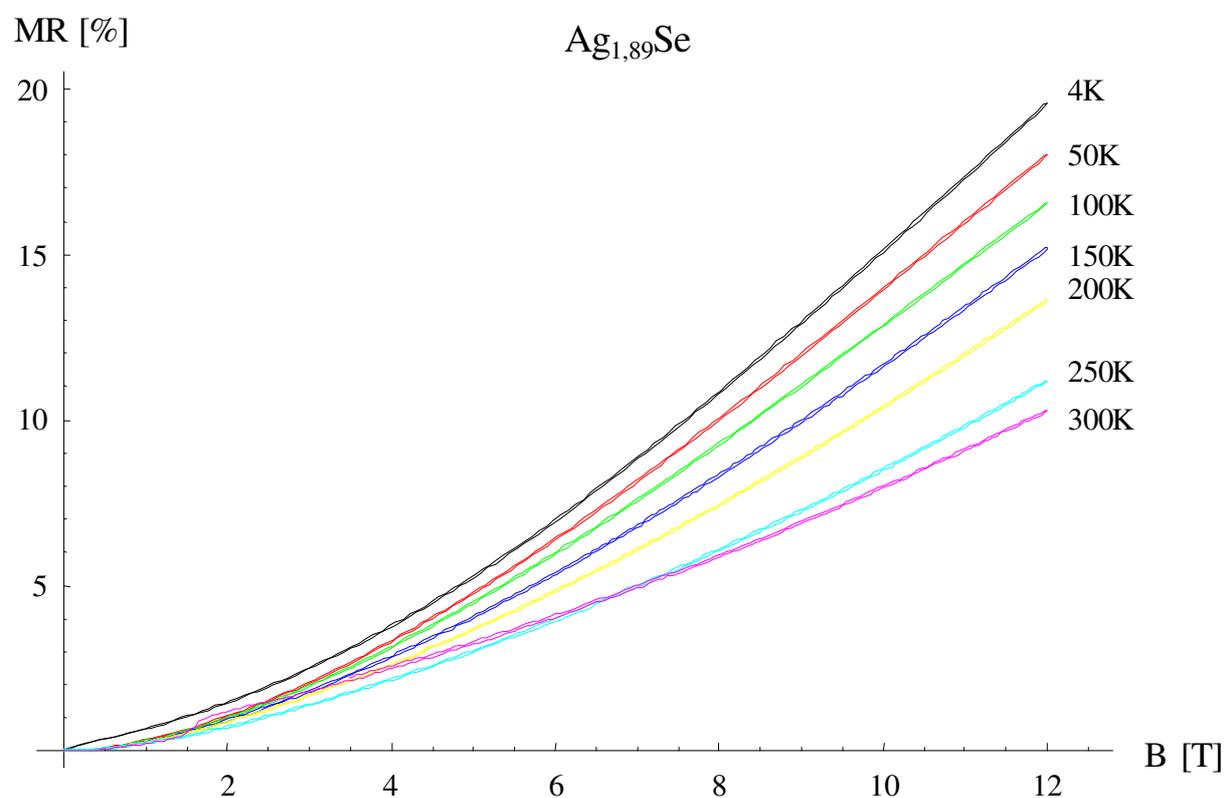


Abb.6.6 MR-Effekt von $\text{Ag}_{1,89}\text{Se}$ für Felder von 0 – 12 T und Temperaturen zwischen 4,2 K und 300 K.

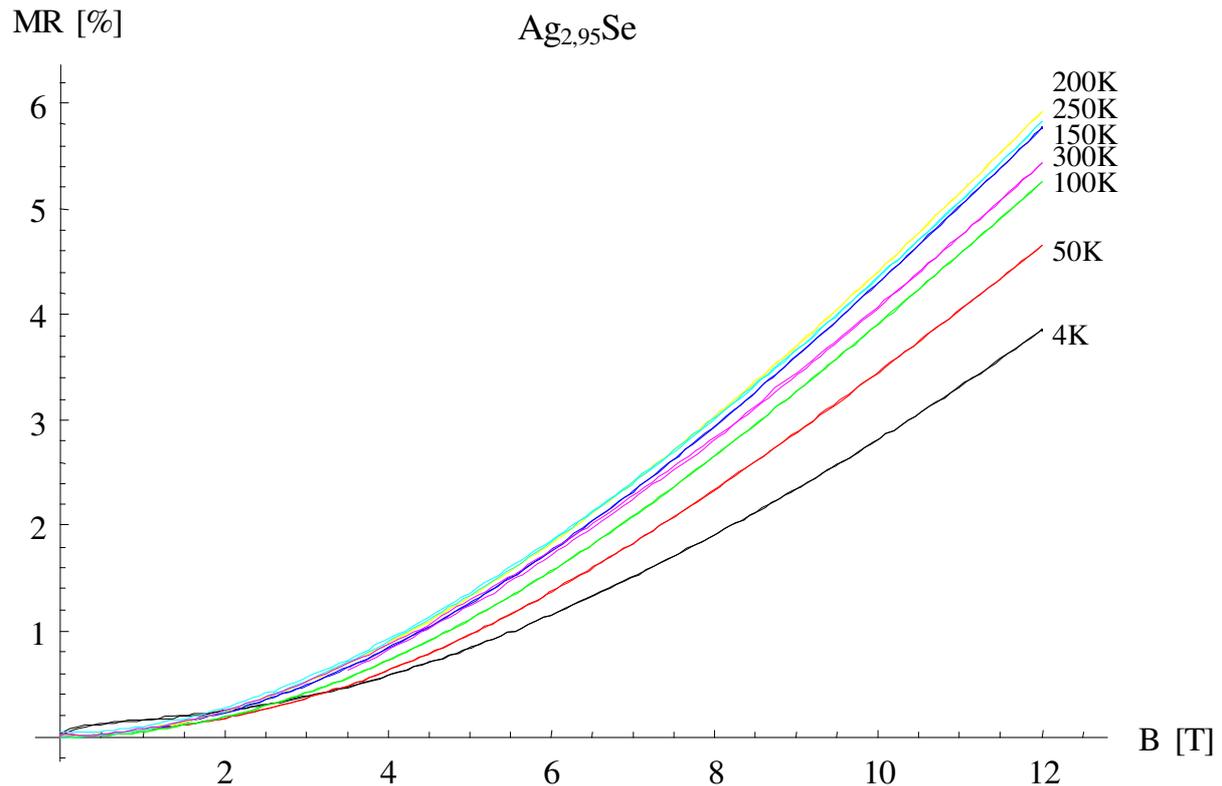


Abb.6.7 MR-Effekt einer $\text{Ag}_{2,95}\text{Se}$ -Schicht für Felder von 0 – 12 T und Temperaturen zwischen 4,2 K und 300 K.

Um das temperaturabhängige Widerstandsverhalten besser zu verstehen, wurden die Proben nun bei konstantem Feld und variabler Temperatur gemessen (Abbildung 6.8). Stellt man die Absolut-Werte des Widerstandes der Silberselenid-Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen konstanten Feldern dar, so sieht man, daß der Widerstand hier zunächst etwa linear mit der Temperatur ansteigt, bis er bei etwa 200 K – 250 K sein Maximum erreicht und zu höheren Temperaturen hin wieder abnimmt, was gleichbedeutend mit einem Metall-Halbleiter-Übergang ist. Neben diesem temperaturabhängigen Übergang kann man hier auch sehr schön die Änderung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes mit steigendem Silbergehalt beobachten, die sich von der leicht parabelförmigen Kurve für die $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Schichten ($\delta < 1$) zum nahezu linearen Graphen für die Schichten mit starkem Silberüberschuß (metallischer Leiter) wandelt. D.h. man findet analog zur Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes in metallischen Leitern das Bloch-Grüneisen-Gesetz mit $R \sim T$ für silberreiche Proben.

In stöchiometrischem Silberselenid ändert sich der Widerstand bei einer Temperaturänderung von 100 K ($T_1 = 273$ K, $T_2 = 373$ K) gemäß aktuellster Literatur [14] hingegen nur um einen Faktor 2. In den hier untersuchten Schichten mit einer Zusammensetzung am Rande des Phasengebietes findet man sogar nur eine Änderung um den Faktor 1,5 bei einer Variation der Temperatur von 4,2 K bis 300 K.

Abbildung 6.8 zeigt exemplarisch die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes ohne äußeres Magnetfeld und in einem konstanten B -Feld von 10 T. Das hier beobachtete Widerstandsverhalten entspricht qualitativ dem von Ogorelec et al. [11] und Manoharan et al. [13] beschriebenen (vgl. Kapitel 4.2.3). Auch sie beobachten einen Anstieg des Widerstandes mit der Temperatur bis zu einem Wert T_C , bevor der Widerstand wieder abnimmt.

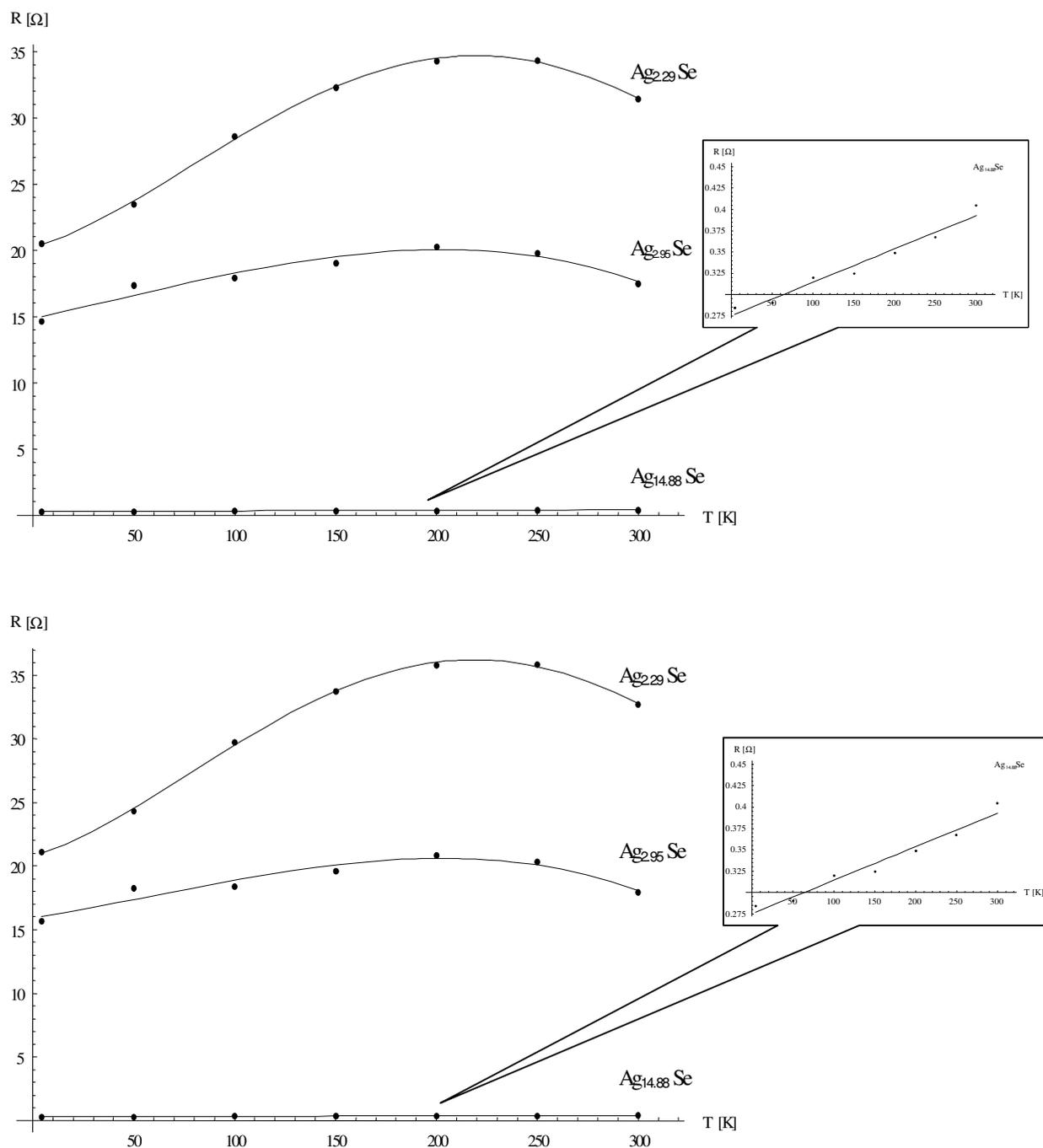


Abb.6.8 Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes für $Ag_{2+\delta}Se$ -Schichten mit unterschiedlichem Silbergehalt. Die Punkte stellen die einzelnen Meßwerte, die den Temperaturabhängigkeits-Messungen entnommen wurden dar, die Linien geben die Anfitzung der Temperaturabhängigkeit durch Polynome wieder (maximal 4.Ordnung für die $Ag_{2+\delta}Se$ -Proben mit $\delta < 1$, linear für die silberreiche Probe). oben: ohne äußeres Magnetfeld, unten: bei $B = 10$ T – man beachte den nur sehr geringen MR-Effekt.

Zusätzlich zur Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes in Abbildung 6.8 zeigt Abbildung 6.9 auch noch die Abhängigkeit des MR-Effektes von der Temperatur. Man erkennt hier, wie sich mit steigender Silberkonzentration das MR-Verhalten ändert. Für eine Probe am Rande des Phasengebietes ($\text{Ag}_{2,29}\text{Se}$) nimmt der MR-Effekt mit der Temperatur polynomisch ab, für eine $\text{Ag}_{2,95}\text{Se}$ -Schicht wächst der MR-Effekt mit steigender Temperatur, erreicht bei etwa 200 K sein Maximum und nimmt zu höheren Temperaturen hin wieder ab. In der silberreichen Probe ($\text{Ag}_{14,88}\text{Se}$) hingegen nimmt der Magnetowiderstand kontinuierlich mit der Temperatur ab. Auch hier wird offenbar, daß die hohen MR-Werte von über 200 % nicht erreicht wurden, was aber aufgrund der großen Stöchiometrieabweichung auch nicht zu erwarten war.

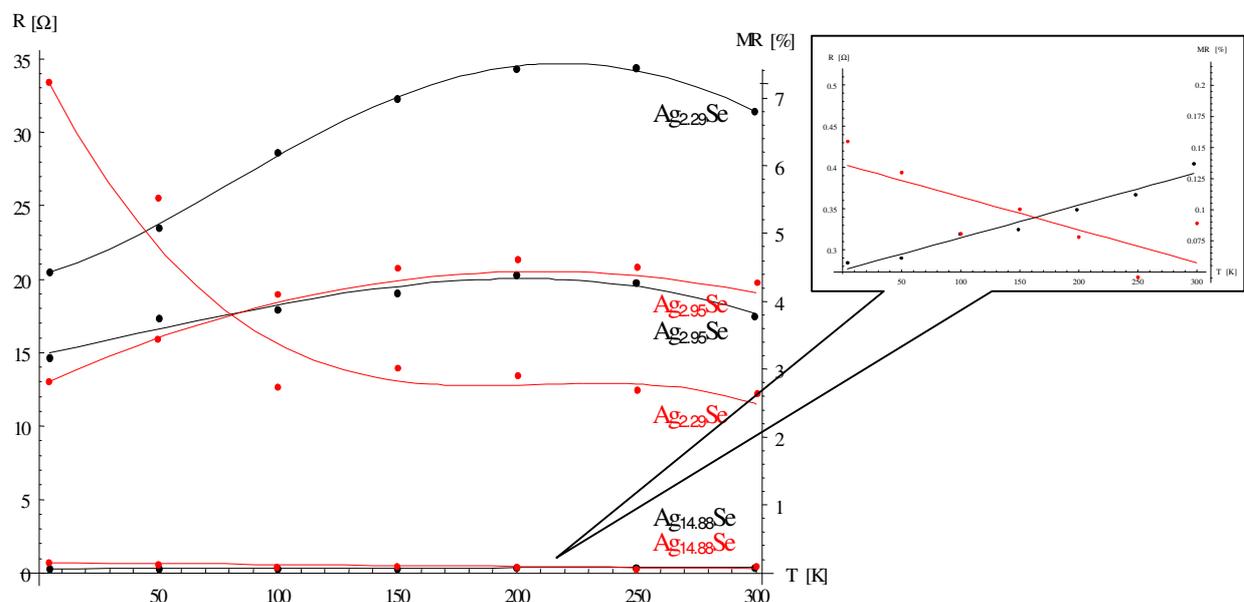


Abb.6.9 Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes für $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Schichten mit unterschiedlichem Silbergehalt bei 0 T (vgl. Abbildung 6.8). Die roten Linien bzw. Meßpunkte stellen den MR-Effekt in Abhängigkeit von der Temperatur dar (rechte Skala). Man erkennt hier, wie sich mit steigendem Silbergehalt nicht nur die Größe des MR-Effektes ändert, sondern auch sein Verhalten mit der Temperatur.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, daß

- (i) der MR-Effekt in leicht unter- bzw. leicht überstöchiometrischen Schichten nicht die von Xu et al. [5] beobachteten hohen Werte erreicht,
- (ii) in den hier durchgeführten Meßreihen kein ausschließlich linearer MR-Effekt wie bei Xu et al. beobachtet werden konnte, sondern für Felder bis zu wenigen Tesla stets ein quadratisches MR-Verhalten auftritt,
- (iii) der Probenwiderstand nicht nur von B sondern auch von der Temperatur abhängig ist,
- (iv) silberreiche Schichten einen auf Phononen-Streuung basierenden linearen Anstieg des Widerstands mit der Temperatur zeigen, während in Proben mit geringem Silberüberschuß ein Metall-Halbleiter-Übergang beobachtet werden kann.

6.1.1.2 Probencharakterisierung im Vergleich mit der Literatur

Die im vorangegangenen Abschnitt dargestellten experimentellen Beobachtungen stehen wie auch die in der Literatur referierten [5, 11 – 14] im Gegensatz zu den theoretischen Berechnungen des spezifischen Widerstandes nach Abrikosov [10], wonach dieser ausschließlich vom Magnetfeld, nicht aber von der Temperatur abhängt (vgl. Gleichung 3.34, Kapitel 3). Die dennoch beobachtete Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes führt Abrikosov auf eine Änderung der Dotierung und damit verbunden der Ladungsträgerkonzentration zurück. Das bedeutet, daß bei einer Änderung der Temperatur Elektronen in die selenreichen Gebiete, die laut Abrikosov für den linearen MR-Effekt verantwortlich sind, wandern und so eine Änderung des Gesamtwiderstandes bewirken, die nicht auf der Phononen-Streuung beruht. Dies erklärt nach Abrikosov auch die nur sehr geringe Änderung des Widerstandes mit der Temperatur (Xu et al. beobachteten z.B. eine Änderung um den Faktor 3, Ogorelec et al. um den Faktor 2,5).

Die von Abrikosov angeführte Änderung der Dotierung geht einher mit einer kleiner werdenden Bandlücke. Abbildung 6.10 zeigt die aus

$$n = p = 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_p^*)^{3/4} e^{-E_g / 2k_B T} \quad (6.1)$$

und Gleichung 3.21 berechnete Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Temperatur für geringer werdende Bandlücken E_g . Man erkennt hier, wie mit verschwindender Bandlücke auch das isolierende Verhalten eines Halbleiters drastisch abnimmt.

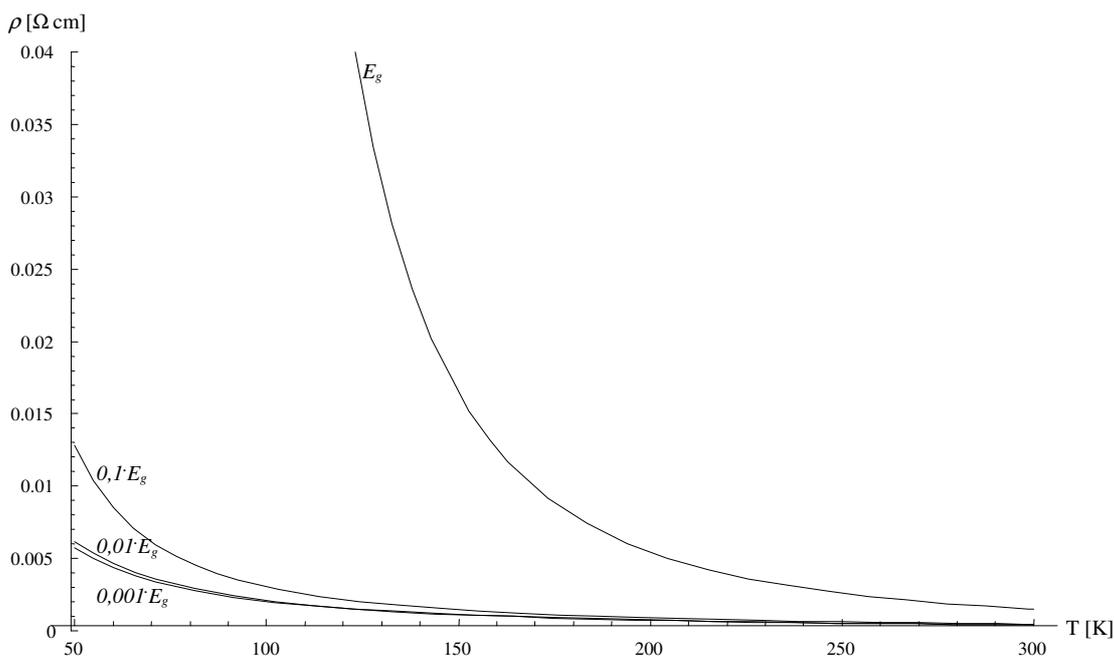


Abb.6.10 Nach Gleichung 6.1 berechneter spezifischer Widerstand von Ag_2Se aufgetragen gegen die Temperatur für geringer werdende Bandlücke E_g ($E_g(\text{Lit}) = 0,07 \text{ eV}$, m_e , m_p aus Tabelle 4.1)

Dem halbleitenden Verhalten bei Temperaturen oberhalb von 200 K – 250 K überlagert sich bei tiefen Temperaturen die metallische Abhängigkeit mit $\rho \sim T$ und man findet den in Abbildung 6.11 dargestellten Kurvenverlauf. Diese Annahme des metallischen Verhaltens ist sicherlich gerechtfertigt, da für ein rein halbleitendes Verhalten mit $n = p$ keine Silberausscheidungen im Kristall vorhanden sein dürften. Wie aber aus den REM-Aufnahmen der Silberselepid-Schichten bekannt, ist dies nicht der Fall, sondern es finden sich durchaus Silberausscheidungen in den Proben, d.h. die Bedingung $n = p$ ist nicht überall in der Schicht erfüllt.

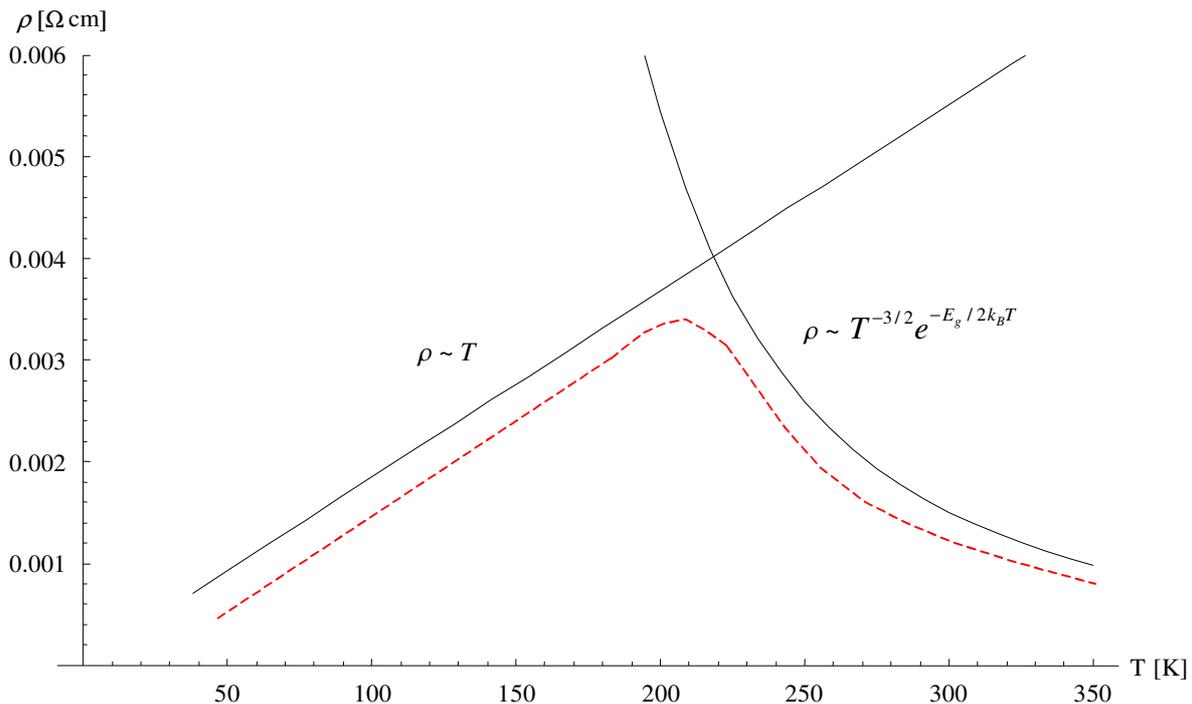


Abb.6.11 Spezifischer Widerstand in Silberselepid. Dargestellt ist für tiefe Temperaturen $\rho \sim T$ und für $T > 200 \text{ K}$ die Abhängigkeit nach Gleichung 3.21.

In den hier dargestellten Messungen des Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur kann man beobachten, wie sich die Temperatur, bei der der Metall-Halbleiter-Übergang stattfindet, mit abnehmender Silberkonzentration zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Abbildung 6.12 zeigt anschaulich, wie sich mit der Silberkonzentration die Schichten vom fast reinen Halbleiter ($\text{Ag}_{1,18}\text{Se}$) zum metallischen Leiter wandeln ($\text{Ag}_{5,98}\text{Se}$ bzw. $\text{Ag}_{18,22}\text{Se}$). Während der Phasenübergang in den selenreichen Proben bei einer Temperatur von etwa 70 K stattfindet, tritt er in einer nur leicht unterstöchiometrischen Probe ($\text{Ag}_{1,89}\text{Se}$) bei etwa 150 K auf und in silberreichen Schichten bei Temperaturen zwischen 200 K und 250 K. In der $\text{Ag}_{5,98}\text{Se}$ -Schicht findet der Phasenübergang erst für $T > 300 \text{ K}$ statt, d.h. er deutet sich durch eine Abflachung der Kurve an, deren Maximum dann allerdings erst bei Temperaturen über 300 K einträte. In noch silberreicheren Proben kann der Metall-Halbleiter-Übergang gar nicht mehr beobachtet werden.

Manoharan et al. [13] fanden bei kleineren δ einen etwas anderen Verlauf für T_C : Die Autoren untersuchten $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Bulk-Proben und beobachteten für $0 \leq \delta \leq 0,15$ eine mit zunehmender Silberkonzentration abnehmende Übergangstemperatur. Erst für $\delta = 0,2$ begann T_C wieder zu steigen. Leider untersuchten die Autoren keine Proben mit noch größeren Silberkonzentrationen.

Trägt man nun die in Abbildung 6.12 gefundene Übergangstemperatur über der Silberkonzentration auf, so findet man eine lineare Abhängigkeit derselben von der Silberkonzentration (vgl. Abbildung 6.14a). Ein ähnlicher stetig ansteigender Zusammenhang findet sich auch für den Quotienten $R(T_C)/R(4,2 \text{ K})$ als Funktion der Silberkonzentration x . Dies kann dadurch erklärt werden, daß eine Probe mit hoher Übergangstemperatur natürlich über einen größeren Bereich einen linearen Temperaturanstieg in der metallischen Phase aufweist. Hiermit wurde nun die erste von Abrikosov hergeleitete Eigenschaft quantifiziert. Das Maß für die maximale temperaturabhängige Widerstandsänderung soll im Folgenden mit $\xi = R(T_C)/R(4,2 \text{ K})$ bezeichnet werden und gibt eine Aussage über die Größe der Widerstandsänderung. Ein Wert von „1“ entspräche der von Abrikosov hergeleiteten Temperatur-Unabhängigkeit des Widerstandes.

Ebenso ist anhand des zunehmend metallischen Charakters der Proben mit steigender Silberkonzentration zu verstehen, daß sich bei höheren Silberkonzentrationen der Feldwert, ab dem eine lineare Abhängigkeit des Widerstandes vom Magnetfeld beobachtet wird, zu höheren Magnetfeldern hin verschiebt (Abbildung 6.14c). Dieser Feldwert, ab dem das quadratische MR-Verhalten verschwindet, soll im Folgenden B_{linear} genannt werden.

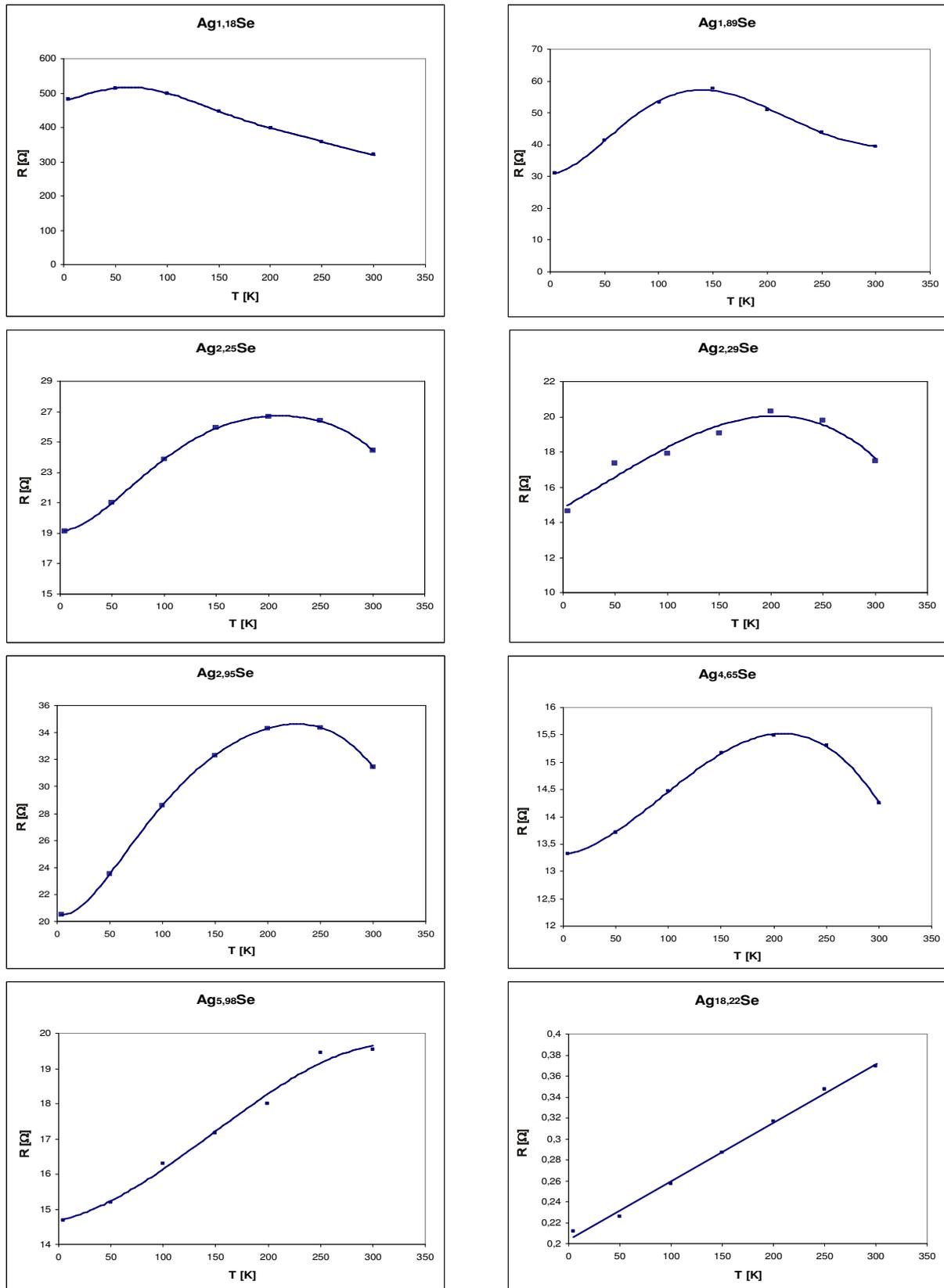


Abb.6.12 $R(T)$ -Kurven für 150 nm dicke Silberselenid-Schichten mit unterschiedlicher Silberkonzentration. Man erkennt, wie sich mit zunehmender Silberkonzentration der Phasenübergang zu höheren Temperaturen verschiebt und in silberreichen Proben ganz verschwindet. Die Punkte stellen die einzelnen Meßwerte, die Linien eine polynomische Kurvenanpassung dar.

Zum besseren Verständnis ist in Abbildung 6.13 gezeigt, wie der Wert B_{linear} in Anlehnung an Ogorelec et al. [11] graphisch aus den MR(B)-Kurven bestimmt wurde: Um den linearen Charakter des MR-Verhaltens quantifizieren zu können, wurde der lineare Anteil des MR-Effektes rückextrapoliert bis er die x-Achse schneidet und man erhält so für jede MR-Kurve einen Feldwert.

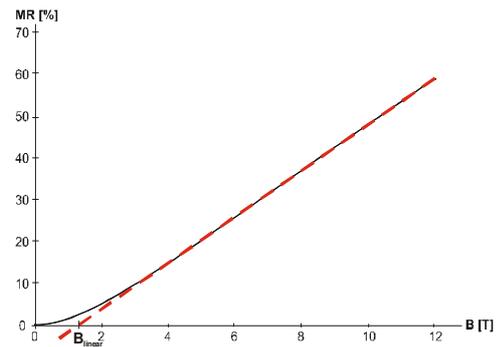


Abb.6.13 Skizze der graphischen Rückextrapolation

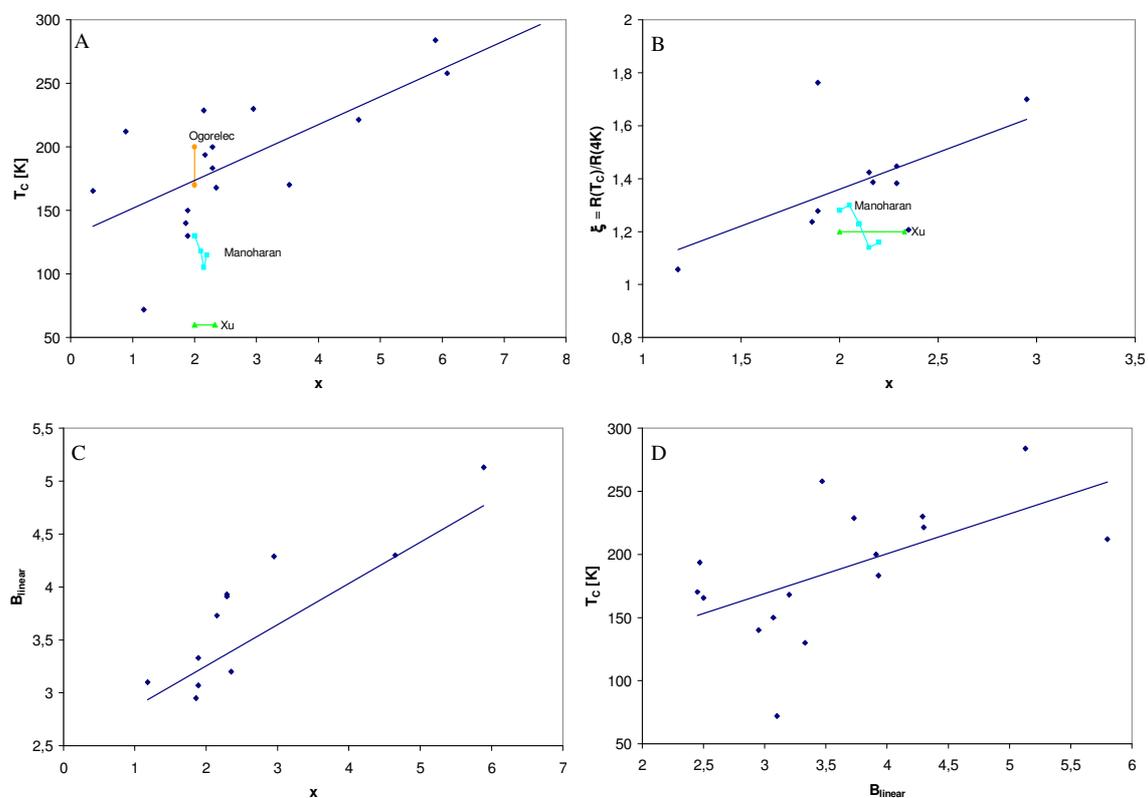


Abb.6.14 Aufgetragen sind hier die Übergangstemperatur, der Quotient $\xi = R(T_C)/R(4,2K)$ und B_{linear} über der Silberkonzentration x . Man erkennt, daß alle drei Größen linear von der Silberkonzentration abhängen. Daraus ergibt sich auch der lineare Zusammenhang von T_C und B_{linear} . In den Grafiken A und B wurden überdies die Literaturdaten eingetragen.

Abbildung 6.14 zeigt den bereits beschriebenen linearen Zusammenhang zwischen der Übergangstemperatur und der Silberkonzentration, sowie die sich daraus ergebenden Abhängigkeiten für $\xi = R(T_C)/R(4,2 K)$ in Abhängigkeit von der Silberkonzentration, $B_{linear}(x)$ und $T_C(B_{linear})$. Wie aus den Grafiken zu erkennen, findet man hier eine relativ gute Übereinstimmung mit der Literatur:

- (i) sehr geringe Übergangstemperaturen T_C
- (ii) $\xi = 1,1$ bis $\xi = 1,3$

In den im Rahmen dieser Arbeit gemachten Messungen bzgl. der Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur beobachtet man eine maximale Änderung um den Faktor 1,8. Überdies kann aus Abbildung 6.14 verallgemeinernd bzgl. der hier durchgeführten Temperaturabhängigkeits-Messungen abgeleitet werden, daß man bei einer überwiegend linearen Temperaturabhängigkeit des Widerstandes (T_C groß) einen ausgeprägten Anteil im quadratischen MR-Verhalten beobachtet (B_{linear} groß), d.h. $R \sim T \leftrightarrow R \sim B^2$, während man für die Proben mit einem polynomischen Zusammenhang höherer Ordnung zwischen Widerstand und Temperatur i.d.R. für Felder $B > 2$ T eine lineare Magnetfeldabhängigkeit des elektrischen Widerstandes beobachtet ($R \sim a \cdot T + b \cdot T^2 + \dots \leftrightarrow R \sim B$, vergleiche hierzu auch Abb. 6.12).

Nun sollen die eben quantifizierten und von Abrikosov bzgl. des Quanten-Magnetowiderstands-Effektes hergeleiteten Abhängigkeiten dargestellt werden. Zum einen ist dies die verschwindende T -Abhängigkeit ($\xi = 1$), zum anderen das lineare MR-Verhalten mit $B_{linear} \rightarrow 0$. Sofern Abrikosovs Theorie gültig, müssen diese beiden Größen direkt miteinander korrelieren.

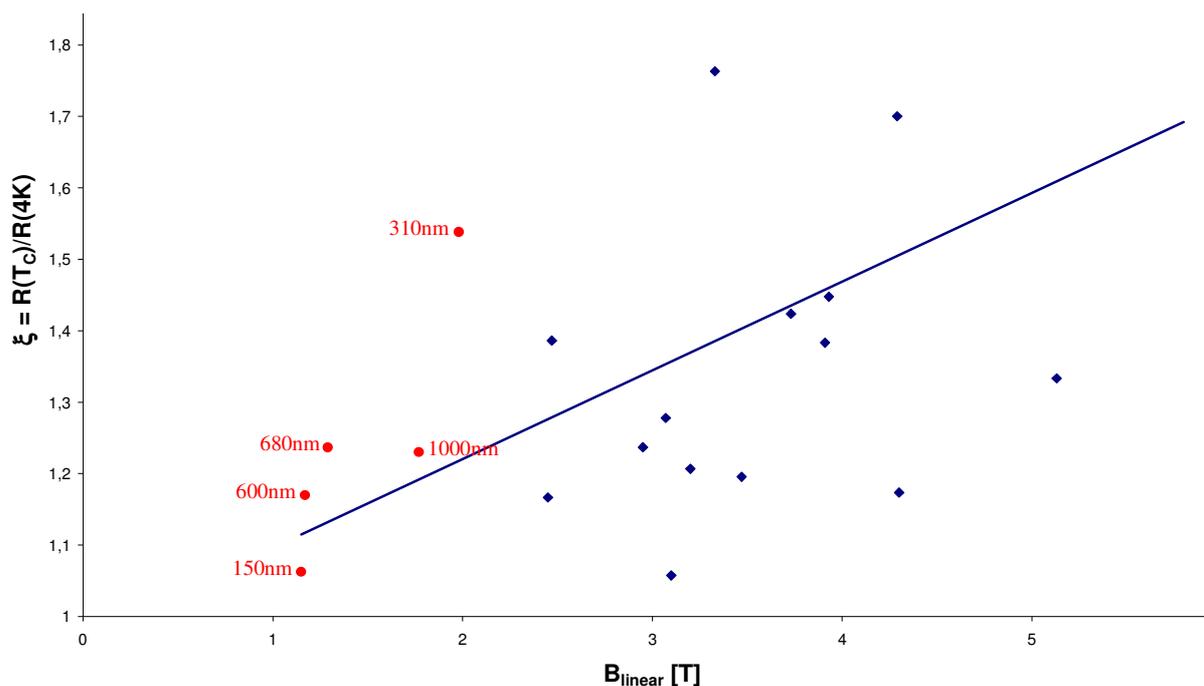


Abb.6.15 Maximale Änderung des Widerstandes mit der Temperatur aufgetragen über dem Magnetfeld, bei dem der Widerstand beginnt, eine lineare Abhängigkeit des Widerstandes vom angelegten Feld zu zeigen. Die Rauten repräsentieren die Meßdaten der 150 nm dicken Verdampfungs-Proben, die Kreise die Werte verschieden dicker PLD-Schichten. Für eine geringer werdende Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes tritt eine lineare Abhängigkeit $R \sim B$ bei immer kleineren Feldwerten auf. Somit bestätigen diese Messungen die Theorie von Abrikosov.

Abbildung 6.15 zeigt diesen Zusammenhang. Aufgetragen ist hier der Quotient $\xi = R(T_C)/R(4,2 \text{ K})$ über B_{linear} . Obgleich im Fall der PLD-Proben qualitativ eine solche Abhängigkeit zu erkennen ist, wird im Fall der Verdampfungsproben eine große Streuung sichtbar. Tendenziell zeigt sich jedoch, daß man je kleiner das Verhältnis ξ ist, um so früher eine lineare Abhängigkeit des Widerstandes vom Feld findet. Dieses Ergebnis steht also erst einmal nur sehr grob in Einklang mit den Ergebnissen von Xu et al. und der Theorie von Abrikosov. Gründe hierfür sind zum einen in der starken Streuung der Schichtdicken zu suchen, zum anderen aber auch in einer noch nicht eindeutigen Definition von B_{linear} .

Wie in Abbildung 6.16 zu erkennen, ist B_{linear} abhängig von der Steigung der MR-Kurve, d.h. man findet für einen geringeren MR-Effekt ein anderes B_{linear} als für einen hohen MR-Effekt, auch wenn die Graphen augenscheinlich bei ähnlichen Feldwerten linear werden. Um dies zu berücksichtigen wurden die in Abbildung 6.14 und 6.15 dargestellten Graphen bzgl. des MR-Effektes normiert und man erhält nun als Maß für die Linearität einen Feldwert, der nicht mehr vom Absolutwert des MR-Effektes abhängt. Abbildung 6.16 zeigt die für $B_{LM} = B_{linear}/MR$ erhaltenen Kurven.

Man erkennt auch in dieser Darstellung eine direkte Korrelation der einzelnen Größen, allerdings findet man nun einen logarithmischen (Abb. 6.17 a, b) bzw. exponentiellen Zusammenhang (Abb. 6.17c). Auch wenn sich kein linearer Zusammenhang zwischen ξ und B_{LM} mehr ergibt, bestätigt sich hier die Aussage Abrikosovs viel deutlicher und man erkennt, daß für $\xi = 1$ die Fit-Funktionen etwa gegen $B_{LM} = 0$ laufen.

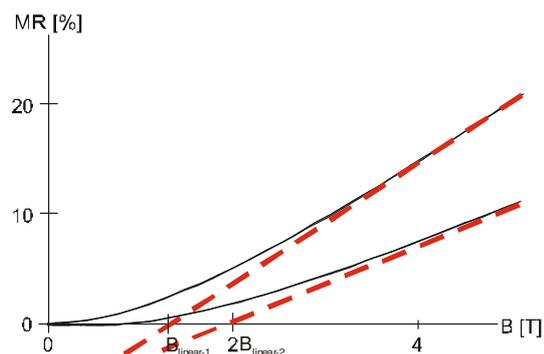


Abb.6.16 Skizze der graphischen Rückextrapolation für zwei MR-Kurven unterschiedlicher Steigung.

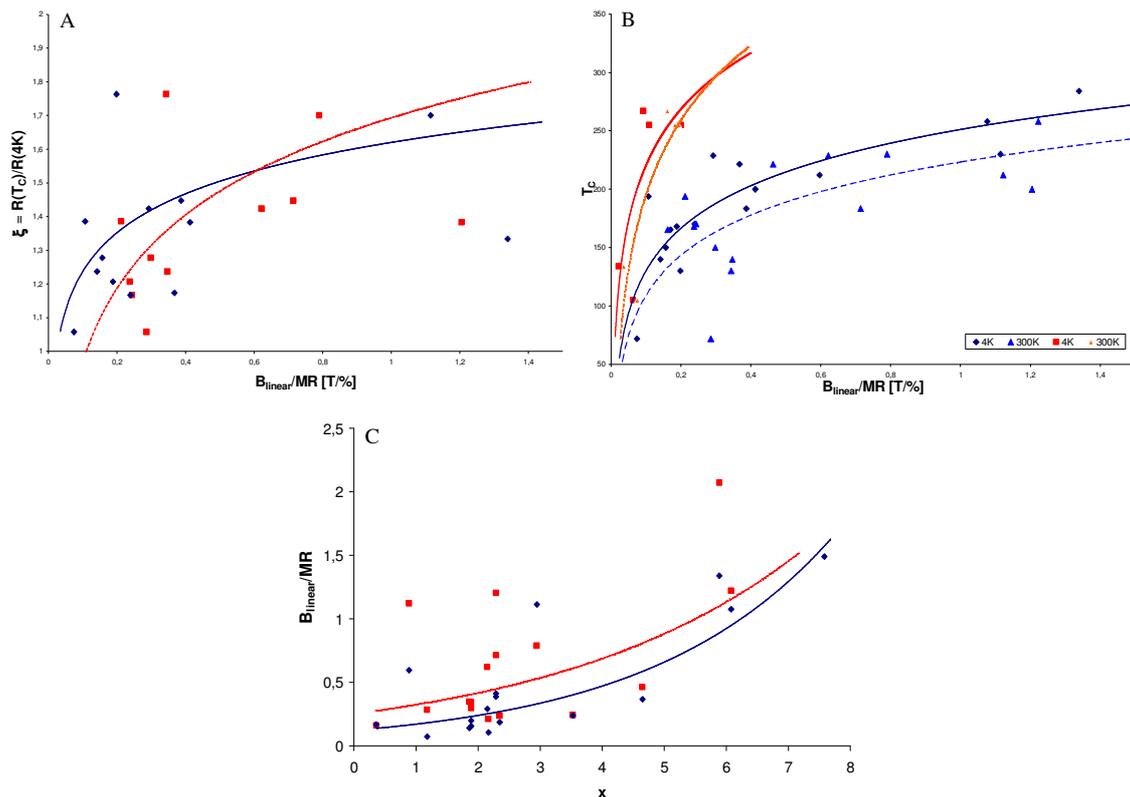


Abb.6.17 Darstellung der maximalen Änderung des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur aufgetragen über dem Magnetfeld, bei dem der Widerstand beginnt eine lineare Abhängigkeit des Widerstandes vom angelegten Feld zu zeigen, der Übergangstemperatur und B_{LM} über der Silberkonzentration. Man erkennt, daß in dieser Darstellung $\xi = R(T_C)/R(4,2 \text{ K})$ und T_C nicht mehr linear von B_{LM} abhängen, sondern logarithmisch. Daraus ergibt sich nun auch ein exponentieller Zusammenhang von der Silberkonzentration x . Die blauen Meßpunkte bzw. die blaue Kurve in Abbildung A und C repräsentieren die Werte bei 4,2 K, die roten die bei 300 K. In Grafik B stellen die blauen Kurven die Messungen der durch thermisches Verdampfen hergestellten Proben bei 4,2 K und 300 K dar, die roten die der PLD-Schichten.

Daß die Größen T_C , x , B_{linear} und B_{LM} eine gegenseitige Abhängigkeit zeigen, dürfte mit den Abbildungen 6.14, 6.15 und 6.17 trotz der starken Streuung sicher belegt sein. Dennoch bleibt die Frage, wo die großen Streuungen herrühren. Dementsprechend sei an dieser Stelle ein Ergebnis der weiteren Untersuchungen vorweggenommen, daß auch die Schichtdicke starken Einfluß auf T_C und das MR-Verhalten ausübt. Die Schichtdicken der Verdampfungsproben wurden mittels einer Quarzwaage bestimmt, deren Fehler mit $\pm 20 \text{ nm}$ [94] angegeben wurde. Allerdings fanden sich bei den hergestellten Proben auch Schichten, die sowohl einen auffällig kleinen MR-Effekt ($MR < 1 \%$ trotz $x = 2,3$) als auch einen seltsamen „low-field“ MR-Beitrag zeigten, ein Phänomen, daß nur in sehr dünnen Schichten ($d < 50 \text{ nm}$) auftritt und in einem späteren Kapitel besprochen wird. Die Schichtdicken dieser Proben wurden nicht explizit untersucht, da sich beim Brechen der Quarzglas-Substrate unkontrollierte, zersplitterte Bruchkanten bilden, an denen sich die Schicht ablöst.

6.1.1.3 Magnetowiderstand in Abhängigkeit von der Konzentration

Bereits aus Abbildung 6.12 konnte man entnehmen, daß der elektrische Widerstand mit steigender Silberkonzentration abnimmt. Allerdings erkennt man neben der abnehmenden Tendenz noch eine deutliche Streuung der Widerstandswerte. Es ist also zu vermuten, daß es sich hierbei um ein Percolations-Problem handelt und halbleitende und metallische Leitungsmechanismen sich superponieren. Immerhin besitzt das stark unterstöchiometrische $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ mit $\delta \sim -1$ eine um mehr als drei Größenordnungen geringere Leitfähigkeit als die silberreichen Proben mit $\delta > 10$. Das Maß, wie sich Percolations-Pfade mit zunehmendem Silbergehalt ausbilden, wird also mitverantwortlich für die Abnahme des Widerstandes sein. Abbildung 6.18 (oben) zeigt den Verlauf des Widerstandes der 150 nm dicken $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Schichten mit der Silberkonzentration. Auffällig ist, daß es den Eindruck macht, als ob der Widerstand im Bereich $1,5 < x < 3,5$ eine steil abfallende Flanke mit einer Höhe von etwa 100Ω durchläuft. Die Streuung ist in diesem Konzentrationsintervall verglichen mit Proben außerhalb dieses Bereiches auffallend gering. Es kann an dieser Stelle nur spekuliert werden, daß zu Beginn der Flanke das Silber noch gut zwischen den Körnern ausgeschieden werden kann und somit kaum zum Transport beiträgt, während bei erhöhtem x zusätzlich Ag-Cluster innerhalb der Körner gebildet werden, die nun den elektrischen Transport beeinflussen.

Bezüglich der Abhängigkeit des MR-Effektes von der Silberkonzentration könnte man anhand der in Abbildung 6.6 und Abbildung 6.7 dargestellten Messungen vermuten, daß der MR-Effekt stetig mit steigendem Silbergehalt abnimmt. Es zeigt sich aber, daß auch hier eine starke Streuung des Magnetowiderstands im Bereich $1,5 < x < 3,5$ zu erkennen ist.

Betrachtet man die aus mehreren Meßreihen gewonnene Kurve (Magnetowiderstand vs. Silbergehalt, Abbildung 6.18 unten), so sieht man, daß eine eindeutige stetige Abnahme nur für hohe Silberkonzentrationen eintritt. Man erkennt hier, daß zwar generell der MR-Effekt mit der Konzentration x abnimmt, aber erst, nachdem er ein Maximum durchlaufen hat. Dies bedeutet, daß der maximale MR-Effekt nicht in rein stöchiometrischem Silberselenid auftritt, sondern in den Proben, die bereits einen gewissen Silberüberschuß haben. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der Literatur.

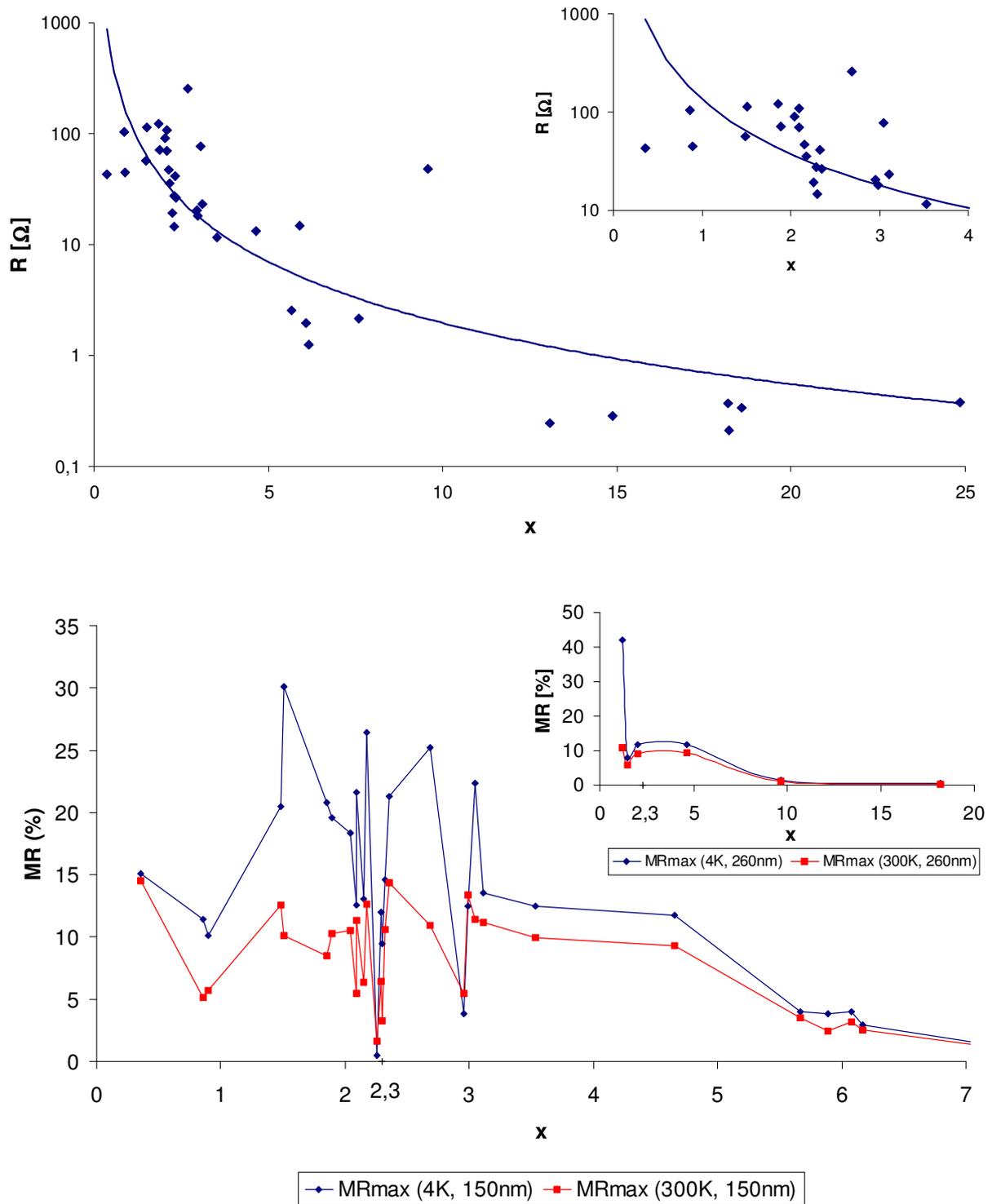


Abb.6.18 oben: Elektrischer Widerstand der 150 nm dicken Silberselenid-Schichten (Ag_xSe) bei 4,2 K in Abhängigkeit von der Silberkonzentration x . Man erkennt hier deutlich, wie mit steigender Silberkonzentration der Widerstand abnimmt. Der Einsatz verdeutlicht die große Streuung des elektrischen Widerstands im Bereich $1,5 < x < 2,5$.

unten: Darstellung des Magnetowiderstands dieser Schichten in Abhängigkeit von der Silberkonzentration x .

Einsatz: Darstellung des Magnetowiderstands in Abhängigkeit von der Silberkonzentration x für 260 nm dicke Silberselenid-Schichten; obwohl hier nur wenige Proben untersucht wurden, zeigt sich dieselbe Tendenz wie bei den 150 nm dicken Schichten.

Abbildung 6.18 zeigt die Änderung des Magnetowiderstands mit der Silberkonzentration x . Im Gegensatz zu dem nach den oben dargestellten Messungen erwarteten MR-Verhalten sieht man, daß der Magnetowiderstand zunächst stark ansteigt, im Bereich zwischen $x \approx 2,0$ und $x \approx 3,0$ sehr stark streut, und erst für $x > 3,0$ den erwarteten kontinuierlichen Abfall im Magnetowiderstand zeigt. Ein analoges Verhalten kann man auch bei Messungen an etwas dickeren Schichten (260 nm) beobachten, so daß ausgeschlossen werden kann, daß es sich bei den Messungen an den 150 nm Schichten um ein Artefakt handelt (Einsatz Abbildung 6.18). Denkbar wäre, daß der MR-Effekt hier aufgrund von Struktur-Unterschieden eine derartige Streuung aufweist.

Vernachlässigt man die in Abbildung 6.18 erkennbare Streuung und betrachtet die Trendlinie des Magnetowiderstandes über den gesamten Konzentrationsbereich (Abbildung 6.19) so kann versucht werden, dieses Verhalten auf Grund von unterschiedlichen Ladungsträger-Beweglichkeiten im Zwei-Band-Modell zu erklären. Setzt man voraus, daß sich mit der Variation des Silbergehaltes in den Proben nicht nur die Dichte der Ladungsträger ändert, sondern auch deren Beweglichkeit, so findet man den größten MR-Effekt, wenn für das Verhältnis der Beweglichkeiten gilt

$$\frac{\mu_e}{\mu_h} \rightarrow 1. \quad (6.2)$$

Für $\mu_e \neq \mu_h$ – wie es im Silberselenid der Fall ist – hängt der OMR stark von der Konzentration der Ladungsträger ab (vergleiche auch die Ausführungen in Kapitel 3). Wird $n_e > n_p$, nimmt der Magnetowiderstand kontinuierlich ab, während man für $n_e < n_p$ eine starke Zunahme des MR-Effektes erhält (Abbildung 6.20). Es bleibt also zu vermuten, daß sich für die selenreichen Proben auch das Verhältnis der Beweglichkeiten zueinander geändert hat.

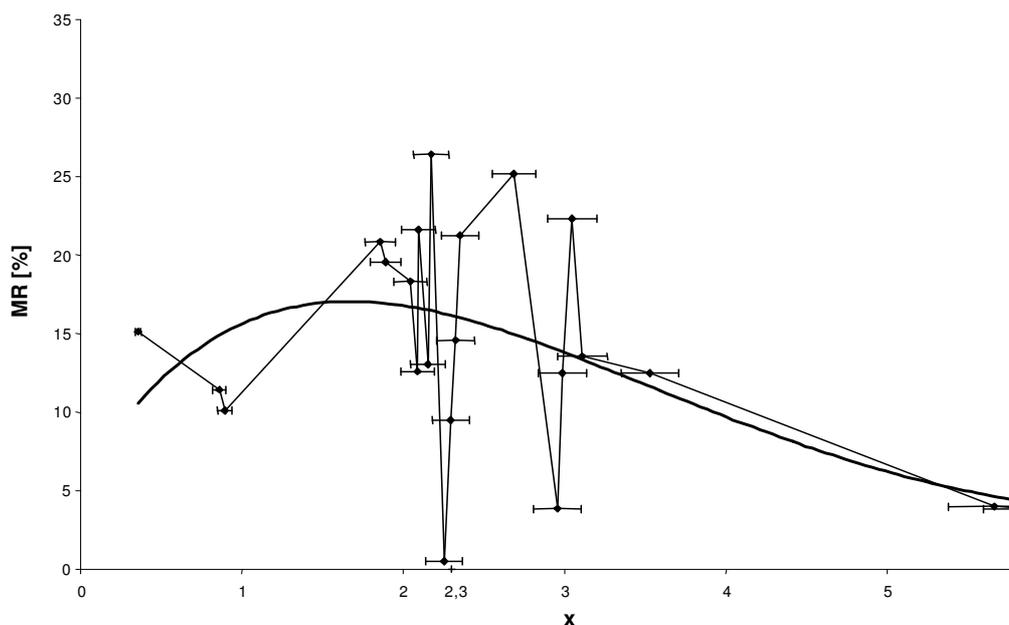


Abb.6.19 Darstellung des Magnetowiderstands in Abhängigkeit von der Silberkonzentration x mit Trendlinie bei 4,2 K. Die Fehlerbalken zeigen eine mittlere Schwankung von $\pm 5\%$ in der Genauigkeit der Bestimmung der Silberkonzentration.

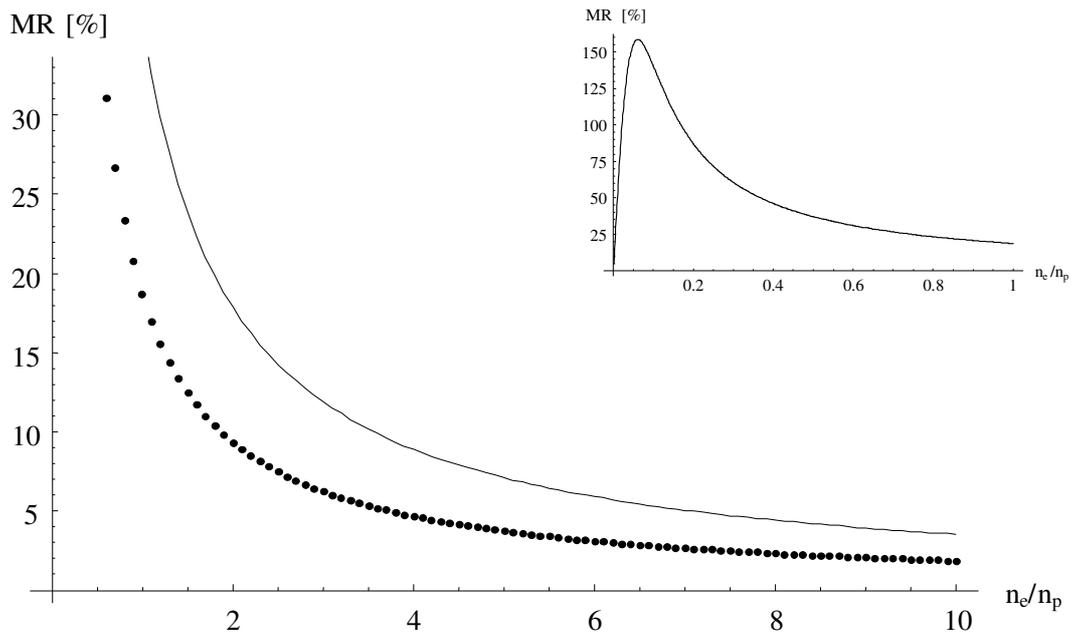


Abb.6.20 Nach dem Zwei-Band-Modell berechneter OMR-Effekt in Abhängigkeit vom Verhältnis der Ladungsträgerkonzentrationen. Die durchgezogene Linie repräsentiert die anhand der Literaturwerte der Beweglichkeiten ($\mu_e=1920 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_p=505 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 373 K) berechneten Daten, während die gepunktete Kurve für die Meßwerte berechnet wurde, indem die Beweglichkeiten der Ladungsträger derart variiert wurde, daß man auch hier für den stöchiometrischen Fall ($n_e/n_p = 1$) einen MR-Effekt von etwa 20 % erhält ($\mu_e = 2200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_p = 350 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Aufgrund experimenteller Beobachtungen erwartet man für $n_e/n_p \rightarrow 0$ wieder einen abnehmenden MR-Effekt. Wie der Einsatz zeigt, wird dies für $n_e/n_p < 0,1$ durch die Rechnung bestätigt, allerdings liegt dieser Wert deutlich unter dem im Experiment gefundenen – hier nimmt der MR-Effekt bereits für $x < 1,5$ wieder ab (vgl. Abb. 6.19).

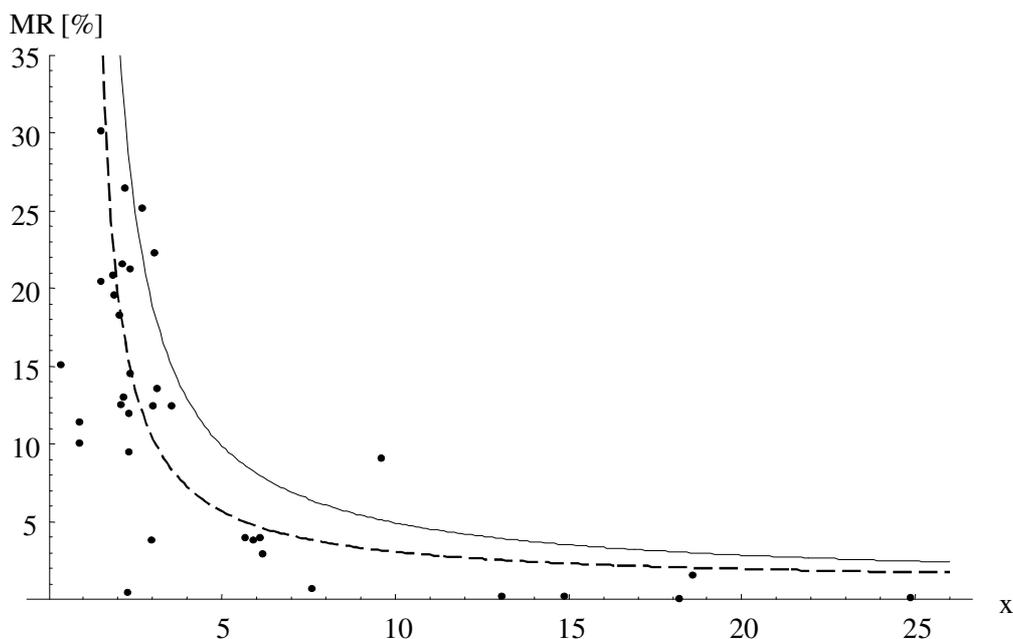


Abb.6.21 OMR nach dem Zwei-Band-Modell in Abhängigkeit von der Silberkonzentration. Ebenfalls dargestellt sind die bereits in Abbildung 6.18 gezeigten Meßwerte für 4,2 K. Man erhält zum einen eine Streuung der Meßdaten um die angefitzte theoretische Kurve (---, Anfitzung siehe Abbildung 6.20), erkennt aber auch, daß für sehr selenreiche Proben der MR-Effekt deutlich kleiner als erwartet ist. Die durchgezogene Linie zeigt zum Vergleich den anhand der Literaturdaten berechneten OMR.

Abbildung 6.21 zeigt die im Zwei-Band-Modell angefittete Abhängigkeit des Magnetowiderstandes von der Silberkonzentration. Dazu wurde zunächst der MR-Effekt in Abhängigkeit des Verhältnisses der Ladungsträgerkonzentrationen berechnet. Anschließend wurde die Beweglichkeit der Ladungsträger derart variiert (erhöhte Beweglichkeit der Elektronen, geringere Beweglichkeit der Löcher), daß man für stöchiometrisches Silberselenid ($x = 2$, $n_e/n_p = 1$) einen MR-Effekt von etwa 20 % erhält. Dies entspricht dem bei 4,2 K gemessenen Magnetowiderstand für nahezu stöchiometrisches Silberselenid ($\text{Ag}_{1,89}\text{Se}$: $\text{MR} = 19,56\%$ bzw. $\text{Ag}_{2,05}\text{Se}$: $\text{MR} = 18,32\%$). Mit dieser Annahme erhält man für die Beweglichkeiten $\mu_e \approx 2200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $\mu_p \approx 350 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (– – in Abbildung 6.21), anstelle der von Junod [79] angegebenen Werte (durchgezogene Linie in Abbildung 6.21). An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Daten von Junod jeweils für 373 K bestimmt wurden. Um auf das MR-Verhalten bei unterschiedlichen Ag-Konzentrationen rückschließen zu können, wurde hier ein einfacher Ansatz gemacht, in dem angenommen wurde, daß in erster Näherung ein linearer Zusammenhang der Form $x = 1 + n_e/n_p$ zwischen dem Verhältnis der Ladungsträgerkonzentrationen n_e/n_p und der Silberkonzentration x besteht. Zur Darstellung des OMR in Abhängigkeit von x wurden dann die berechneten Werte mittels dieses Ansatzes umgerechnet und so den Meßdaten angefittet. Wie in Abbildung 6.21 zu erkennen, zeigen die Meßwerte mit den so berechneten Kurven eine tendenzielle Übereinstimmung, lediglich für $x \gg 2$ liegen sie deutlich unter den theoretischen Werten. Dies läßt sich dadurch erklären, daß man hier einen allmählichen Übergang zu reinen Silberschichten hat, d.h. hier müßte erneut die Beweglichkeit angepaßt werden ($\mu_{\text{Ag}(300\text{K})} = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{Vs}$). Auch für stark unterstöchiometrische Proben weichen die Meßwerte stark von der Fit-Kurve ab, da auch hier die Beweglichkeiten wieder angepaßt werden müßten.

Vergleicht man die mittels des Fits nach der OMR-Theorie bestimmten Ladungsträger-Beweglichkeiten mit den in der Literatur angegebenen [79], so sieht man, daß die Beweglichkeit der Elektronen in der Literatur ($\mu_{e,\text{Lit}} \approx 1920 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) niedriger als die in den gemessenen Schichten ist, während die Beweglichkeit der Löcher ($\mu_{p,\text{Lit}} \approx 505 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) größer ist als die der hier untersuchten Proben. Dabei ist anzumerken, daß auch die Literaturdaten alles andere als konsistent sind. Insbesondere wurden die hier zitierten Daten [79] bei 373 K bestimmt. Überdies finden sich bzgl. der Materialeigenschaften auch in der Literatur unterschiedliche Angaben: So gibt Junod [79] die Ladungsträgerkonzentration mit $n_e = n_p = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ an, während Damodara Das [25] für die Ladungsträgerkonzentration in Ag_2Se -Schichten $n_e = n_p = 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ findet und Abrikosov [10] mit $n_e = n_p = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ rechnet. Aus den oben angegebenen Beweglichkeiten $\mu_e \approx 2200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $\mu_p \approx 350 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ sowie dem spezifischen Widerstand einer 150 nm dicken Silberselenid-Schicht ($\rho(\text{Ag}_{1,89}\text{Se}) \approx 0,001082439 \text{ }\Omega\text{cm}$ bzw. $\rho(\text{Ag}_{2,05}\text{Se}) \approx 0,001193349 \text{ }\Omega\text{cm}$ bei 290 K) kann nun mit Gleichung 3.21 die Ladungsträgerkonzentration in den hier untersuchten Schichten berechnet werden und unter der Voraussetzung $n_e = n_p$ erhält man $n_e \cong 2,156 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, was sehr gut in die Spanne der Literaturangaben hinein paßt.

Anhand dieser Werte kann dann im Modell des freien Elektronengases mit

$$\frac{1}{\rho \cdot \lambda} = \left(\frac{1}{3\pi^2} \right)^{1/3} \frac{e^2 n^{2/3}}{\hbar} \quad (6.3)$$

die mittlere freie Weglänge in den hier untersuchten Schichten zu $\lambda \approx 63,5$ nm bei 290 K ermittelt werden, während Damodara Das et al. [25] λ mit 128 nm angeben. Berechnet man mit den aus den Experimenten gewonnenen Daten den Magnetowiderstandseffekt im Zweiband-Modell und vergleicht die Kurve mit der aus den Literaturdaten errechneten Kurve, so erhält man die in Abbildung 6.22 dargestellte Grafik, in der zu erkennen ist, daß der MR-Effekt für die in der Literatur angegebenen Ladungsträger-Konzentrationen und Beweglichkeiten etwa um das Doppelte größer ist als der anhand der experimentell erhaltenen Daten berechnete. Setzt man die aus den Messungen erhaltenen Werte nun noch in die bereits beschriebene Berechnung des MR-Effektes in Abhängigkeit von der Silberkonzentration ein, so bekommt man die gleiche Grafik wie für den Fit in Abbildung 6.21. Man sieht also, daß es durchaus möglich ist, das prinzipielle MR-Verhalten für Δx mittels OMR qualitativ zu beschreiben. Aufschluß über die starke Streuung im Phasenbereich $1,85 < x < 2,5$ kann allerdings hiermit nicht gegeben werden.

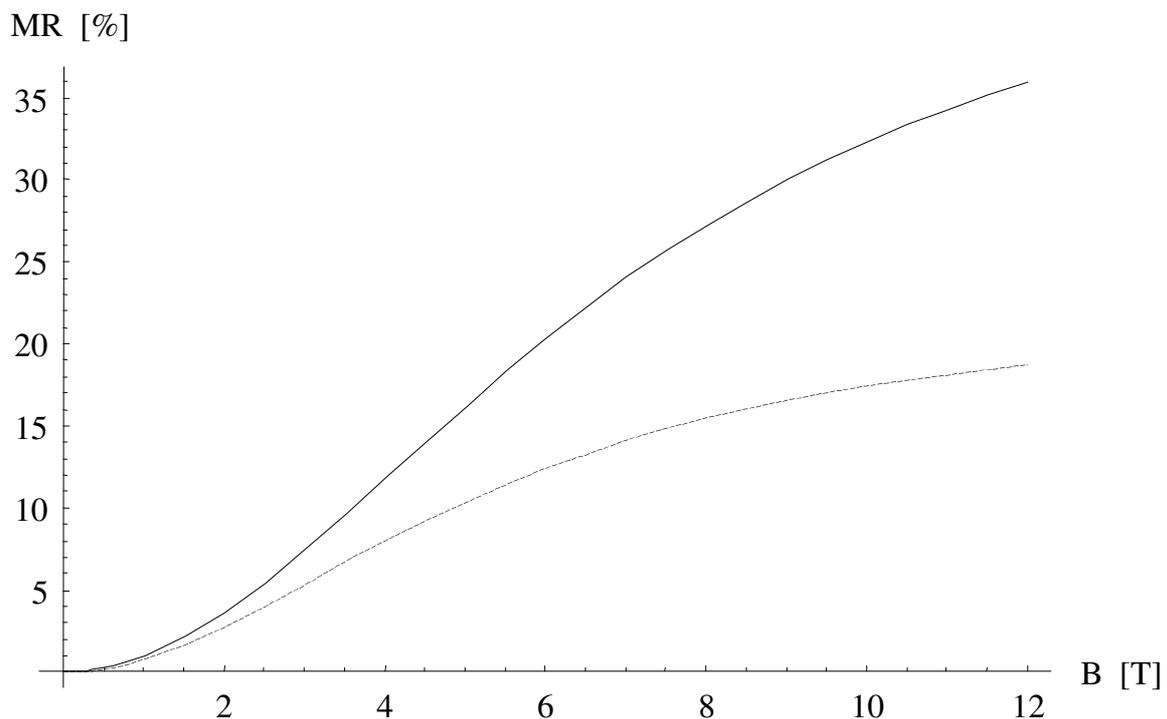


Abb. 6.22 Nach dem Zwei-Band-Modell berechneter Magnetowiderstand in Abhängigkeit vom angelegten Feld für die in der Literatur angegebenen Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten (—) sowie für die aus den experimentellen Daten gewonnenen Konzentrationen und Beweglichkeiten (- - -).

Abbildung 6.23 zeigt REM-Aufnahmen gleicher Vergrößerung zweier Silberselenid-Schichten ($\text{Ag}_{2,29}\text{Se}$ und $\text{Ag}_{2,35}\text{Se}$), die sich hinsichtlich ihrer Struktur deutlich unterscheiden. So weist die $\text{Ag}_{2,35}\text{Se}$ -Probe sehr viel größere Körner auf, die weniger gut zusammenhängen als die kleineren Körner der $\text{Ag}_{2,29}\text{Se}$ -Schicht. Diese unterschiedliche Struktur der Schichten legt den Schluß nahe, daß sich das Überschuß-Silber auf unterschiedliche Art und Weise ausscheidet und somit die Ausscheidungen das MR-Verhalten unterschiedlich stark beeinflussen.

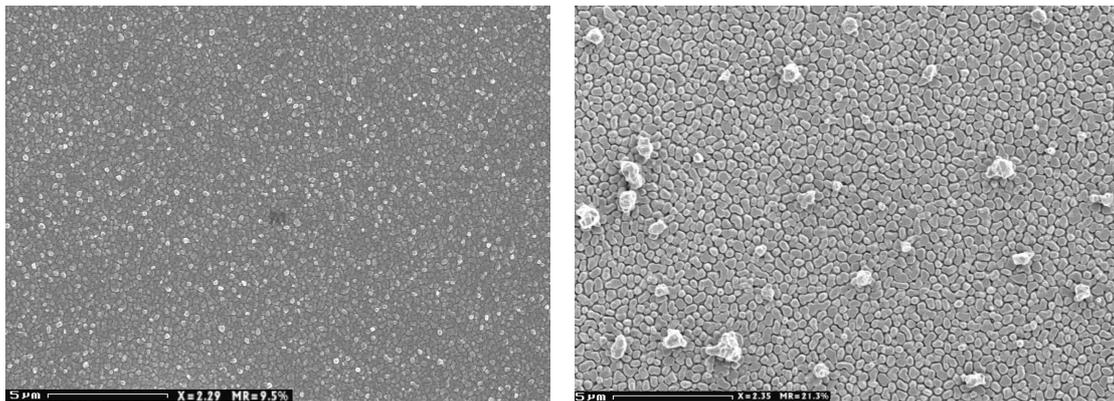


Abb.6.23 REM-Aufnahmen zweier Silberselenid-Schichten. Trotz ähnlicher Silberkonzentration ($\Delta x \approx 2,5 \%$) zeigen die beiden Proben einen sehr unterschiedlichen MR-Effekt. Die Probe mit den kleineren Körnern hat auch den geringeren MR-Effekt von 9,5 % statt 21,3 %. (Mit freundlicher Genehmigung von B. Mogwitz)

Geht man davon aus, daß die Silberausscheidungen vornehmlich an den Korngrenzen auftreten, findet man für kleine Kornradien sehr viel mehr Oberflächen, d.h. das Überschuß-Silber ist deutlich feiner verteilt als in Schichten mit großen Körnern. Betrachtet man nun einen Silber-Cluster, der von halbleitendem $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ umgeben ist, so entspricht diese Anordnung einem Schottky-Kontakt, d.h. rund um die Silberausscheidung bildet sich eine Raumladungszone als ein Bereich mit höherer Elektronenkonzentration als im restlichen Silberselenid (Abbildung 6.24). Bei einer feinkörnigen Schicht bedeutet dies, daß es weniger halbleitende Bereiche gibt, da die Raumladungszonen um die einzelnen Silberausscheidungen die Körner weitestgehend abdecken und somit $n_e > n_p$ gilt, was wiederum ein Absinken des MR-Effektes zur Folge hat (vgl. Abbildung 6.20). In gröberen Kornstrukturen diffundieren zwar auch Elektronen aus den Silberausscheidungen in die umgebenden Bereiche, hier finden sich aber aufgrund der größeren Kornradien noch ausreichend Bereiche in denen $n_e = n_p$ gilt und man erhält insgesamt einen höheren MR-Effekt. Zusammenfassend kann also festgehalten werden, daß die Struktur der Schichten einen entscheidenden Einfluß auf das MR-Verhalten nimmt, da kleine Korngrößen gleichbedeutend sind mit großen Oberflächen, an denen Silber ausscheidet, was bedeutet, daß man eine über die ganze Schicht verteilte Dotierung des halbleitenden Silberselenids mit Elektronen des Überschuß-Silbers hat, wodurch der MR-Effekt abgesenkt wird. Wie stark das ausgeschiedene Silber aktiv das MR-Verhalten beeinflusst, hängt dementsprechend stark von den Korn- und Mikrostrukturen einer Probe ab.

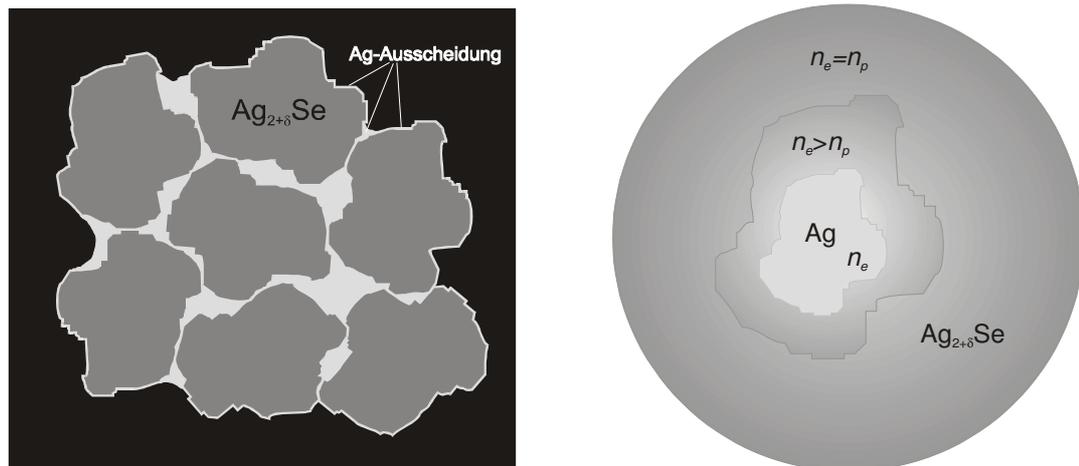


Abb.6.24 Skizze zur Silberausscheidung zwischen den $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Körnern und an Korngrenzen (links) und zur Raumladungszone um einen Silber-Cluster (rechts)

Zum besseren Verständnis soll hier der Metall-Halbleiter-Übergang noch einmal genauer beschrieben werden. Ein Metall-Halbleiter-Übergang findet immer dann statt, wenn ein Halbleiter mit einem Metall in Kontakt gebracht wird. Dabei bildet sich im Halbleiter eine Grenzschicht aus, die fast keine Ladungsträger mehr enthält, die sog. Verarmungsschicht, und man erhält einen Schottky-Kontakt. Im Silberselenid bedeutet dies, daß sich um die Silberausscheidungen eine Grenzschicht ausbildet, in die die Elektronen des Silbers hinein diffundieren können. Auf diese Weise erhält man Gebiete unterschiedlicher Ladungsträgerkonzentrationen in den Proben. Abbildung 6.25 zeigt schematisch, wie sich bei einem Metall-Halbleiter-Kontakt eine Anreicherungsschicht ausbildet (oben), die eine Verbiegung des Valenz- und Leitungsbandes zur Folge hat (Mitte). Die untere Grafik in Abbildung 6.25 verdeutlicht, wie die Ladungsträgerkonzentration n innerhalb der Raumladungszone mit zunehmender Entfernung vom Metall-Halbleiter-Kontakt abnimmt und sich dem Wert n_0 des Halbleiters angleicht.

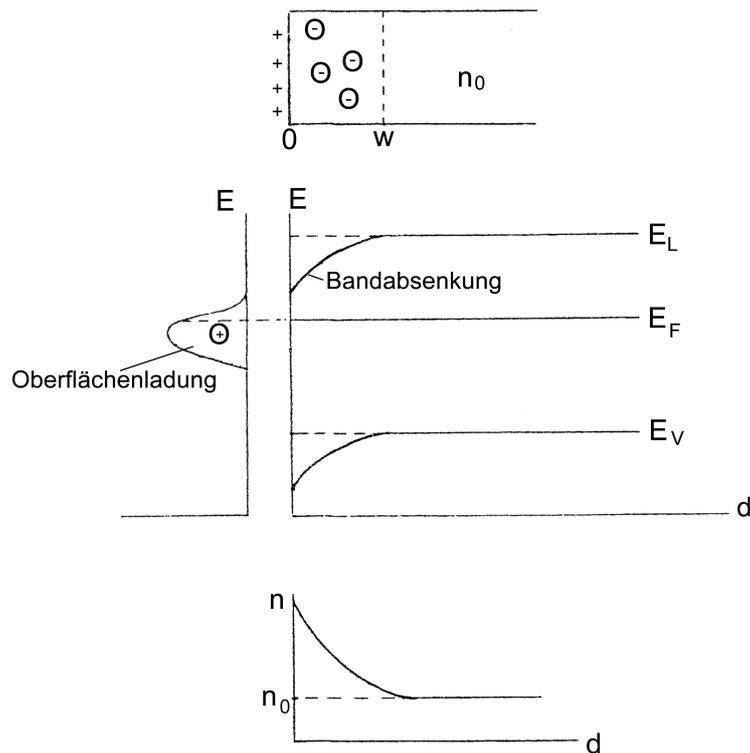


Abb.6.25 Einfluß der Anreicherungsrandschicht $0 < d < w$ und resultierende Bandverbiegung eines n -Halbleiters, der mit einem Metall in Kontakt gebracht wird. Hier wurde vom Oberflächenzustand ein Donortyp angenommen, d.h. es gehen Elektronen aus Oberflächenzentren in das Halbleiterinnere über und hinterlassen positive Donatorzustände. Diese Annahme begründet sich in der Theorie von Abrikosov, der bei seinen Berechnungen voraus setzte, daß Elektronen aus Silber-Clustern in die selenreichen Gebiete diffundieren.

6.1.2 AC-Messungen

Um Aufschluß über die Mikrostruktur der $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Proben zu erhalten wurden neben den bisher dargestellten *DC*-Messungen auch Impedanz-Spektren der durch thermisches Verdampfen hergestellten Proben aufgenommen. Hier sollte insbesondere untersucht werden, ob vorwiegend die Bulk- oder die Korngrenzenleitfähigkeit zum Ladungstransport in den Schichten beiträgt und in wieweit sich die Kapazität der Proben mit zunehmendem Silbergehalt ändert bzw. von den Korngrenzen abhängig ist.

Wie in Abbildung 6.26 exemplarisch dargestellt, zeigen die untersuchten Proben bei Frequenzen bis 10^5 Hz keine Frequenz-Abhängigkeit des Widerstands. Erst für Frequenzen oberhalb von 10^5 Hz ist ein Einfluß der Hochfrequenz auf den Widerstand der Silberselenid-Schicht zu beobachten. Das bedeutet, daß es sich bei den im vorangegangenen Abschnitt dargestellten *DC*-Messungen tatsächlich um den reinen ohmschen Widerstand ohne kapazitive oder induktive Anteile handelt. Dies erklärt sich auch aus der folgenden Abschätzung: Die Korngrenzenkapazität einer solchen Schicht liegt in der Größenordnung von $c_{gb} \approx 10^{-9}$ F. Bei einem Widerstand von etwa 10Ω müßte dementsprechend nach

$$\omega = \frac{1}{RC} \quad (6.4)$$

und

$$\omega = 2\pi f \quad (6.5)$$

die Probe bei einer Frequenz von 1 MHz gemessen werden. Mit dem hier verwendeten Impedanzspektrometer können maximal 32 MHz erreicht werden. Allerdings überwiegen bei den niederohmigen Silberselenid-Schichten bei diesen Frequenzen Störeinflüsse, die u.A. von den Zuleitungen des noch nicht angepaßten Systems herrühren, so daß hier der frequenzabhängige Beitrag zum Widerstand nicht mehr gemessen werden konnte.

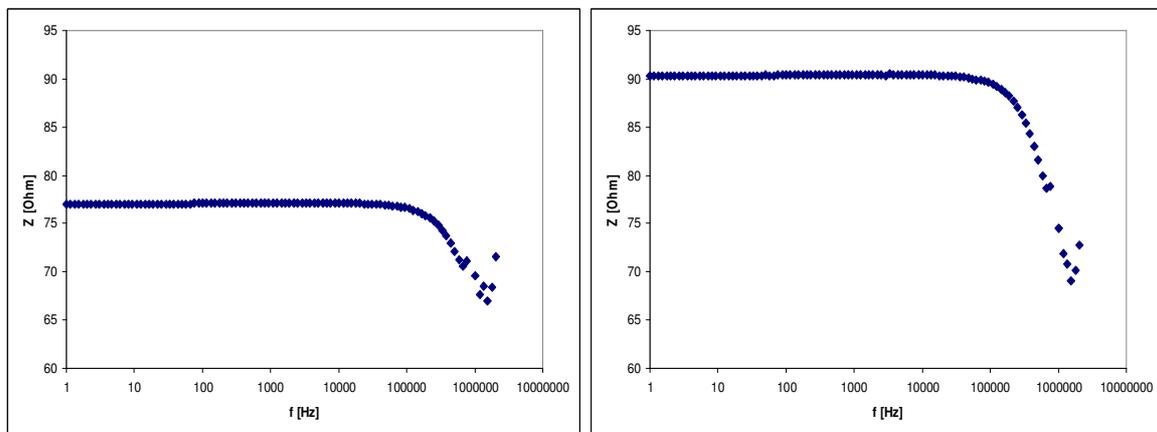


Abb. 6.26 Impedanz einer Silberselenid-Schicht (V186) für Frequenzen von 0 – $2 \cdot 10^6$ Hz bei 4,2 K und 0 T (links) bzw. 10 T (rechts). Bei etwa 10^6 Hz erkennt man, daß sich für hohe Frequenzen auch kapazitive Beiträge zum Widerstand bemerkbar machen. Allerdings konnten diese aus den gewonnenen Meßdaten nicht genauer charakterisiert werden, da der Frequenzbereich des Spektrometers nicht ausreicht, um eine vollständige Ortskurve aufzunehmen, bzw. da bei hohen Frequenzen Effekte der Zuleitungen überwiegen.

Für eine höherohmige Silberselenid-Schicht* ($R \approx 500 \Omega$) wurde die Kapazität der Schicht aus der in Abbildung 6.27 dargestellten Ortskurve zu $C \approx 4,14$ nF bei 4,2 K bzw. $C \approx 4,10$ nF bei 290 K abgeschätzt. Dabei verschiebt sich die Peakfrequenz mit steigender Temperatur zu höheren Werten ($f_{4K} = 145$ kHz bzw. $f_{290K} = 185$ kHz). Mißt man die Impedanz unter Einfluß eines äußeren Magnetfeldes, so findet man dagegen eine Verschiebung der Peakfrequenz zu niedrigeren Werten ($f_{0T} = 145$ kHz bzw. $f_{10T} = 125$ kHz bei $T = 4,2$ K), allerdings ändert sich in beiden Fällen die Kapazität nur im Rahmen der Meßgenauigkeit. Dies und die Annahme, daß die vollständige Ortskurve im Ursprung endet, führen zu dem Schluß, daß es sich bei der gemessenen Kapazität um die Bulk-Kapazität und nicht um einen Einfluß der Korngrenzen handelt. Wie schon bei den niederohmigen Proben findet man auch bei dieser Schicht, daß

* Der höhere Widerstand der Probe ist auf eine nicht sehr dichte Schicht zurückzuführen.

sich der kapazitive Anteil der Impedanz erst bei Frequenzen $f > 100$ kHz bemerkbar macht. Es ist somit deutlich geworden, daß beim Transportprozeß vorwiegend Bulk-Eigenschaften eine Rolle spielen.

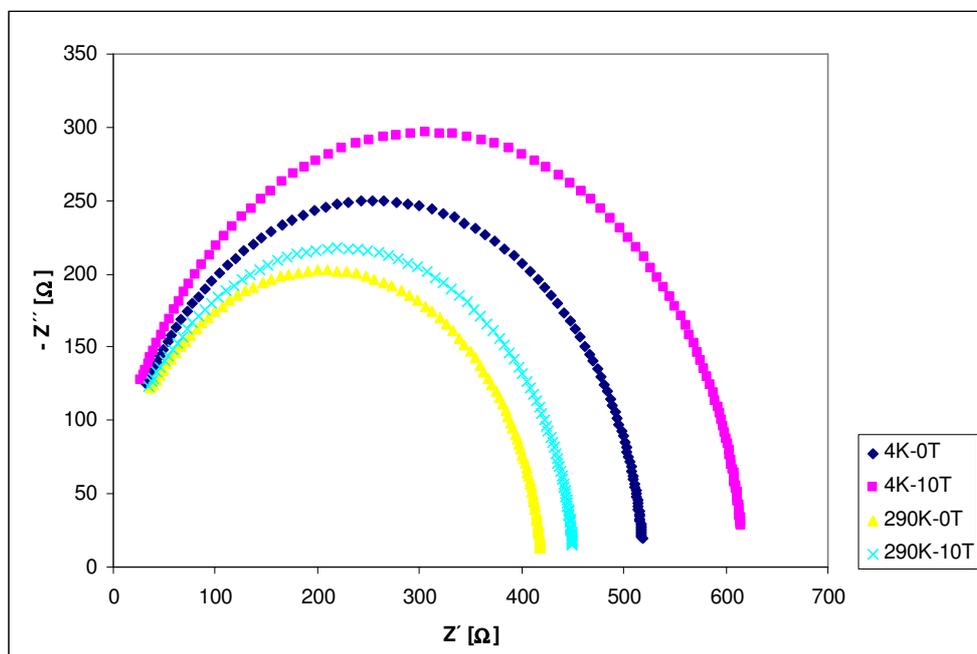


Abb.6.27 Ortskurven einer Silberselenid-Schicht für 4,2 K bzw. 290 K bei $B = 0$ T und $B = 10$ T. Deutlich zu erkennen sind sowohl der MR-Effekt (Real- und Imaginärteil) als auch die Abnahme des Widerstandes mit steigender Temperatur. Für die Peakfrequenzen findet man $f_{4K} = 145$ kHz bzw. $f_{290K} = 185$ kHz bei 0 T und $f_{4K} = 125$ kHz bzw. $f_{290K} = 168$ kHz bei $B = 10$ T.

Vergleicht man diese Ortskurve nun mit den Meßpunkten einer „normalen“ Silberselenid-Schicht (V186: 150 nm, $R(4K) \approx 75 \Omega$), so kann auch für diese die Kapazität abgeschätzt werden. Bei einer Peakfrequenz $f \approx 1$ MHz läßt sich nun der Wert der Kapazität auf $C \approx 3$ nF abschätzen. Abbildung 6.28 zeigt die für eine niederohmige Silberselenid-Schicht aufgenommenen Werte des Impedanz-Spektrums sowie die angefittete Ortskurve der in Abbildung 6.26 dargestellten Messung. Für die Anpassung wurden die Meßdaten zunächst auf „1“ normiert und anschließend mit einem linearen Faktor multipliziert. Man erkennt auch bei dieser Probe die Änderung des Widerstands (Real- und Imaginärteil) mit der Temperatur bzw. unter Einfluß eines äußeren Magnetfeldes.

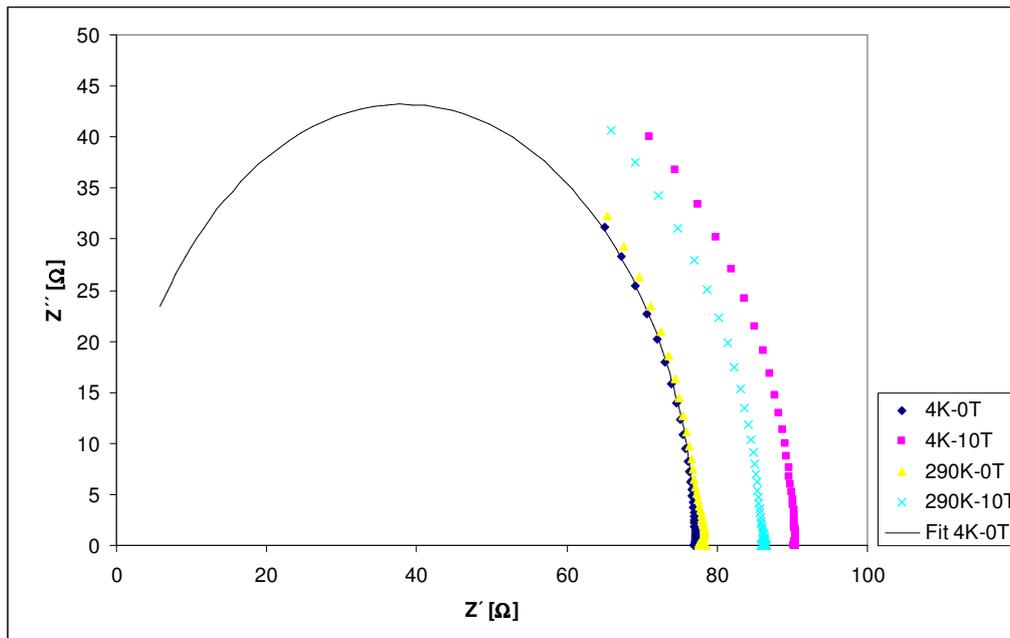


Abb.6.28 Teile der Ortskurven einer Silberselenid-Schicht für 4,2 K bzw. 290 K bei $B = 0$ T und $B = 10$ T, sowie Anfitfung der bereits in Abbildung 6.22 dargestellten Meßdaten. Aus dieser Darstellung kann die Kapazität der Schicht direkt abgeschätzt werden.

Zusammenfassend sei bemerkt, daß die Impedanzmessungen keinen weiteren Aufschluß über die Mikrostruktur der Proben geben konnten. Der Grund hierfür liegt in den geringen Widerständen von wenigen Ohm, die sehr hohe Frequenzen von einigen 10 MHz benötigen, um die Kapazitäten genau bestimmen zu können.

6.2 Ag/Se-Schichtsysteme

Zur Herstellung von Schichten mit möglichst reproduzierbarem Silbergehalt wurden neben den Verdampfungsproben Schichtsysteme hergestellt, indem zunächst eine Silber-Schicht aufgedampft wurde, die mit der anschließend aufgebracht Selen-Schicht zu Silberselenid reagierte. Bereits im vorangegangenen Kapitel wurde angesprochen, daß der Gradient der Silberkonzentration entlang der Schichtdicke durch einstündiges Heizen auf über 100°C eine homogene Ag-Verteilung bewirken sollte [93]. Obwohl bei den Ag/Se-Schichtsystemen der Gradient wesentlich höher ist ($\text{Ag}_{\infty}/\text{Ag}_0$), ist davon auszugehen, daß aufgrund der hohen Silbermobilität ein- bis zweistündiges Heizen bei den geringen Schichtdicken von insgesamt etwa 150 nm für eine gleichmäßige Verteilung des Silbers ausreichend ist.

Die untersuchten Schichtsysteme weisen ein ähnliches Magnetowiderstandsverhalten auf, wie die Proben, die durch direktes Verdampfen von Ag_2Se hergestellt wurden. Tabelle 6.1 gibt eine Übersicht über die untersuchten Proben und ihre Schichtdicken.

Probe	Material	Kammerdruck [mbar]	Sputter-Rate [nm/s]	Schichtdicke [nm]	x
V91	Ag	8,6 E-06	0,28	67	Ag _{2,21} Se
	Se	4,0 E-05	0,15	75	
V92	Ag	7,6 E-06	0,25	67	Ag _{2,20} Se
	Se	3,4 E-05	0,10	90	
V93	Ag	7,4 E-05	0,25	67	Ag _{2,22} Se
	Se	3,4 E-05	0,10	90	
V94	Ag	2,2 E-05	0,25	67	Ag _{1,997} Se
	Se	4,6 E-05	0,08	88	
V95	Ag	7,6 E-06	0,27	67	Ag _{2,16} Se
	Se	3,0 E-05	0,08	67	
V97	Ag	1,2 E-05	0,23	67	Ag _{2,36} Se
	Se	1,9 E-05	0,10	90	
	Ag	8,6 E-06	0,18	15	
V98	Ag	6,3 E-06	0,20	67	Ag _{2,25} Se
	Se	1,0 E-05	0,24	90	
	Ag	6,3 E-06	0,10	5,3	
V99	Ag	7,4 E-06	0,20	67	Ag _{2,49} Se
	Se	7,4 E-06	0,20	90	
	Ag	5,4 E-06	0,15	30	

Tab.6.1 Probenübersicht der Schichtsysteme Ag/Se bzw. Ag/Se/Ag incl. Abscheideparameter

Abbildung 6.29 zeigt den elektrischen Widerstand dieser Systeme in Abhängigkeit von der Temperatur. Mit Ausnahme der Probe V98 findet man hier ein ähnliches $R(T)$ -Verhalten wie bei den in Kapitel 6.1 behandelten Verdampfungsproben. Dabei beobachtet man für die Proben V92 – V95 ein T_C von etwa 150 K, für die Proben V91 und V97 ist $T_C \approx 200$ K, während in der Probe V98 der Metall-Halbleiter-Übergang erst bei $T_C \approx 250$ K auftritt. Als maximale Änderung des Widerstandes mit der Temperatur findet man hier einen Faktor 3 für Ag_{2,2}Se (V92) bzw. nur einen Faktor 1,5 für Ag_{2,52}Se (V91). Betrachtet man nun den maximalen Magnetowiderstand in Abhängigkeit von der Temperatur, so erhält man die in Abbildung 6.30 dargestellte Kurvenschar. Unter Berücksichtigung der Abscheideparameter (siehe Tabelle 6.1) läßt sich erkennen, daß neben dem Kammerdruck auch Sputter-Rate und Schichtdicke das MR-Verhalten beeinflussen. So legt die Betrachtung der Kurven V93 – V95 unter der Annahme, daß lediglich der Kammerdruck die Struktur der Schichten beeinflusst, den Schluß nahe, daß diese Proben bei identischem oder doch sehr ähnlichem Druck hergestellt wurden, was allerdings – wie Tabelle 6.1 zu entnehmen – nicht der Fall ist. Dementsprechend folgt, daß man durch Variation einzelner Parameter bei konstant halten der Übrigen die Eigenschaften der Schichten sehr fein durchstimmen kann.

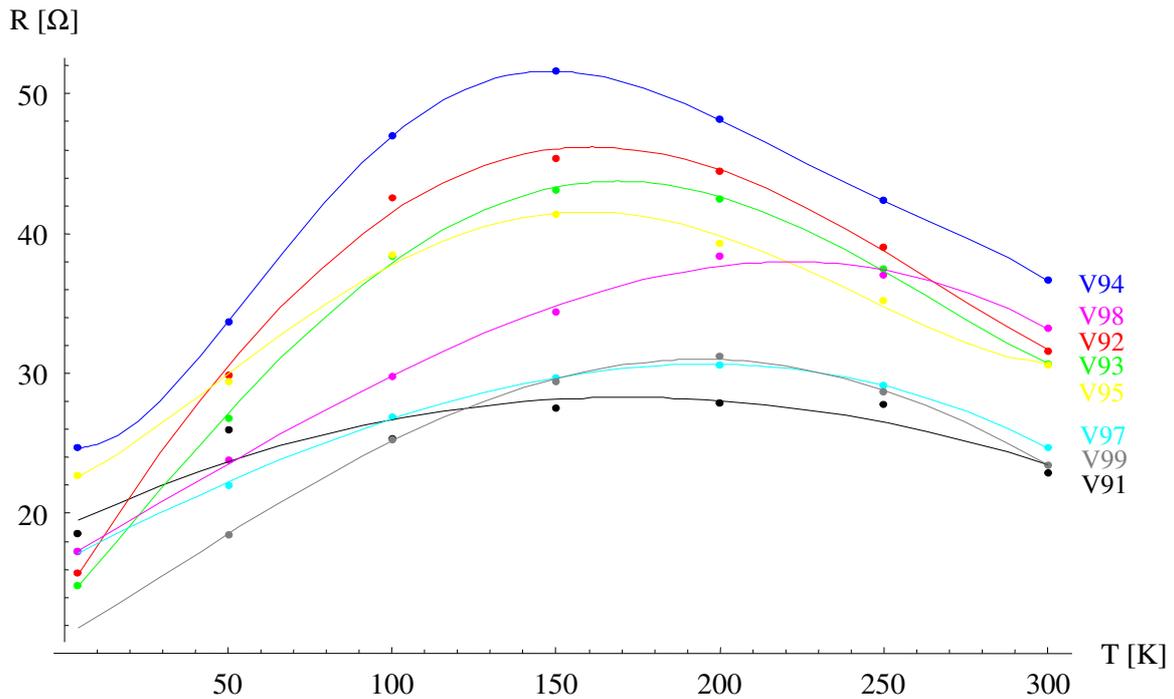


Abb.6.29 Elektrischer Widerstand der Schichtsysteme in Abhängigkeit von der Temperatur. Man erkennt hier wie auch schon bei den Verdampfungsproben beschrieben eine Verschiebung des Metall-Halbleiter-Übergangs zu höheren Temperaturen mit steigender Silberkonzentration.

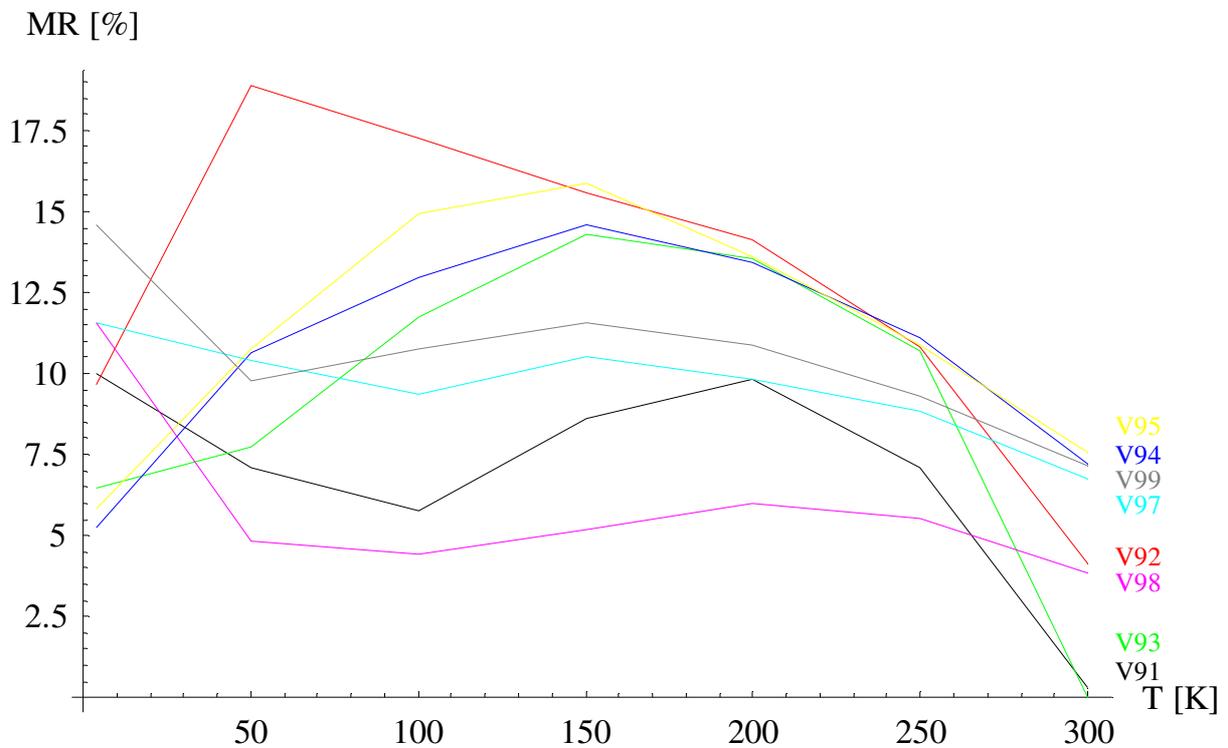


Abb.6.30 Magnetowiderstand der Schichtsysteme in Abhängigkeit von der Temperatur. Man erkennt hier die Streuung der maximalen Magnetowiderstände bei den verschiedenen Temperaturen. In diesen Proben hat neben der Schichtdicke und der Silberkonzentration insbesondere die Variation der Herstellungsparameter einen signifikanten Einfluß auf das MR-Verhalten der Proben.

Wie in Abbildung 6.30 zu sehen, weisen die Proben eine sehr starke Streuung der maximalen MR-Effekte bei den verschiedenen Temperaturen auf. Diese Abweichungen sind vermutlich nicht nur auf die unterschiedlichen Schichtdicken zurückzuführen, da auch Schichten identischer Dicke und ähnlicher Silberkonzentration ($\text{Ag}_{2,20}\text{Se}$ bzw. $\text{Ag}_{2,22}\text{Se}$) ein differierendes MR-Verhalten zeigen (Abbildung 6.31). Dieses unterschiedliche Magnetowiderstandsverhalten wird also demnach durch weitere Faktoren beeinflusst. Da während der Herstellung alle Parameter bis auf den Kammerdruck während der Silber-Abscheidung ($7,6 \cdot 10^{-6}$ mbar für V92 und $7,4 \cdot 10^{-5}$ mbar für V93) identisch waren, scheint letzterer entscheidenden Einfluß auf die Struktur der Schichten zu haben. Wie man allerdings auch aus Abbildung 6.31 und Tabelle 6.1 schließen kann, ist der Kammerdruck nicht allein für das unterschiedliche MR-Verhalten verantwortlich. In Abhängigkeit davon, welcher Parameter verändert wurde, unterscheiden sich die Proben bzgl. ihrer magneto-elektronischen Eigenschaften.

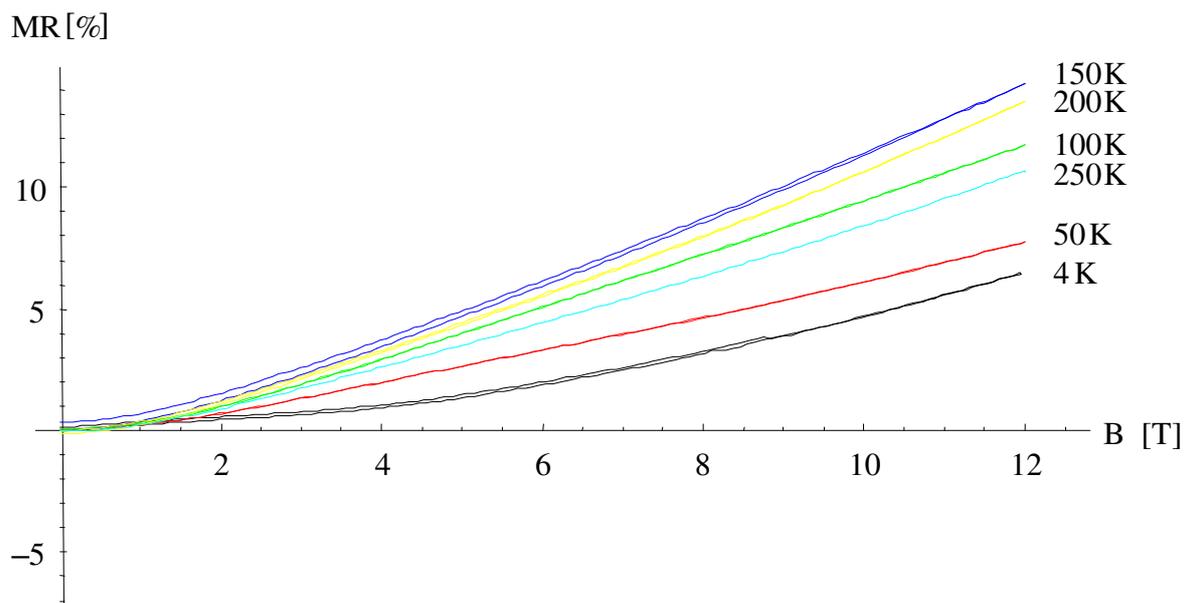
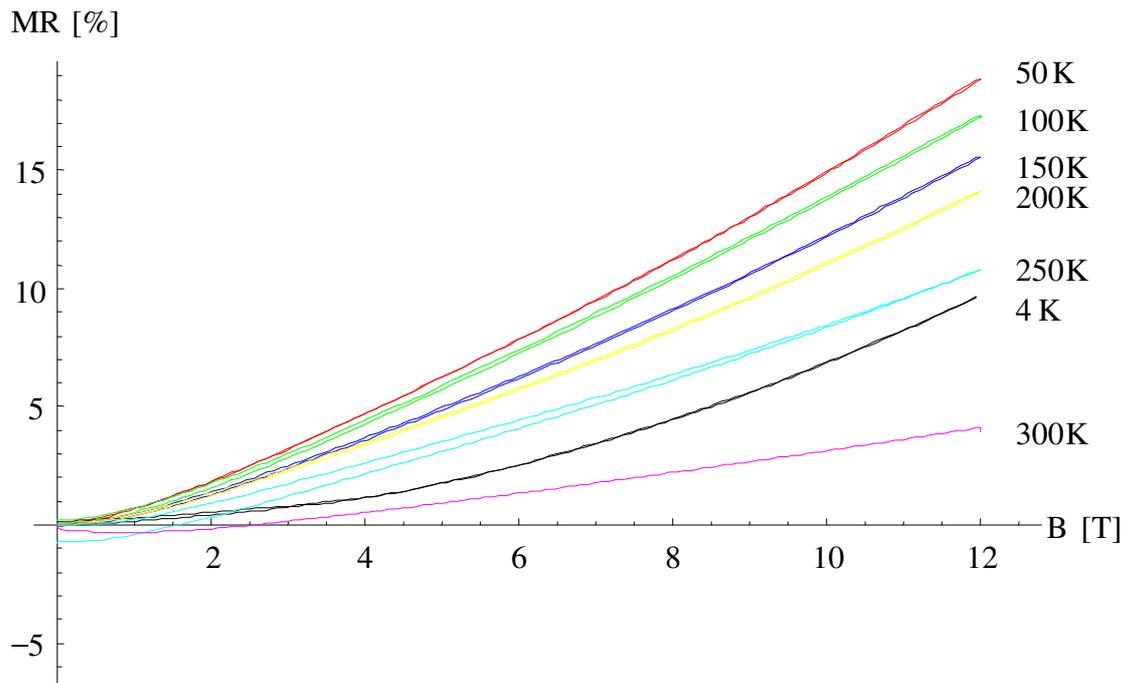


Abb.6.31 Trotz gleicher Schichtdicken und im Rahmen der Meß- Ungenauigkeit ($\Delta x \approx \pm 0,05$) gleicher Silberkonzentrationen weisen die Proben V92 ($\text{Ag}_{2,201}\text{Se}$) und V93 ($\text{Ag}_{2,225}\text{Se}$) ein unterschiedliches Magnetowiderstandsverhalten auf. Während Probe V92 ihren maximalen MR-Effekt bei 50 K erreicht, liegt das Maximum der Probe V93 erst bei 150 K.

Oben: Magnetowiderstandsverhalten der Probe V92 (67 nm Ag/ 90 nm Se) für verschiedene Temperaturen

Unten: Magnetowiderstandsverhalten der Probe V93 (67 nm Ag/ 90 nm Se) für verschiedene Temperaturen

Trägt man nun das Verhältnis der Ag- zu Se-Schichten auf und betrachtet auch hier die Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Silberkonzentration, so erhält man die in Abbildung 6.32 dargestellten Graphen. Man erkennt hier dieselbe Korrelation für $T_C(x)$ wie bereits bei den durch thermisches Verdampfen hergestellten Proben (vgl. Abbildung 6.14 – 6.17). Besonders auffällig ist der lineare Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Ag/Se-Schichten und der Silberkonzentration. Die Streuung ist hier u.a. auch wieder im Fehler in der Schichtdickenbestimmung mittels der Quarzwaage begründet (vgl. Kapitel 6.1.1.2). Bei einer Ungenauigkeit von etwa 20 % erklärt sich insbesondere der in Abbildung 6.32 mit einer roten Raute gekennzeichnete stark abweichende Wert der Probe V95 ($d(\text{Ag}) = d(\text{Se})$): Rechnet man hier mit dem maximalen Fehler, so gilt für das Verhältnis der Schichtdicken $0,67 \leq d(\text{Ag})/d(\text{Se}) \leq 1,5$.

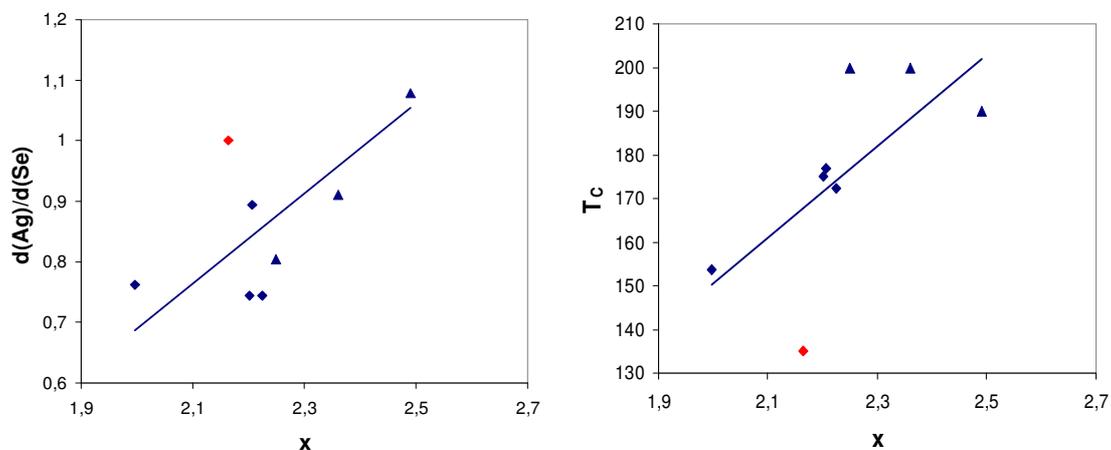


Abb.6.32 Darstellung der Korrelation der Schichtdicken und der Silberkonzentration sowie $T_C(x)$. Gut zu erkennen ist hier der lineare Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Schichtdicken und der Silberkonzentration. Für $T_C(x)$ findet man wie schon bei den Verdampfungsproben ebenfalls eine lineare Korrelation zwischen der Übergangstemperatur und der Silberkonzentration. Die Rauten kennzeichnen die Datenpunkte der Ag/Se-Schichten, die Dreiecke die der Ag/Se/Ag-Schichtsysteme.

Insgesamt korrespondieren die an den Schichtsystemen gemachten Beobachtungen mit den von G. Beck [14] bezüglich der Bulk-Proben referierten: Auch sie konnte beobachten, daß sich das MR-Verhalten der Proben in Abhängigkeit von der Art ihrer Herstellung und damit ihrer Mikrostruktur entscheidend verändert. Insbesondere konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß durch eine thermische Behandlung der Proben (Aufheizen und Abkühlen mit unterschiedlichen Raten bzw. Auslagern bei einer konstanten Temperatur) der maximale Magnetowiderstand erhöht oder erniedrigt werden kann. Zusammengefaßt bedeutet dies, daß durch ein genaues Studium des Einflusses der einzelnen Parameter auf die Eigenschaften der Schichtsysteme anhand dieser Methode Proben mit wohldefinierten Eigenschaften hergestellt werden könnten.

6.3 PLD-Proben

Im folgenden Abschnitt sollen nun die mittels PLD hergestellten Proben unterschiedlicher Schichtdicke auf ihre Transporteigenschaften untersucht werden. Entgegen der ursprünglichen Annahme, daß die Silberkonzentration bei dieser Art der Schichtherstellung konstant sei, variiert auch in diesen Proben die Silberkonzentration, so daß die aus den Untersuchungen der Verdampfungsproben gewonnenen Ergebnisse an manchen Stellen als Korrekturfaktoren für die silberreichen PLD-Proben herangezogen werden müssen. Wie auch bei den Verdampfungsproben wurde die Silberkonzentration der Schichten mittels EDX bestimmt. Die Schichtdicken der PLD-Proben wurden mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) gemessen, in dem die Schicht senkrecht auf dem Probenhalter des REMs positioniert wurde, so daß der Elektronenstrahl die Stirnseite der Schichten abstrahlte. Die Verkippung der Proben konnte dabei vernachlässigt werden. Mit dieser Meßmethode konnten Probenstärken von bis zu 50 nm zuverlässig bestimmt werden. Noch geringere Schichtdicken konnten aus der Ablationszeit bis auf etwa 10 % genau bestimmt werden.

Im ersten Teil dieses Unterkapitels soll nun der spezifische Widerstand für geringe Schichtdicken, also das klassische Size-Effekt-Verhalten, betrachtet und aus diesen Betrachtungen Rückschluß auf die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger in den PLD-Schichten gezogen werden. Im zweiten Teil werden diese Proben bzgl. ihrer magnetfeldabhängigen Transporteigenschaften untersucht. Hierzu wird die klassische Magneto-Size-Effekt-Theorie vorgestellt und mit den Daten verglichen. Abschließend soll noch ein während der Messungen zum Magneto-Size-Effekt beobachteter „low-field“-MR-Effekt vorgestellt werden, der nur in sehr dünnen Schichten und bei sehr tiefen Temperaturen auftritt, und nicht mit der klassischen Theorie erklärt werden kann.

6.3.1 Messungen zum Size-Effekt

Zur Betrachtung des Size-Effektes in dünnen Schichten wurde die in Kapitel 2.4.5 ausführlich vorgestellte Theorie nach Fuchs und Sondheimer herangezogen. In Abbildung 6.34 wurde der nach der Näherung von Fuchs und Sondheimer [21, 22] für polykristalline Schichten mit $\kappa = d/\lambda < 1$

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{3}{4} \frac{1}{\kappa \log(1/\kappa)} \quad (6.6)$$

bzw. $\kappa = d/\lambda > 1$

$$\frac{\rho}{\rho_0} = 1 + \frac{3}{8\kappa} \quad (6.7)$$

theoretisch zu erwartende Widerstand in Abhängigkeit von der Schichtdicke sowie die gemessenen spezifischen Widerstandswerte der $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Schichten bei 0 T und 12 T

dargestellt. Dabei variiert die Silberkonzentration in diesen Proben zwischen $x = 2,17$ und $x = 2,55$. Für die Berechnung der Werte nach Fuchs und Sondheimer wurde in den folgenden Abbildungen sowohl die von Damodara Das et al. [66] angegebene mittlere freie Weglänge von $\lambda_0 = 128$ nm des Silberseleids als auch eine fiktive kleinere freie Weglänge von 20 nm eingesetzt. Die starke Streuung der gemessenen Werte um die berechnete Kurve ist u.a. auch auf die ebenfalls in diesen Proben variierende Silberkonzentration zurückzuführen. Allerdings kann die in Abbildung 6.34 für Schichtdicken größer 300 nm beobachtet starke Streuung von bis zu einer Größenordnung nicht alleine auf die unterschiedliche Silberkonzentration zurückgeführt werden. Für Schichtdicken kleiner 300 nm ist diese Streuung deutlich geringer und man erkennt nun einen allmählichen Anstieg des spezifischen Widerstandes ρ für kleiner werdende Schichtdicken. Proben mit einer Schichtdicke von 10 nm und kleiner (Abbildung 6.33) zeigen noch eine gute Schichtqualität und einen Widerstand, der um mehr als eine Größenordnung höher war als der des Bulk-Materials bzw. der Schichten mit $d > 100$ nm. Trotz der starken Streuung findet man eine wenn auch nur relativ schwache Übereinstimmung mit dem klassischen Size-Effekt.

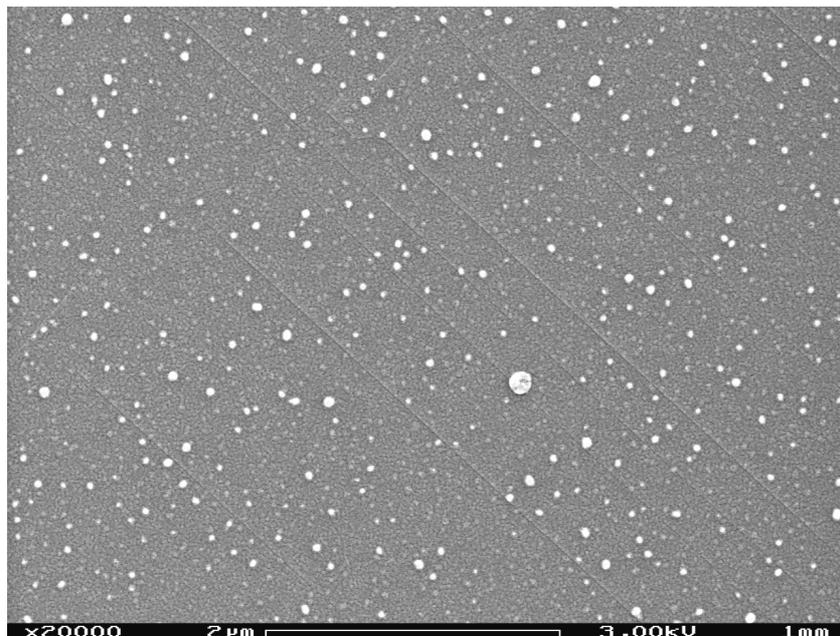


Abb.6.33 REM-Aufnahme einer 6,5 nm dicken Silberseleidschicht. Man erkennt hier die auch bei sehr dünnen Schichten gute Qualität derselben. (Mit freundlicher Genehmigung von B. Mogwitz)

Die in Abbildung 6.34a dargestellte Funktion (blau: $\lambda_0 = 128$ nm, rot: $\lambda_0 = 20$ nm) zeigt die beiden Näherungs-Lösungen der Fuchs-Sondheimer-Funktion für $d \ll \lambda_0$ (obere Kurve) bzw. $d \gg \lambda_0$ (untere Kurve). Im Übergangsbereich $d \sim \lambda_0$ müßten die gemessenen Werte demnach zwischen den beiden Kurven liegen. In der Tat sieht man, daß für $d < 30$ nm die Meßpunkte sowohl für $T = 4,2$ K als auch für $T = 290$ K (Abbildung 6.34b) zwischen den beiden Näherungen liegen.

Für die Schichten mit $d < 100$ nm konnte die Silberkonzentration aufgrund des dominierenden Mg-Peaks des Substrates nicht mehr bestimmt werden. Es könnte hier vermutet werden, daß bei dünnen Schichten das Selen schneller herausdampft und somit die Schichten sehr silberreich sein könnten. Wäre dies der Fall, müßte sich jedoch ρ absenken und nicht, wie in Abbildung 6.34 zu sehen, einen Anstieg zeigen. Demnach kann also davon ausgegangen werden, daß der erhöhte Widerstand der Proben mit $d < 20$ nm auf den klassischen Size-Effekt zurückzuführen ist.

Vorgreifend auf Kapitel 6.3.2 sind in Abbildung 6.34 zusätzlich zu den Meßdaten bei 0 T auch die Werte des spezifischen Widerstandes bei $B = 12$ T eingezeichnet.

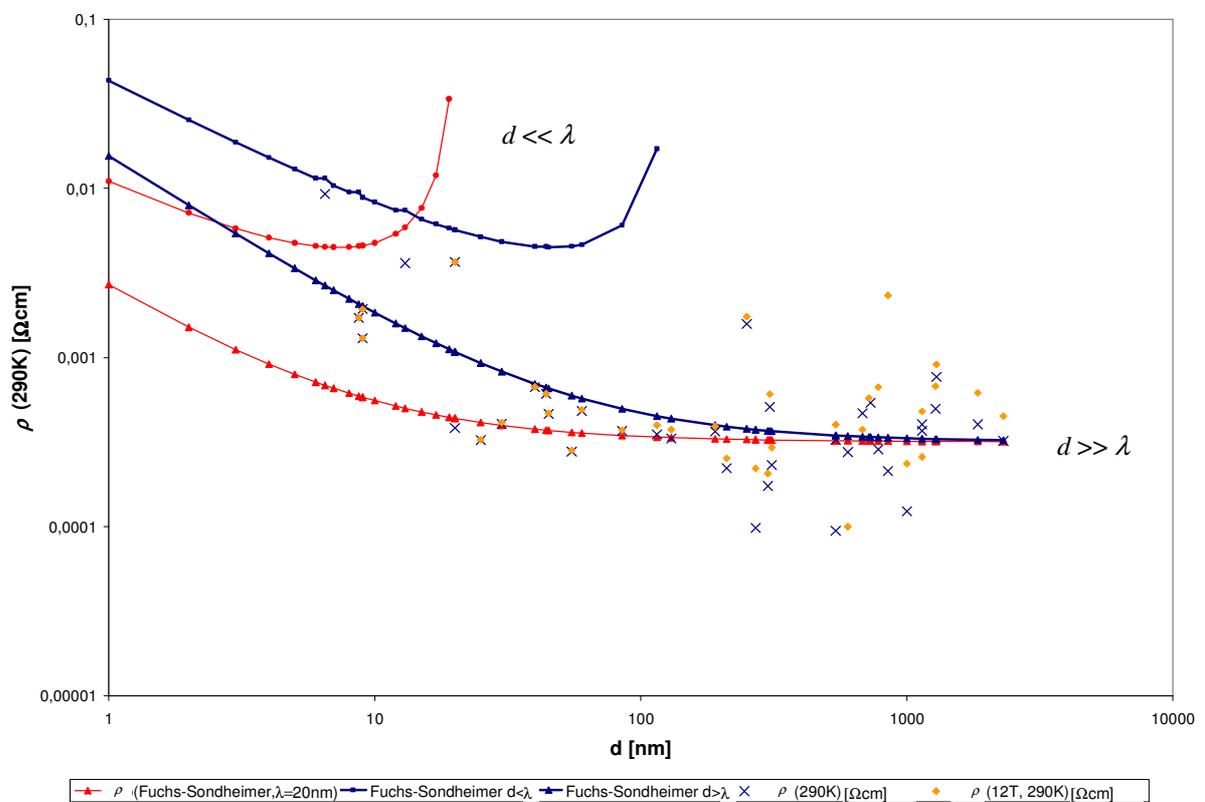


Abb.6.34 (a) Messung bei 290 K

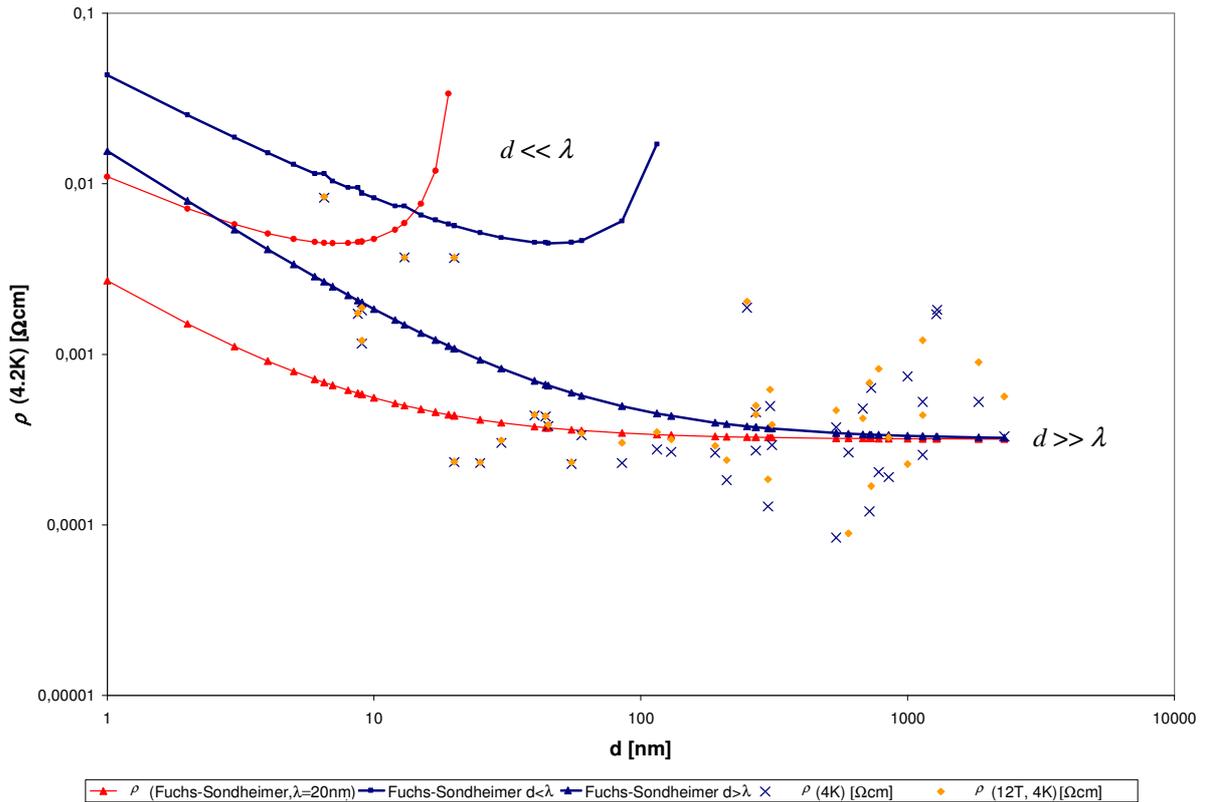


Abb.6.34 (b) Messung bei 4,2 K

Abb.6.34 Streuung der Widerstandswerte der PLD-Schichten um die theoretisch zu erwartende Kurve nach Fuchs und Sondheimer in logarithmischer Darstellung. Die Fuchs-Sondheimer-Kurven wurden für zwei unterschiedliche mittlere freie Weglängen berechnet (blau: $\lambda_0 = 128$ nm [25], rot: $\lambda_0 = 20$ nm) und an die in den PLD-Schichten gemessenen Widerstände angepaßt.

Um zumindest der durch die unterschiedlichen Silberkonzentrationen in den Schichten verursachten Streuung der Werte des spezifischen Widerstandes Rechnung zu tragen, wurde dieser in Abbildung 6.35 in Abhängigkeit von der Silberkonzentration x aufgetragen. Dargestellt sind hier sowohl die einzelnen Meßdaten als auch die durch Berechnung des spezifischen Widerstandes gemäß Gleichung 3.21 erhaltene Kurve, sowie die Anpassung derselben an die Meßwerte. Daraus erhält man einen Korrekturfaktor für den experimentell bestimmten spezifischen Widerstand

$$\rho = \rho_{\text{exp}} \cdot \frac{\rho_{\text{fit}}}{\rho_0}, \quad (6.8)$$

dabei sind ρ_{exp} die Meßdaten, ρ_{fit} die berechneten Werte der Fit-Kurve, ρ_0 der spezifische Widerstand einer 780 nm dicken PLD-Schicht ($\text{Ag}_{2,30}\text{Se}$), dessen gemessener Wert auf der Fit-Kurve liegt.

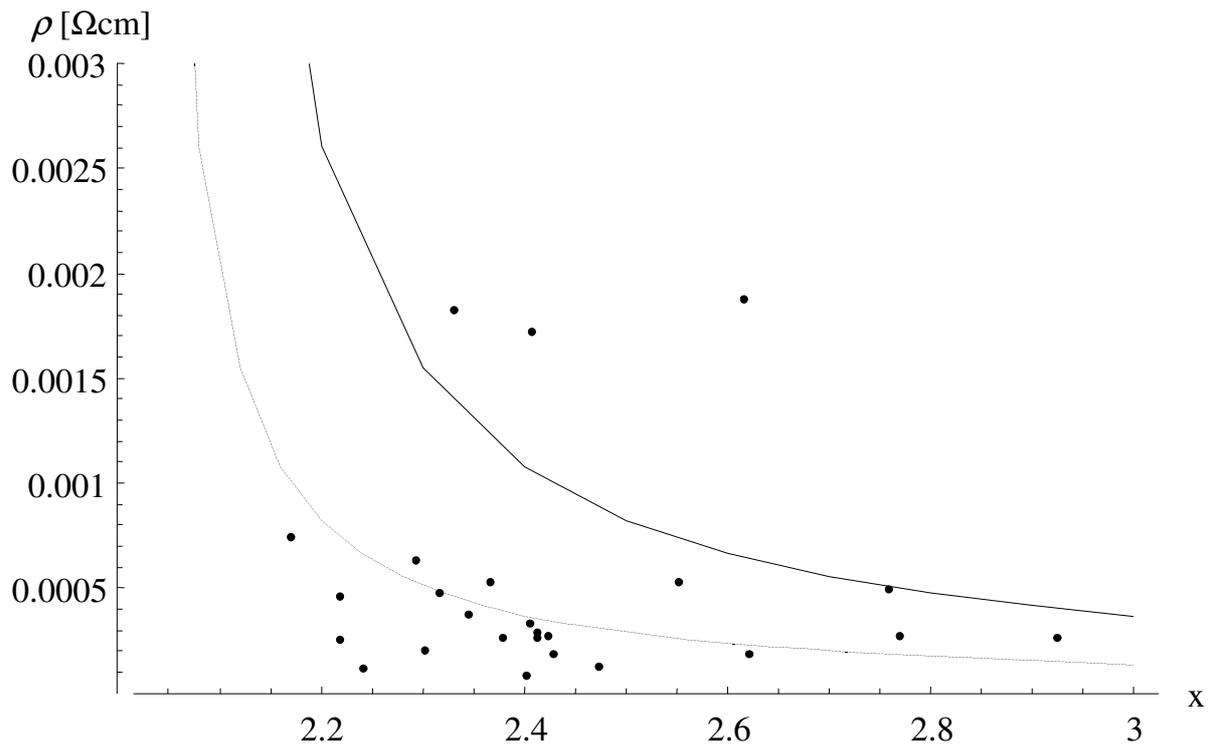


Abb.6.35 Spezifischer Widerstand ρ in Abhängigkeit von der Silberkonzentration bei 290 K. Die durchgezogene Linie stellte die nach Gleichung 3.21 berechneten Werte dar. Diese wurden durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor an die Meßdaten angepaßt (- - -).

Wendet man diese Korrektur bzgl. der unterschiedlichen Silberkonzentrationen in den Schichten nun auf die Meßdaten an und trägt erneut den spezifischen Widerstand gegen die Schichtdicke auf, so erhält man die in Abbildung 6.36 dargestellte Grafik. Hier konnten allerdings die Werte der Schichten mit $d < 100$ nm nicht korrigiert werden, da deren Silberkonzentration wie bereits erwähnt nicht bestimmt werden konnte. Allerdings ist die Streuung hier ohnehin wesentlich geringer als in den dickeren Schichten. Man erkennt nun in Abbildung 6.36, daß im Vergleich zu Abbildung 6.34 die Streuung der Meßdaten um die Fuchs-Sondheimer-Kurve etwas abgenommen hat. Ein Teil der Ursache der starken Streuung lag demnach tatsächlich, wenn auch nicht ausschließlich, in der Schwankung der Silberkonzentration. Obgleich ein beträchtlicher Streuanteil verbleibt, findet man nichtsdestotrotz hier eine recht gute Übereinstimmung mit dem klassischen Size-Effekt nach Fuchs und Sondheimer [21, 22]. Vergleicht man Abbildung 6.36 mit den theoretischen Betrachtungen in Kapitel 2, Abbildung 2.8, so erkennt man, daß auch dort für Schichten mit $d < \lambda_0$ die Näherung für dicke Schichten bis zu einer Schichtdicke von etwa 10 nm besser mit dem vollständigen Integral nach Fuchs und Sondheimer (Gleichung 2.43) übereinstimmt, als die Näherung für $d \ll \lambda_0$.

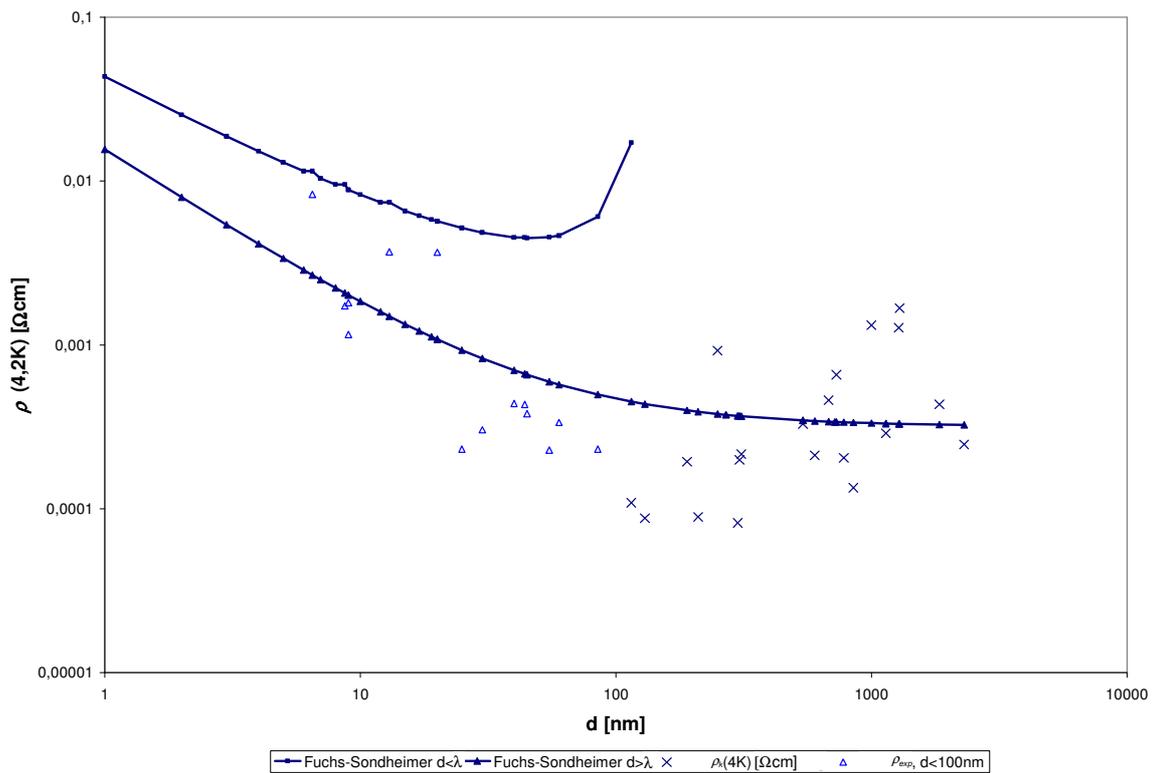
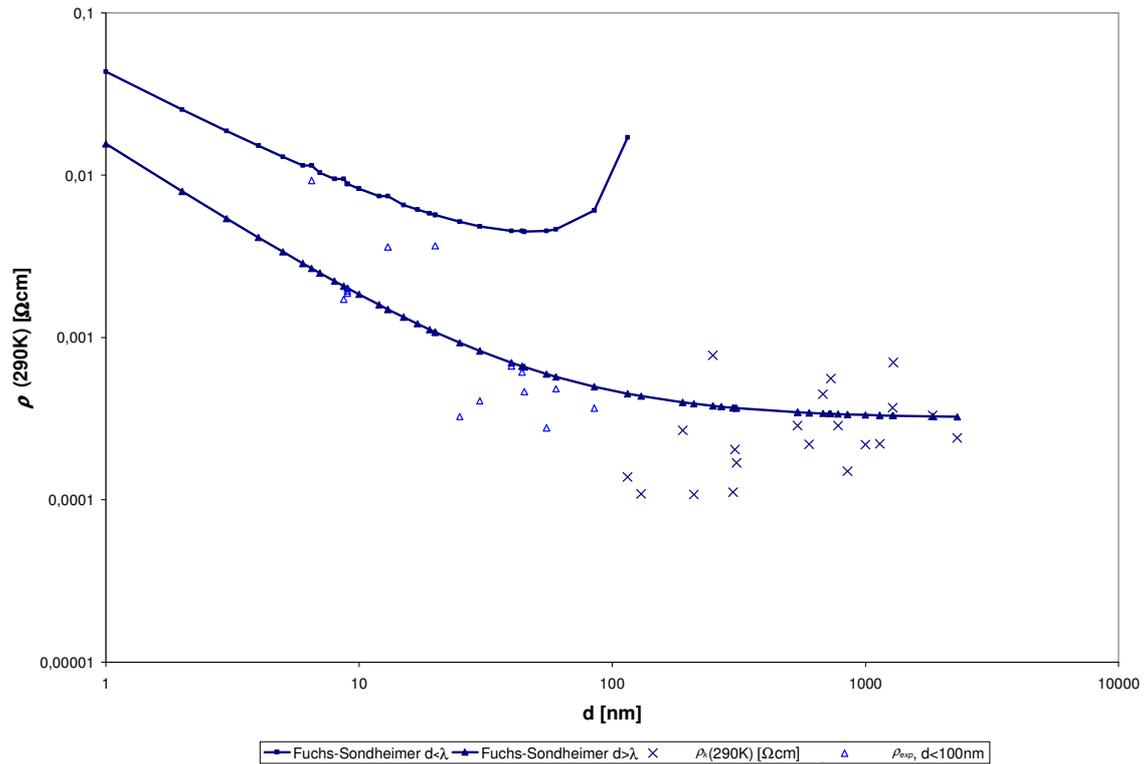


Abb.6.36 Streuung der bzgl. der Silberkonzentration korrigierten Werte des spezifischen Widerstandes der PLD-Schichten um die Fuchs-Sondheimer-Kurve in logarithmischer Darstellung bei $B = 0$ T. Die Fuchs-Sondheimer-Kurven wurden für $\lambda_0 = 128$ nm [25] berechnet, die gemessenen Widerstände der PLD-Schichten mit $d < 100$ nm wurden mit dem Korrekturfaktor 1 belegt (Δ).

Oben: Messung bei 290 K

Unten: Messung bei 4,2 K

Mit Hilfe von Tabelle 2.1, in der jedem Verhältnis ρ/ρ_0 ein κ zugeordnet wird, und der Beziehung $\kappa = d/\lambda_0$ wurde nun aus den bzgl. der Silberkonzentration korrigierten Werten des schichtdicken-abhängigen spezifischen Widerstandes die mittlere freie Weglänge in den PLD-Schichten abgeschätzt. Dafür wurde als ρ_0 der spezifische Widerstand der 1845 nm dicken Ag₂Se-Schicht eingesetzt, λ_i für die einzelnen Schichten berechnet und anschließend der Mittelwert gemäß $\lambda = \frac{1}{16} \sum_{i=1}^{16} \lambda_i$ gebildet (vgl. Tabelle 6.2). Trotz einer beachtlichen Streuung der einzelnen λ_i erhält man für die mittlere freie Weglänge bei 290 K $\lambda_0 = 140$ nm. Diese liegt somit in der selben Größenordnung wie die von Damodara Das berechnete ($\lambda_0 = 128$ nm). Setzt man nun die hier gefundene mittlere freie Weglänge λ_0 in Gleichung 6.3 ein, so erhält man für die Elektronen-Konzentration $n_e = n_p = 6,58 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Auch diese liegt somit durchaus in der Spanne der Literaturangaben (Abrikosov: $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, Junod: $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

ρ/ρ_0 ($T=290\text{K}$)	κ	λ_i [nm]
27,986147	0,0103	630,3030
5,184887	0,094	92,5532
5,659205	0,085	105,8824
5,841308	0,0815	110,4294
10,891503	0,0385	337,6623
11,072191	0,0375	533,3333
0,981251	120	0,2083
1,224953	2	15
2,014749	0,46	86,9565
1,842815	0,575	76,5217
1,398899	1,28	35,1563
0,836887	250	0,22
1,456471	1,01	59,4059
1,108216	5,0001	16,9997
0,416747589	3000	0,0383
0,327314382	6000	0,02167

Tab.6.2 Zusammenstellung der Meßwerte für ρ/ρ_0 , sowie den dazugehörigen Werten κ und den daraus berechneten freien Weglängen λ . Mittelt man über die einzelnen Werte, so ergibt sich die mittlere freie Weglänge λ_0 zu 140 nm.

Im weiteren wurde auch an den PLD-Schichten der spezifische Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Abbildung 6.37 a – d zeigt die Temperaturabhängigkeit für verschiedene Schichtdicken. Die Schichten mit $d = 1000$ nm und $d = 600$ nm zeigen ein ähnliches Temperaturverhalten wie die durch thermisches Verdampfen hergestellten Proben: Zunächst steigt der Widerstand stark an, durchläuft bei etwa 250 K ein Maximum und nimmt

zu höheren Temperaturen wieder ab (Abbildung 6.37 A, B). Die Proben mit 2D-Charakter zeigen hingegen einen unterschiedlichen Temperaturverlauf: Die 20 nm Schicht zeigt einen nahezu linearen Verlauf der Temperaturabhängigkeit (Abbildung 6.37 C) und die 9 nm dicke Probe eine quadratische Abhängigkeit (Abbildung 6.37 D). Hier sinkt der spezifische Widerstand zunächst leicht, durchläuft bei etwa 90 K sein Minimum und steigt anschließend wieder quadratisch an.

Obgleich für dünne Schichten (2D-Systeme) der spezifische Widerstand im Temperaturbereich von 4,2 K bis 300 K einen durchaus metallischeren Charakter signalisiert, findet man in Analogie zu den durch thermisches Verdampfen hergestellten Schichten für alle Proben nur eine geringe Änderung des spezifischen Widerstands mit der Temperatur um einen Faktor 1,2 (Abbildung 6.37 A) bis 1,8 (Abbildung 6.37 C).

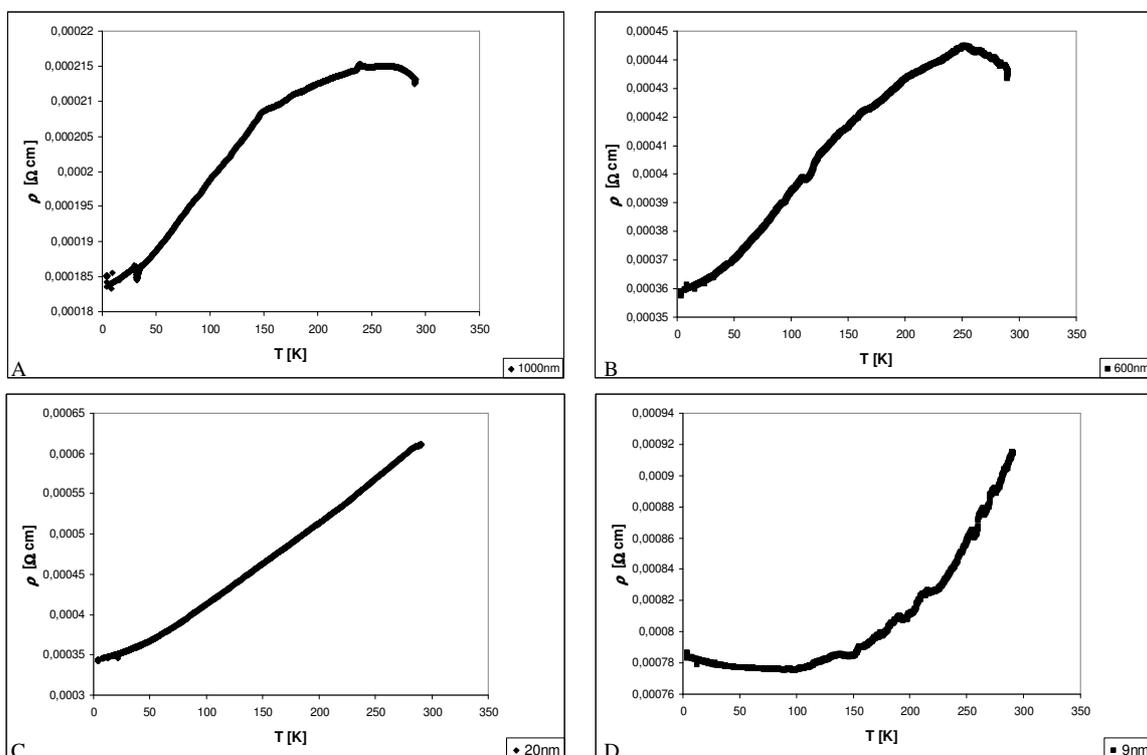


Abb.6.37 Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes für verschiedene Schichtdicken. Während die Proben mit $d = 1000 \text{ nm}$ ($\text{Ag}_{2,17}\text{Se}$) bzw. $d = 600 \text{ nm}$ ($\text{Ag}_{2,379}\text{Se}$) das gleiche Temperaturverhalten zeigen wie in Kapitel 6.1 beschrieben, unterscheidet sich das der dünnen Schichten signifikant von dem bisher beobachteten: Man findet an diesen $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Proben eine quadratische Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur ohne den in dickeren Schichten gefundenen Metall-Halbleiter-Übergang. Leider lassen sich hier keine Aussagen bzgl. der Silberkonzentration machen, da diese auf Grund des starken Mg-Peaks des Substrates nicht bestimmt werden konnte.

Das Temperaturverhalten der PLD-Proben eröffnet zwei Deutungsmöglichkeiten:

1. Nach Damodara Das et al. [66] nimmt die Bandlücke in Silberselenid linear mit der Schichtdicke ab (vgl. Abbildung 4.12), was bedeutet, daß sich der in $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ beobachtete

temperaturabhängige Metall-Halbleiter-Übergang in dünnen Schichten zu höheren Temperaturen verschiebt (Abbildung 6.37 A: $T_C \approx 270$ K, B: $T_C \approx 250$ K). Bei der 20 nm dicken $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Schicht kann der Übergang bereits nicht mehr beobachtet werden, d.h. T_C liegt oberhalb 300 K, und bei der 9 nm dicken Schicht findet man deutlich ausgeprägt die von Ogorelec et al. [11] beschriebene Unabhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur in Silberselenid bei sehr tiefen Temperaturen. In der hier untersuchten Probe gilt dies bis etwa 100 K. Erst oberhalb einer Temperatur von 100 K beobachtet man hier eine Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur gemäß dem Bloch-Grüneisen-Gesetz. Das von Ogorelec beschriebene Temperaturverhalten deckt sich demnach mit den hier präsentierten Messungen, insbesondere, da sich auch in den dickeren Schichten andeutet, daß der Widerstand zu noch tieferen Temperaturen ($T < 4,2$ K) unabhängig von der Temperatur wird.

2. Für den zweiten Deutungsversuch sei nochmals erwähnt, daß Damodara Das et al. nicht ausschließen können, daß die Bandlücke nicht ausschließlich durch die Schichtdicke beeinflusst wurde. Es könnte demnach hypothetisch angenommen werden, daß die unterschiedlichen Temperaturverläufe nicht durch die unterschiedlichen Schichtdicken, sondern durch Schwankungen der Silberkonzentration herbeigeführt wurden. Immerhin erstreckt sich der Konzentrationsbereich von $2,17 \leq x \leq 2,55$; außerdem sei an dieser Stelle noch einmal daraufhingewiesen, daß für die Schichten mit $d < 100$ nm die Silberkonzentration nicht mehr mittels EDX bestimmt werden konnte. Ein Indiz für die zweite Deutungsversion brachte eine kurz vor Abschluß dieser Arbeit durchgeführte TEM-Analyse einer 20 nm dicken Schicht. Hierin zeigte sich ein Selenanteil von lediglich 6 %. Dies würde den stark metallischen Charakter des Temperaturverlaufes in Abbildung 6.37C erklären, allerdings müßte bei einem derart geringen Selenanteil der spezifische Widerstand der Probe um etwa 1 bis 2 Größenordnungen erniedrigt sein (vgl. Abb. 6.12). Im Gegensatz dazu zeigt sich hier aber ein leicht erhöhter Widerstand der Schicht.

Gemäß der Theorie erhöht sich der spezifische Widerstand durch den Size-Effekt lediglich um einen Faktor 4, so daß hierdurch nicht die Erniedrigung des Widerstandes aufgrund des Silberüberschusses kompensiert werden kann. Es bleibt also die Vermutung, daß bei den dünnen Schichten während der TEM-Analyse das Selen aus den Proben verdampft. Somit scheint Deutungsversuch Nr. 1 wahrscheinlicher zu sein. Ein weiterer Hinweis für die Gültigkeit der ersten Deutung ist darin zu sehen, daß die 9 nm Schicht (Abbildung 6.37D) eine vom metallischen Temperaturverlauf abweichende Form (lineares $R(T)$ erst für $T > 150$ K) zeigt. Der Kurvenverlauf erinnert hier vielmehr an den Kondo-Effekt, bei dem der Widerstand für tiefe Temperaturen wieder einen Anstieg aufweist (siehe Kapitel 2.4.4, Abbildung 2.3). Auch wenn T_{min} mit etwa 90 K eher hoch erscheint und der Effekt nur 2,5 % beträgt – in Abbildung 2.3 ergibt sich für das untersuchte Cu ein T_{min} von etwa 30 K und ein Effekt von 10 % – ist nicht auszuschließen, daß sich in den $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Schichten ein allerdings sehr geringer Anteil magnetischer Verunreinigungen von einigen 10 ppm findet.

6.3.2 Messungen zum Magneto-Size-Effekt

Im nun folgenden Abschnitt soll der Einfluß des Size-Effektes auf das Magnetowiderstandsverhalten der PLD-Schichten untersucht werden. Generell erwartet man auf Grund des Size-Effektes eine Zunahme des spezifischen Widerstandes mit abnehmender Schichtdicke (siehe Kapitel 2). Da nun aber unter Einfluß eines äußeren Magnetfeldes die Elektronen auf Kreisbahnen gezwungen werden, deren Radius mit steigendem Magnetfeld kleiner wird, folgt aus der im Magnetfeld geringeren Oberflächenstreuung wiederum eine Abnahme des durch den Size-Effekt erhöhten spezifischen Widerstandes. Dies bedeutet, daß man in dünnen Schichten drei sich überlagernde Effekte zu bewerten hat:

- (i) Positiver Magnetowiderstands-Effekt in Silberselenid
- (ii) Zunahme des spezifischen Widerstandes mit kleiner werdender Schichtdicke im Nullfeld aufgrund des Size-Effektes
- (iii) Abnahme des spezifischen Widerstandes im Magnetfeld und daraus resultierend ein geringerer MR-Effekt in dünnen Schichten

Abbildung 6.38 zeigt das Magnetowiderstandsverhalten dreier PLD-Proben mit unterschiedlicher Schichtdicke und im Rahmen der mittleren Standardabweichung gleicher Silberkonzentration ($\text{Ag}_{2,22\pm 0,02}\text{Se}$) bei 4,2 K. Der MR-Effekt nimmt hier wie auch bei 290 K mit steigender Schichtdicke zu, allerdings sind die bei höheren Temperaturen auftretenden MR-Effekte insgesamt kleiner. Dies steht wiederum in Analogie zu dem an den Proben, die durch thermisches Verdampfen hergestellt wurden, beobachteten Verhalten. In Abbildung 6.39 ist zur Verdeutlichung noch einmal die MR-Messung einer 150 nm dicken PLD-Schicht bei den unterschiedlichen Temperaturen dargestellt.

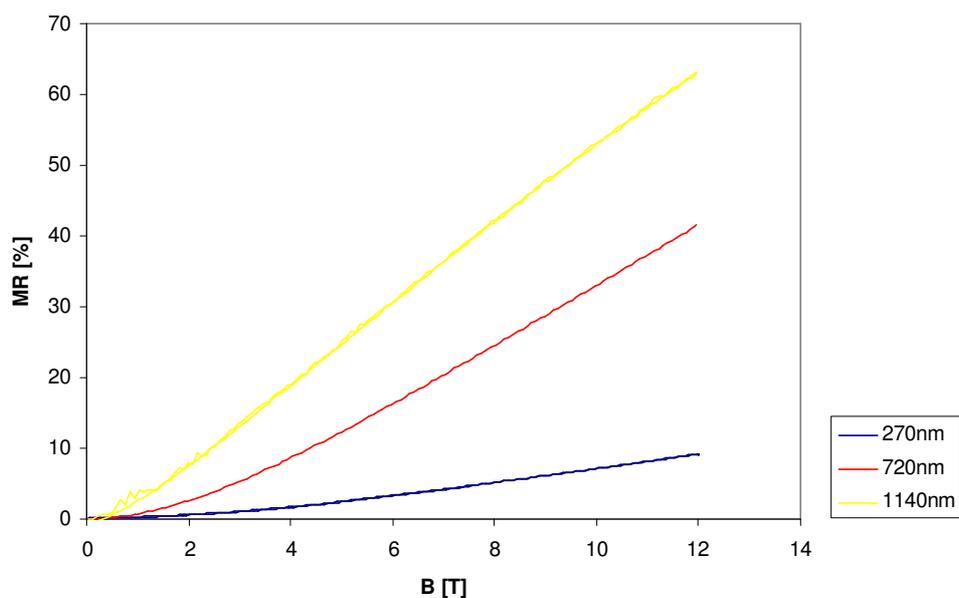


Abb.6.38 Vergleich des Magnetowiderstands dreier $\text{Ag}_{2,22\pm 0,02}\text{Se}$ -Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken. Während die 270 nm Schicht noch ein ähnliches MR-Verhalten wie die 150 nm dicken Verdampfungs-Proben zeigt, ähnelt das der 1140 nm Schicht dem in Bulk-Proben beobachteten Effekt.

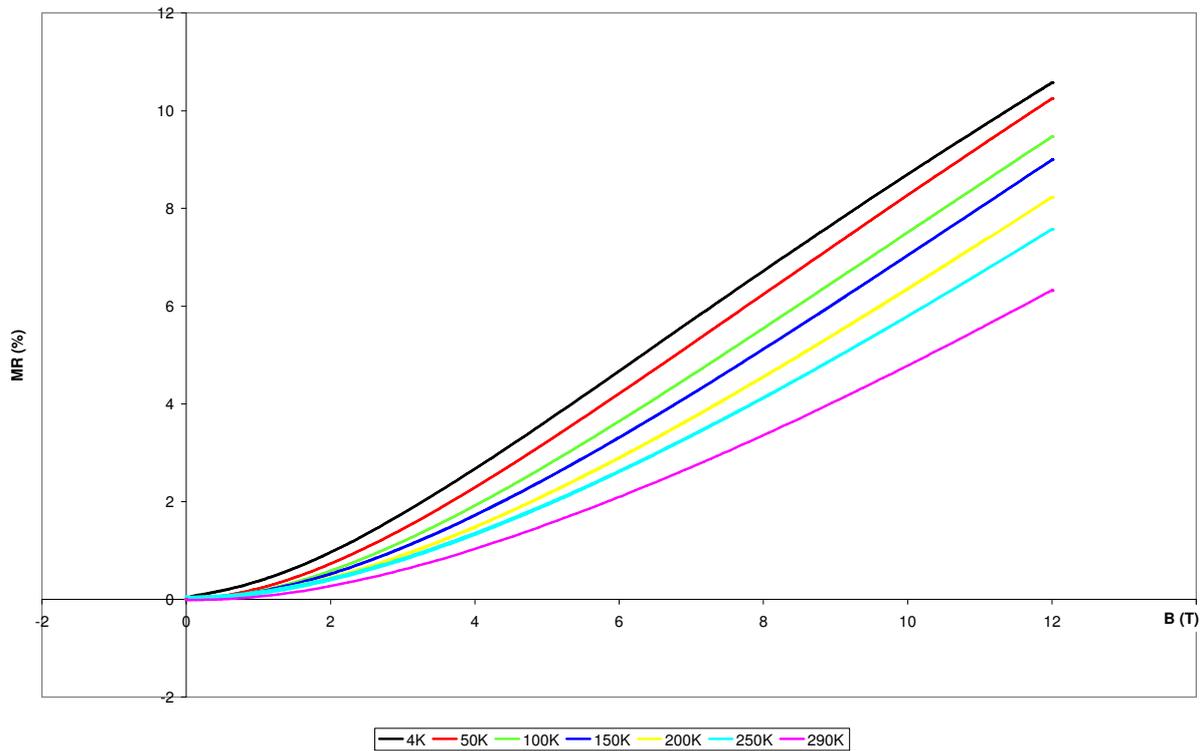


Abb.6.39 Magnetowiderstand einer mittels PLD hergestellten 150 nm dicken $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Schicht für Temperaturen von 4,2 K bis 290 K. Man erkennt hier, wie mit steigender Temperatur der MR-Effekt abnimmt.

Abbildung 6.40 zeigt die ungefitzten Meßreihen des MR-Effektes in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Man erkennt hier, daß mit zunehmender Schichtdicke der Magnetowiderstand gegen einen Sättigungswert geht, während im Bereich dünner Schichten der MR-Effekt stark abnimmt. Abbildung 6.41 zeigt die Abhängigkeit des MR-Effektes von der Schichtdicke d für $d < 100$ nm.

Betrachtet man die Trendlinien des MR-Effektes in Abhängigkeit von der Schichtdicke, so findet man hier zwar einen leicht exponentiellen Verlauf (Abbildung 6.40), im Großen und Ganzen kann man jedoch trotzdem von einer linearen Abhängigkeit des Magnetowiderstandes von der Schichtdicke ausgehen, wie sie auch von Marchenkov und Weber [95] beschrieben wird, die den Einfluß des Size-Effektes auf die Magnetoleitfähigkeit in metallischen Einkristallen untersuchten und eine lineare Abhängigkeit derselben von der inversen Schichtdicke fanden ($\sigma \sim d^{-1}$).

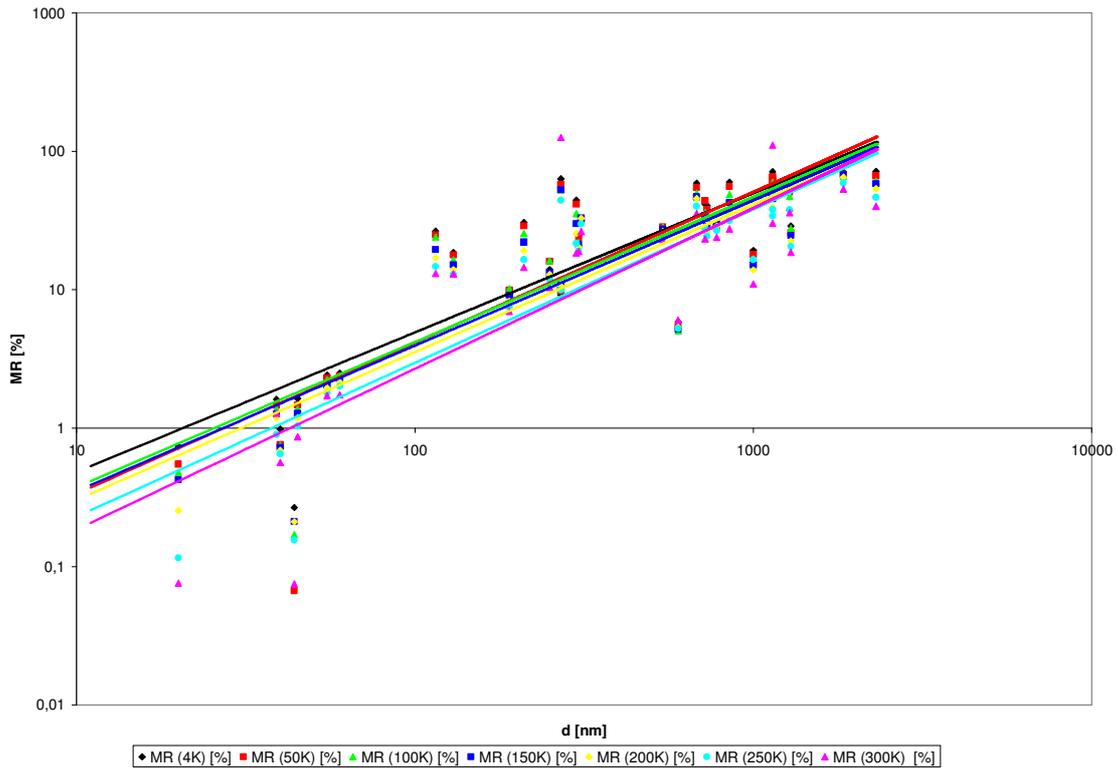


Abb.6.40 MR-Effekt der mittels PLD hergestellten Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Man erkennt hier, wie sich mit steigender Schichtdicke der MR-Effekt einem Sättigungswert (MR_{bulk}) nähert.

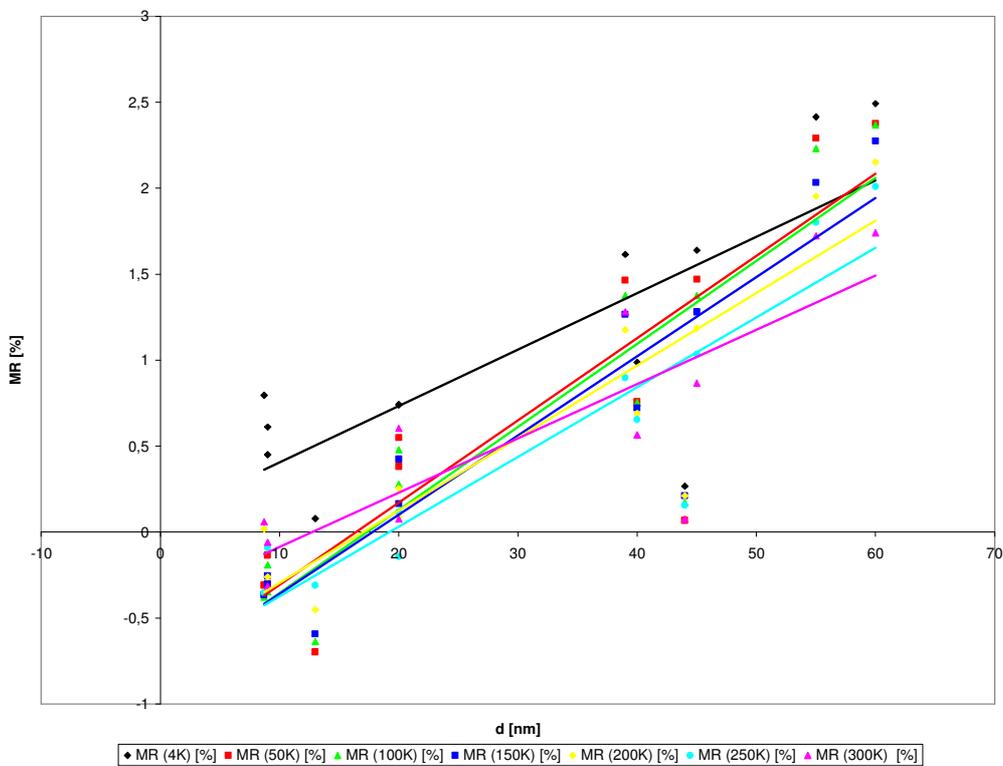


Abb.6.41 MR-Effekt der mittels PLD hergestellten Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke für $d < 100$ nm.

An dieser Stelle kann wieder die schwankende Silberkonzentration in den PLD-Schichten für die Streuung in den Messungen zum Magneto-Size-Effekt angeführt werden. Im folgenden wurde deshalb versucht, den Einfluß der Silberkonzentration bezüglich des MR-Effektes in Abhängigkeit von der Schichtdicke zu berücksichtigen. Dazu wurde die aus den Verdampfungsproben erhaltene Kurve in einzelne Intervalle zerlegt und diese jeweils angefitet. Man erhält hier

$$\text{MR}(x) = \begin{cases} -2,4247x + 5,7596 \\ -6,9666x^2 + 35,893x - 45,118 \\ 0,0377x^2 - 0,5007x + 1,7817 \end{cases} \quad \text{für} \begin{cases} 2,00 < x \leq 2,20 \\ 2,20 < x \leq 2,95 \\ 2,95 < x \end{cases} \quad (6.9)$$

und daraus die Korrekturen für den MR-Effekt der PLD-Schichten, deren Silberkonzentration in den jeweiligen Intervallen lagen. Allerdings streuen die Werte dennoch stark, wie in Abbildung 6.42 zu sehen ist, und es läßt sich lediglich der erwartete Trend der Zunahme des MR-Effektes mit der Schichtdicke bestätigen.

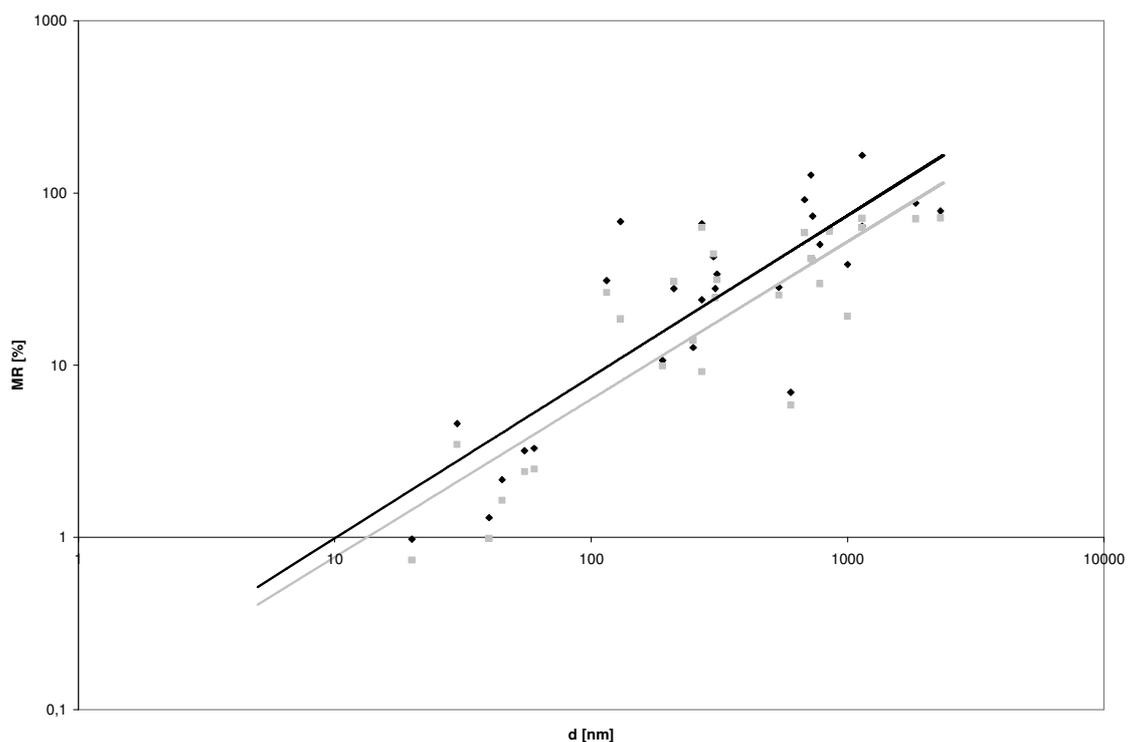


Abb.6.42 MR-Effekt der mittels PLD hergestellten Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei 4,2 K und $B = 12$ T. Die grauen Quadrate sind die unkorrigierten Meßwerte (mit Trendlinie) während in die durch die schwarzen Rauten symbolisierten Datenpunkte die Korrekturfaktoren bzgl. der Silberkonzentration eingerechnet wurden.

Diese Anfitting der Widerstandswerte bzgl. der Silberkonzentration kann nur als eine relativ ungenaue Möglichkeit zur Normierung des MR-Effektes in den PLD-Schichten gewertet werden, die mit großen Fehlern behaftet ist. Zum einen liegt der Fehler in der Anfitting der

Intervalle $2,00 < x \leq 2,20$ und $2,20 < x \leq 2,95$ bei über 20 %, was durch die starke Streuung der Widerstandswerte der Verdampfungsproben bedingt ist – wie bereits gezeigt, ist die Qualität der Schichten sehr unterschiedlich (siehe Abbildung 6.23) –, zum anderen muß die unterschiedliche Struktur der Schichten, die durch thermisches Verdampfen bzw. mittels PLD hergestellt wurden berücksichtigt werden. Ungeachtet der unterschiedlichen Qualität der thermisch verdampften Schichten streuen ihre Widerstandswerte auch für Schichten ähnlicher Güte, insbesondere im Bereich der nahezu stöchiometrischen bzw. leicht überstöchiometrischen Proben und zum Rand des Phasengebiets ($x = 2,3$).

Faßt man die Ergebnisse der Messungen zum Magneto-Size-Effekt zusammen, so findet man eine signifikante Abnahme des MR-Effektes mit kleiner werdender Schichtdicke. Allerdings läßt sich diese, insbesondere unter Berücksichtigung von Abbildung 6.34, nicht durch die klassische Magneto-Size-Effekt-Theorie erklären. Betrachtet man noch einmal die in Abbildung 6.34 eingezeichneten Meßdaten des spezifischen Widerstands für $B = 0$ T und $B = 12$ T, so ist leicht zu erkennen, daß insbesondere in dünnen Schichten nur ein verschwindender MR-Effekt, aber keine Abnahme des Widerstandes (und somit kein negativer MR-Effekt entsprechend dem klassischen Magneto-Size-Effekt) beobachtet werden konnte.

Schätzt man den Zyklotronradius für Silberselenid ab, so findet man mit

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (6.10)$$

und

$$v(\vec{k}_F) = \frac{\hbar k_F}{m} \quad (6.11)$$

sowie der in Tabelle 4.1 angegebenen Ladungsträgerkonzentration n bei $B = 12$ T

$$r_c = \frac{mv}{eB} \approx 17 \text{ nm} . \quad (6.12)$$

Tabelle 6.3 zeigt eine Zusammenstellung der einzelnen Zyklotronradien für die in der Literatur angegebenen Elektronenkonzentrationen (Abrikosov: $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, Junod: $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) sowie die in Kapitel 6.3.1 anhand der Meßdaten berechnete Konzentration $n_e = 6,58 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

	0,1 T	1 T	5 T	10 T	12 T
$n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	945,65 nm	94,56 nm	18,91 nm	9,46 nm	7,88 nm
$n_e = 6,58 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	1,77 μm	177,20 nm	35,44 nm	17,72 nm	14,77 nm
$n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	2,04 μm	203,73 nm	40,75 nm	20,37 nm	16,98 nm

Tab.6.3 Zusammenstellung der Zyklotronradien für unterschiedliche Elektronenkonzentrationen und Magnetfelder.

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß der Zyklotronradius in den Proben bei 12 T deutlich kleiner als die Schichtdicke ist, bzw. für sehr dünne Schichten in der Größenordnung der Schichtdicke liegt. Dementsprechend sollte das angelegte Magnetfeld den Size-Effekt im spezifischen Widerstand signifikant reduzieren, so daß $\rho(d) \approx \rho_{\text{bulk}}$ gelten müßte. Dies ist aber, wie in Abbildung 6.43 deutlich zu erkennen, nicht der Fall: Während sich für dünne Schichten der spezifische Widerstand im Magnetfeld fast nicht von dem ohne äußeres Feld unterscheidet, $\rho(B) \approx \rho(0)$, findet man für Schichten mit $d > 100$ nm generell $\rho(B) > \rho(0)$.

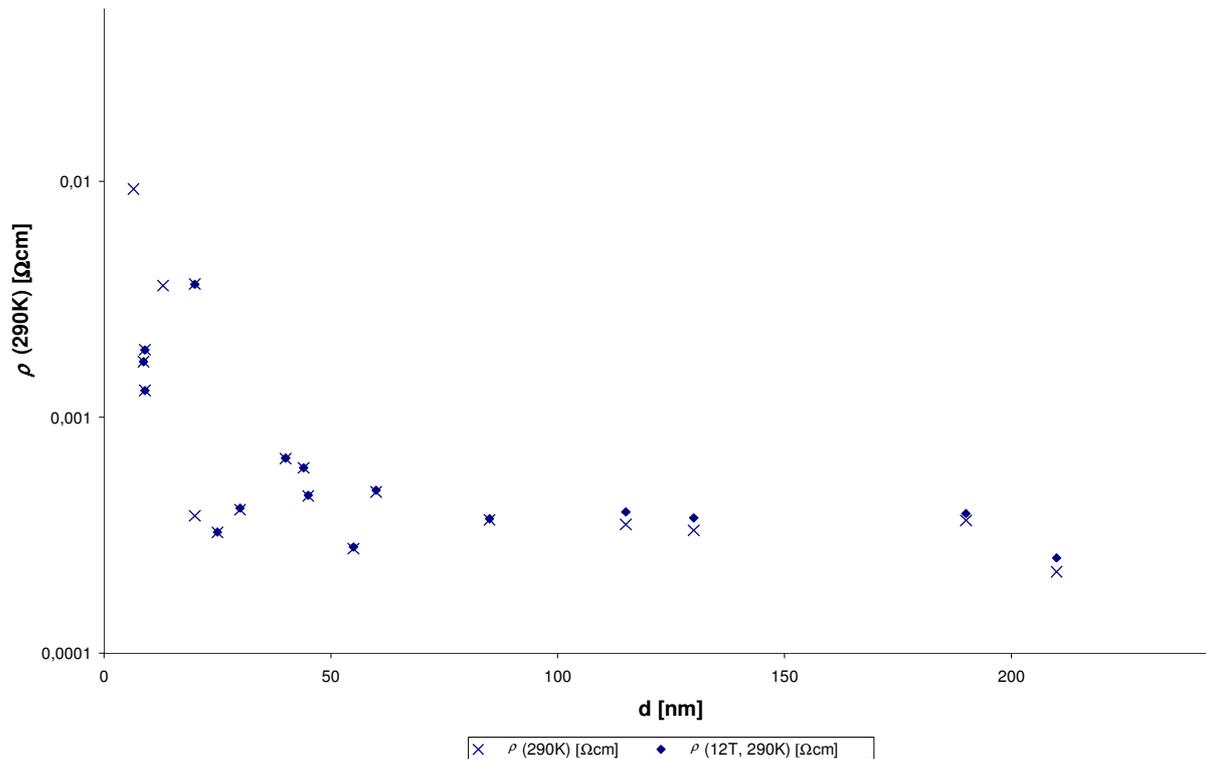


Abb.6.43 Auftragung des spezifischen Widerstandes ρ über der Schichtdicke d bei 290 K. Man erkennt hier deutlich, daß im Gegensatz zur Theorie der spezifische Widerstand im Magnetfeld sich nicht dem Bulk-Wert nähert, sondern daß insbesondere für dünne Schichten eher $\rho(B) \approx \rho(0)$ gilt.

An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, daß man in den hier durchgeführten Messungen stets eine Überlagerung des positiven MR-Effektes und des hypothetisch angenommenen Magneto-Size-Effektes findet. Erster bewirkt eine maximale Erhöhung des elektrischen Widerstandes der Schichten um den Faktor 2 (entspricht einem MR-Effekt von 100 %), während bei einer vollständigen Aufhebung des Einflusses des Size-Effektes durch ein angelegtes Magnetfeld eine Erniedrigung des Probenwiderstandes um einen Faktor 30 erfolgen sollte. Dies bedeutet, daß sich aus der Superposition der beiden Effekte hier ein resultierender negativer Magnetowiderstand ergeben müßte. Ungeachtet dessen findet man aber in den Schichten stets einen positiven MR-Effekt (vgl. Abbildung 6.43). Zusammengefaßt bedeutet dies, daß sich die im Rahmen dieser Arbeit beobachtete Abnahme des MR-Effektes in dünnen Schichten nicht mit der klassischen Magneto-Size-Effekt-Theorie wie sie u.a. von MacDonald und Sarginson [27] beschrieben wird, erklären läßt (vgl. Kapitel 2.4.6 und Abbildung 2.13).

Als weitere Argumentation, warum es sich hier nicht um den klassischen Magneto-Size-Effekt handeln kann, sollen nun die Arbeiten von MacDonald und Sarginson [27] bzw. Ditlefsen und Lothe [96] betrachtet werden. Letztere haben den theoretischen Verlauf des Widerstandes für dünne Schichten mit dem Magnetfeld in der Schichtebene und senkrecht zur Stromrichtung berechnet und finden, daß nach einem anfänglichen Maximum des Widerstandes bei

$$\beta = \frac{d}{r_c} = \frac{d \cdot e}{m^* \cdot v_F} \cdot B \cong 0,55 \quad (6.13)$$

(mit r_c : Zyklotronradius, $m^* \cdot v_F$: Fermi-Impuls) eine Widerstandsabnahme mit einem scharfen Knick bei $\beta \cong 2$ folgt (Abbildung 6.44). Für noch größere β soll der Widerstand unabhängig vom äußeren Magnetfeld werden.

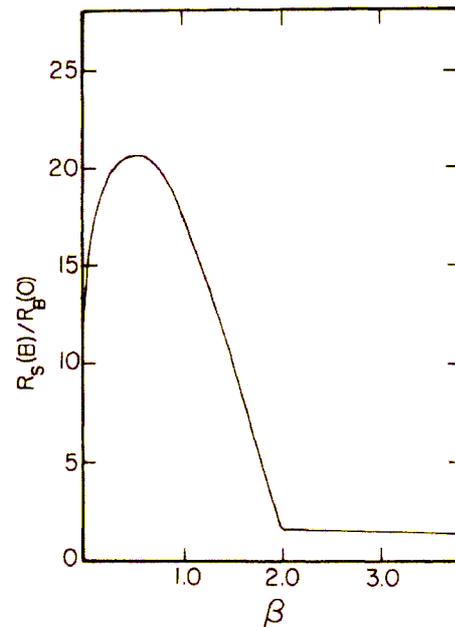


Abb.6.44 Qualitativer Verlauf der $\rho_S(B)/\rho_B(0)$ -Kurve mit dem spezifischen Widerstand im Magnetfeld $\rho_S(B)$ und dem Bulk-Widerstand ohne äußeres Magnetfeld $\rho_B(0)$ bei 4,2 K. β ist linear proportional zum angelegten Magnetfeld. (aus [97])

Abbildung 6.45 zeigt die $\rho_S(B)/\rho_B(0)$ -Kurven für $B = 1$ T und $B = 12$ T der PLD-Schichten mit Schichtdicken $6,5 \text{ nm} \leq d \leq 210 \text{ nm}$. Man erkennt hier zwar generell einen ähnlichen Verlauf wie bei Ditlefsen und Lothe, allerdings ändert sich die Größe des Quotienten $\rho_S(B)/\rho_B(0)$ nicht für die verschiedenen Felder, sondern man findet lediglich eine Verschiebung des Graphen entlang der x-Achse aufgrund des kleineren Zyklotronradius' für höhere Magnetfelder. Dies verdeutlicht noch einmal, daß es sich hier nicht um den klassischen Magneto-Size-Effekt handeln kann, da bei diesem auch die Werte für $\rho_S(B)/\rho_B(0)$ abnehmen müßten, während in den hier gezeigten Messungen in etwa $\rho_S(B) \approx \rho_S(0)$ gilt (verschwindender MR-Effekt). Erst für sehr viel größere Schichtdicken läßt sich hier wieder der positive MR-Effekt des Silberselenids erkennen.

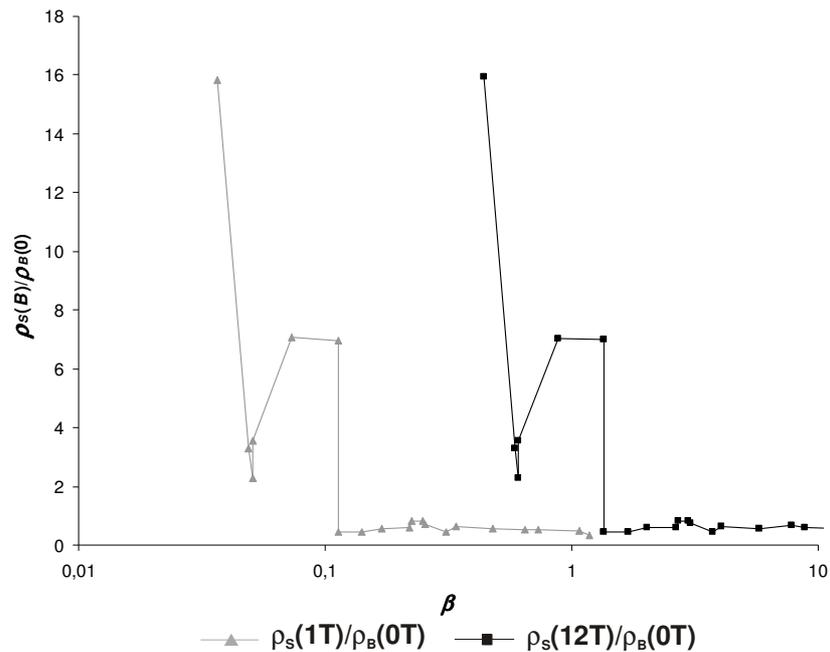


Abb.6.45 $\rho_s(B)/\rho_B(0)$ -Kurven der PLD-Schichten für $6,5 \text{ nm} \leq d \leq 210 \text{ nm}$ und Magnetfelder $B = 1 \text{ T}$ bzw. $B = 12 \text{ T}$.

Aus den eben durchgeführten Abschätzungen ist deutlich zu entnehmen, daß es sich bei dem kleiner werdenden MR-Effekt in dünnen Schichten nicht um den klassischen Magneto-Size-Effekt handeln kann. Zur Deutung müssen hier andere Theorien, die den 2D-/3D-Charakter der Proben berücksichtigen (schwache Lokalisierung, etc.), herangezogen werden. Um den Übergang von 3D- zu 2D-Systemen zu untersuchen, wurden die Proben im Magnetfeld um etwa 20° verkippt, um mögliche Anisotropie-Effekte zu berücksichtigen. Abbildung 6.46 zeigt sowohl den normalen MR-Effekt als auch den der um 20° im Magnetfeld verkippten Proben in Abhängigkeit von der Schichtdicke. In dieser Darstellung ist deutlich zu erkennen, wie die Differenz der beiden Effekte mit zunehmender Schichtdicke abnimmt und für Schichten mit $d > 100 \text{ nm}$ vollständig verschwindet, so daß hier davon ausgegangen werden kann, daß es sich um eine Art Size-Effekt und nicht um einen Anisotropie-Effekt handelt. Außerdem wird deutlich, daß der verkippte MR-Effekt i.d.R. größer ist als der in den unverkippt gemessenen Proben. Abbildung 6.47 verdeutlicht dies noch einmal: Für Schichten mit $d > 50 \text{ nm}$ findet man $\Delta MR = \frac{MR_{kippt} - MR}{MR} \rightarrow 0$, während man für dünnere Schichten (2D-Systeme) eine zunehmend stärkere Differenz der beiden MR-Effekte beobachtet. Dementsprechend bestätigen diese Messungen die Annahme, daß zur Beschreibung der sehr dünnen Schichten Theorien herangezogen werden müssen, die dem veränderten Charakter der Proben Rechnung tragen.

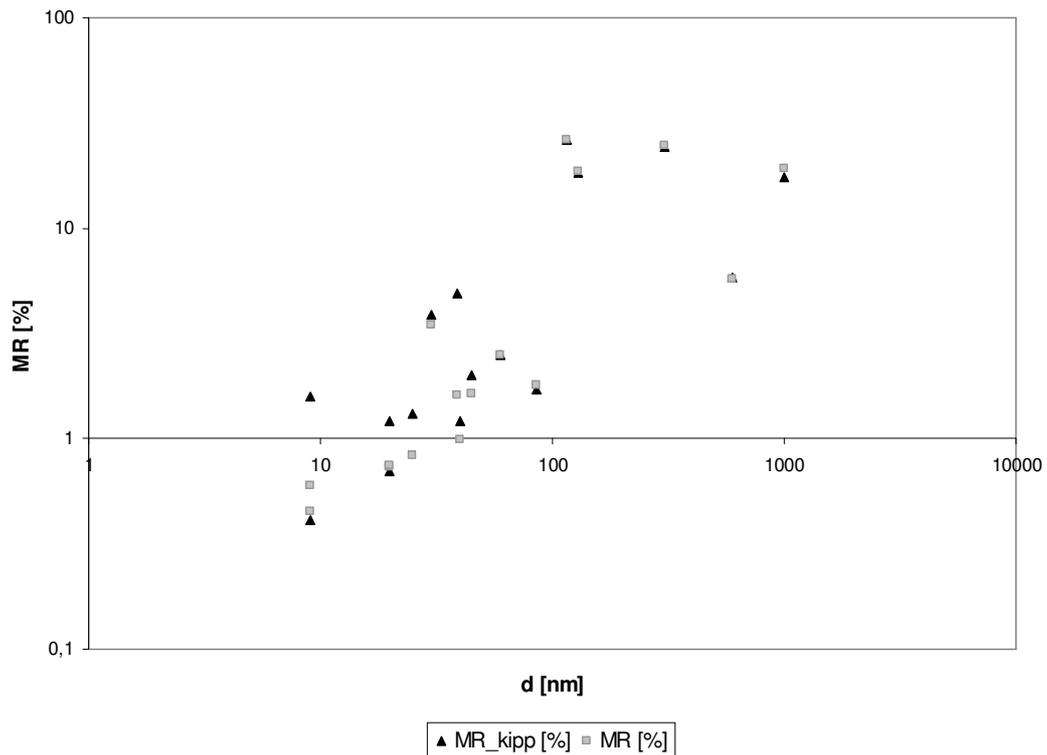


Abb.6.46 MR-Effekt in Silberselenid-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die grauen Quadrate zeigen die Messungen mit $B \perp I$ und B in der Schichtebene, die schwarzen Dreiecke präsentieren Messungen, bei denen die Proben um etwa 20° verkippt wurden, d.h. es gilt immer noch $B \perp I$, aber die Feldlinien schneiden nun die Oberfläche der Schicht, was bedeutet, daß B nicht mehr in der Schichtebene verläuft. Mit zunehmender Schichtdicke verschwindet die Differenz der beiden Messungen.

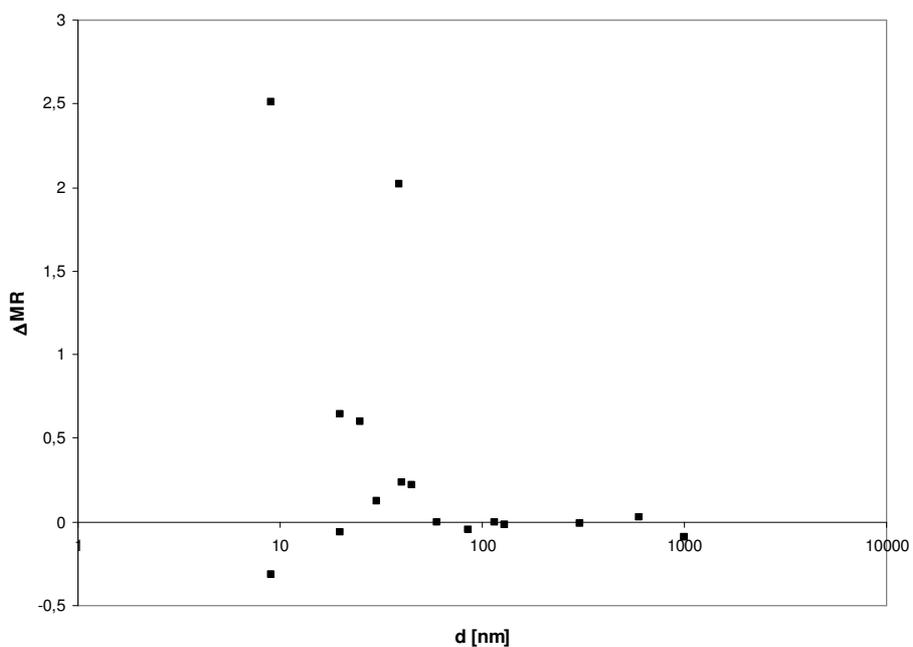


Abb.6.47 Darstellung der Differenz des verkippten bzw. unverkippten Magnetowiderstandes $\Delta MR = \frac{MR_{kipp} - MR}{MR}$ aufgetragen über der Schichtdicke d .

6.3.3 Tieftemperatur-Messungen an dünnen Schichten

Während der Untersuchungen zum Einfluß des Size-Effektes auf das Magnetowiderstandsverhalten in Silberselenid-Schichten wurden auch Proben mit sehr geringen Schichtdicken gemessen. Für Schichten mit $d < 100$ nm findet man bei 4,2 K noch einen weiteren Effekt im MR-Verhalten: Bei Anlegen eines äußeren Feldes nimmt in Abhängigkeit von der Schichtdicke der elektrische Widerstand in Relation zum schwach ansteigenden quadratischen MR-Effekt zunächst stark zu, bevor er bei Feldern von $B \approx 0,4$ T den gewohnten quadratischen Verlauf zeigt (Abbildung 6.48). Mit steigender Temperatur verschwindet der Effekt allmählich und die Proben zeigen nur noch den bekannten Magnetowiderstand (Abbildung 6.50). Lediglich Schichten mit einer Schichtdicke von $d < 20$ nm zeigen bei allen Temperaturen ein abweichendes MR-Verhalten. Statt des bisher beobachteten positiven MR-Effektes findet man hier mit steigender Temperatur einen zunehmend negativeren MR-Effekt.

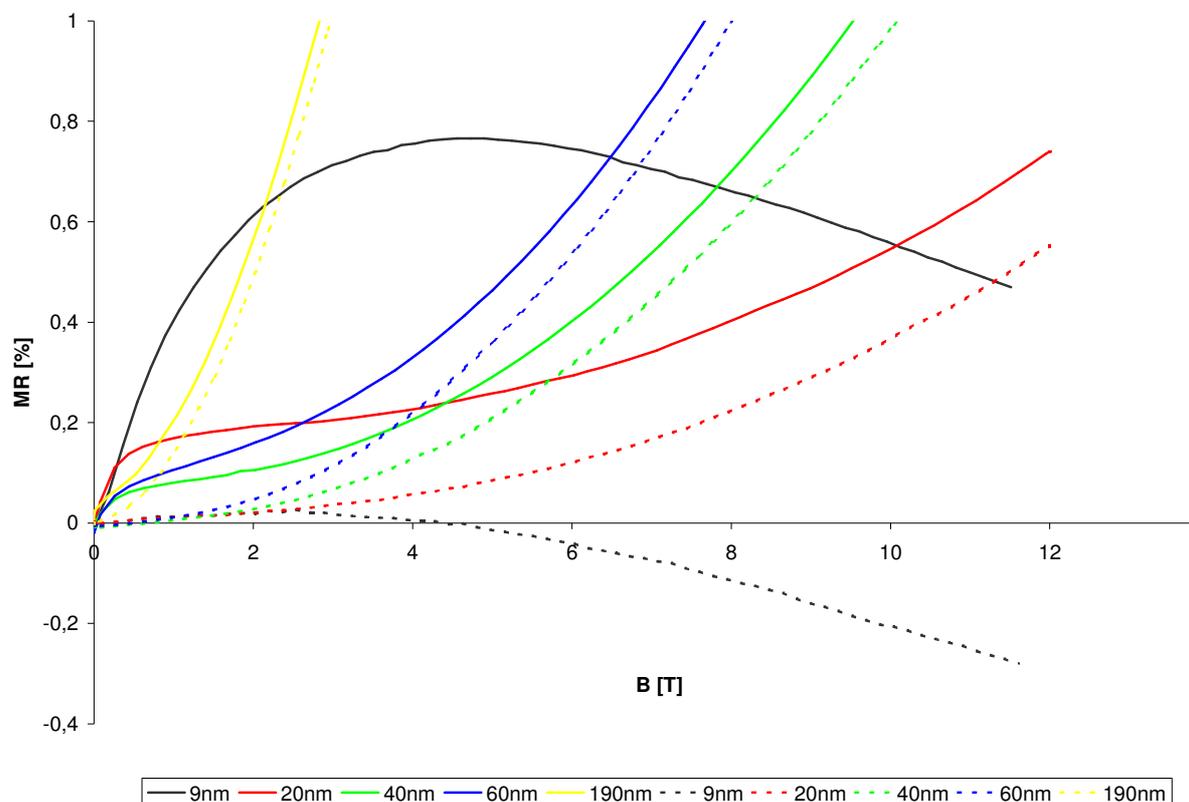


Abb.6.48 Vergleich des Magnetowiderstands von fünf $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken. Für dünne Schichten ($d < 60$ nm) beobachtet man zusätzlich zu der „normalen“ quadratischen Abhängigkeit des Magnetowiderstands einen steilen Anstieg der MR-Kurve bei 4,2 K und kleinen Feldern (durchgezogene Linien). Bei höheren Temperaturen (hier $T = 50$ K) verschwindet dieser Effekt (gestrichelte Linien). Lediglich die 9 nm dicke Schicht zeigt bei allen Temperaturen ein abweichendes MR-Verhalten.

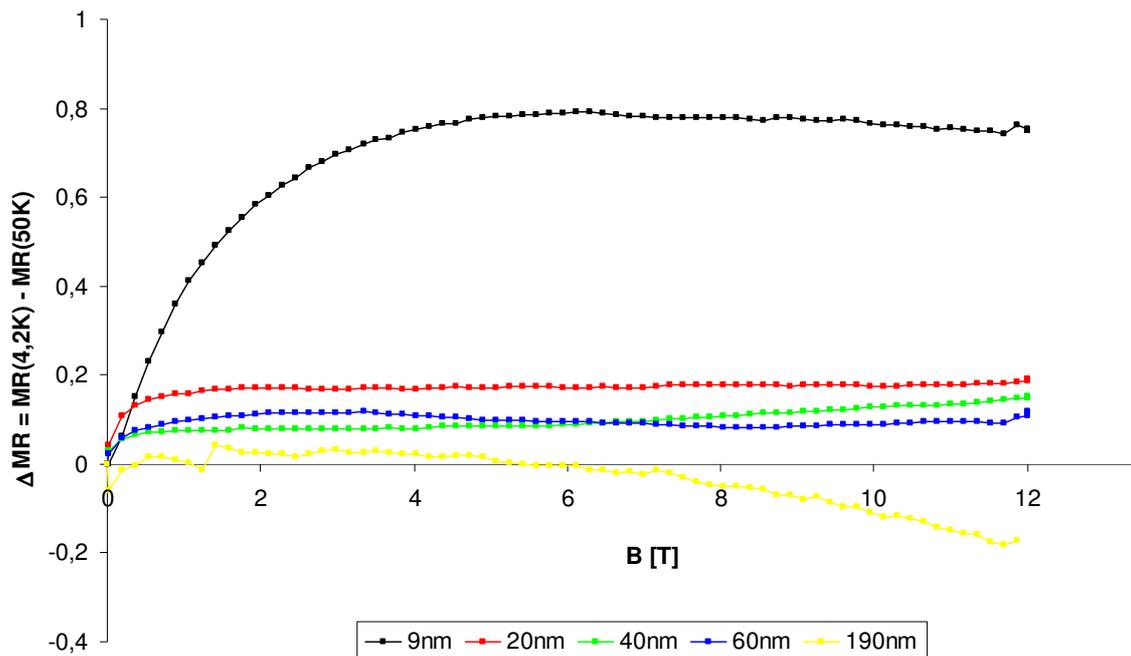


Abb.6.49 Darstellung der Differenz ΔMR für die in Abbildung 6.48 dargestellten Proben. Man erkennt hier, wie mit zunehmendem Feld die Differenz der MR-Effekte bei 4,2 K und 50 K einen nahezu konstanten Wert annimmt. Dies bedeutet: Man beobachtet in Abhängigkeit von der Temperatur einen kleinen MR-Effekt bei geringen Feldern, während für $B > 2$ T der MR-Effekt temperatur-unabhängig wird.

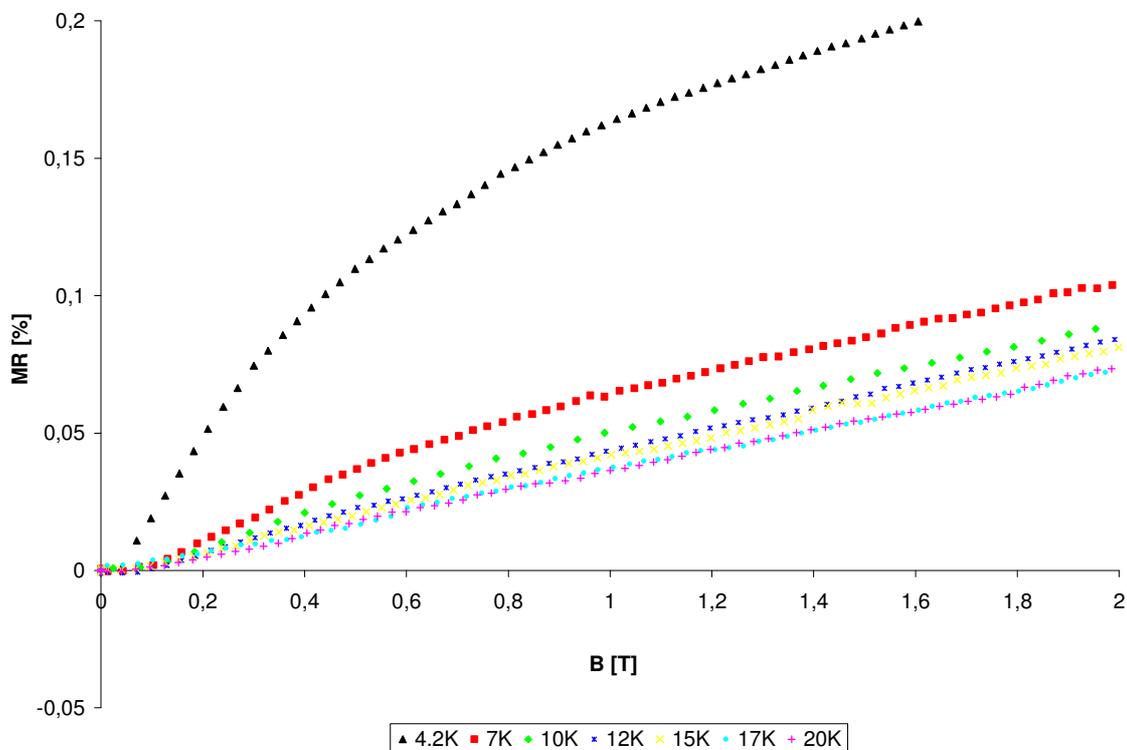


Abb.6.50 Magnetowiderstand einer 20 nm dicken $Ag_{2+\delta}Se$ -Schicht bei verschiedenen Temperaturen. Man erkennt, wie der starke Anstieg des MR-Effektes bei kleinen Feldern mit zunehmender Temperatur allmählich schwächer wird und bei 20 K schließlich vollständig verschwindet.

In Abbildung 6.49 wie auch in Abbildung 6.50 ist gut zu erkennen, wie der MR-Effekt bei Magnetfeldern $B > 2$ T (Abb. 6.49) temperatur-unabhängig wird, i.e. die Differenz $\Delta MR = MR(4,2 \text{ K}) - MR(50 \text{ K})$ nimmt einen konstanten Wert an, bzw. die MR-Kurven in Abbildung 6.50 liegen für $T > 15$ K übereinander.

Abbildung 6.51 verdeutlicht noch einmal den beginnenden quadratischen Anteil des MR-Effektes in dünnen Schichten bei 4,2 K. Man erkennt hier insbesondere, daß der Effekt unabhängig vom Vorzeichen des angelegten Magnetfeldes ist. Dies steht in Übereinstimmung mit den bereits in Kapitel 6.3.2 erwähnten Messungen der Proben bei einer Verkippung um 20° im Magnetfeld. Hier sind zur weiteren Verdeutlichung in Abbildung 6.52 noch einmal exemplarisch vier Verkippungsmessungen an Proben unterschiedlicher Schichtdicke ($20 \text{ nm} \leq d \leq 115 \text{ nm}$) bei 4,2 K dargestellt. Während der MR-Effekt in dünnen Schichten bei einer Verkippung im Magnetfeld stark zunimmt (Abbildung 6.52 A) ändert er sich für Schichten mit $d \geq 115 \text{ nm}$ nicht (Abbildung 6.52 D). Man sieht also, daß es sich auch hier um eine Art Size-Effekt handelt, der in Schichten mit $d > \lambda_0$ verschwindet, und nicht um einen Anisotropie-Effekt.

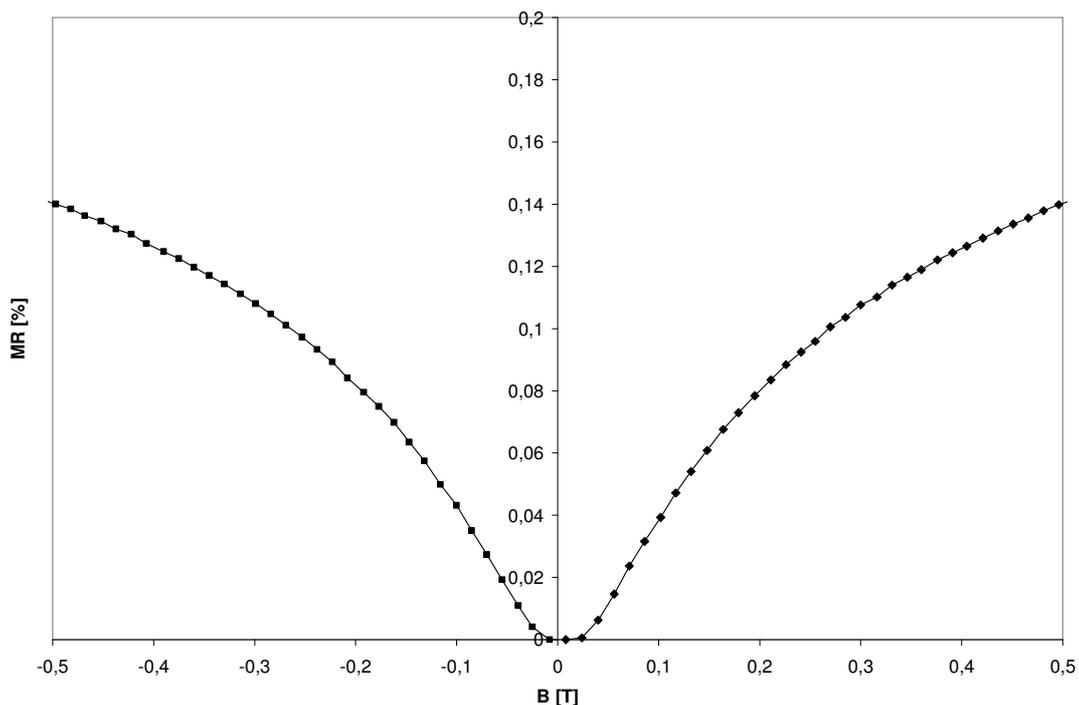


Abb.6.51 Magnetowiderstand einer 38 nm dicken $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Schicht bei $B = \pm 0,5$ T.

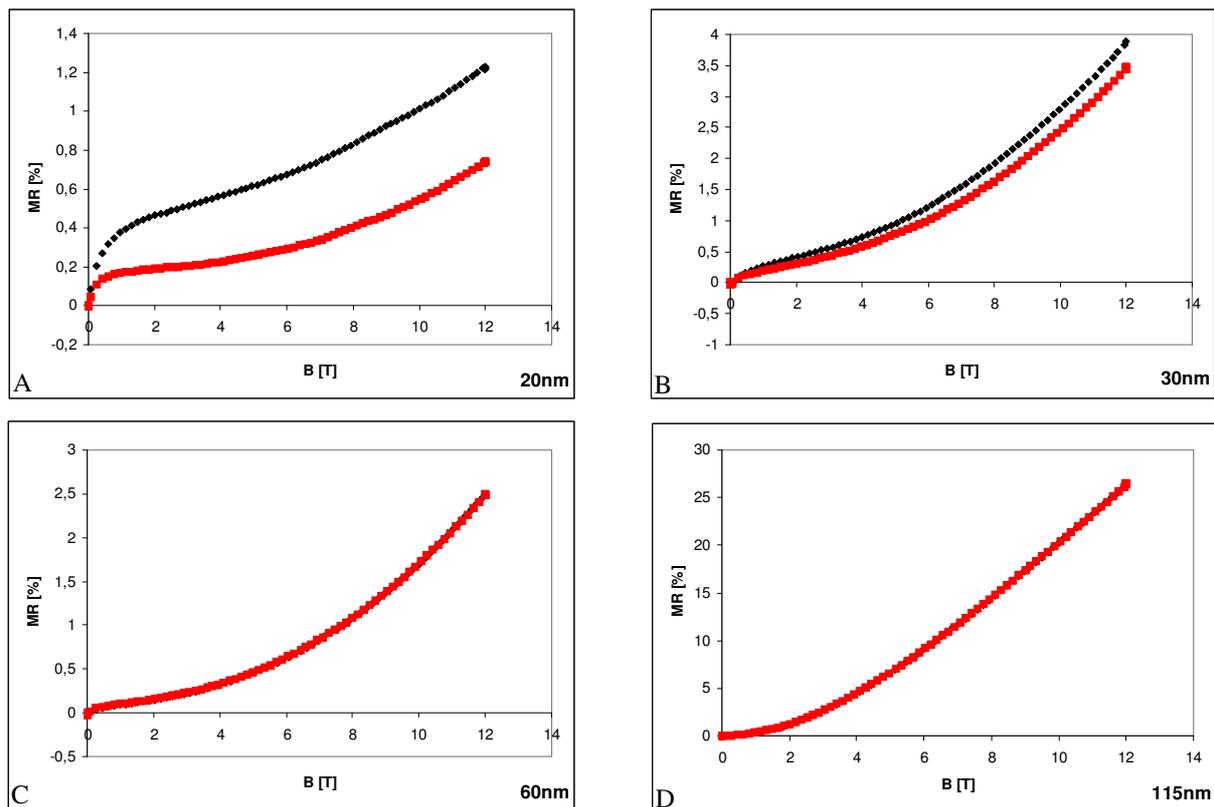


Abb.6.52 MR-Effekt in Silberselenid-Schichten unterschiedlicher Dicke. Die roten Kurven zeigen die Messungen mit $B \perp I$ und B in der Schichtebene, die schwarzen Kurven präsentieren Messungen, bei denen die Proben um etwa 20° verkippt wurden, d.h. es gilt immer noch $B \perp I$, aber die Feldlinien schneiden nun die Oberfläche der Schicht, was bedeutet, daß B nicht mehr in der Schichtebene verläuft. Mit zunehmender Schichtdicke verschwindet die Differenz der beiden Messungen.

Wie in Abbildung 6.50 zu erkennen, gehen die Kurven der Proben mit $d \geq 20$ nm bei Feldern oberhalb von 0,4 T und bei höheren Temperaturen in die bekannten Graphen über (vergleiche hierzu auch Abbildung 6.48). Lediglich die Schicht mit $d = 9$ nm unterscheidet sich in dieser Grafik auch bei hohen Feldern in ihrem MR-Verhalten und weist bei höheren Temperaturen einen negativen MR-Effekt auf. Im Weiteren sollen nun Proben mit $d < 20$ nm bzgl. ihrer Eigenschaften im Magnetfeld untersucht werden. Hierzu wurden Schichten mit $d = 6,5$ nm – 13 nm hergestellt und ihr Widerstand im Magnetfeld gemessen. Die Abbildungen 6.53 – 6.55 zeigen den MR-Effekt in dünnen Schichten in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld.

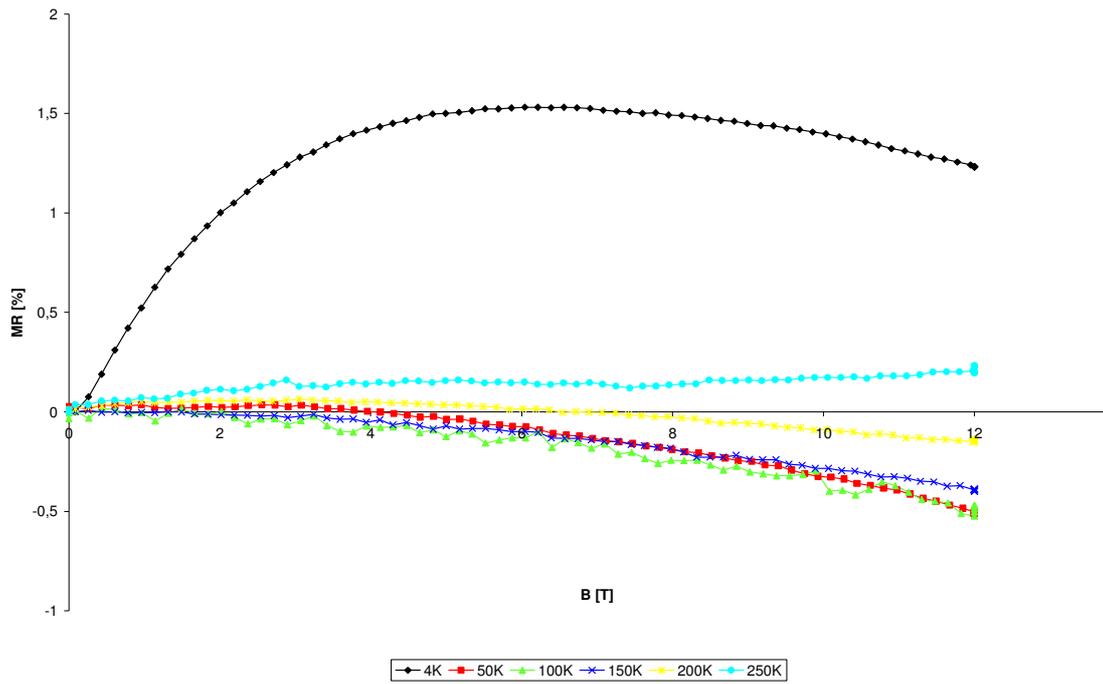


Abb.6.53 Magnetowiderstand einer 6,5 nm dicken $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Schicht bei verschiedenen Temperaturen. Man erkennt ein vollständig anderes MR-Verhalten als bei den in Kapitel 6.3.2 untersuchten PLD-Schichten mit $d > 20$ nm.

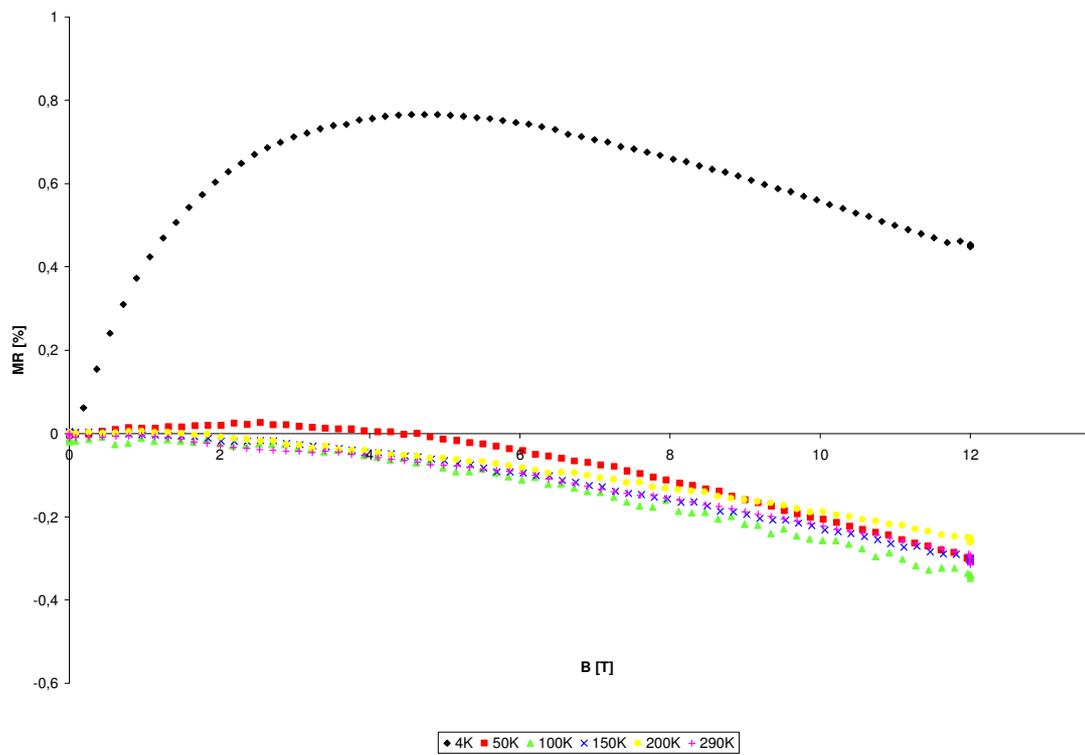


Abb.6.54 Magnetowiderstand einer 9 nm dicken $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Schicht bei Temperaturen von 4,2 K – 290 K.

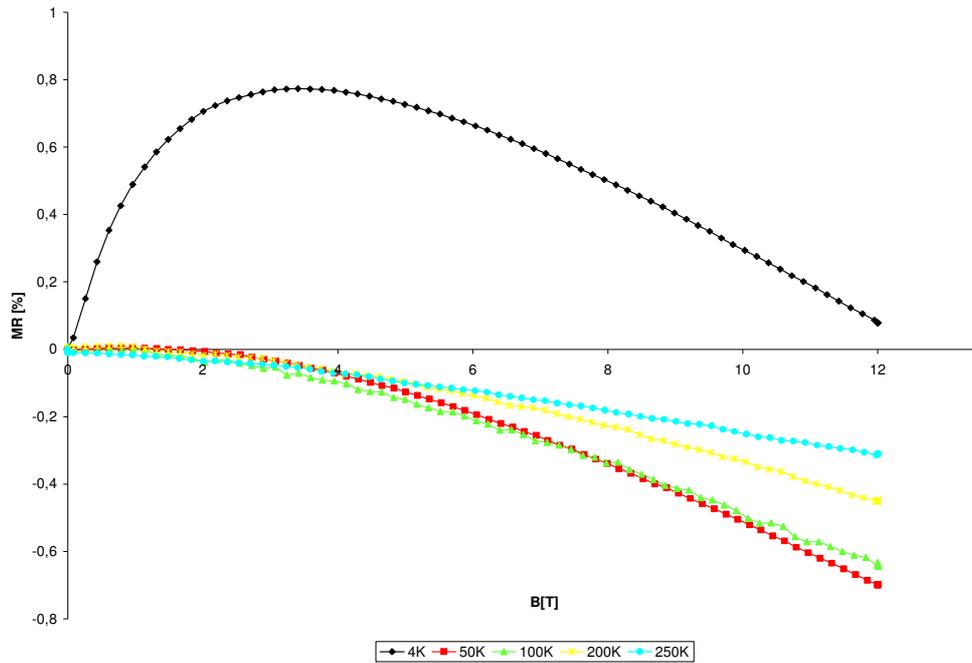


Abb.6.55 Magnetowiderstand einer 13 nm dicken $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ -Schicht bei Temperaturen von 4,2 K – 250 K. Wie auch bei den Schichten mit $d = 6,5$ nm bzw. $d = 9$ nm durchläuft der MR-Effekt bei 4,2 K zwischen 2 T und 4 T ein Maximum und nimmt zu höheren Feldern hin stark ab. Für $T \geq 50$ K erhält man einen rein negativen Magnetowiderstand.

Gridin et al. [97] haben in Anlehnung an MacDonald und Sarginson [27] den Magnetowiderstand in dünnen Kalium-Schichten untersucht und finden einen ähnlichen Verlauf der B -Abhängigkeit, wie er in den Ag_2Se -Proben mit $d < 20$ nm gemessen wurde (siehe Abbildung 6.53 – 6.55 und 6.56). Allerdings zeigen diese Kalium-Schichten einen deutlich größeren MR-Effekt ($\omega\tau = 32$ entspricht etwa 1,8 T). Dennoch finden die Autoren nicht den von Ditlefsen und Lothe beschriebenen Knick bei $\beta = 2$ für Werte bis $\beta \cong 32$.

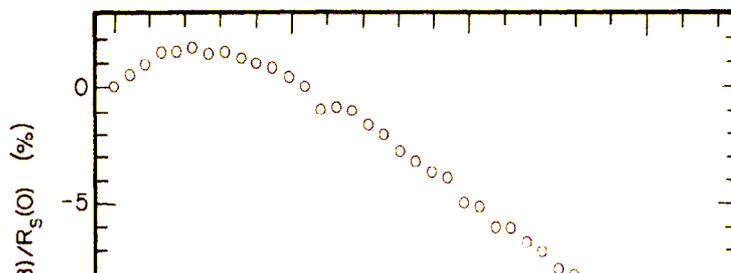


Abb.6.56 Messung einer 1,8 μm dicken Kalium-Schicht. Als x -Achse wurde hier $\omega\tau = \frac{R_H}{\rho_{\text{bulk}}(4,2\text{K})} B$ verwendet (R_H : Hall-Konstante, aus [97]).

Abbildung 6.57 zeigt den in Silberselenid-Schichten gemessenen Magnetowiderstand aufgetragen gegen das Verhältnis $\beta = d/r_c$. Im Gegensatz zu den Berechnungen von MacDonald und Sarginson [27] findet man in der 6,5 nm bzw. der 9 nm dicken Schicht den maximalen MR-Effekt bei $\beta \approx 0,2$ während der Magnetowiderstand der 13 nm dicken Schicht sein Maximum bei $\beta \approx 0,007$ erreicht. Für Schichten mit $d \geq 20$ nm zeigt der MR-Effekt das in Kapitel 6.3.2 beschriebene Verhalten, d.h. bei Feldern bis 12 T wird kein Maximal-Wert erreicht.

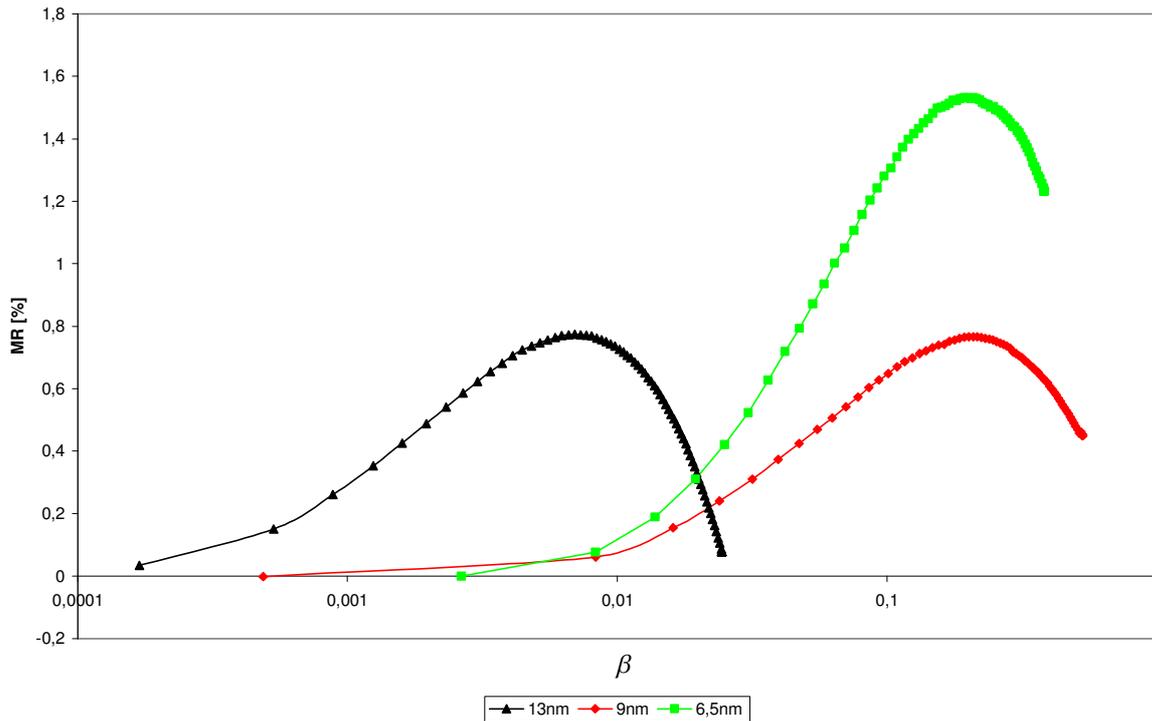


Abb.6.57 Magnetowiderstand dünner Silberselenid-Schichten aufgetragen gegen β ($\sim B$). Wie auch bei Gridin et al. [97] beschrieben ist das Maximum des MR-Effektes in den experimentellen Daten zu kleineren β -Werten verschoben.

6.3.4 Erklärungsversuch

Wie aus den bisher angeführten theoretischen Überlegungen zu erkennen, lassen sich die in dieser Arbeit an dünnen Schichten und bei tiefen Temperaturen beobachteten Effekte mit den klassischen Modellen nicht erklären. Es muß also davon ausgegangen werden, daß sich hier Quanten-Phänomene bemerkbar machen. Geht man nun zu einer semiklassischen Beschreibung über, so erhält man für ein Teilchen, das durch einen Kristall diffundiert, für jeden möglichen Weg eine Wahrscheinlichkeitsamplitude A_i und für die Gesamtwahrscheinlichkeit

$$W_{A \rightarrow B} = \left| \sum_i A_i \right|^2 = \underbrace{\sum_i |A_i|^2}_{\text{klassischer Term}} + \underbrace{\sum_{i \neq j} A_i^* \cdot A_j}_{\text{Interferenz-Term}} \quad (6.14)$$

Während die klassische Boltzmann-Theorie nur den ersten Ausdruck in Gleichung 6.14 liefert – die Interferenz zwischen den Teilchen-Wellen wird hier vernachlässigt –, ist der Interferenz-Term ein rein quantenmechanischer Effekt. Solange sich die Wahrscheinlichkeitsamplituden A_i aufgrund unterschiedlicher Weglängen und Streuung an verschiedenen Streuzentren und den daraus resultierenden unterschiedlichen Phasen im Mittel wegheben, liefert die Boltzmann-Theorie korrekte Ergebnisse. Bewegt sich allerdings ein Teilchen auf einer geschlossenen Bahn, d.h. $A = B$ in Abbildung 6.58, sind Amplitude und Phase gleich und man erhält konstruktive Interferenz:

$$\begin{aligned} W_{A \rightarrow B, klass} &= |A_+|^2 + |A_-|^2 = 2|A|^2 \\ W_{A \rightarrow B, qm} &= |A_+|^2 + |A_-|^2 + A_+ A_-^* + A_- A_+^* = 4|A|^2 \end{aligned} \quad (6.15)$$

Die Rückkehrwahrscheinlichkeit für ein quantenmechanisches Teilchen ist demnach doppelt so hoch wie für ein klassisches, was bedeutet, daß die Leitfähigkeit geringer wird. Diesen Effekt nennt man „schwache Lokalisierung“.

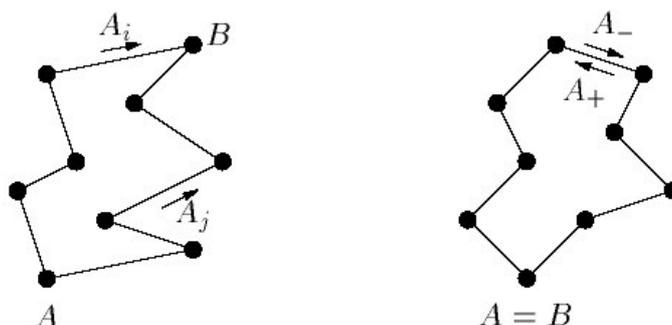


Abb.6.58 Mögliche Diffusionswege eines Teilchens von A nach B. Für $A = B$ erhält man einen Weg, der in zwei Richtungen durchlaufen werden kann (A_+ bzw. A_-).

Die schwache Lokalisierung tritt insbesondere in eindimensionalen Systemen* und bei tiefen Temperaturen auf. Bei höheren Temperaturen finden zusätzlich zu den elastischen auch inelastische Stöße statt, die die Phasenkohärenz der Teilchenwellen stören und zu einer Aufhebung der schwachen Lokalisierung führen. Analoges passiert beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes: Die auf einem geschlossenen Pfad umlaufenden Teilchen erfahren eine Phasenverschiebung von $\Phi \cdot e/h$ (Φ : vom Pfad umschlossener magnetischer Fluß), d.h. die Phasenkohärenz wird geschwächt bzw. mit steigendem Magnetfeld zerstört. Damit wird die Lokalisierung unterdrückt, die Leitfähigkeit der Probe steigt und man erhält einen resultierenden negativen MR-Effekt.

* Sind die Probenabmessungen sehr viel größer als die elastische Streulänge l , bewegen sich die Elektronen diffusiv durch den Kristall, d.h. die Wellenfunktionen im $3d$ -System sind ausgedehnt. Wird hingegen die Verunreinigungskonzentration erhöht, sind die Wellenfunktionen lokalisiert. Als Maß für die dimensionsbestimmende Größe erhält man den Landau-Radius $l_B = \left(\frac{\hbar}{eB}\right)^{1/2}$. Ist $d \ll l_B$, so verhält sich die Probe eindimensional.

Im allgemeinen Fall ($B \neq 0$) ergibt sich für den Einfluß der schwachen Lokalisierung auf den spezifischen Widerstand für eindimensionale Systeme (vgl. [98])

$$\Delta\rho_{loc}(B,T) = \frac{\Delta\rho(B,T)}{\rho_0} = \frac{e^2\rho}{2\pi\hbar A} \left[\frac{3}{2} \left(L_\varphi^{-2} + \frac{4}{3} L_{SO}^{-2} + L_B^{-2} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \left(L_\varphi^{-2} + L_B^{-2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (6.16)$$

mit der phasenbrechenden Streulänge $L_\varphi \sim \tau_\varphi^{1/2}$, der Spin-Bahn-Streulänge $L_{SO} \sim \tau_{SO}^{1/2}$ und der magnetischen Diffusionslänge $L_B \sim B^{-1/2}$, sowie der Querschnittsfläche A . Wie in Abbildung 6.59 zu erkennen, handelt es sich bei dem Einfluß der schwachen Lokalisierung auf den Magnetowiderstand um einen sättigenden Effekt.

Abb.6.59 $\Delta\rho_{loc}$ eines Wismut-Whiskers ($\rho(4,2\text{ K}) = 31,5\ \mu\Omega\text{cm}$) incl. Kurvenanpassung. Eine Sättigung tritt in dieser Probe bereits bei einem Feldwert $B \approx 7\text{ mT}$ auf. Wismut ist ein Halbmetall mit einer ähnlichen Ladungsträgerkonzentration wie Silberselenid ($3 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-3} \leq n \leq 1,4 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$, $n(\text{Bi}) = p(\text{Bi})$), so daß diese Messung hier durchaus zum Vergleich herangezogen werden kann. (aus [99])

Anhand dieser Ausführung läßt sich nun sowohl der starke Anstieg des MR-Effektes bei niedrigen Feldern in Proben mit $d < 200\text{ nm}$ (Abbildung 6.48), als auch das in sehr dünnen Silberselenid-Schichten ($d < 20\text{ nm}$) beobachtete negative MR-Verhalten (Abbildung 6.53 – 6.55) verstehen. Während der Einfluß der schwachen Lokalisierung in den Schichten mit $d > 20\text{ nm}$ vom normalen MR-Effekt in Silberselenid superponiert wird und bereits bei etwa $0,5\text{ T}$ sättigt – der normale Magnetowiderstand führt in diesen Schichten nun zu einer weiteren Abnahme der Leitfähigkeit, so daß hier ein resultierender positiver MR-Effekt beobachtet wird –, führt der Zusammenbruch der schwachen Lokalisierung mit steigendem Magnetfeld in den sehr dünnen Schichten zu einer deutlichen Erhöhung der Leitfähigkeit und man erhält insgesamt einen negativen MR-Effekt.

An dieser Stelle sei allerdings noch einmal daraufhingewiesen, daß es sich bei dieser Deutung nur um einen ersten Versuch handelt, die an dünnen Schichten beobachteten Effekte phänomenologisch zu deuten.

6.4 Messungen an Kupferselenid

Als Ausblick für weitere Arbeiten sollen in diesem abschließenden Unterkapitel erste Messungen an Kupferselenid vorgestellt werden. Die Kupferchalkogenide zeigen in vielen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit den Silberchalkogeniden. Dementsprechend lag es nahe, nach dem ausführlichem Studium der Silberchalkogenide auch die Kupferchalkogenide auf ihre Eigenschaften im Magnetfeld zu untersuchen.

Im Falle der Kupferchalkogenide finden sich, insbesondere hinsichtlich ihrer Tieftemperaturphasen, noch weniger Arbeiten als zu den Silberchalkogeniden. Ein Grund hierfür ist sicher, daß die Phasendiagramme komplizierter sind als die der silberhaltigen Phasen und diese Systeme daher weniger einfache Modellsysteme darstellen (siehe Abbildung 6.60 - exemplarisch ist hier das Phasendiagramm von Cu_2Se dargestellt). Einige der bisher untersuchten Transporteigenschaften finden sich in Tabelle 6.4. Aufgrund der chemischen Verwandtschaft mit den Silberchalkogeniden, die sich auch in den untersuchten Eigenschaften der Hochtemperaturphasen zeigt, ist es sinnvoll, die Cu/X-Systeme auch im Hinblick auf ihre galvanomagnetischen Eigenschaften zu untersuchen. Darüber hinaus stellen die Kupferchalkogenide interessante Materialien im Bereich der Thermoelektrika dar.

	$\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$	$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	$\alpha\text{-Cu}_2\text{Te}$
Struktur	Ab2m (Kupferglanz)		
Phasenumwandlungs- temperatur ($\alpha \rightarrow \beta$)	103,5°C	123°C	277°C - 362°C
Phasenbreite $\Delta\delta$	0,03 ¹⁰⁰		
Ionische Fehlordnung	Kationenplätze mit Cu^{2+} besetzt und Leerstellen	Frenkel-Typ	
Elektronische Fehlordnung	Halbleiter	Metallischer Leiter	Metallischer Leiter
Ionische Leitfähigkeit	$5 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm (100°C)}^{100}$	$0,5 \text{ S/cm (105°C)}^{100}$	
Elektronische Leitfähigkeit	$10^{-2} \text{ S/cm} - 10^2 \text{ S/cm}$ (100°C) ¹⁰⁰	$10^2 \text{ S/cm (100°C)}^{79}$	10^3 S/cm (100°C)

Tab. 6.4 Zusammenstellung einiger wichtiger Defekt- und Transporteigenschaften der binären α -Phasen der Kupferchalkogenide (aus [101])

Anders als bei den Silberchalkogeniden lag hier ein besonderes Augenmerk auf den Selenhaltigen Proben. Für das Cu_2Se sind zwei Phasen bekannt: die Hochtemperatur- bzw. β -Phase und die Tieftemperatur- oder α -Phase, die bei Raumtemperatur vorliegt. In Abhängigkeit von der Kupferkonzentration verschiebt sich der Übergang zwischen diesen beiden Phasen zu niedrigeren Temperaturen, so daß bei einer entsprechend geringen Kupferkonzentration die β -Phase in $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$, $\delta \sim 0,15 - 0,25$, auch noch bei Raumtemperatur vorliegt, ebenso wie eine Mischphase aus α - und β -Phase in nicht-stöchiometrischen Proben auftreten kann. Wiederum

in Abhängigkeit von der Stöchiometrieabweichung findet zwischen 250 K und 180 K ein weiterer Phasenübergang 1. Ordnung statt [102, 103]. An diesem Phasenübergang ändern sich auch die magnetischen Eigenschaften des Kupferselenids dahingehend, daß bei ~ 180 K ein Übergang vom paramagnetischen zum diamagnetischen Verhalten beobachtet werden kann. Bezüglich der Gitterstruktur finden sich keine einheitlichen Angaben, es scheint lediglich gesichert, daß die β -Phase ein fcc-Gitter bildet [104].

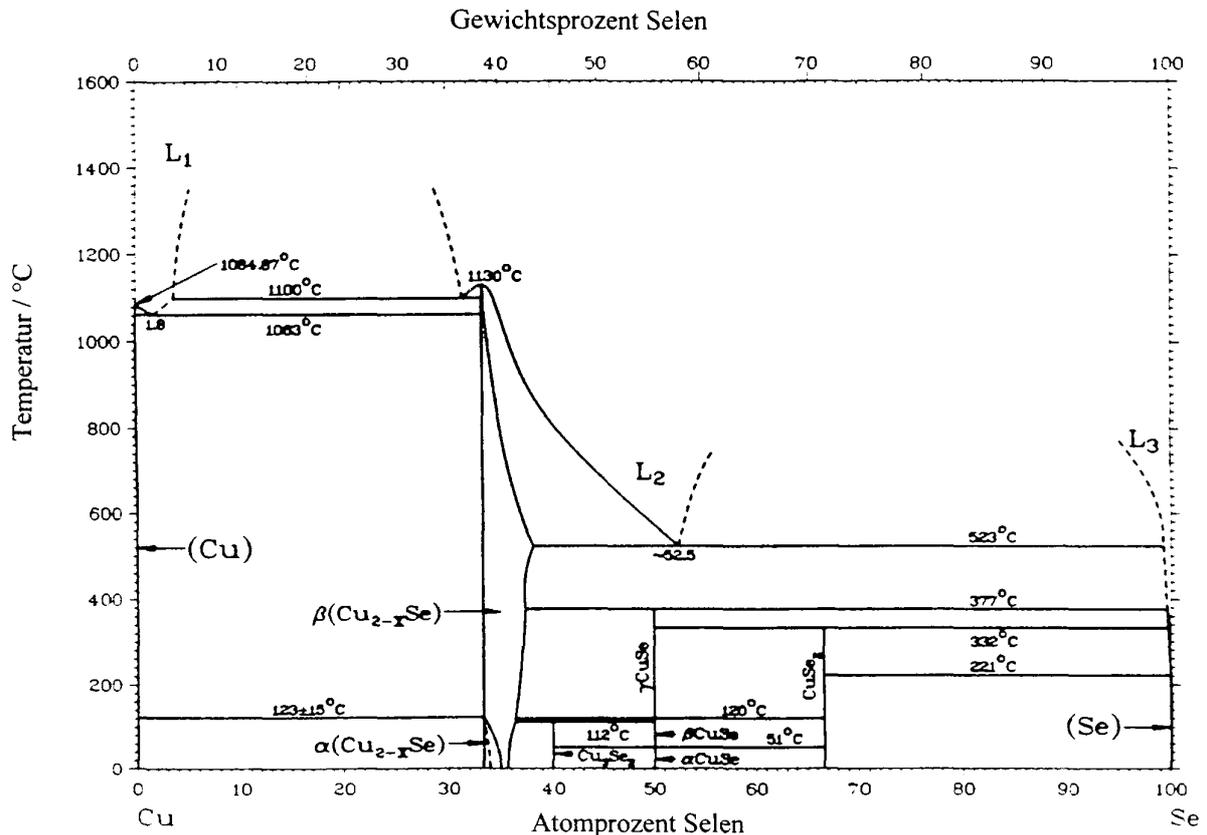


Abb. 6.60 Phasendiagramm des Systems Cu-Se (aus [58])

Messungen des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur ergaben die in Abbildung 6.61 und 6.62 dargestellten Graphen. Die Proben wurden hier mehrfach auf 290 K geheizt und wieder abgekühlt. Dabei findet sich während der ersten Heizperiode eine ähnliche Abhängigkeit wie bei Ohtani et al. [102]. Während in dem dort untersuchten Einkristall allerdings ein „irreversibler“ Übergang während des erneuten Heizens auftrat, der erst nach einer Lagerung von etwa einer Woche bei Raumtemperatur wieder verschwand (Abbildung 6.63), ändert sich die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes in den hier gemessenen Schichten nicht. Zu beobachten sind hingegen auch der in [102] beschriebene Phasenübergang 1. Ordnung bei etwa 180 K sowie das Auftreten der Mischphase $\alpha + \beta$ bei etwa 245 K – 250 K. Während der Heiz- bzw. Kühlzyklen tritt hier eine leichte Hysterese im Bereich der Mischphase auf und der Phasenübergang in die Tieftemperaturphase verschiebt sich etwas zu niedrigeren Temperaturen.

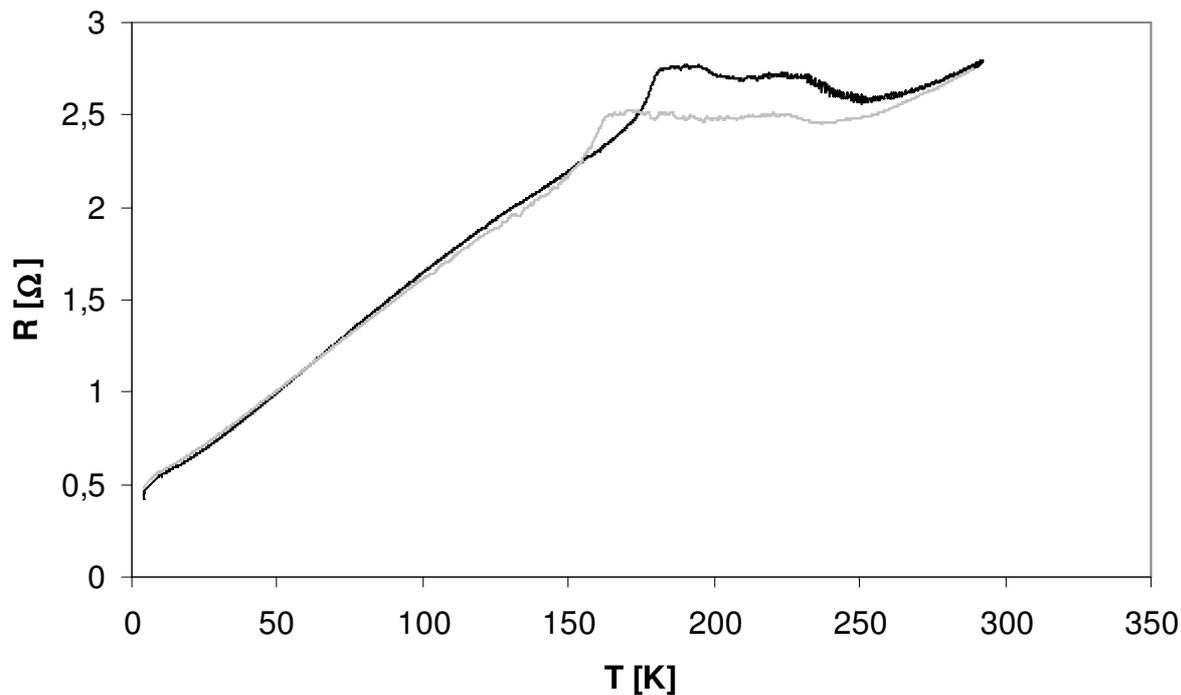


Abb.6.61 Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands R einer $\text{Cu}_{1,63}\text{Se}$ -Schicht. Die schwarze Kurve wurde während des Heizens aufgenommen, die graue während des Abkühlens.

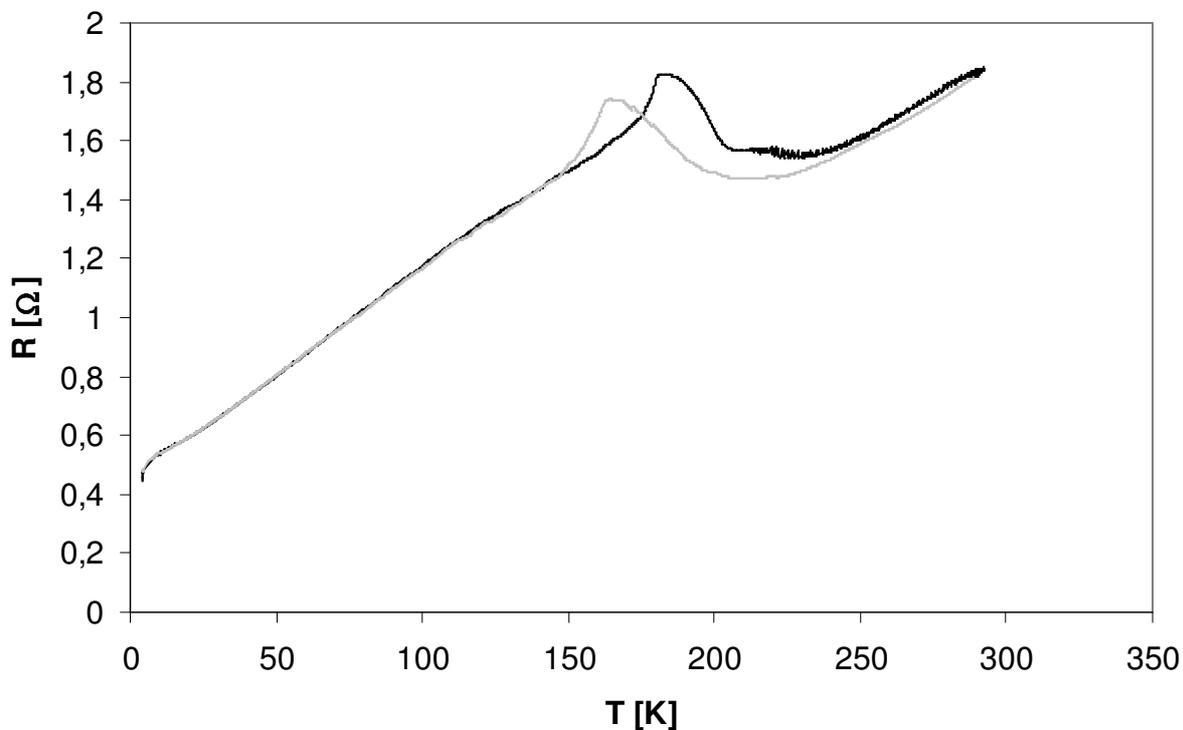


Abb.6.62 Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands R einer $\text{Cu}_{1,70}\text{Se}$ -Schicht. Die schwarze Kurve wurde während des Heizens aufgenommen, die graue während des Abkühlens. Trotz mehrfachem Erwärmen und anschließendem Kühlen ändert sich in den Kupferselenid-Schichten die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes nicht.

Abb.6.63 Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands ρ eines $\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$ Einkristalls. Die Reihenfolge der Messungen wird durch die Pfeile (1) – (4) gekennzeichnet. (aus [102])

Neben diesen Messungen bzgl. der Temperaturabhängigkeit des Widerstands wurde auch an den Kupferselenid-Schichten der MR-Effekt untersucht. Man findet hier einen ähnlichen Verlauf wie bei den Silberselenid-Schichten, allerdings macht sich, wie nach den Messungen der Temperaturabhängigkeit zu erwarten, der Phasenübergang bei ~ 180 K und der damit verbundene Übergang vom Paramagneten zum Diamagneten bemerkbar. Dementsprechend ist die Abnahme des MR-Effektes mit steigender Temperatur deutlich zu erkennen (Abbildung 6.64 und 6.65). Beide Schichten zeigen einen normalen OMR-Effekt von 8 – 10 % bei 4,2 K. Auch in den Meßreihen bei 50 K, 100 K und 150 K ist noch ein MR-Effekt zu erkennen, der allerdings sehr stark mit steigender Temperatur abnimmt ($\sim 2,6$ % – 2,8 % bei 50 K, ~ 1 % bei 100 K und $\sim 0,4$ % bei 150 K). Für die bei Temperaturen oberhalb von 200 K aufgenommenen Kurven liegt der MR-Effekt unter 0,1 %.

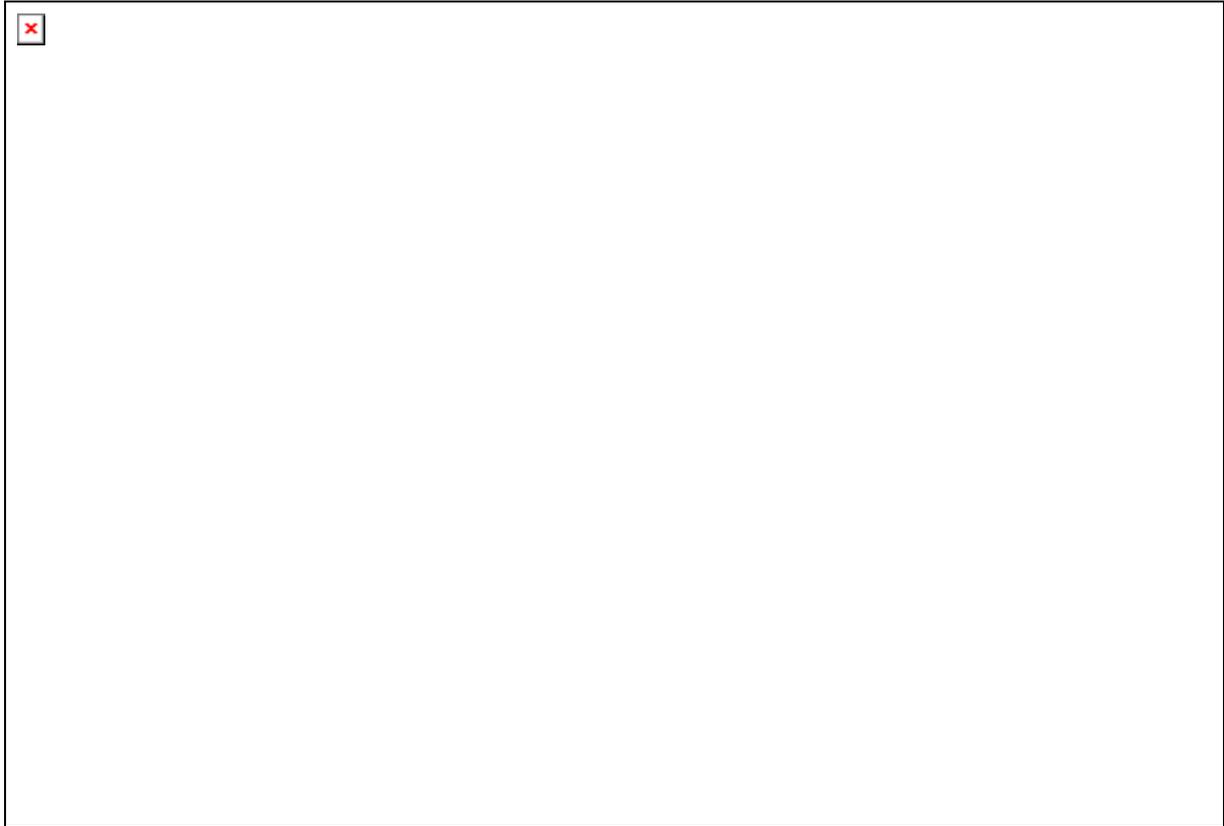


Abb.6.64 Magnetowiderstand einer 150 nm dicken $\text{Cu}_{1,63}\text{Se}$ -Schicht.

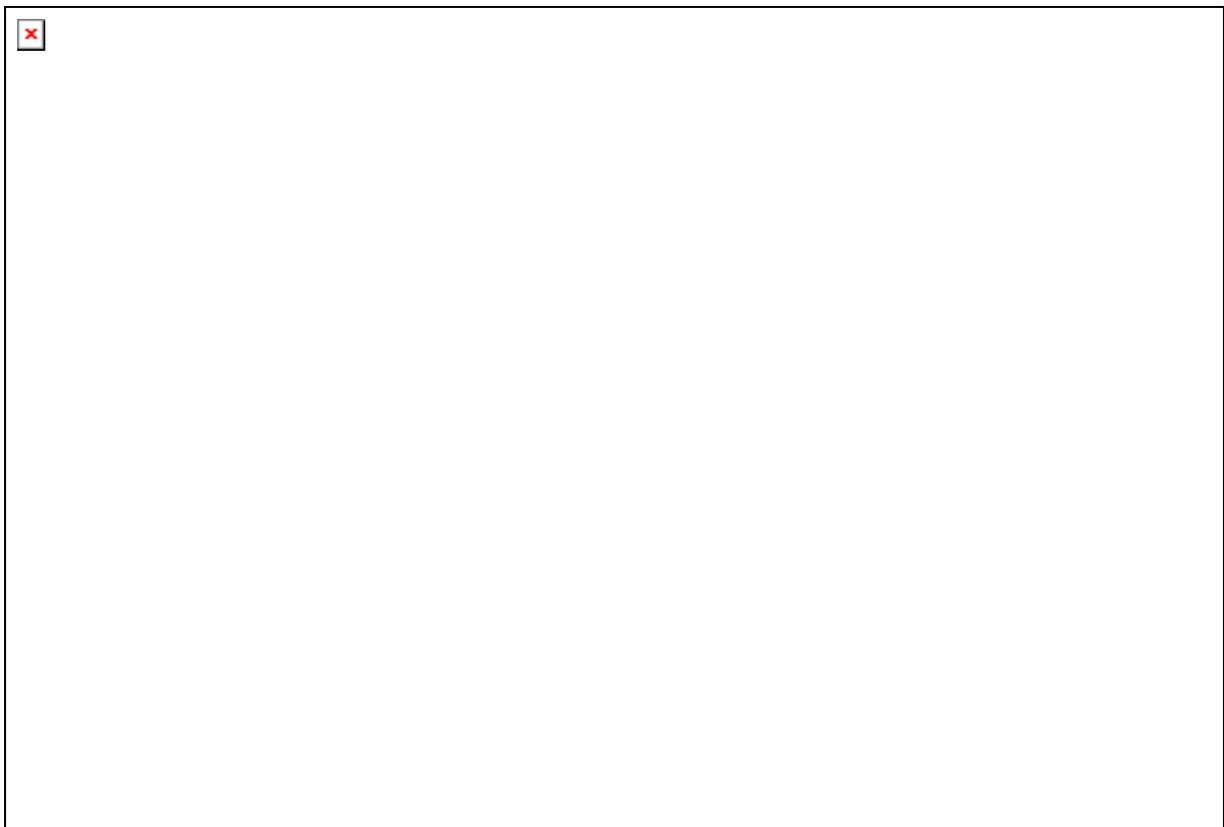


Abb.6.65 Magnetowiderstand einer 150 nm dicken $\text{Cu}_{1,70}\text{Se}$ -Schicht.

7 Zusammenfassung

Magnetowiderstandseffekte spielen seit vielen Jahren eine wichtige Rolle in der Magentoelektronik. Insbesondere finden sie im Bereich der Magnetosensorik (AMR, GMR), z.B. in der Fahrzeugtechnik, im Maschinenbau oder der Medizintechnik, und der magnetischen Speichertechnik (TMR, GMR) als Leseköpfe für Festplatten oder sogenannte MRAMs (Magnetic Random Access Memory) Anwendung. Dementsprechend bergen Materialien, die einen großen MR-Effekt haben, ein hohes Anwendungspotential und sind daher Gegenstand intensiver aktueller Forschung.

1997 beobachteten Xu et al. [5] einen großen linearen positiven MR-Effekt in Bulk-Silberselenid und Bulk-Silbertellurid, der sich mit den bisher bekannten Modellen nicht erklären ließ. Verschiedene Arbeitsgruppen versuchten, die Ergebnisse von Xu zu reproduzieren [11 – 14, 86, 87], allerdings stellte sich hierbei heraus, daß das MR-Verhalten der Silberchalkogenide sehr stark von der Zusammensetzung ($\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ mit der Stöchiometrieabweichung δ) und der Mikrostruktur der Proben abhängt. Abrikosov entwickelte nun ein Konzept zur theoretischen Beschreibung der beobachteten Phänomene und fand unter der Annahme eines nicht-magnetischen halbleitenden Systems, in welchem sich kleine cluster-förmige Ausscheidungen eines nicht-magnetischen Metalls befinden, die in Material mit deutlich geringerer Elektronen-Konzentration eingebettet sind, eine lineare Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes vom angelegten Magnetfeld [10]. Beachtenswert hierbei ist, daß in diesen Systemen der Widerstand nach Abrikosov theoretisch nicht mehr von der Temperatur abhängt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Hochfeld-Meßsystem aufgebaut, in dem MR-Messungen an Silberselenid-Schichten durchgeführt wurden. Dabei sollte insbesondere untersucht werden, in wie weit die in Bulk-Proben beobachteten Effekte auch in dünnen Schichten auftreten. Schwerpunkt lag hier zum einen auf der Charakterisierung des MR-Verhaltens in Abhängigkeit von der Silberkonzentration in Schichten einer Dicke, zum anderen auf der Darstellung des Size-Effektes und seines Einflusses auf den Magnetowiderstand.

Generell gilt, daß sich in den hier untersuchten Schichten eine durchaus große Abweichung von der Stöchiometrie findet ($\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$, $\delta > 10^{-2}$ – für Bulk-Proben dieser Konzentration findet Beck einen großen positiven MR-Effekt, der dem OMR ähnelt, aber wegen seines großen linearen Anteils nicht mehr exakt mit dem Zwei-Band-Modell beschrieben werden kann), die aber nicht zu kettenförmigen Ausscheidungen wie in den Bulk-Proben führt. Nicht zuletzt war die schwankende Silberkonzentration in den Schichten ein limitierender Faktor hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Proben, da es nicht möglich war, Schichten mit gezielt vorgegebenem Silberüber- oder -unterschuß herzustellen.

Zunächst wurden Messungen an Silberselenid-Schichten, die durch thermisches Verdampfen hergestellt wurden, durchgeführt. Da Selen in diesem Prozeß deutlich schneller verdampft als Silber, erhielt man auf diese Weise Proben sehr unterschiedlicher Zusammensetzung, was das ausführliche Studium der Abhängigkeit des Magnetowiderstands von der Silberkonzentration erlaubte. Hier zeigte sich, daß in leicht unter-/ überstöchiometrischen Schichten die von Xu et al. gefundenen Effekte nicht reproduziert werden konnten: Zum einen erreicht der Magnetowiderstand nicht die in [5] beobachteten hohen Werte, zum anderen tritt in den hier durchgeführten Meßreihen kein ausschließlich linearer MR-Effekt auf, sondern für Felder bis zu wenigen Tesla findet man wie andere Arbeitsgruppen auch [11 – 14] stets ein quadratisches MR-Verhalten. Darüber hinaus zeigte sich, daß der Probenwiderstand nicht nur von B sondern auch von der Temperatur abhängt. Insbesondere weisen silberreiche Schichten einen auf Phononen-Streuung basierenden linearen Anstieg des Widerstandes mit der Temperatur auf. In Schichten mit geringem Silberüberschuß beobachtet man dagegen einen Metall-Halbleiter-Übergang bei einer Erhöhung der Temperatur. Nichtsdestotrotz konnten die von Abrikosov bzgl. des QMR hergeleiteten Abhängigkeiten quantifiziert werden: Für eine verschwindende Temperaturabhängigkeit des Widerstandes findet man ein bei immer niedrigeren Feldwerten beginnendes lineares MR-Verhalten der Silberselenid-Schichten. Bzgl. der beobachteten starken Streuung im Magnetowiderstand der Schichten konnte gezeigt werden, daß diese nicht alleine auf die schwankende Silberkonzentration zurückzuführen ist, sondern auch auf die doch sehr unterschiedliche Struktur der Schichten. Insbesondere die variierende Kornstruktur der Schichten, die aufgrund der verschiedenen Oberflächen zu unterschiedlichen Silberausscheidungen führt, hat einen entscheidenden Einfluß auf die Änderung des elektrischen Widerstands im Magnetfeld.

Bei den im weiteren untersuchten Schichtsystemen, d.h. es wurde erst eine Silber-Schicht aufgedampft, die mit der anschließend aufgebrauchten Selen-Schicht zu Silberselenid reagierte, findet man ein ähnliches MR-Verhalten wie in den Verdampfungsproben. Wieder zeigt sich bei niedrigen Feldern eine quadratische Abhängigkeit des Magnetowiderstandes vom angelegten Magnetfeld, die bei Feldern $B > 2 \text{ T}$ in eine lineare Abhängigkeit übergeht, sowie eine geringe Temperaturabhängigkeit des Probenwiderstandes. Interessantestes Ergebnis der Messungen an den Schichtsystemen ist der lineare Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Schichtdicken und der resultierenden Silberkonzentration. Dies bedeutet, es können hier durch gezielte Wahl der einzelnen Schichtdicken Proben mit einer Silberkonzentration x innerhalb eines vorgegebenen Intervalls hergestellt werden.

Abschließend wurden PLD-Proben untersucht. Hier handelte es sich um sehr dichte Schichten mit einer Silberkonzentration am Rande des Phasengebietes. An diesen Proben wurde der Einfluß des Size-Effektes auf den Magnetowiderstand untersucht. Trotz einer starken Streuung des spezifischen Widerstandes aufgrund der

unterschiedlichen Mikrostruktur und Silberkonzentration findet man in diesen Proben eine relativ gute Übereinstimmung mit dem klassischen Size-Effekt. Dies gilt insbesondere nach einer Korrektur der Meßwerte bzgl. der Silberkonzentration. Hierdurch konnte die Streuung um die anhand von Literaturdaten berechnete Kurve deutlich reduziert, wenn auch nicht vollständig eliminiert werden. Aus diesen Daten und der klassischen Size-Effekt-Theorie kann nun die mittlere freie Weglänge in den Silberselenid-Schichten zu 140 nm ermittelt werden, was in derselben Größenordnung wie die in der Literatur angegebene liegt (Damodara Das: $\lambda = 128$ nm, [25]). Die nach wie vor vorhandene Streuung der Widerstandswerte ist auch hier wieder auf eine unterschiedliche Mikrostruktur der Proben zurückzuführen.

In Analogie zu den durch thermisches Verdampfen hergestellten Schichten findet man ein mit der Literatur übereinstimmendes $R(T)$ -Verhalten. Wieder beobachtet man den bereits beschriebenen Metall-Halbleiter-Übergang bei T_C . Die Übergangstemperatur hängt hier allerdings nicht nur von der Silberkonzentration sondern auch von der Schichtdicke ab. Dazu wurden zwei Deutungsmöglichkeit aufgezeigt, von denen die Annahme einer kleiner werdenden Bandlücke mit abnehmender Schichtdicke nach Damodara Das [66] wahrscheinlicher ist, da eine Verschiebung der Übergangstemperatur aufgrund einer höheren Silberkonzentration in den Schichten auch eine Abnahme des spezifischen Widerstandes der Proben beinhalten müßte, während in den hier durchgeführten Messungen eine Erhöhung des Widerstandes mit geringer werdender Schichtdicke gefunden wurde.

Das MR-Verhalten der PLD-Schichten entspricht dem in den bis dahin untersuchten Verdampfungs-Proben. Überdies beobachtet man hier mit zunehmender Schichtdicke einen starken Anstieg des MR-Effektes: Während der MR-Effekt für dünne Schichten ($d < 100$ nm) bei etwa 10 % liegt, findet man für Schichten mit $d > 1\mu\text{m}$ durchaus Werte von über 100 %, d.h. der MR-Effekt nähert sich hier langsam dem in Bulk-Proben gemessenen (Xu: 370 % bei 5,5 T und 4,5 K, Beck: 200 % bei 8 T und 2 K). Dennoch kann die beobachtete Abhängigkeit nicht mit der klassischen Theorie des Magneto-Size-Effektes erklärt werden: Obwohl die Proben einen Zyklotronradius von $r_C = 17$ nm haben, d.h. ein angelegtes Magnetfeld sollte, da $r_C \ll d$ bzw. $r_C \approx d$ in sehr dünnen Schichten, den Einfluß des Size-Effektes auf den spezifischen Widerstand vollständig aufheben, passiert dies definitiv nicht.

In sehr dünnen Schichten ($d < 20$ nm) unterscheidet sich das MR-Verhalten signifikant von dem bisher beobachteten: Statt des positiven MR-Effektes zeigen diese Proben einen mit steigender Temperatur zunehmend negativeren Magnetowiderstand. Dabei kann, wie Verkippungs-Messungen belegen, ausgeschlossen werden, daß es sich hier um Anisotropie-Effekte handelt. Dieses MR-Verhalten wie auch der in Schichten mit $d < \lambda_0 = 140$ nm bei 4,2 K beobachtete „low-field“-MR-Effekt lassen sich klassisch nicht mehr erklären. In einem ersten Erklärungsversuch wurde deshalb zur Beschreibung

dieser Phänomene der Einfluß der schwachen Lokalisierung auf den elektrischen Widerstand in dünnen Schichten diskutiert. Dies führte zu der Schlußfolgerung, daß diese durchaus für die hier beobachteten Effekte verantwortlich sein kann.

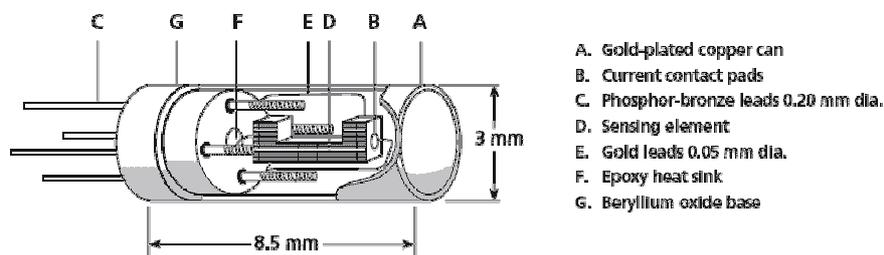
In Bezug auf mögliche Applikationen kann anhand der Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefaßt werden, daß wenn es gelingt, Silberselenid-Schichten mit gezielt eingestellter Silberkonzentration herzustellen – hier eröffnet insbesondere die Herstellungsmethode der Schichtsysteme Perspektiven – man mit diesem Material (Hoch-)feld-Sensoren herstellen kann, mit denen das Magnetfeld direkt gemessen werden kann. Von Vorteil ist hier besonders der gefundene Zusammenhang von abnehmender Temperaturabhängigkeit bei linearem MR-Verhalten. Dies erlaubt den Einsatz solcher Sensoren sowohl in kryogenen Systemen als auch in Raumtemperatur-Applikationen. Die lineare Magnetfeldabhängigkeit für Felder $B > 1$ T ermöglicht darüber hinaus einen einfachen Meßaufbau wie z.B. die Vierpunkt-Messung, wo direkt aus dem Spannungsabfall zwischen den Kontakten das Magnetfeld bestimmt werden kann.

Als Ausblick wurden noch erste Messungen an Kupferselenid-Schichten durchgeführt. Bei diesen Proben lag der MR-Effekt in der Größenordnung von etwa 10 %, was dem normalen OMR-Effekt entspricht. Neben den MR-Messungen wurde an diesen Proben auch die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes untersucht. Hier zeigt sich ein Phasenübergang 1. Ordnung bei etwa 180 K sowie das Auftreten der von Ohtani et al. [102] beschriebenen Mischphase $\alpha + \beta$ bei etwa 245 K – 250 K.

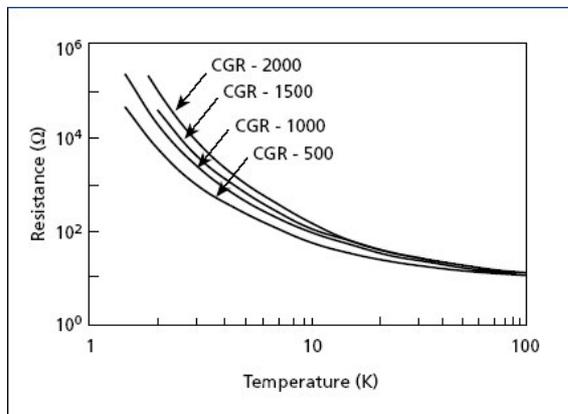
Anhang

Karbglasswiderstandssensor

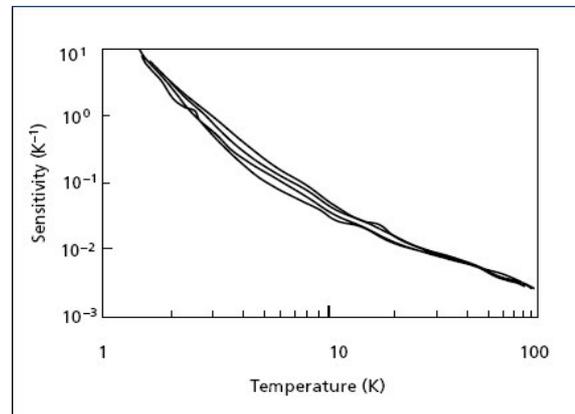
Im Inneren des temperierbaren Probenraumes befindet sich ein Widerstand vom Typ CGSW 500W zur Temperatur-Messung. Da die Spezifikations-Daten dieses Sensors aufgrund seines Alters nicht mehr vorlagen, wurde auf dem Probenhalter ein weiterer Temperatur-Sensor montiert. Beispielhaft zeigt die Abbildung A1 den Aufbau eines solchen Sensors, sowie die Abbildungen A2 und A3 die Abhängigkeit eines CGR Sensors von der Temperatur und seine Empfindlichkeit.



A1 Schematischer Aufbau eines Karbglasswiderstandssensors



A2 Widerstand eines Karbglasswiderstands-sensors in Abhängigkeit von der Temperatur



A3 Empfindlichkeit eines Karbglasswiderstands-sensors

Cernox-Widerstandssensor

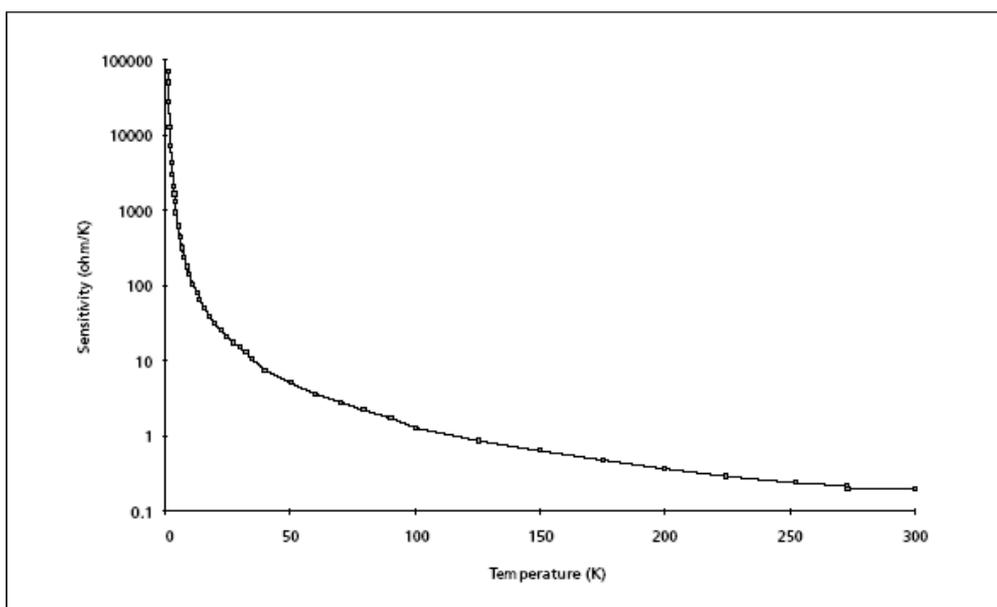
Auf dem Kopf des Probenhalters wurde ein kalibrierter Cernox-Sensor zur Temperaturmessung und Steuerung direkt am Ort der Probe montiert. In den Tabellen T1 und T2 können die genauen Daten bzgl. der Spezifikation und Magnetfeldabhängigkeit eines solchen Sensors abgelesen werden; Grafik A4 zeigt die Empfindlichkeit eines Cernox-Sensors.

Spezifikation	
Thermische Ansprechzeit	0,4 s bei 4,2 K
Temperaturbereich	1,4 K – 300 K
Temperaturlimit	325 K
Temperaturstabilität	± 25 mK für $1 \text{ K} \leq T \leq 100 \text{ K}$ 0,05 % der jeweiligen Temperatur für $100 \text{ K} \leq T \leq 325 \text{ K}$

T1 Spezifikation des Temperatur Sensors Cernox 1050

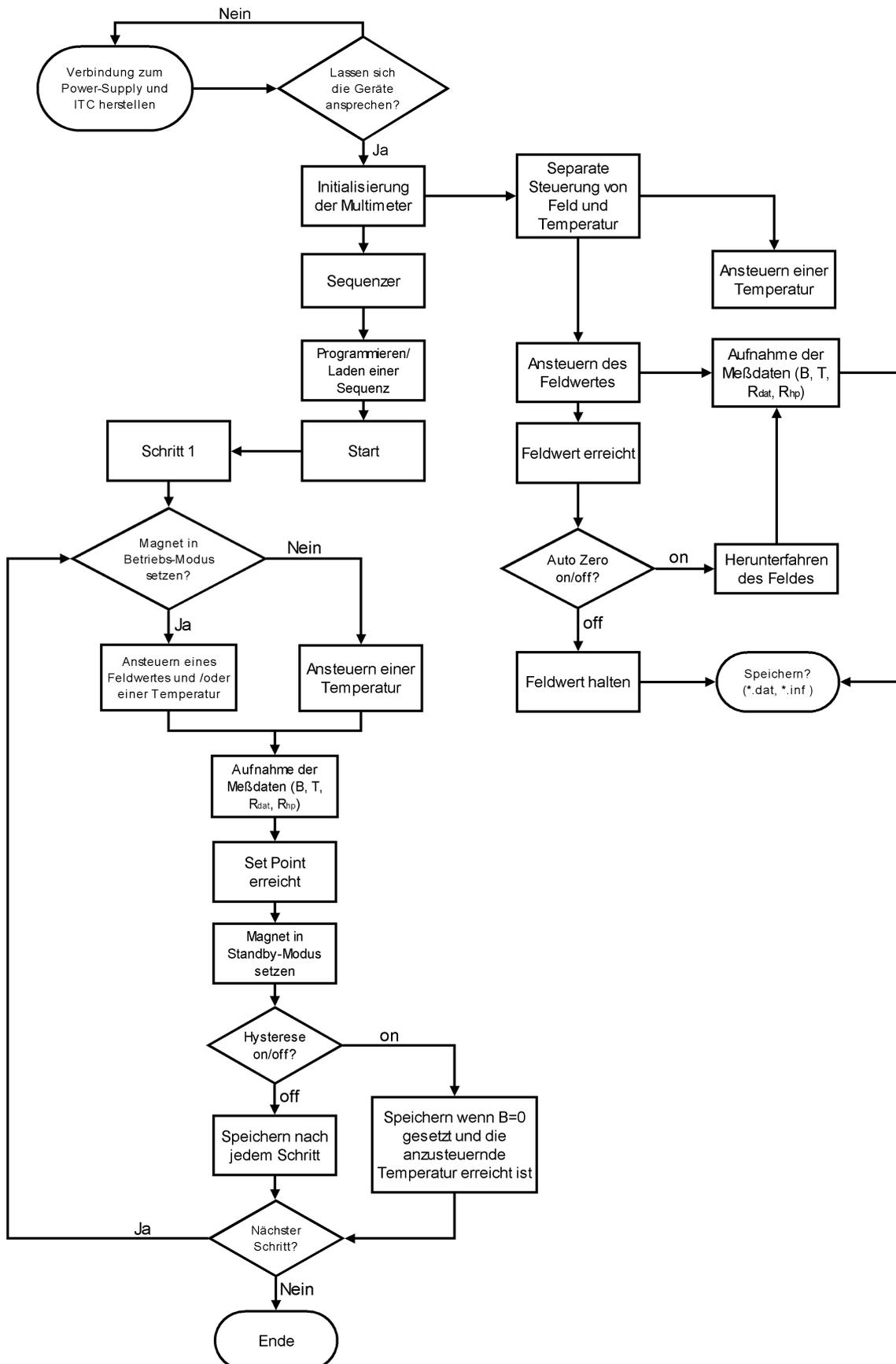
Magnetfeldabhängigkeit des Cernox 1050 $ \Delta T /T$ (%)					
Temperatur	2 T	5 T	10 T	15 T	20 T
4,28 K	0,02	0,25	-0,40	-1,20	-1,35
2,65 K	0,35	1,20	1,20	1,20	1,60
2,26 K	0,85	1,40	1,45	2,00	2,60
1,82 K	0,85	2,00	2,40	2,80	

T2 Magnetfeldabhängigkeit des Temperatur Sensors Cernox 1050



A4 Empfindlichkeit dR/dT eines Temperatur Sensors Cernox 1050

Magnet-Steuerungs-Programm

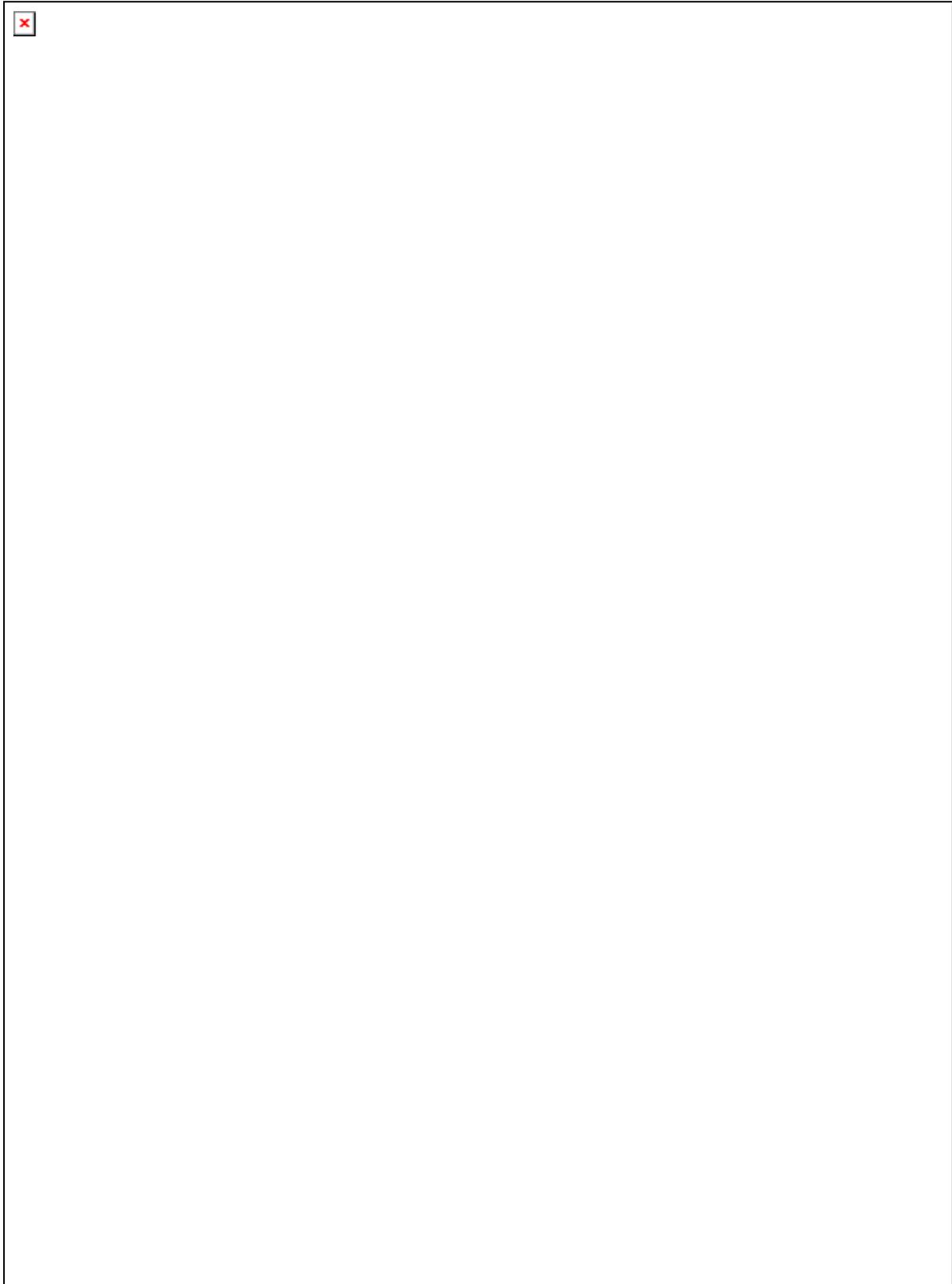


A5 Flußdiagramm des Meßprogramms

hp-Multimeter 3458A – Meßbereiche

Widerstandsbereich	Maximaler Widerstand	Maximale Auflösung	Meßstrom
10 Ω	12,00000 Ω	10 $\mu\Omega$	10 mA
100 Ω	120,00000 Ω	10 $\mu\Omega$	1 mA
1 k Ω	1,2000000 k Ω	100 $\mu\Omega$	1 mA
10 k Ω	12,000000 k Ω	1 m Ω	100 μA
100 k Ω	120,00000 k Ω	10 m Ω	50 μA
1 M Ω	1,2000000 M Ω	100 m Ω	5 μA
10 M Ω	12,000000 M Ω	1 Ω	500nA
100 M Ω	120,00000 M Ω	10 Ω	500nA
1 G Ω	1,2000000 G Ω	100 Ω	500nA

T3 Übersichtstabelle der Widerstandsbereiche und des zugeordneten Meßstromes. Außerdem kann der maximal meßbare Widerstand des jeweiligen Intervalls sowie die Meßgenauigkeit abgelesen werden.

Verteilungsfunktion der untersuchten Schichten

A6 Verteilungsfunktion der untersuchten Schichten bzgl. ihrer Silberkonzentration. Man erkennt, daß die Mehrzahl der Proben Silberkonzentrationen im Bereich $2,2 < x < 2,8$ hatten. Die roten Balken repräsentieren die durch thermisches Verdampfen, die blauen die mittels PLD hergestellten Proben.

Literaturverzeichnis

- [1] P. Grünberg et al., Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 2442
- [2] T. Miyazaki, N. Tezuka, J.Magn.Magn.Mater.,139 (1995) L231-4
- [3] R.M. Kusters et al., Physica B 155 (1989) 362
- [4] R. von Helmholdt et. al., Phys. Rev. Lett. 71 (1999) 2331
- [5] R. Xu, A. Husmann, T.F. Rosenbaum, M.-L. Saboungi, J.E. Enderbya, P.B. Littlewood, Nature 390 (1997) 57-60
- [6] A. Husmann, J.B. Betts, G.S. Boebinger, A. Migliori, T.F. Rosenbaum, M.-L. Saboungi, Nature 417 (2002) 421-424
- [7] Y.-A. Soh, G. Aeppli, Nature 417 (2002) 392
- [8] P. L. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London Ser. A 119 (1928) 358
- [9] P. L. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London Ser. A 123 (1929) 292
- [10] A.A. Abrikosov, Phys. Rev. B, Vol.58 No.5, (1998) 2788
- [11] Z. Ogorelec, A. Hamiz, M. Basletic, Europhys. Lett. 46/1(1999) 56-61
- [12] I.S. Chuprakov, K.H. Dahmen, Appl. Phys. Lett. 72/17 (1998) 2165-2167
- [13] S.S. Manoharan, S.J. Prasanna, D.E. Kiwitz, C.M. Schneider, Phys. Rev. B 63 (2001)1-5
- [14] G. Beck, *Magnetowiderstands-Effekt im System Silberselenid-Silber*, Dissertationsschrift am Physikalisch Chemischen Institut der JLU Giessen (2002)
- [15] A. Dugdale, *Electronic Properties of Metals and Alloys*, Edward Arnold Publishers, London (1982)
- [16] E. Grüneisen, Annalen der Physik 16 (1933) 530
- [17] J. Kondo, Progress in Theoretical Physics 32 (1964) 37
- [18] W.B. Pearson, Phil. Mag. 46 (1955) 911 und 920

- [19] C.H. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenburg Verlag, München Wien (1999)
- [20] J.J. Thomson, Proc. Camb. Phil. Soc. 11 (1901) 120
- [21] K. Fuchs, Proc. Camb. Phil. Soc. 34 (1938) 100
- [22] E.H. Sondheimer, Adv. Phys. 1 (1952) 1
- [23] A.F. Mayadas, J. Appl. Phys. 39 (1968) 4241
- [24] A.F. Mayadas, R. Feder and R. Rosenberg, J. Vac. Sci. Technol. 6 (1969) 690
- [25] V. Damodara Das, D. Karunakaran, Phys. Rev. B 39 (1989) 10872
- [26] A.F. Mayadas, M. Shatzkes, Phys. Rev. B 1 (1970) 1382
- [27] D.K.C. Mac Donald, K. Sarginson, Proc. Roy. Soc. 203 (1950) 223
- [28] P. Grosse, *Freie Elektronen in Festkörpern*, Springer-Verlag (1979)
- [29] N.F. Mott, Proc. Roy. Soc. 153 (1936) 699
- [30] R.F. Gross, A. Marx, *Grundlagen der Magnetoelektronik*, Vorlesungsskript des Walther-Meißner-Instituts, Garching (2000/2001)
- [31] siehe z.B. Z.M. Ziman, *Electrons and Phonons*, Calderon Press (1963) 49
- [32] E. Fawcett, Advances in Physics 13 (1964) 139
- [33] J.M. Harris et. al. Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 1391
- [34] N.F. Mott, Advances in Physics 13 (1964) 325
- [35] I.A. Campbell, A. Fert in *Ferromagnetic Materials*, Vol. 3, p. 747, E.P. Wohlfahrt (ed.), North Holland (1982)
- [36] D. Ebert et.al., Phys. Rev. B 54 (1996) 8479
- [37] M.N. Baibich et al., Phys.Rev.Lett. 61 (1988) 2472
- [38] Berkowitz et al., Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 3745

- [39] G. Verbanck et al., *Appl.Phys.Lett.* 70 (1997) 1477
- [40] J. H. van Santen, G.H. Jonker, *Physica XVI* (1950) 599
- [41] M. Mc Cormack et.al., *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 3045
- [42] C. Zener, *Phys. Rev.* 82 (1951) 403
- [43] P.W. Anderson, H. Hasegawa, *Phys.Rev.*100 (1955) 675
- [44] P.G. deGennes, *Phys. Rev.* 118 (1960) 114
- [45] K. Kubo, N. Ohata, *J. Phys. Soc. Jpn.* 33 (1972) 21
- [46] Y. Tokura, Y. Tomioka, *J. Mag. Mag. Mater.* 200 (1999) 1
- [47] S. Yunoki, J. Hu, A.L. Malvezzi, A. Moreo, N. Furukawa, E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 845
- [48] I. M. Lifshitz, V. G. Peschansky, *Sov. Phys. JETP* 8 (1959) 875
- [49] A.A. Abrikosov, *Sov. Phys. JETP* 29 (1969) 476
- [50] P. Junod, H. Hediger, B. Kilchör, and J. Wulschleger, *Philos. Mag.* 36 (1977) 941
- [51] S.A. A1iev and Z.A. Agaev (unpublished); this paper is briefly described in Ref.49
- [52] S.A. A1iev and F.F. A1iev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. N* (1985) 1869
- [53] A.A. Abrikosov and L. A. Falkovsky, *Sov. Phys. JETP* 16 (1962) 769
- [54] A.A. Abrikosov and S.D. Beneslavsky, *Sov. Phys. JETP* 32 (1971) 699
- [55] A.A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* 60/6 (1999) 4231
- [56] S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, C. H. Mielke, A. H. Lacerda, *Phys. Rev. B* 57/21 (1998) 13624
- [57] A.A. Abrikosov, *Europhys. Lett.* 49/6 (2000) 789
- [58] C. Wagner, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 1819
- [59] H. Reye, Schmalzried, H., *Z. Phys. Chem. N. F.* **119** (1980) 251-254

- [60] U. v. Oehsen, H. Schmalzried, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **85** (1981) 7-14
- [61] Y. Baer, G. Busch, C. Fröhlich, Z. Naturforsch. **17a** (1962) 886-889
- [62] V. Damodara Das, D. Karunakaran, J. Appl. Phys. **67/2** (1990) 878-883
- [63] I. Karakaya, W. T. Thompson, Bull. Alloy Phase Diagrams **11/3** (1990) 266-71
- [64] R. De Ridder, S. Amelinckx, Phys. Stat. Sol. (A) **18** (1973) 99-107
- [65] R. Dalven, R. Gill, Phys. Rev. **159** (1967) 645-649
- [66] V. Damodara Das, D. Karunakaran, Phys. Rev. B **39** Vol.15 (1989) 10 872 – 10 878
- [67] C. Korte, J. Janek, Z. Phys. Chem. **206** (1998) 129-163
- [68] Y. Kumashiro, T. Ohachi, I. Taniguchi, Solid State Ionics **86-88/Pt. 2** (1996) 761-6
- [69] I. Karakaya, W.T. Thompson, Bull. Alloy Phase Diagrams, **11/3** (English) (1993) 293-307
- [70] Guenter, J. R.; Keusch, Paul, Ultramicroscopy **49/1-4** (1993) 293-307
- [71] G. Beck, J. Janek, Solid State Ionics, zur Veröffentlichung angenommen (2004)
- [72] H. Reye, H. Schmalzried, Z. Phys. Chem. **128** (1981) 93-100
- [73] S. Imai, T. Ohachi, I. Taniguchi, Solid State Ionics **35/3-4** (1989) 343-7
- [74] T. Ohachi, M. Hiramoto, Y. Yoshihara, I. Taniguchi, Solid State Ionics **51/3-4** (1992) 191-6
- [75] N. Valverde, Z. Phys. Chem.N. F. **70** (1970) 128-138
- [76] C. Korte, J. Janek, J. Phys. Chem. Solids **58** (1997) 623 – 637
- [77] M. Vennekamp und J. Janek, Solid State Ionics **118** (1999) 43-66
- [78] N. Valverde, Z. Phys. Chem.N. F. **70** (1970) 113-127
- [79] Junod, P., Helv. Phys. Acta **32** (1959) 567-600
- [80] R. Dalven, R. Gill, Phys. Rev. **143** (1966) 666

- [81] S. Miyatani, J. Phys. Soc. Japan **14** (1959) 996-1002
- [82] S.A. Aliev, F.F. Aliev, Inorganic Mater. **24** (1988) 272
- [83] S. Miyatani, Y. Toyota, T. Yanagihara, K. Iida, J. Phys. Soc. Japan **23**/No.1 (1967) 35 - 43
- [84] S. Miyatani, I. Yokota, J. Phys. Soc. Japan **14**/6 (1959) 750
- [85] O. Böttger, W. Meister, Ann. Phys. **7**/9 (1962) 367-381
- [86] H.S. Schnyders, M.-L. Saboungi, T.F. Rosenbaum, Appl. Phys. Lett. **76**/13 (2000) 1710
- [87] B.Q. Liang, X. Chen, Y. Wang, Y.J. Tang, Phys. Rev. B **61**/5 (2000) 3239
- [88] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner Studienbücher, Stuttgart (1993)
- [89] J. Maier, *Festkörper – Fehler und Funktionen*, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart/ Leipzig, 1. Edition (2000)
- [90] G. Beck, J. Janek, Physica B 308 – 310 (2001) 1086
- [91] Eine ausführliche Abhandlung zur Impedanzspektroskopie findet sich bei J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy : emphasizing solid materials and systems*, Wiley - New York [u.a.] (1987)
- [92] Boris Mogwitz, Diplomarbeit am Physikalisch Chemischen Institut der JLU Giessen (2002)
- [93] C. Korte, private Mitteilung
- [94] B. Mogwitz, private Mitteilung
- [95] V.V. Marchenkov, H.W. Weber, J. Low Temperatur Physics 132 No.1/2 (2003) 135
- [96] E. Ditlefsen, J. Lothe, Philos. Mag 14 (1966) 759
- [97] V.V. Gridin, W.R. Datars, Y.B. Ning, Phys. Rev. B 38/17 (1988) 12144
- [98] D.E. Beutler, N. Giordano, Phys. Rev. B 38/1 (1988) 8

- [99] H.-J. Pflug, *Eindimensionale Wechselwirkung und Lokalisierung im elektrischen Tieftemperaturwiderstand von Wismut-Whiskern*, Diplomarbeit am Institut für Angewandte Physik der JLU Gießen (1993)
- [100] T. Ishikawa, S. Miyatani, J. Phys. Soc. Japan 42/1 (1977) 159
- [101] J. Janek, M. von Kreutzbruck, *Einfluß von Nichtgleichgewichtsdefekten auf die elektrischen Transporteigenschaften von Sinterchalkogenid-Phasen*, DFG-Antrag (2000), JLU-Giessen
- [102] T. Ohtani, Y. Tachibana, J. Ogura, T. Miyake, Y. Okada, Y. Yokota, J. Alloys and Compounds 279 (1998) 136
- [103] Z. Vucic, O. Milat, V. Horvatic, Z. Ogorelec, Phys. Rev. B 24/9 (1981) 5398
- [104] S. Danilkin, *Experimental Report: Phase Transformations in $Cu_{2-x}Se$* , BENSC (2002)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt

- Prof. Dr. C.D. Kohl und Prof. Dr. J. Janek für die Anregung zu dieser Arbeit, die Unterstützung und das Interesse am Fortgang der Arbeit
- Dr. M. v. Kreutzbruck für die Betreuung der Arbeit, für zahlreiche Diskussionen und Hilfestellungen
- Kai Allweins, Gertrud Gierelt und Dr. M. Mück für ihre Hilfsbereitschaft und freundliche Unterstützung nicht zuletzt bei der Betreuung des Magneten
- Dr. G. Beck, B. Mogwitz und Dr. C. Korte für die Herstellung der Proben und Überlassung der REM-Aufnahmen
- den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt für ihre sorgfältige und unbürokratische Arbeit
- Frau Kirschbaum und Frau Gabriel für die Unterstützung bei Verwaltungsfragen, Frau Reichhardt für die Hilfe bei der Anfertigung von Fotos und Frau Streit für die Unterstützung im chemischen Bereich
- allen anderen Institutsmitgliedern für das gute und motivierende Arbeitsklima
- sowie meiner Mutter und meinen Geschwistern für die finanzielle und moralische Unterstützung während des Studiums und der Promotionszeit

Ich versichere, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwandt habe.