

**Elektronische Eigenschaften neuer  
dotierter Halbleiter:  
Supraleitung im Diamant und  
Transporteigenschaften von  $\text{RuIn}_3$**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von  
Dmitrij Aleksandrovic Bogdanov

aus  
Ufa

Göttingen, 2006

D7

Referent:

Prof. Dr. K. Winzer

Korreferent:

Prof. Dr. H. Freyhardt

Tag der mündlichen Prüfung:

01.08.2006

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Theorie der Halbleiter</b>	<b>9</b>
2.1	Eigenhalbleiter . . . . .	9
2.2	Schwach dotierte Halbleiter . . . . .	10
2.3	Stark dotierte Halbleiter . . . . .	12
2.4	Transportphänomene in Halbleitern . . . . .	13
2.4.1	Elektrische Leitfähigkeit . . . . .	13
2.4.2	Galvanometrische Erscheinungen . . . . .	14
2.4.3	Spezifische Wärmekapazität . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Theorie der Supraleitung</b>	<b>17</b>
3.1	Elektron-Phonon Wechselwirkung . . . . .	17
3.2	Cooper-Paare . . . . .	18
3.3	Eliashberg-Theorie . . . . .	19
3.4	Supraleiter im Magnetfeld . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Messmethoden</b>	<b>23</b>
4.1	Strukturanalyse . . . . .	23
4.1.1	Röntgendiffraktometrie . . . . .	23
4.1.2	Rastreelektronenmikroskopie (REM) . . . . .	24
4.1.3	Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) . . . . .	25
4.2	Erzeugung tiefer Temperaturen . . . . .	26
4.3	Elektrischer Widerstand . . . . .	28
4.3.1	Isotrope elektronische Struktur . . . . .	28
4.3.2	Anisotrope elektronische Struktur . . . . .	29
4.4	Magnetowiderstand . . . . .	32
4.4.1	Isotrope elektronische Struktur . . . . .	32
4.4.2	Anisotrope elektronische Struktur . . . . .	32
4.5	Hall-Effekt . . . . .	33

4.6	Oberes kritisches Feld . . . . .	34
4.7	Spezifische Wärmekapazität . . . . .	35
<b>5</b>	<b>Bordotierter Diamant</b>	<b>39</b>
5.1	Vorarbeiten aus der Literatur . . . . .	39
5.2	Probenherstellung . . . . .	42
5.3	Ergebnisse . . . . .	43
5.3.1	Elektrischer Widerstand . . . . .	43
5.3.2	Hall-Effekt . . . . .	45
5.3.3	Magnetowiderstand . . . . .	47
5.3.4	Oberes kritisches Magnetfeld . . . . .	51
5.4	Diskussion . . . . .	52
5.4.1	Eigenschaften im normalleitenden Zustand . . . . .	52
5.4.2	Eigenschaften im supraleitenden Zustand . . . . .	61
5.5	Zusammenfassung . . . . .	64
<b>6</b>	<b>RuIn<sub>3</sub></b>	<b>67</b>
6.1	Vorarbeiten aus der Literatur . . . . .	67
6.2	Probenherstellung . . . . .	69
6.3	Ergebnisse . . . . .	70
6.3.1	Probencharakterisierung . . . . .	70
6.3.2	Elektrischer Widerstand . . . . .	72
6.3.3	Hall-Effekt . . . . .	77
6.3.4	Spezifische Wärmekapazität . . . . .	78
6.4	Diskussion . . . . .	80
6.4.1	Metallische Eigenschaften . . . . .	80
6.4.2	Halbleitende Eigenschaften . . . . .	82
6.5	Zusammenfassung . . . . .	89
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>91</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>93</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>97</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Die Eigenschaften extrinsisch dotierter Halbleiter wie Silizium [1] und Germanium [2] sind seit den 40-er Jahren bekannt. Bei hinreichender Dotierung kann sowohl in einem kristallinen, als auch in einem amorphen Halbleiter ein metallisches Verhalten erzielt werden. Der dabei auftretende Metall-Isolator Übergang wurde in den Modellen von Mott und Anderson vorgestellt und erläutert [3]. Das Auftreten der Supraleitung in hoch dotierten Halbleitern ist bereits seit dem Anfang der 60-er Jahren ein interessantes Thema für die theoretische Physik [4, 5]. Es wurden jedoch nur einige dotierte Halbleiter, die einen Übergang zur Supraleitung zeigen, entdeckt. Übergangstemperaturen von  $T_c = 0.1 - 0.5$  K wurden für intrinsisch dotierte Halbleiter wie GeTe und SnTe mit einer Ladungsträgerkonzentration von  $n \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  gefunden und ein  $T_c = 0.05 - 0.25$  K im dotierten  $\text{SrTiO}_3$  bei einer Ladungsträgerkonzentration von  $n \approx 10^{19} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [6]. Dieses Gebiet wurde durch die in den 80-er Jahren untersuchten Hochtemperatursupraleiter erweitert [7]. Die im Jahr 2004 entdeckte Supraleitung im bordotierten Diamant mit einer Übergangstemperatur von 4 K [8] motivierte zu vielen neuen Untersuchungen, wobei auch die Möglichkeit des Auftretens der Supraleitung im dotierten Germanium und Silizium behandelt wurde.

Diamant ist ein sehr wichtiges und interessantes Material für industrielle Anwendungen im Bereich der Elektrochemie und der Halbleitertechnologie. Die wesentlichen Eigenschaften sind eine hohe Härte, chemische Stabilität und hohe thermische Leitfähigkeit. Diamant ist ein Halbleiter mit einer Energielücke von 5.5 eV [9]. Die elektronischen Eigenschaften von Diamant können durch Dotierung stark verändert werden. Der Diamant kann mit Stickstoff und Bor erfolgreich dotiert werden, dabei werden im Falle des Stickstoffs Donatorzustände und im Falle des Bors Akzeptorzustände erzeugt. Diese befinden sich für den bordotierten Diamanten 368 meV oberhalb des Valenzbandes [10]. Bei höherer Dotierung bildet sich ein Störband aus, welches die

Transporteigenschaften des Materials bestimmt [11, 12]. Bei hinreichend hoher Dotierung überlappt das Störband mit dem Valenzband und der Metall-Isolator Übergang findet statt. Die Borkonzentration, bei der dieser Übergang erfolgt, ist mit einer kritischen Ladungsträgerkonzentration verbunden, die sich nach dem Modell von Mott zu  $n_c^{1/3} = 0.26 \cdot a_B^*$  berechnen lässt. Sie beträgt für den bordotierten Diamanten  $n_c = 2.3 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$ .

Eine große Überraschung war die Entdeckung der Supraleitung im bordotierten Diamant [8] mit einer Übergangstemperatur von  $T_c = 4 \text{ K}$ . Die damit verbundene Ladungsträgerkonzentration beträgt einige  $10^{27} \text{ m}^{-3}$  und befindet sich deutlich über der kritischen Ladungsträgerkonzentration des Metall-Isolator Übergangs. Unmittelbar nach der ersten Veröffentlichung wurden in rascher Folge sowohl weitere experimentelle, als auch theoretische Arbeiten zur Supraleitung im bordotierten Diamant publiziert. Sowohl theoretische Berechnungen, als auch Messungen der Raman-Spektren am bordotierten Diamant deuten darauf hin, dass die Supraleitung durch die Elektron-Phonon Kopplung beschrieben werden kann. Dabei wurde das Auftreten der Supraleitung sowohl im Störband [13] durch die starke Korrelation der Löcher untereinander, als auch im Valenzband [14] auf der metallischen Seite des Metall-Isolator Übergangs, erklärt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen an bordotierten Diamant mit einer Ladungsträgerkonzentration zwischen  $8 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$  und  $1.3 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$  angefertigt. Die freitragenden Schichten wurden mittels Mikrowellenplasma-unterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (MPCVD) am Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperphysik (IAF) in Freiburg i.Br. hergestellt. Gegenüber dünnen Diamantschichten auf Si-Substraten haben diese substratfreien, ca. 0.2 mm dicken Plättchen den Vorteil, Messungen der Transporteigenschaften zu ermöglichen, die nicht von den Eigenschaften eines Substrats beeinflusst werden. Das Ziel dieser Untersuchungen ist zum einen den Zusammenhang zwischen dem Metall-Isolator Übergang und dem Auftreten des supraleitenden Zustandes zu klären und zum anderen die supraleitenden Eigenschaften mit der Theorie der Elektron-Phonon gekoppelten Supraleiter zu vergleichen.

Das  $\text{RuIn}_3$  ist eine bislang wenig untersuchte Verbindung [15, 16]. Die bekannten Eigenschaften beschränken sich auf die Kristallstruktur, die Temperaturabhängigkeiten des spezifischen Widerstandes und der magnetischen Suszeptibilität. Das  $\text{RuIn}_3$  hat eine tetragonale Kristallstruktur der Raumgruppe  $P4_2/mnm$  mit einem Verhältnis der Gitterkonstanten  $c/a = 1.035$ . Die Transporteigenschaften wurden aufgrund des mit der Temperatur abnehmenden Widerstandes als metallisch bezeichnet. Die magnetische Suszeptibilität ist für Temperaturen unterhalb von 300 K negativ und deutet bei tiefen Temperaturen auf das Vorhandensein von paramagnetischen Verunreinigungen.

Die ersten  $\text{RuIn}_3$ -Einkristalle wurden als Ergebnis eines gescheiterten Kristallzuchtversuchs von  $\text{CeRuIn}_5$  erhalten. Die Charakterisierung dieser Einkristalle ergab ein halbleitendes Verhalten, welches mit dem bislang bekannten Eigenschaften von  $\text{RuIn}_3$  nicht übereinstimmte.

Aus diesem Grund wurden mittels Flussmittelverfahren  $\text{RuIn}_3$ -Einkristalle aus einem Indiumflussmittel hergestellt. Dabei wurden aufgrund des unbekanntes Phasendiagramms durch viele Einkristallzuchtversuche die optimalen Wachstumsbedingungen für diese Verbindung ermittelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Einkristalle als auch polykristalline Proben hinsichtlich ihrer elektronischen und kalorischen Eigenschaften untersucht. Dabei sollte durch die Bestimmung der Zusammensetzung der Proben und der Messung des spezifischen Widerstandes das Auftreten des metallischen und des halbleitenden Verhaltens erklärt werden. Zusätzlich werden die ersten Berechnungen der Bandstruktur und der Zustandsdichte präsentiert, welche ebenfalls die elektronischen Eigenschaften der Verbindung beschreiben.

Am Anfang dieser Arbeit wird auf die Theorie der Halbleiter eingegangen, insbesondere auf die Änderung der elektronischen Eigenschaften mit zunehmender Dotierung und den damit verbundenen Mott Metall-Isolator Übergang. Anschließend werden die verschiedenen Streumechanismen der Ladungsträger in Halbleitern und deren Verhalten in einem Magnetfeld erläutert. In Kapitel 3 wird das theoretische Konzept der Supraleitung, welche durch Elektron-Phonon Kopplung zustande kommt, erläutert. Dabei wird die Eliashberg-Theorie der Supraleitung behandelt, welche eine Erweiterung der BCS-Theorie darstellt. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messmethoden werden in Kapitel 4 vorgestellt. Die Ergebnisse zum bordotierten Diamant und deren Diskussion befinden sich in Kapitel 5. Die Untersuchungen an der Verbindung  $\text{RuIn}_3$  sind im Kapitel 6 dargestellt. Anschließend findet eine Zusammenfassung aller Resultate statt und es wird ein Ausblick gegeben.



# Kapitel 2

## Theorie der Halbleiter

Halbleiter sind durch eine Energielücke  $\Delta = E_C - E_V$  zwischen dem Leitungsband und dem Valenzband gekennzeichnet, dabei sind  $E_C$  und  $E_V$  das Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes. Die Größe der Energielücke beträgt z. B. für Silizium 1.11 eV und für Diamant 5.5 eV. Bei hohen Temperaturen, verglichen mit der Energielücke des Halbleiters, können die Ladungsträger thermisch über die Energielücke angeregt werden. Mit abnehmender Temperatur wird die Wahrscheinlichkeit für thermische Anregungen der Ladungsträger klein, so dass nur wenige freie Ladungsträger existieren. Die Ladungsträgerkonzentration in Halbleitern ist um mehrere Zehnerpotenzen kleiner als bei Metallen, wodurch auch die Leitfähigkeit deutlich geringer ist, selbst wenn die Beweglichkeit  $\mu$  der Ladungsträger die von Metallen übersteigt. In Halbleitern gibt es zwei verschiedene Ladungsträgerarten: Löcher und Elektronen. Durch gezielten Einbau von Fremdatomen, der so genannten Dotierung, kann die Konzentration einer oder beider Ladungsträgersorten deutlich erhöht werden. Dadurch verändern sich die Eigenschaften eines Halbleiters. Bei hinreichend hoher Dotierung können sogar metallische Eigenschaften erreicht werden. Aufgrund der Existenz freier und lokalisierter Ladungsträger, sowie der neutralen und ionisierten Störstellen sind verschiedene Streumechanismen der Ladungsträger möglich, welche im Folgenden für reine und dotierte Halbleiter vorgestellt und deren Auswirkungen auf die Temperaturabhängigkeit der Transportphänomene erläutert werden.

### 2.1 Eigenhalbleiter

Ein Halbleiter wird als Eigenhalbleiter oder intrinsisch bezeichnet, wenn in diesem keine Störstellen vorliegen. In diesem Fall wird bei einer Anregung eines Elektrons in das Leitungsband ein Defektelektron (Loch) im Valenzband erzeugt. Bei einem Eigenhalbleiter ist somit die Zahl der Elektronen gleich der Zahl der Löcher, weil diese

simultan entstehen. Mit den effektiven Zustandsdichten des Valenzbandes  $N_V$  und des Leitungsbandes  $N_C$  (Gleichung 2.2) ändert sich die Konzentration der freien Elektronen  $n$  und Löcher  $p$  mit der Temperatur gemäß:

$$n = p = \sqrt{N_C N_V} \exp \left[ -\frac{\Delta}{2k_B T} \right] \quad (2.1)$$

Die effektiven Zustandsdichten sind definiert durch:

$$N_C = 2 \cdot \left( \frac{m_e^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad N_V = 2 \cdot \left( \frac{m_h^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.2)$$

Dabei sind  $m_e^*$  und  $m_h^*$  die effektiven Massen der Elektronen und Löcher, die sich nach Gleichung (2.3) aus der Krümmung des jeweiligen Bandes ergeben und  $\Delta$  die Energielücke des Halbleiters.

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (2.3)$$

In Abbildung 2.1 ist ein vereinfachtes Bändermodell und die Zustandsdichte für einen intrinsischen Halbleiter dargestellt. Bei entarteten Bändern mit verschiedenen Krümmungen kann es sowohl leichte, als auch schwere Löcher oder Elektronen geben. Das chemische Potential  $\eta$  befindet sich in der Energielücke und dessen Lage wird durch die Gleichung (2.4) beschrieben.

$$\eta = \frac{E_C + E_V}{2} + k_B T \ln \left( \frac{m_h^*}{m_e^*} \right)^{3/4} \quad (2.4)$$

Bei  $T = 0$  K liegt das chemische Potential genau zwischen dem Leitungsband und Valenzband und verändert sich linear mit der Temperatur, falls die effektiven Massen ungleich sind.

## 2.2 Schwach dotierte Halbleiter

Durch Dotierung eines Halbleiters mit Fremdatomen werden gezielt Störstellen eingefügt. Diese können sowohl substantiell als auch interstitiell sein. Abhängig von der Valenz des Fremdatoms relativ zu der des Wirtatoms können zusätzlich schwach gebundene Löcher oder Elektronen erzeugt werden. Die Zustände, die von solchen Elektronen eingenommen werden, werden Donatorzustände genannt und befinden sich in der Energielücke um  $\Delta E_D = E_C - E_D$  unterhalb des Leitungsbandes. Akzeptorzustände erzeugen Löcher und befinden sich um  $\Delta E_A = E_A - E_V$  oberhalb des Valenzbandes. Ein Halbleiter mit Akzeptorzuständen wird als p-leitend, mit Donatorzuständen dagegen als n-leitend bezeichnet. Die Donator- und Akzeptorniveaus mit den zugehörigen

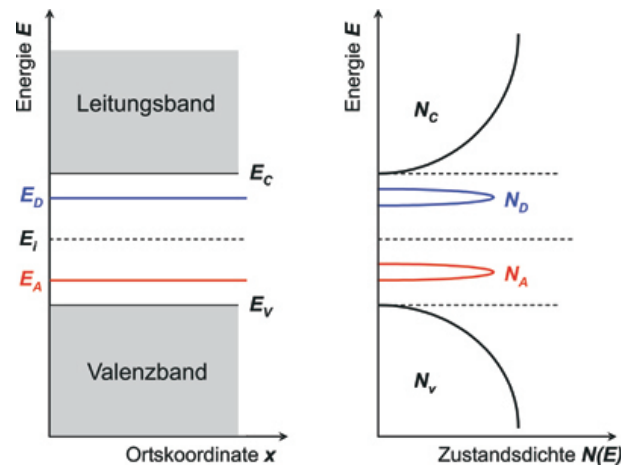


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Bänder, der entsprechenden Zustandsdichte für einen intrinsischen (schwarz), einen p-dotierten (rot) und einen n-dotierten (blau) Halbleiter.

Zustandsdichten sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Konzentration der Donatoren ist  $N_D$  und die der Akzeptoren  $N_A$ . Der energetische Abstand des Störzustandes von einem Band wird auch als Ionisierungsenergie bezeichnet. Falls nur eine Störstellenart existiert, z.B. die Akzeptoren, so sind nicht nur Übergänge aus dem Valenz- in das Leitungsband, sondern auch aus dem Valenzband in das Störniveau möglich. Bei hohen Temperaturen sind zusätzlich thermische Anregungen der Ladungsträger aus dem Valenz- in das Leitungsband möglich, wodurch freie Löcher und Elektronen gleichzeitig entstehen. In diesem Temperaturbereich verhält sich der dotierte Halbleiter nahezu wie ein Eigenhalbleiter. Mit abnehmender Temperatur können keine Übergänge mehr in das Leitungsband stattfinden, sondern nur Anregungen der Ladungsträger in das Störniveau, dessen Ionisierungsenergie aber vergleichbar klein ist zur intrinsischen Energielücke. Somit ist das Störniveau vollständig besetzt, und die Ladungsträgerkonzentration bleibt mit abnehmender Temperatur konstant. Dieses Verhalten wird als Störstellenerschöpfung bezeichnet. Bei tiefen Temperaturen  $k_B T \ll \Delta E_A$  nimmt die thermische Anregung der Ladungsträger aus dem Valenzband in das Störniveau ab und deren Konzentration fällt exponentiell ab. Somit ergibt sich in dem Fall der Störstellenleitung für die Temperaturabhängigkeit der Löcherkonzentration:

$$p = \sqrt{\frac{N_V N_A}{2}} \exp\left[-\frac{\Delta E_A}{2k_B T}\right] \quad (2.5)$$

Im dotierten Halbleiter hängt die Lage des chemischen Potentials sehr stark von der Temperatur ab. Am Beispiel eines p-dotierten Halbleiters lässt sich bei hinreichend tiefen Temperaturen eine vereinfachte Gleichung für die Lage des chemischen Potentials

angeben:

$$\eta = \frac{E_V + E_A}{2} - \frac{k_B T}{2} \ln \left( \frac{N_A}{2N_V} \right) \quad (2.6)$$

Bei  $T = 0$  liegt das chemische Potential zwischen dem Valenzband und dem Akzeptorniveau.

In einem Halbleiter können aber sowohl Akzeptoren, als auch Donatoren vorhanden sein. Der Kompensationsgrad  $K$  ist durch das Verhältnis der beiden Konzentrationen definiert und ist maximal gleich 1. So gilt für den vollständig kompensierten Halbleiter  $K = 1$ . Bei abnehmendem  $K$  spricht man von einem teilweise kompensierten Halbleiter. Der Fall, dass nur Donatoren oder Akzeptoren vorhanden sind, ist durch  $K = 0$  gekennzeichnet. Das Vorhandensein von zwei Ladungsträgersorten, also  $K > 0$ , wirkt sich sehr stark auf die elektronischen Eigenschaften des Halbleiters aus.

## 2.3 Stark dotierte Halbleiter

Eine schwache Dotierung eines Halbleiters mit nur einer Sorte von Fremdatomen führt zur Ausbildung eines Störniveaus, wobei die Störstellen räumlich so weit von einander getrennt sind, dass sie nicht miteinander wechselwirken. Solche isolierten Störstellen, welche auch als lokalisiert bezeichnet werden, können mit Hilfe des Wasserstoffmodells beschrieben werden. Die Ausdehnung der Störstelle, bzw. der so genannte Lokalisierungsradius, entspricht dann einem effektiven Bohrschen Radius  $a_B^*$ , welcher sich aus dem Bohrradius unter Berücksichtigung der effektiven Masse  $m^*$  und der Dielektrizitätskonstante des Mediums  $\epsilon_r$  wie folgt ergibt.

$$a_B^* = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m^* e^2} \epsilon_r \quad (2.7)$$

Die theoretische Beschreibung der Störstellen erfolgt durch Wellenfunktionen. Der gesamte Festkörper kann durch eine Gesamtwellenfunktion beschrieben werden, die sich aus dem Produkt der einzelnen Wellenfunktionen ergibt. Somit sind die Zustände in einem solchen Festkörper hochgradig entartet. Bei zunehmender Dotierung sinkt der Abstand zwischen den Störstellen, so dass diese miteinander wechselwirken können. Die Wechselwirkung entsteht durch den Überlapp der einzelnen Wellenfunktionen, wodurch die Entartung teilweise oder vollständig aufgehoben werden kann. Wenn die Entartung vollständig aufgehoben wird, spaltet jedes dieser wasserstoffartiger Niveaus in Unterniveaus auf und es bildet sich ein quasikontinuierlicher Energiebereich. Es entsteht ein Energieband, welches durch Störstellen hervorgerufen wurde, auch Störband genannt. Die Breite  $W$  dieses Störbandes hängt von der Größe des Überlappintegrals der Wellenfunktionen benachbarter Störstellen ab, welcher seinerseits von dem Ab-



stand der Störstellen und somit von deren Konzentration abhängt [17]. In einem stark dotierten Halbleiter kann der energetische Abstand vom Störband zum Valenz- oder Leitungsband sehr klein werden, so dass die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration sehr gering ist. Bei hinreichend hoher Dotierung kann das Störband so breit werden, dass es mit dem Valenz- oder Leitungsband, je nach Störstellenart, überlappt. Dieser Prozess ist ein so genannter Mott Metall-Isolator Übergang. Die kritische Ladungsträgerkonzentration für kristalline Halbleiter bei der dieser Übergang eintritt, wurde von Mott angegeben [3]:

$$n_c^{1/3} \cdot a_B^* \approx 0.26 \quad (2.8)$$

In diesem Fall liegt dann ein entarteter Halbleiter vor, bei dem das chemische Potential im Valenz- oder Leitungsband liegt.

## 2.4 Transportphänomene in Halbleitern

### 2.4.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit eines Festkörpers wird durch verschiedene Streumechanismen der Ladungsträger begrenzt. Diese Streuvorgänge können durch die Relaxationszeiten  $\tau_i$  beschrieben werden. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit wirkt neben der Ladungsträgerkonzentration mitbestimmend auf die Leitfähigkeit  $\sigma$  des Materials. Bei Wirkung mehrerer Streumechanismen setzt sich nach der Matthiessenschen Regel [18] die Relaxationszeit aus den einzelnen Relaxationszeiten zusammen:

$$\tau^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1} \quad (2.9)$$

Die elektrische Leitfähigkeit ist nach Drude gegeben durch:

$$\sigma = ne\mu_D = \frac{ne^2\tau}{m^*} = \frac{ne^2\ell}{v_D m^*} \quad (2.10)$$

Dabei ist  $\ell$  die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger,  $v_D$  deren Driftgeschwindigkeit und  $\mu_D$  die Driftbeweglichkeit. Die mittlere freie Weglänge ist umgekehrt proportional zu der Anzahl der Streuzentren. Bei endlichen Temperaturen existieren in einem kristallinen Festkörper thermische Phononen. Diese können akustische und optische Phononen sein, wobei die optischen Phononen eine höhere Energie haben. Die Anzahl der akustischen Phononen hängt linear mit der Temperatur  $T$  zusammen, und die mittlere Geschwindigkeit der Ladungsträger ist für nicht entartete Halbleiter proportional zu  $\sqrt{T}$ , so dass die Relaxationszeit eine  $T^{-3/2}$ -Abhängigkeit zeigt. Die optischen Phononen existieren nur bei höheren Temperaturen und ihre Anzahl hängt unterhalb der

Debye-Temperatur  $\Theta_D$  exponentiell von der Temperatur ab  $[\exp(\Theta_D/T) - 1]^{-1}$ . Für tiefe Temperaturen  $T \ll \Theta_D$  und für eine von der Energie der Ladungsträger unabhängige Streuung kann die Relaxationszeit durch eine  $\exp(\Theta_D/T)$ -Abhängigkeit beschrieben werden.

Die Streuung an Störstellenionen entsteht durch die Ablenkung der bewegten Ladungsträger durch das abgeschirmte Coulomb-Potential der Atomrümpfe. Die Relaxationszeit hängt dabei von der Energie der Ladungsträger und somit von der Temperatur:  $E \propto k_B T$  ab. Bei hohen Temperaturen ist  $\tau \propto E^{3/2} \propto T^{3/2}$  und bei tiefen Temperaturen  $\tau \propto E^{-1/2} \propto T^{-1/2}$ .

Die Streuung an neutralen Störstellen hat einen isotropen Charakter und hängt nicht von der Energie der Ladungsträger ab. Somit ist dieser Streuprozess temperaturunabhängig. In Tabelle 2.1 sind die Temperaturabhängigkeiten der Relaxationszeiten für verschiedene Streuprozesse und Temperaturbereiche dargestellt. Für eine von der Temperatur unabhängige effektive Masse  $m^*$  ist die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit durch die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit gegeben.

Streumechanismus	Tiefe Temperaturen	Hohe Temperaturen
optische Phononen	$\exp(\Theta_D/T)$	$T^{-1}$
akustische Phononen	$T^{-3/2}$	$T^{-3/2}$
ionisierte Störstellen	$T^{-1/2}$	$T^{3/2}$
neutrale Störstellen	konst.	konst.

*Tabelle 2.1: Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten für unterschiedliche Streuprozesse.*

Falls in einem Halbleiter sowohl Löcher als auch Elektronen existieren, muss die elektrische Leitfähigkeit (Gleichung 2.10) modifiziert werden. Beide Ladungsträgersorten tragen zur Gesamtleitfähigkeit des Materials bei. Es ergibt sich somit:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = e(n_e \mu_e + n_h \mu_h) \quad (2.11)$$

## 2.4.2 Galvanometrische Erscheinungen

Zu den galvanometrischen Erscheinungen zählen der normale Magnetowiderstand und der Hall-Effekt. Beide Effekte beruhen auf der Ablenkung bewegter Ladungen im Magnetfeld, welche durch die Lorentzkraft hervorgerufen wird. Durch diese Ablenkung legen die Ladungsträger im Mittel eine längere Wegstrecke zurück als im magnetfeldfreien Fall. Dadurch nimmt der Widerstand im Magnetfeld zu, was auch als Magne-

towiderstand bezeichnet wird. Bei dem Magnetowiderstand wird zwischen dem longitudinalen und dem transversalen Effekt unterschieden. Im longitudinalen Fall ist das angelegte Magnetfeld parallel und beim transversalen hingegen senkrecht zum Stromfluss. Im Folgenden soll nur der transversale Effekt betrachtet werden. Das Auftreten der longitudinalen magnetischen Widerstandsänderung kann nicht durch konventionelle Vorgänge erklärt werden.

Der Hall-Effekt beruht ebenfalls auf der Existenz der Lorentzkraft. Aufgrund der Ablenkung der Ladungsträger im Magnetfeld baut sich senkrecht zum Stromfluss ein elektrisches Feld auf. Die somit erzeugte Spannung, welche senkrecht zum Stromfluss gemessen wird, wird als Hallspannung bezeichnet.

Liegt in einem Halbleiter nur eine Ladungsträgersorte vor, so ergibt sich der Magnetowiderstand für kleine Magnetfelder zu:

$$\frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} \equiv \frac{\Delta\rho}{\rho} = c\mu_D^2 B^2 \quad (2.12)$$

Dabei sind  $\rho(B)$  und  $\rho(0)$  der spezifische Widerstand mit und ohne Magnetfeld und  $\mu_D$  die Driftbeweglichkeit der Ladungsträger. Diese Bedingung gilt, falls  $\mu_D^2 B^2 \ll 1$ . Für den Fall hoher Magnetfelder, also  $\mu_D^2 B^2 \geq 1$  erreicht der Magnetowiderstand eine Sättigung, deren Wert vom Streumechanismus abhängt. Die Streukonstante  $c$  ist von der Größenordnung 1.

Für die Hallspannung gilt:

$$U_H = R_H \frac{IB}{d} \quad (2.13)$$

Dabei ist  $I$  der Strom durch die Probe,  $B$  die Magnetflussdichte und  $d$  die Dicke der Probe. Der Hallkoeffizient  $R_H$  und die Hallbeweglichkeit  $\mu_H$  sind gegeben durch:

$$R_H = \frac{1}{ne} \quad \mu_H = \frac{\sigma}{R_H} \quad (2.14)$$

wobei  $n$  die Ladungsträgerkonzentration ist. Der Hallkoeffizient ist auf Grund des Vorzeichens der Ladung für Elektronen negativ und für Löcher positiv. Somit kann im Einbandmodell aus dem Magnetowiderstand die Beweglichkeit der Ladungsträger und aus der Hallspannung deren Konzentration bestimmt werden.

Die Hallspannung ist keine materialspezifische Größe, weil diese noch die Probendicke enthält. Um den Unterschied zwischen verschiedenen Proben deutlich machen zu können, wird der Hallwiderstand  $\rho_{xy}$  betrachtet. Dieser setzt sich aus der Stromdichte  $j_x$  und dem dazu senkrecht gerichteten Hallfeld  $E_y$  gemäß:

$$\rho_{xy} = \frac{E_y}{j_x} \quad (2.15)$$

zusammen.

Bei den Halbleitern können sowohl Elektronen als auch Löcher als Ladungsträger vor-

handen sein, welche in Magnetfeldern aufgrund des Vorzeichens der Ladung in entgegengesetzte Richtungen abgelenkt werden. Die Größe der Beweglichkeit der Elektronen und Löcher kann ebenfalls stark voneinander abweichen. Diese beiden Effekte werden im Zweibandmodell berücksichtigt. Für den Magnetowiderstand und für den Hallkoeffizienten ergeben sich folgende Gleichungen [19]

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\sigma_e\sigma_h(\mu_e - \mu_h)^2 B^2}{(\sigma_e + \sigma_h)^2 + (\sigma_e\mu_e + \sigma_h\mu_h)^2 B^2} \quad (2.16)$$

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{n_h\mu_h^2 - n_e\mu_e^2}{(n_h\mu_h + n_e\mu_e)^2} \quad (2.17)$$

Der Magnetowiderstand nimmt auch in diesem Modell bei schwachen Feldern quadratisch mit  $B$  zu und erreicht bei hohen Feldern eine Sättigung.

Das Vorhandensein von Ladungsträgern mit unterschiedlichen Vorzeichen der Ladung kann zu Kompensationseffekten führen, die ihrerseits den Hallkoeffizienten verändern. So bestimmt bei gleicher Ladungsträgerkonzentration der Elektronen und Löcher, was in einem Eigenhalbleiter im intrinsischen Bereich der Fall ist, die größere Beweglichkeit das Vorzeichen des Hallkoeffizienten. Außerdem ist der Fall  $R_H = 0$  möglich, die dazugehörige Temperatur wird als Inversionstemperatur bezeichnet.

Für Metalle und entartete Halbleiter besteht kein Unterschied zwischen der Drift- und Hallbeweglichkeit. Für die nichtentarteten Halbleiter gilt:  $\mu_D = \mu_H/K$ . Dabei ist  $K$  eine Konstante, die vom Streumechanismus abhängt und deren Wert zwischen 1 und 5.3 liegt [20].

### 2.4.3 Spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität eines Festkörpers setzt sich aus einem Beitrag der Elektronen und der Phononen zusammen und lässt sich für tiefe Temperatur schreiben als

$$C = \gamma T + AT^3 = \frac{\pi^2}{3} g(E_F) k_B^2 T + \frac{12\pi^4}{5} \frac{T^3}{N} k_B \Theta_D^3 \quad (2.18)$$

Der Sommerfeld-Koeffizient  $\gamma$  beschreibt den Beitrag der Elektronen, welcher proportional zur Temperatur ist, dabei ist  $g(E_F)$  die Zustandsdichte der Elektronen bei der Fermi-Energie. Der Beitrag der Phononen wird durch die Konstante  $A$  beschrieben. Dabei gibt  $N$  die Gesamtzahl der Eigenschwingungen der akustischen Phononen an. Der Beitrag der Phononen ist bei tiefen Temperaturen proportional zu  $T^3$  und geht zu hohen Temperaturen in den Wert von Dulong-Petit [18] über. Somit kann aus der Messung der spezifischen Wärmekapazität die Debye-Temperatur bestimmt werden.

# Kapitel 3

## Theorie der Supraleitung

Die theoretische Beschreibung des supraleitenden Zustandes durch die Existenz einer Elektron-Phonon Wechselwirkung wurde von Bardeen, Cooper und Schrieffer in den 50-er Jahren entwickelt, bekannt als BCS-Theorie [21]. Der Ausgangspunkt ist eine attraktive Wechselwirkung der Elektronen untereinander, vermittelt durch den Austausch virtueller Phononen. Das Einsetzen des supraleitenden Zustandes, welches mit dem Verschwinden des elektrischen Widerstandes des Materials verbunden ist, erfolgt unterhalb einer kritischen Temperatur  $T_c$ . Die Größe dieser Übergangstemperatur konnte allerdings im Rahmen der BCS-Theorie nicht für alle Supraleiter richtig angegeben werden. Erst durch weitere Modifizierungen von Eliashberg [22], Morel und Anderson [23] ist es möglich, die supraleitenden Eigenschaften korrekt zu beschreiben. In diesem Kapitel wird die attraktive Wechselwirkung zwischen den Elektronen und somit die Bildung von Cooper-Paaren erläutert werden. Des Weiteren soll das Verhalten von Supraleitern in äußeren Magnetfeldern behandelt werden.

### 3.1 Elektron-Phonon Wechselwirkung

Eine von Fröhlich [24] entwickelte Theorie der Elektron-Phonon Wechselwirkung beruht auf der Emission bzw. Absorption eines "virtuellen" Phonons durch ein Elektron. Dabei emittiert ein Elektron im Zustand  $\mathbf{k}_1$  ein Phonon und wird in den Zustand  $\mathbf{k}_1 - \mathbf{q}$  gestreut, wobei  $\mathbf{q}$  der Wellenvektor des Phonons ist. Ein zweites Elektron im Zustand  $\mathbf{k}_2$  absorbiert dieses Phonon und wird in den Zustand  $\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}$  gestreut (Abbildung 3.1). Aus der Störungsrechnung ergibt sich die Wechselwirkungskonstante [19] zu:

$$V_{k_1, k_2} = \frac{\alpha^2 \hbar \omega_q}{(E_{k+q} - E_k)^2 - (\hbar \omega_q)^2} \quad (3.1)$$

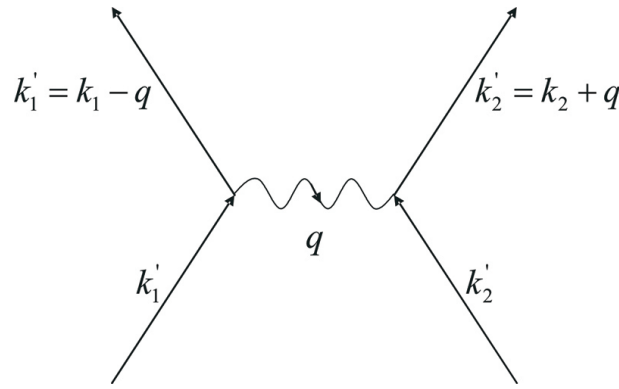


Abbildung 3.1: Elektron-Elektron Wechselwirkung durch Phononenaustausch.

dabei ist  $\alpha$  der Elektron-Phonon Kopplungsparameter.  $V_{k_1, k_2}$  ist im allgemeinen positiv, jedoch für ein schmales durch

$$|E_{k+q} - E_k| < \hbar\omega_q \quad (3.2)$$

bestimmtes Energiegebiet ist die Wechselwirkungskonstante negativ, und somit ist die Wechselwirkung zwischen den Elektronen attraktiv. Die maximale Energie des Phonons ist die Debye-Energie  $\hbar\omega_D$ , somit befinden sich die an der attraktiven Elektron-Phonon Wechselwirkung teilnehmenden Elektronen in einem schmalen Energiebereich  $|E_{k+q} - E_k| < E_F \pm \hbar\omega_D$  um die Fermi-Energie. Dadurch ist die Energie, die bei der Streuung beider Elektronen aneinander übertragen wird, sehr klein im Vergleich zur Fermi-Energie. In diesem Fall kann die Wechselwirkung als konstant angenommen werden und lässt sich schreiben als

$$V_{k_1, k_2} = \begin{cases} -V_0 & \text{falls } |E_{k_1}|, |E_{k_2}| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.3)$$

## 3.2 Cooper-Paare

Die Theorie der Elektron-Phonon Wechselwirkung macht keine Einschränkungen, welche Elektronen daran teilnehmen, lediglich nur, dass diese aus einem Bereich mit  $E_F \pm \hbar\omega_D$  stammen. Mit der Annahme einer sphärischen Fermi-Fläche bei  $T = 0$  K sind alle Zustände unterhalb  $k_F$  besetzt und darüber frei. Dabei stellte Cooper [25] die Frage nach dem Verhalten zweier in das System zusätzlich eingebrachter Elektronen. Wegen des Pauli-Prinzips müssen diese Elektronen Zustände oberhalb der Fermi-Energie annehmen. Die Wellenzahlen dieser Elektronen sollen  $k_1$  und  $k_2$ , größer als  $k_F$  sein. Im Folgenden soll nur die attraktive Wechselwirkung aus Gleichung (3.3) zwischen diesen beiden Elektronen wirken. Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen ist dabei

maximal, falls der Schwerpunktimпульs des Paares verschwindet, und somit die Elektronen entgegengesetzte Impulse haben  $k_1 = -k_2$ . Die Wellenfunktion des Paares kann durch die Überlagerung einzelner Wellenfunktionen dargestellt werden

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{k > k_F} \varphi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \quad (3.4)$$

Hier ist  $|\varphi(\mathbf{k})|^2$  die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustandes  $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$ . Da die Gesamtwellenfunktion nur von  $|\mathbf{k}|$  abhängt, ist diese somit symmetrisch gegen die Vertauschung der Elektronen. Dadurch ist  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  unsymmetrisch in Bezug auf den Spin der Elektronen. Das Elektronenpaar besetzt also den Zustand mit entgegengesetzten Impulsen und entgegengesetzten Spins, dieses so genannte Cooper-Paar wird durch den Zustand

$$(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow) \quad (3.5)$$

gekennzeichnet. Um die Energie dieses Zustandes zu berechnen, wird die Paarwellenfunktion mit dem vereinfachten Potential (Gleichung 3.3) in die Schrödinger-Gleichung eingesetzt. Mit der Annahme einer schwachen Elektron-Phonon Kopplung ist das Ergebnis ein gebundener Zustand mit einer Energie  $\epsilon$  relativ zur Fermi-Energie:

$$\epsilon = -2\hbar\omega_D e^{-1/\lambda} \quad (3.6)$$

Dabei ist  $\lambda$  die Elektron-Phonon Kopplungskonstante und für den Fall schwacher Kopplung ist  $\lambda \ll 1$ . Die Kopplungskonstante ist gegeben durch

$$\lambda = g(E_F) |V_0| \quad (3.7)$$

Dabei ist  $g(E_F)$  die Zustandsdichte der Elektronen an der Fermi-Energie für eine Spinorientierung. Für die kritische Temperatur der Supraleitung ergibt sich nach der BCS-Theorie:

$$k_B T_c = -1.13 \hbar \omega_D e^{-1/\lambda} \quad (3.8)$$

Die Vorhersagen der BCS-Theorie wurden für viele Supraleiter experimentell nachgewiesen. Die Theorie kann jedoch nicht bei allen Supraleitern den Isotopen-Effekt beschreiben und versagt für den Fall starker Elektron-Phonon Wechselwirkung  $\lambda > 0.2$ . Die Annahme einer konstanten attraktiven Wechselwirkung und das statische Modell der Elektron-Phonon Wechselwirkung müssen modifiziert werden, außerdem soll die abstoßende Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen berücksichtigt werden.

### 3.3 Eliashberg-Theorie

Die Erweiterung der BCS-Theorie von Eliashberg [22] beruht auf der dynamischen Elektron-Phonon Wechselwirkung. Um diese Beschreibung zu ermöglichen, muss das

Phononenspektrum und somit die Elektron-Phonon Wechselwirkungsmatrix einbezogen werden und dadurch entstehende Retardierungseffekte berücksichtigt werden. Im Rahmen dieser Theorie ist die Elektron-Phonon Kopplungskonstante definiert durch [26]:

$$\lambda = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2(\omega)F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (3.9)$$

mit der Zustandsdichte der Phononen  $F(\omega)$  und dem effektiven Elektron-Phonon Matrixelement  $\alpha(\omega)$ . Für die Elektron-Phonon Kopplungskonstante ergibt sich dann

$$\lambda = \frac{g(E_F)J^2}{M\omega_0^2} \quad (3.10)$$

Dabei ist  $J$  das über die Fermi-Fläche gemittelte Elektron-Ion Matrixelement, welches auf das bei der Auslenkung eines Ions der Masse  $M$  entstehende Deformationspotential  $D$  zurückzuführen ist. Weiterhin bezeichnet  $\omega_0$  die gemittelte charakteristische Phononenfrequenz. Die zwischen den Elektronen wirkende abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung muss aufgrund der Retardierung, also der verschiedenen Frequenzabhängigkeiten der Coulomb-Wechselwirkung und der Phononen, weiter reduziert werden. Das geschieht durch die Wahl eines Pseudopotentials, welches die verschiedenen Abschneidefrequenzen berücksichtigt. Mit dem abgeschirmten, effektiven Coulomb-Potential in Thomas-Fermi-Näherung  $\langle V_{TF} \rangle_{FS}$ , gemittelt über die Fermi-Fläche, ergibt sich für die reduzierte effektive Wechselwirkung [27]:

$$U = \frac{\langle V_{TF} \rangle_{FS}}{1 + g(E_F) \langle V_{TF} \rangle_{FS} \ln\left(\frac{E_F}{\hbar\omega_C}\right)} \quad (3.11)$$

Dabei werden  $E_F/\hbar$  als Abschneidefrequenz für Elektronen und  $\omega_C$  als maximale Phononenfrequenz angenommen. Somit ergibt sich für das Coulomb-Pseudopotential  $\mu^*$

$$\mu^* = g(E_F)U \quad (3.12)$$

Mit der Wahl der der Elektron-Phonon Kopplungskonstante (Gleichung 3.10) und des Coulomb-Pseudopotentials (Gleichung 3.12) kann die Übergangstemperatur des Supraleiters berechnet werden. Dabei wird die Formulierung von McMillan [28] verwendet, wobei die Zahlenfaktoren sich auf die Eigenschaften von Niob beziehen. Die allgemein geltende Gleichung für den Fall starker Elektron-Phonon Kopplung ergibt sich dann:

$$k_B T_c = \frac{\hbar\omega_C}{1.2} \exp\left(-\frac{1 + \lambda}{\lambda - \mu^*(1 + \lambda)}\right) \quad (3.13)$$

### 3.4 Supraleiter im Magnetfeld

Ein Supraleiter verhält sich in einem externen Magnetfeld als ein idealer Diamagnet. Das bedeutet, dass beim Anlegen eines externen Magnetfeldes  $H$  im Inneren des Supraleiters eine Magnetisierung aufgebaut wird, für die  $\mathbf{H} = -\mathbf{M}$  gilt. Somit muss wegen



$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$  im Inneren des Supraleiters  $\mathbf{B} = 0$  gelten.

Die Supraleiter werden nach ihrem Verhalten im Magnetfeld in Typen unterteilt. Im Typ I Supraleiter wird der supraleitende Zustand durch ein kritisches Magnetfeld  $H_c$  zerstört. Typ II Supraleiter besitzen zwei verschiedene kritische Felder: das untere kritische Feld  $H_{c1}$  und das obere kritische Feld  $H_{c2}$ . Der Bereich, in dem  $H_{c1} < H < H_{c2}$  ist, heißt Shubnikov-Phase. Für Magnetfelder, die kleiner sind als das untere kritische Feld, verhält sich der Typ II Supraleiter ebenfalls wie ein idealer Diamagnet. In der Shubnikov-Phase dringt das Magnetfeld in Form von Flussschläuchen in den Supraleiter ein. Bei weiterer Erhöhung des externen Feldes nimmt die Anzahl der Flussschläuche und somit die magnetische Flussdichte  $\mathbf{B}$  im Inneren zu, bis das obere kritische Feld  $H_{c2}$  erreicht und die Supraleitung zerstört ist.

In der Shubnikov-Phase entstehen Grenzflächen zwischen den normalleitenden Flussschläuchen und der supraleitenden Matrix (Abbildung 3.2). Diese Grenzflächen sind nicht scharf ausgebildet, sondern die magnetische Flussdichte klingt exponentiell in dem Supraleiter ab:

$$B = B_0 e^{-x/\lambda_L} \quad \text{mit} \quad \lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}} \quad (3.14)$$

Dabei bezeichnet  $x$  die Entfernung von der Grenzfläche,  $\lambda_L$  die Londonsche Eindringtiefe und  $n_s$  die Dichte der supraleitenden Ladungsträger, welche als konstant angenommen wird. Die Londonsche Eindringtiefe ist eine fundamentale, für einen Supraleiter charakteristische Größe.

Im Rahmen der Ginzburg-Landau-Theorie der Phasenübergänge wird die Dichte der

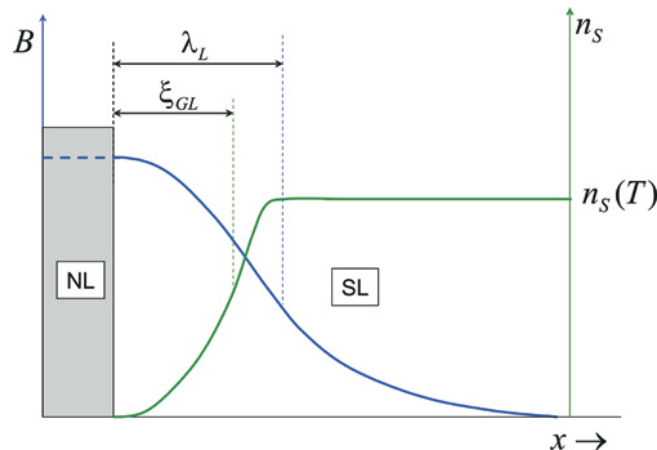


Abbildung 3.2: Grenzfläche zwischen einem Normalleiter und einem Typ II Supraleiter und die charakteristischen Längen  $\lambda_L$  und  $\xi_{GL}$ .

supraleitenden Ladungsträger nicht mehr als konstant angenommen, sondern als veränderlich in der Nähe der Phasengrenze. Die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge  $\xi_{GL}$  ist

ein Maß dafür, über welche Länge die Cooper-Paardichte bei einem örtlich veränderlichen Magnetfeld variiert. In dem Zwischenzustand nahe am  $B_{c2}$  sind die Flussschläuche so dicht aneinander, wie es die Kohärenzlänge erlaubt, damit der supraleitende Zustand gerade noch besteht. Es gilt

$$B_{c2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{GL}^2(T)} \quad (3.15)$$

Somit nimmt bei  $B_{c2}$  ein Flussquant  $\Phi_0 = h/2e = 2.07 \cdot 10^{-15}$  T eine Fläche von  $2\pi\xi_{GL}^2$  ein. Das Verhältnis aus der Londonschen Eindringtiefe und der Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge wird als Ginzburg-Landau-Parameter  $\kappa$  bezeichnet. Dieser Parameter unterteilt die Supraleiter folgendermaßen in Typ I und II:

$$\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi_{GL}} \quad \begin{cases} < 1/\sqrt{2} \rightarrow \text{Typ I} \\ \geq 1/\sqrt{2} \rightarrow \text{Typ II} \end{cases} \quad (3.16)$$

Eine weitere Länge, die bei der Beschreibung des supraleitenden Zustandes auftritt, ist die Kohärenzlänge  $\xi_0$ , welche die Ausdehnung eines Cooper-Paares in BCS-Theorie beschreibt. Von der Drude-Theorie ausgehend kann für Metalle eine mittlere freie Weglänge  $\ell = v_F\tau$  berechnet werden. Im Falle eines stark verunreinigten Supraleiters nimmt die mittlere freie Weglänge ab. Der Vergleich zwischen der Kohärenzlänge und der mittleren freien Weglänge ist ein Maß für die Reinheit des Supraleiters. Dabei befindet sich der Supraleiter im "reinem" Grenzfall (engl: *clean limit*) falls  $\ell \gg \xi_0$  ist und im "schmutzigen" Grenzfall (engl: *dirty limit*) falls  $\ell < \xi_0$ .

# Kapitel 4

## Messmethoden

Die Messungen des elektrischen Widerstandes und der spezifischen Wärmekapazität wurden in einem PPMS-System (Physical Properties Measurement System) der Firma *Quantum Design* durchgeführt. Der zugängliche Temperaturbereich liegt zwischen 2 K und 400 K. Ebenfalls wurden einige Messungen des Magnetowiderstandes und des Hall-Effekts in einem Magnetfeld mit  $B \leq 9$  T in dem PPMS-System angefertigt. Die Tieftemperaturmessungen des elektrischen Widerstandes, des Magnetowiderstandes und des Hall-Effektes in einem Temperaturbereich ( $50 \text{ mK} \leq T \leq 5 \text{ K}$ ) wurden in einem Entmagnetisierungskryostaten durchgeführt. In diesem Kapitel werden sowohl die Messapparaturen, als auch deren Funktionsweise kurz vorgestellt.

### 4.1 Strukturanalyse

#### 4.1.1 Röntgendiffraktometrie

Die Orientierung von Kristalloberflächen und die strukturelle Untersuchung an kristallinem Pulver erfolgt mittels Röntgendiffraktometrie an einer *Siemens D5000* Anlage.

Das Diffraktometer ist mit einer Kupferanode ausgestattet. In dem Anodenmaterial finden Übergänge der Elektronen aus der L-Schale in die K-Schale statt, dabei entstehen so genannte  $\text{Cu}(\text{K}_\alpha)$ -Strahlen. Übergänge aus der M- in die K-Schale führen zur  $\text{Cu}(\text{K}_\beta)$ -Strahlung. Durch die Verwendung eines Monochromators wird die  $\text{Cu}(\text{K}_\beta)$ -Strahlung herausgefiltert. Es bleibt eine Dublette der  $\text{Cu}(\text{K}_\alpha)$ -Strahlung, also  $\text{Cu}(\text{K}_{\alpha 1})$  mit  $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$  und  $\text{Cu}(\text{K}_{\alpha 2})$  mit  $\lambda = 0.15443 \text{ nm}$  in einem Intensitätsverhältnis von 2:1. Damit ergibt sich eine gemittelte Wellenlänge der Strahlung von  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ . Gemessen wird die Abhängigkeit der Intensität der an der Probe gebeugten Röntgenstrahlung vom Einfallswinkel. Dabei wird die meist gebräuchliche  $\theta$ - $2\theta$ -Anordnung

in Bragg-Brentano-Geometrie benutzt. Die Röntgenstrahlung wird nach der Bragg-Bedingung

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4.1)$$

an den Gitterebenen gestreut. Dabei ist  $d$  der Gitterabstand in Richtung der Probenoberflächennormale und  $\theta$  der Winkel zwischen der Probenebene und dem gestreuten Strahl. Mit der Annahme der elastischen Streuung ändert sich nur die Richtung des Wellenvektors  $\mathbf{k}$  der einfallenden Strahlung und nicht sein Betrag. Der Streuvektor  $\mathbf{Q}$  ist durch die Differenz der Wellenvektoren  $\mathbf{k}_1$  der gestreuten und  $\mathbf{k}_0$  der einfallenden Strahlung gegeben, also  $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ . Sein Betrag ist  $Q = 4 \pi \sin(\theta)/\lambda$ . Sobald der Streuvektor  $\mathbf{Q}$  einem reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$  oder einen vielfachen davon gleich ist, treten Intensitätsmaxima auf. Über die Position der Bragg-Reflexe kann dann auf die Gitterparameter geschlossen werden. Das reziproke Gitter und somit die Gitterebenen sind über die Millerschen Indizes  $\{hkl\}$  definiert. Jedem Intensitätsmaximum kann ein Gitterebenenabstand zugeordnet werden und es gilt:

$$d_{hkl} = \frac{2 \pi}{|\mathbf{Q}|} \quad (4.2)$$

Somit können also alle auftretenden Reflexe indiziert werden. In dem Fall einer tetragonalen Kristallstruktur ergibt sich:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{a^2}(h^2 + k^2) + \frac{1}{c^2}l^2}} \quad (4.3)$$

#### 4.1.2 Rastreelektronenmikroskopie (REM)

Die Rastreelektronenmikroskopie ist ein bildgebendes Verfahren, welches eine sehr hohe Auflösung leistet. In dieser Arbeit wurden mit Hilfe eines Rastreelektronenmikroskops Aufnahmen von makroskopisch großen Proben gemacht, weil die Abbildung dunkler, metallisch glänzender Proben mit einem optischen Mikroskop nicht möglich war.

Es wird ein *Zeiss Supra 35* Rastreelektronenmikroskop verwendet. Der Elektronenstrahl wird durch eine Feldemissionskathode erzeugt, ein so genannter Schottky-Emitter. Bei diesem bildgebenden Verfahren wird die Probe, bzw. ein Bereich der Probe, mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Die auf die Probe treffenden Elektronen können zum einem rückgestreut werden, wobei diese Elektronen aus einer tieferen Schicht der Probe kommen und eine hohe Energie besitzen. Sie tragen hauptsächlich zum Materialkontrast bei, weil deren Eindringtiefe von der Ordnungszahl und somit vom Material abhängt. Zum anderen kann der Elektronenstrahl in der Probe Sekun-

därelektronen erzeugen. Diese sind energiearm und kommen dadurch aus einer dünnen Oberflächenschicht der Probe und geben somit topographische Informationen. Die Sekundärelektronen besitzen eine niedrige Energie und müssen durch eine Spannung zum Detektor, einem Szintillationszähler, beschleunigt werden. Die Anzahl der detektierten Elektronen gibt den Kontrast des Bildes.

### 4.1.3 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Proben erfolgt mittels EDX-Analyse. Dabei wird ein Rasterelektronenmikroskop benutzt, welches zusätzlich die Möglichkeit der elementspezifischen Analyse bietet. Dabei wird ein *Pioneer* Detektor der Firma *Thermo Electron* verwendet, welcher ein Halbleiter-Detektor ist und die Energie der Röntgenstrahlung misst.

Die Probe wird einem hochenergetischen ( $E \approx 10$  keV) Elektronenstrahl ausgesetzt. Die einfallenden Elektronen stoßen die kernnahen Elektronen in der Probe heraus, die dabei entstehenden Fehlplätze werden durch Elektronen aus den anderen Schalen wieder gefüllt. Bei diesen Übergängen wird für jedes Element charakteristische Röntgenstrahlung emittiert, welche anschließend detektiert wird. Die Auswertung eines solchen Spektrums erlaubt eine elementspezifische Analyse der Probe. Die Intensität der Strahlung ist ein Maß für die Konzentration des Elements in der Probe. Für eine quantitative Analyse der Zusammensetzung der Probe muss das Messsignal korrigiert werden. Das geschieht durch die mitgelieferte Software.

Das gemessene Spektrum besteht sowohl aus den charakteristischen Linien, als auch aus dem Bremsspektrum, welches den Untergrund bildet und vor der Auswertung der Ergebnisse abgezogen werden muss. Die Intensität einer Röntgenlinie kann durch verschiedene Prozesse verändert werden. Diese Veränderungen werden durch das gängigste ZAF-Verfahren (Zahlenfaktor- Absorptions- Fluoreszenzkorrektur) berücksichtigt. Der Ordnungszahlenfaktor beinhaltet den Energieverlust pro Weglänge der eindringenden Elektronen und wird im wesentlichen durch die mittlere Ionisationsenergie der Probe bestimmt, die ihrerseits mit der mittleren Ordnungszahl parametrisiert wird. Die Absorptionskorrektur berücksichtigt, dass die im Inneren der Probe erzeugten Röntgenstrahlen auf dem Weg zur Probenoberfläche absorbiert werden und daher deren Intensität verringert wird. Die Absorption der Röntgenstrahlen in der Probe kann ebenfalls zu Elektronenübergängen führen, welche charakteristische Strahlung mit geringerer Energie erzeugen. Dadurch wird die energiereichere Linie zusätzlich zur Absorption geschwächt, die energieärmere gewinnt hierdurch an Intensität. Diese Effekte werden durch die so genannte Fluoreszenzkorrektur beschrieben. Die durch die

ZAF-Korrektur gewonnen Intensitäten der Röntgenlinien können zur Analyse der Zusammensetzung verwendet werden. Der Elektronenstrahl ist in der Ebene beweglich und somit kann die Analyse an verschiedenen Stellen der Probe durchgeführt werden.

## 4.2 Erzeugung tiefer Temperaturen

Zur Erzeugung tiefer Temperaturen wird ein Entmagnetisierungskryostat verwendet [29], dessen Funktionsweise auf der adiabatischen Entmagnetisierung eines paramagnetischen Salzes basiert. Dieses Prinzip beruht auf der Magnetfeldabhängigkeit der Entropie des Spinsystems. Sowohl eine Absenkung der Temperatur, als auch ein Anlegen des Magnetfeldes bewirken eine Erniedrigung der Spinentropie der Elektronen. In einem paramagnetischen Salz kann bei hinreichend tiefen Temperaturen durch Anlegen eines externen Magnetfeldes die Entropie des Systems reduziert werden. Dabei spalten die Zustände im externen Magnetfeld bei fester Temperatur auf und es sind praktisch nur noch die energetisch tiefsten Zustände besetzt (Abbildung 4.1, links). Die bei diesem Prozess entstehende Magnetisierungswärme muss abgeführt werden. Anschließend wird das System thermisch isoliert und das Magnetfeld verkleinert, wodurch die Temperatur sinkt. Der Grund liegt in der Erhaltung der Besetzung der Zustände, obwohl die Aufspaltung der Zustände geringer wird (Abbildung 4.1, rechts). Somit entspricht die Besetzung der Zustände nach dem Entmagnetisieren einer Gibbs-Verteilung zu einer niedrigeren Temperatur.

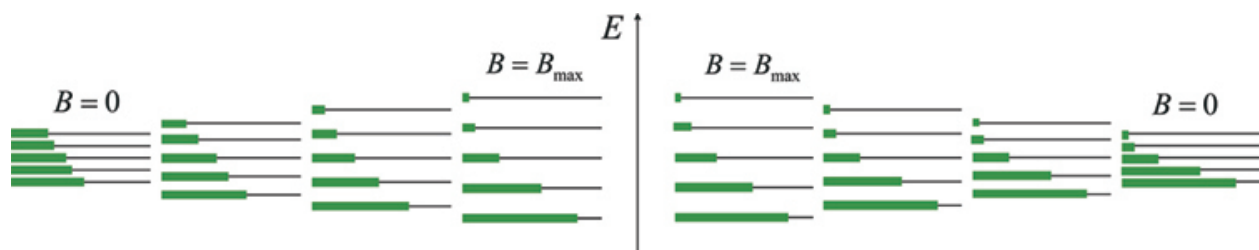


Abbildung 4.1: Beim Magnetisieren wird die Aufspaltung größer, beim Entmagnetisieren bleibt die Besetzung der Zustände konstant. Besetzte Zustände sind grün dargestellt.

Die praktische Realisierung geschieht in einem mit Stickstoff isolierten Glaskryostaten. Das paramagnetische Salz, in diesem Fall Kalium-Chrom-Alaun ( $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ), befindet sich in einem Edelstahlbehälter(1) an einem Kryostateneinsatz, dargestellt in Abbildung 4.2. Dieser ist durch Isolationsvakuum(5), welches auch mit einem Austauschgas befüllt werden kann, vom flüssigen Helium(8) getrennt. Zu Beginn befindet sich  $^3\text{He}$ -Austauschgas in dem Zwischenraum. Das flüssige Helium wird durch Dampf-

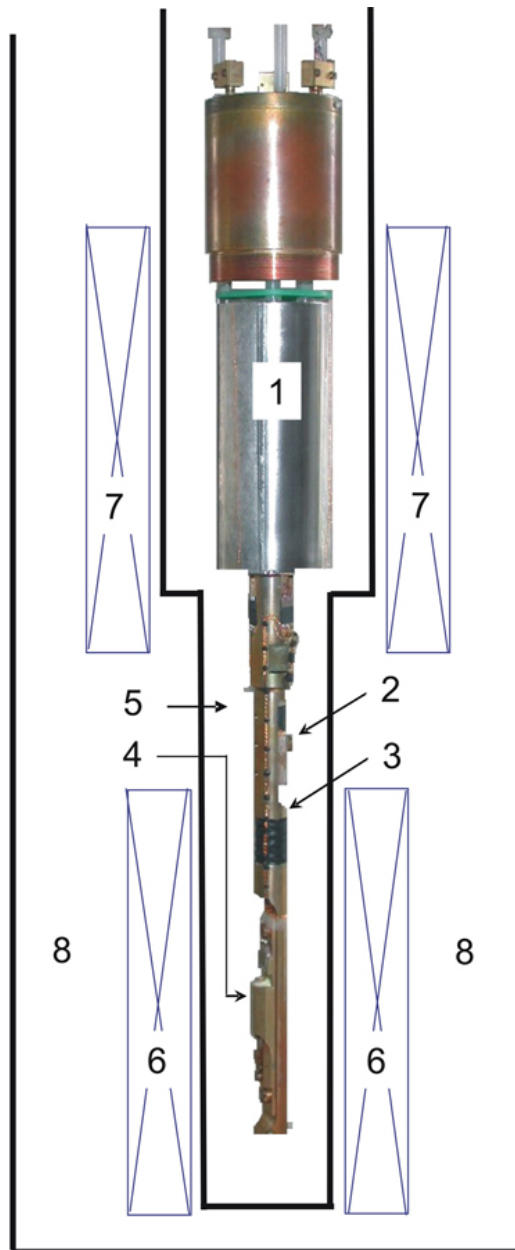


Abbildung 4.2: Entmagnetisierungssystem. 1: Behälter mit Entmagnetisierungssalz, 2: Thermometer, 3: Heizer, 4: Probe, 5: Isolationsvakuum, 6: Probenmagnet, 7: Entmagnetisierungsmagnet, 8: He-Bad.

druckerniedrigung auf 1.5 K abgekühlt, wodurch sich auch das Salz abkühlt. Durch das Anlegen eines externen Magnetfeldes(7) von 6 T wird das Salz magnetisiert, die dabei entstehende Magnetisierungswärme wird durch das Austauschgas an das Heliumbad abgeführt. Anschließend wird das Austauschgas mit einer Turbomolekularpumpe aus dem Zwischenraum gepumpt und danach das externe Magnetfeld langsam heruntergefahren. Dabei sinkt die Temperatur des Salzes und erreicht im Nullfeld einen minimalen Wert von 50 mK. Die Probe(4) ist über eine Kupferhalterung thermisch an das Salz angekoppelt und wird ebenfalls mitgekühlt. Ein anschließendes Aufwärmen kann über einen Heizer(3) kontrolliert werden. Die Temperatur des Systems wird mit einem Ge-Widerstand(2) gemessen. Am unterem Ende des Einsatzes befindet sich ein weiterer supraleitender Magnet(6), mit dem das Magnetfeld an der Probe variiert werden kann.

## 4.3 Elektrischer Widerstand

### 4.3.1 Isotrope elektronische Struktur

Der elektrische Widerstand wird in 4-Punkt Geometrie gemessen, wobei für die Messung des spezifischen Widerstandes eine stäbchen- oder plättchenförmige Geometrie der Proben gewählt wird. Die Zuleitungen sind entweder aus lackiertem Kupferdraht mit einem Durchmesser von  $\varnothing 50 \mu\text{m}$ , welcher an den Kontaktstellen entisoliert wird, oder aus blankem Golddraht mit Durchmesser von  $\varnothing 50 \mu\text{m}$ . An den Enden der Probe werden die Stromkontakte mit Leitsilber angebracht, so dass deren Größe dem Querschnitt der Probe entspricht, um eine möglichst homogene Stromverteilung in der Probe zu erzielen. Die Drähtchen für die Spannungsmessung werden entweder um die Probe gewickelt oder einseitig auf der Probe angebracht und ebenfalls mit Leitsilber kontaktiert.

Der Widerstand wird mit einem Lock-In-Verstärker bei einer Frequenz von 117 Hz gemessen. Dabei wird durch die Wahl eines geeigneten Vorwiderstandes die Stromstärke zwischen  $5 \mu\text{A}$  und  $5 \text{mA}$  variiert. Aus den mit dem Lock-In-Verstärker modulierten Strom  $I$  und der an der Probe abfallenden Spannung  $U$  wird mit den vorher gemessenen Probendimensionen der spezifische Widerstand berechnet.

$$\rho = \frac{U}{I} \frac{db}{l} \quad (4.4)$$

Dabei bezeichnet  $d$  die Dicke der Probe,  $b$  die Breite der Probe und  $l$  den Abstand der Spannungskontakte.

Der resistive Übergang zur Supraleitung ist mit einer Übergangstemperatur  $T_c$  und einer Übergangsbreite  $\Delta T$  (Abbildung 4.3) der Kurven verbunden. Das  $T_c$  wird aus der



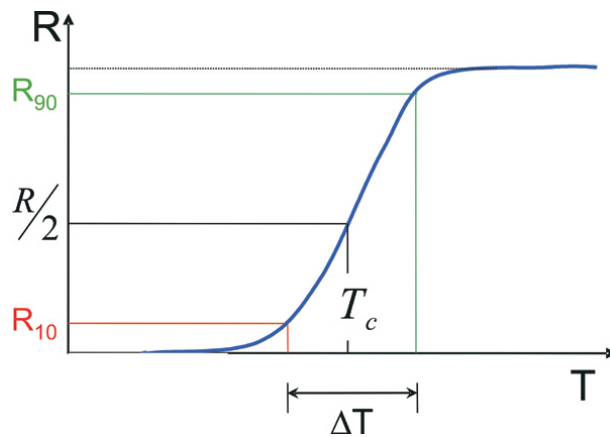


Abbildung 4.3: Bestimmung der Übergangstemperatur  $T_c$  und der Übergangsbreite  $\Delta T$  der Supraleitung aus der Messung des Widerstandes.

halben Höhe der Widerstandsstufe ( $R/2$ ) und die Übergangsbreite nach  $\Delta T = T(R_{90}) - T(R_{10})$  gewonnen. Dabei ist  $T(R_{90})$  die Temperatur, bei der der Widerstand aufgrund des Einsetzens der Supraleitung auf 90% des ursprünglichen Wertes, und  $T(R_{10})$  die Temperatur, bei welcher der Widerstand auf 10% des ursprünglichen Wertes gefallen ist.

Die Messungen des elektrischen Widerstandes erfolgen sowohl in einem PPMS-System als auch im Entmagnetisierungskryostaten.

### 4.3.2 Anisotrope elektronische Struktur

Im Falle eines anisotropen Verhaltens des Widerstandes kann in gewöhnlicher 4-Punkt Geometrie durch Messung an einer Probe die Anisotropie nicht qualitativ ermittelt werden. Aufgrund unterschiedlicher Widerstände in verschiedene kristallographische Richtungen ist die Stromverteilung in der Probe inhomogen. Um eine möglichst gleichmäßige Stromverteilung in der Probe zu erzeugen, muss die Querschnittsfläche senkrecht zur Stromrichtung möglichst klein sein. Somit ist die Messung des Widerstandes auf eine Richtung festgelegt. Die Messung des Widerstandes in einer anderen Orientierung ist daher an derselben Probe nicht ohne weiteres möglich. Die Anisotropie kann auf eine andere elegante Art ermittelt werden. Die so genannte Montgomery-Methode [30] ermöglicht die Messung des spezifischen Widerstandes in zwei verschiedene Richtungen bei fester Kontaktierung.

Für anisotrope Substanzen ist der spezifische Widerstand ein Tensor. Für den einfacheren Fall einer tetragonalen Kristallstruktur mit den Einheitsrichtungen **a**, **b** und **c** lässt sich der Tensor diagonalisieren und wegen der Ununterscheidbarkeit der Rich-

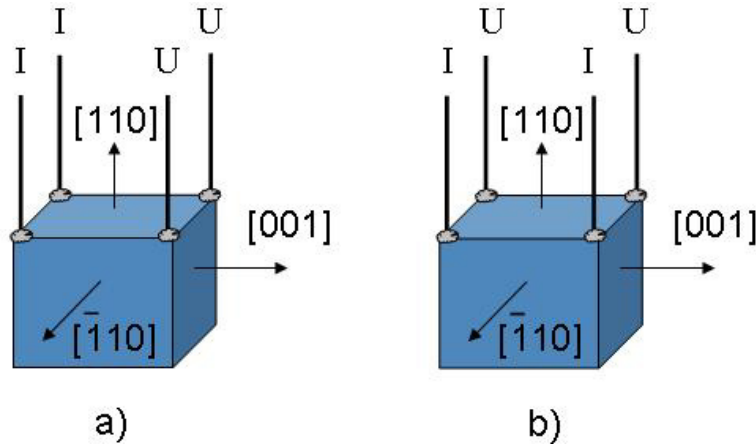


Abbildung 4.4: Kontaktierung einer Probe nach Montgomery a) Widerstandsmessung in  $[110]$ -Richtung, b) Widerstandsmessung in  $[001]$ -Richtung.

tungen **a** und **b** nimmt der Tensor folgende Gestalt an:

$$\tilde{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{ab} & 0 & 0 \\ 0 & \rho_{ab} & 0 \\ 0 & 0 & \rho_c \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Die Einkristalle sollten Plättchen- bzw. Quaderform haben mit Oberflächen parallel zu (a,b)- bzw. c-Ebenen. Dabei sollten die Kontakte so angebracht werden, dass der Strom sowohl in (a,b)-Ebene als auch in c-Richtung fließen kann. Die Kontakte werden an den Ecken einer Fläche angebracht, wie es beispielsweise in Abbildung 4.4 dargestellt ist. Die Idee dabei ist, den Stromfluss durch eine anisotrope Substanz mit diagonalem Widerstandstensor durch eine Koordinatentransformation in ein System mit isotropen Eigenschaften zu überführen. Sind  $\ell_i$  die Dimensionen und  $\rho_i$  die Tensorelemente des spezifischen Widerstandes der anisotropen Probe und  $\ell'_i$  und  $\rho'$  die entsprechenden Größen der isotropen Substanz, so ergeben sich die Transformationsgleichungen zu:

$$\ell'_i = \ell_i \left( \frac{\rho_i}{\rho'} \right)^{1/2} \quad \text{mit } i = 1, 2, 3 \quad (4.6)$$

Des Weiteren soll die Erhaltung des Probenvolumens erfüllt werden, so dass zusätzlich gelten muss:

$$\begin{aligned} \rho' &= (\rho_1 \rho_2 \rho_3)^{1/3} \\ \ell'_1 \ell'_2 \ell'_3 &= \ell_1 \ell_2 \ell_3 \end{aligned} \quad (4.7)$$

Für die oben beschriebene Kontaktierung der Probe wurde die Berechnung der Potentialverteilung bei einem Stromfluss in einer isotropen Substanz von Logan [31] durchgeführt. In diesem Fall ist der Widerstand in eine Richtung nur durch die Kantenlängen

des isotropen Quaders bestimmt. Wird dabei der Widerstand in zwei verschiedene Richtungen gemessen, z.B.  $R_{\ell'_1}$  und  $R_{\ell'_3}$ , so hängt das Verhältnis der Widerstände  $R_{\ell'_3}/R_{\ell'_1}$  von dem jeweiligen Seitenverhältnis  $\ell'_3/\ell'_1$  ab und ist unabhängig von der dritten Dimension  $\ell'_2$  der Probe. Somit kann durch Messung von  $R_{\ell_3}$  und  $R_{\ell_1}$  an einer anisotropen, realen Probe, das Kantenverhältnis  $\ell'_3/\ell'_1$  des isotropen Quaders bestimmt werden. Unter der für eine tetragonale Struktur geltenden Bedingung  $\ell'_1/\ell'_2 = \ell_1/\ell_2$  und des Weiteren mit Hilfe der Transformationsgleichungen (4.6) und (4.7) und der Abmessungen der realen Probe können die unabhängigen Elemente des Widerstandstensors  $\rho_{ab}$  und  $\rho_c$  bestimmt werden. Die Berechnung der Tensorelemente und deren Temperaturabhängigkeit erfolgt numerisch.

Die Proben werden in Form von Quadern oder dickeren Plättchen präpariert. Die Zuleitungen sind aus blankem Golddraht und werden mit Leitsilber an den Ecken einer Fläche des Einkristalls befestigt. Die Messung erfolgt auch hier mit einem Lock-In-Verstärker bei 117 Hz.

## 4.4 Magnetowiderstand

### 4.4.1 Isotrope elektronische Struktur

Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes an die bereits kontaktierten Proben kann der Effekt der magnetischen Widerstandsänderung gemessen werden. Dieser wurde sowohl in longitudinaler (Magnetfeld parallel zur Stromrichtung, Abbildung 4.5 mitte), als auch in transversaler Anordnung (Magnetfeld senkrecht zur Stromrichtung, Abbildung 4.5 links) gemessen. Der Magnetowiderstand (MR) kann sowohl als Funktion des Magnetfeldes bei fester Temperatur gemessen werden, als auch temperaturabhängig bei festem Magnetfeld. Aus den Messungen für positive und negative Feldrichtung ergibt sich der Wert des Widerstandes im Magnetfeld

$$R(B) = \frac{R(-B) + R(+B)}{2} \quad (4.8)$$

und aus der Normierung auf den Wert bei  $B = 0$  T der Magnetowiderstand bei Temperatur  $T$ .

$$\text{MR}(B)_T = \frac{R(B)_T - R(0)_T}{R(0)_T} \quad (4.9)$$

Um die Temperaturabhängigkeit des Magnetowiderstandes zu erhalten, kann entweder bei verschiedenen Temperaturen die Magnetfeldabhängigkeit gemessen und die Größe des Effektes für ein festes Magnetfeld als Funktion der Temperatur dargestellt werden, oder der elektrische Widerstand wird als Funktion der Temperatur im Nullfeld und im angelegten Magnetfeld gemessen. Die Temperaturabhängigkeit des Magnetowiderstandes kann dann durch die Differenz der beiden Kurven und anschließende Normierung auf den Fall  $B = 0$  T erhalten werden.

$$\text{MR}(T)_B = \frac{R(T)_B - R(T)_{B=0}}{R(T)_{B=0}} \quad (4.10)$$

### 4.4.2 Anisotrope elektronische Struktur

Für eine nach Montgomery kontaktierte Probe verändert sich durch ein externes Magnetfeld, z.B.  $\mathbf{H}$  in  $[001]$ -Richtung (Abbildung 4.4), der Tensor des spezifischen Widerstandes (Gleichung 4.5) [32]. Die Diagonalelemente sind magnetfeldabhängig und erklären den Magnetowiderstand, jedoch kommen zusätzlich nichtdiagonale Elemente hinzu, die ebenfalls eine Magnetfeldabhängigkeit haben. Diese beiden Elemente sind vom Betrag gleich, haben aber entgegengesetztes Vorzeichen. Mit dem Hallwiderstand

$\rho_H(B)$  hat der Tensor dann folgende Form

$$\tilde{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{ab} & -\rho_H(B) & 0 \\ \rho_H(B) & \rho_{ab} & 0 \\ 0 & 0 & \rho_c \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

Da die Auswertung nach Montgomery einen diagonalen Tensor voraussetzt und dies in einem Magnetfeld nicht erfüllt ist, so kann in dieser Geometrie kein Magnetowiderstand gemessen werden. Hier muss wieder die Geometrie einer langen dünnen Probe gewählt werden, um den Magnetowiderstand messen zu können.

## 4.5 Hall-Effekt

Für die Messung der Hallspannung werden die Proben in Form von dünnen Plättchen präpariert. Die Stromkontakte werden ebenfalls, wie für die Messung des Widerstandes, massiv an den Enden der Probe mit Leitsilber befestigt. Die Spannungskontakte werden dabei senkrecht zur Stromrichtung angebracht und sollten sich möglichst genau gegenüber liegen. Jede Versetzung der Spannungskontakte zueinander erzeugt im Magnetfeld einen Beitrag des Magnetowiderstandes zusätzlich zu der Hallspannung. Die Messanordnung zur Bestimmung der Hallspannung ist in Abbildung 4.5 (rechts) dargestellt. Die Kontakte lassen sich nie exakt gegenüber anbringen, so dass stets der Magnetowiderstand mitgemessen wird.

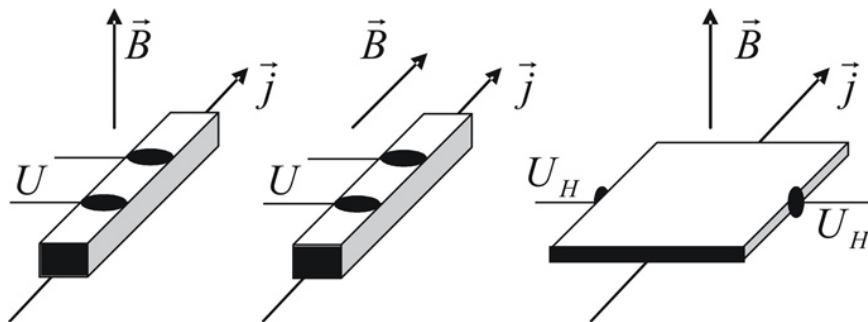


Abbildung 4.5: Anordnung zur Messung des transversalen (links), longitudinalen (mitte) Magnetowiderstandes und der Hallspannung (rechts).

Bei fester Temperatur wird das Magnetfeld von einem negativen, maximalen zu einem positiven, maximalen Wert durchfahren, die dabei gemessene Spannung enthält sowohl die Bahnspannung  $U_B$  in Stromrichtung (Magnetowiderstand), als auch die Hallspannung  $U_H$  senkrecht zur Stromrichtung. Im Gegensatz zur Hallspannung hängt die Bahnspannung nicht von der Richtung des Magnetfeldes ab, sondern nur von dessen

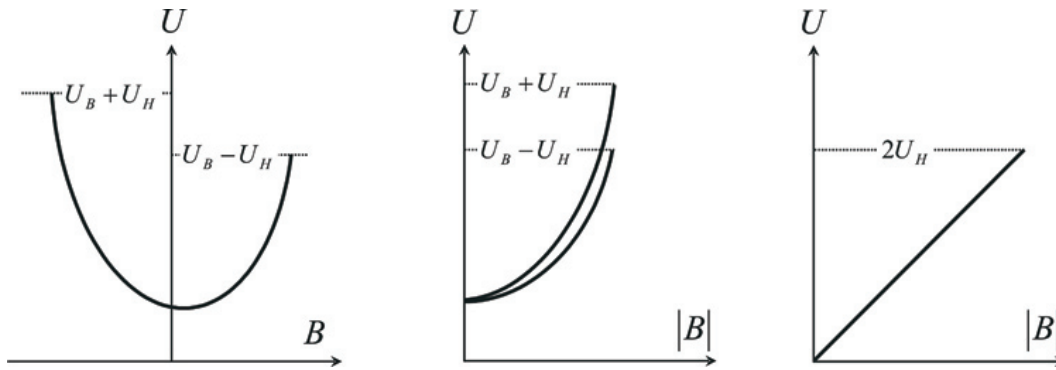


Abbildung 4.6:  $U(B)$  gemessen (links),  $U(|B|)$  (mitte) und berechnete Hallspannung  $U_H$  (rechts).

Betrag. Durch Differenz der Magnetfeldabhängigkeit der abfallenden Spannung für positive und negative Magnetfelder wird der Anteil der Bahnspannung eliminiert und es bleibt nur der Beitrag des Hall-Effekts  $2U_H$  über. Für eine in Hall-Geometrie kontaktierte Probe ist die Hallspannung also gegeben durch:

$$U_H = \frac{U(+B) - U(-B)}{2} = \frac{(U_B + U_H) - (U_B - U_H)}{2} \quad (4.12)$$

In Abbildung 4.6 ist dieser Zusammenhang schematisch dargestellt. Dabei ist links die tatsächlich gemessene Magnetfeldabhängigkeit der Spannung dargestellt, welche sich noch aus der Hall- und Bahnspannung zusammensetzt und rechts die aus der Differenz der beiden Kurven erhaltene Hallspannung.

## 4.6 Oberes kritisches Feld

Die kritische Temperatur der Supraleitung wird resistiv bestimmt, dabei wird das  $T_c$  durch die halbe Höhe der Widerstandsstufe definiert. Die Supraleitung kann durch ein externes Magnetfeld zerstört werden, die Größe dieses Magnetfeldes für einen Typ II Supraleiter wird das obere kritische Feld  $B_{c2}$  genannt. Durch das Anlegen eines Magnetfeldes verschiebt sich der supraleitende Übergang zu tieferen Temperaturen. Die Messmethode beruht darauf, die Temperatur des supraleitenden Übergangs für verschiedene Magnetfelder zu detektieren. Dieses Verfahren ist schematisch in Abbildung 4.7 dargestellt. Das allgemein verwendete Verfahren zur Bestimmung von  $B_{c2}$  basiert auf einer Kurvenschar, welche durch die Messung des resistiven Übergangs zur Supraleitung bei verschiedenen Magnetfeldern gemessen wird. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Verfahren bestimmt das obere kritische Feld als Funktion der Temperatur durch nur eine Messung und ist dadurch sehr zeitsparend.

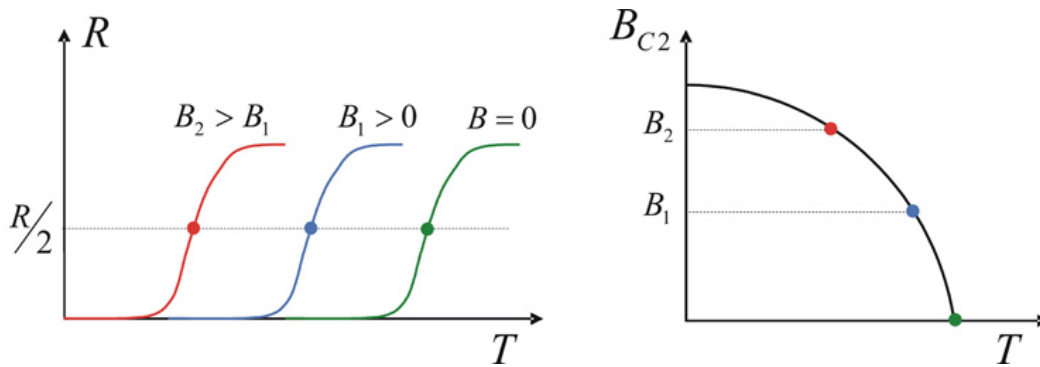


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit der Übergangskurven für verschiedene Magnetfelder und die daraus resultierende  $B_{c2}(T)$ -Kurve.

Aus der Messung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes im magnetfeldfreien Fall kann die Übergangstemperatur  $T_c$  und der dazugehörige Widerstand  $R/2$  bestimmt werden. Nachdem sich die Probe nach dem Erreichen der tiefsten Temperatur im supraleitenden Zustand befindet, wird das Magnetfeld soweit erhöht, dass der Widerstand den Wert  $R/2$  erreicht. Anschließendes Aufwärmen würde bei konstantem Magnetfeld den Widerstand weiter erhöhen, da der supraleitende Zustand zerstört wird. Um das zu verhindern und den Widerstandswert während des Aufwärmens konstant bei  $R/2$  zu halten, muss das Magnetfeld simultan erniedrigt werden. Die Messung der Temperatur und des Magnetfeldes bei konstant gehaltenem Widerstand von  $R/2$  stellt die Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes  $B_{c2}$  dar.

Die Messung des oberen kritischen Magnetfeldes wurde im Entmagnetisierungskryostaten durchgeführt. Das Aufwärmen der Probe erfolgt manuell über einen resistiven Heizer, welcher mit einer Gleichstromquelle betrieben wird. Der Strom durch den supraleitenden Magneten wird von einem Software PID-Regler so gesteuert, dass sich bei zunehmender Temperatur der Widerstand der Probe nicht ändert.

## 4.7 Spezifische Wärmekapazität

Die Messung der spezifischen Wärmekapazität wurde im PPMS-System durchgeführt. Dazu wird ein spezieller Probenhalter verwendet. Dieser besteht aus einem massiven Träger und einem darauf befindlichen Kalorimeter. Der Träger stellt die elektrischen Verbindungen zwischen dem Kalorimeter und der Messapparatur her und stellt auch das Kältebad für die Messanordnung dar. Das Kalorimeter besteht aus einem Probenhalter, welcher einen Heizer und einen Thermometer besitzt. Für kalorimetrische Messungen muss die Probenplattform vom Rest thermisch abgekoppelt sein. Deswe-

gen ist diese nur mit dünnen Drähtchen befestigt, welche gleichzeitig die elektrische Versorgung des Heizers und Thermometers darstellen. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 4.8 (links) dargestellt. Um während der Messung Wärmeaustausch durch

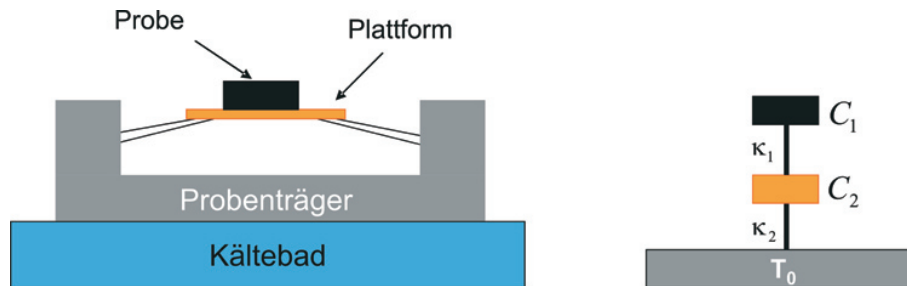


Abbildung 4.8: Schematischer Aufbau des Probenhalters zur Messung spezifischer Wärmekapazität und Ersatzschaltbild.

Konvektion zu vermeiden, wird vor der Messung der gesamte Probenraum mit einer Sorptionspumpe auf einige  $10^{-5}$  mbar abgepumpt. Die Probe wird mit *Apiezon M* auf der Plattform befestigt, dabei sollte besonders auf einen guten thermischen Kontakt geachtet werden.

Bei der Messung der Wärmekapazität wird einem System, was in diesem Fall aus dem Kalorimeter und der Probe gebildet wird, eine Heizleistung  $P_H(t)$  zugeführt, welche zur Erwärmung  $\Delta T = T(t) - T_0$  des Systems führt, bis ein stationärer Zustand erreicht ist. Weil der Probenteller nicht perfekt thermisch abgekoppelt ist, wird auch ein Teil der Leistung an das Kältebad abgeführt. Die Verbindung zum Kältebad kann durch eine Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  beschrieben werden. Nachdem die Heizleistung abgeschaltet wird, kann die Abkühlung durch einen exponentiellen Zusammenhang beschrieben werden:

$$T(t) - T_0 = \Delta T e^{-t/\tau} \quad (4.13)$$

Dabei ist die Relaxationszeit  $\tau$  gegeben durch  $\tau = C/\kappa$ ,  $C$  ist die Gesamtwärmekapazität des Systems (Plattform und Probe). Dieses einfache Modell gilt nur für den Fall, dass die Probe und der Probenteller thermisch ideal miteinander verbunden sind. In der Realität unterscheiden sich die Wärmeleitfähigkeiten der Probe und der Verbindung der Probe zur Plattform, wo sich Heizer und Thermometer befinden. Das wird in einem erweiterten Modell mit zwei Relaxationszeiten berücksichtigt.

$$\begin{aligned} T(t) - T_0 &= A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \\ A_1 + A_2 &= \Delta T \end{aligned} \quad (4.14)$$

Dabei werden die Plattform und die Probe durch ihre Wärmekapazitäten  $C_1$  und  $C_2$  gekennzeichnet, die Verbindungen zwischen Plattform und Probe und zwischen Plattform und Kältebad durch die jeweiligen Wärmeleitfähigkeiten  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$  (Abbildung



4.8 rechts). Somit setzen sich die Wärmekapazitäten von Probe und Plattform wie folgt zusammen:

$$\begin{aligned} C_1 \frac{dT_1}{dt} &= -\kappa_1 (T_1 - T_2) \\ C_2 \frac{dT_2}{dt} &= P(t) - \kappa_1 (T_2 - T_1) - \kappa_2 (T_2 - T_0) \end{aligned} \quad (4.15)$$

Die der Plattform zugeführte Heizleistung wird sowohl an die Probe weiter gegeben, aber auch als Verlustleistung an das Kältebad abgegeben.

Durch die Zufuhr einer Heizleistung an die Plattform kommt es zu einer Erwärmung der Probe. Die Temperaturänderung, die dabei erzielt wird, soll möglichst klein sein, in der Regel 1% der absoluten Temperatur. Nach dem Erreichen eines stabilen Zustandes, in dem sich die Temperatur der Probe kaum noch erhöht, wird die Heizleistung abgeschaltet und die Abkühlkurve gemessen. Die mitgelieferte *MultiVu*-Software wertet den zeitlichen Abfall der Temperatur mit dem Modell zweier Relaxationszeiten aus und errechnet daraus die Wärmekapazität der Probe. Durch die Angabe der Masse oder Molmenge des Materials wird auch die spezifische Wärmekapazität berechnet. Eine detaillierte Beschreibung der Auswertung befindet sich in Referenz [33].



# Kapitel 5

## Bordotierter Diamant

Diamant ist neben Graphit eine weitere Kohlenstoffmodifikation. Das Diamantgitter (Abbildung 5.1) besteht aus kubisch flächenzentrierten Einheitszellen mit zweiatomiger Basis. Jedes Kohlenstoffatom ist dabei mit vier anderen über  $\sigma$ -Bindungen kovalent gebunden, somit sind die Orbitale  $sp^3$ -hybridisiert. Die Gitterkonstante von Diamant beträgt  $a = 3.57 \text{ \AA}$ . Der Diamant ist ein Halbleiter mit vielen außergewöhnlichen Eigenschaften: es ist das härteste natürlich vorkommende Mineral, mit einer Mohshärte von 10 und es ist chemisch inert. Der Diamant ist ein indirekter Halbleiter, d.h. das Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes entsprechen in der Bandstruktur (Abbildung 5.2) nicht dem gleichen Wellenvektor. Das Valenzbandmaximum ist entartet, so dass leichte und schwere Löcher existieren. Die Energielücke beträgt 5.5 eV, somit ist der Diamant optisch transparent. Die Wärmeleitfähigkeit von Diamant ist bei Raumtemperatur sehr hoch und übersteigt sogar die Wärmeleitfähigkeit von Kupfer. Aufgrund der geringen Ladungsträgerkonzentration ist die elektrische Leitfähigkeit von Diamant sehr klein. Die Leitfähigkeit eines Halbleiters kann durch die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration gesteigert werden. Es müssen nur hinreichend viele freie Löcher oder Elektronen erzeugt und somit der Halbleiter p- oder n-leitend gemacht werden. Das Boratom ist klein genug, um effizient in das Diamantgitter eingebaut zu werden. Es hat nur drei freie Elektronen, so dass durch das Einbringen von Bor in den Diamanten freie Löcher entstehen.

### 5.1 Vorarbeiten aus der Literatur

Die Untersuchungen am dotierten Diamant beschränkten sich anfänglich auf das in der Natur vorkommende Mineral. Dabei unterscheiden sich die Kristalle durch die Art und die Menge der vorhandenen Verunreinigungen [34]. Es sind in diesem Fall zwei Klassen besonders hervorzuheben. Zum einen der mit Stickstoff verunreinigte Diamant,

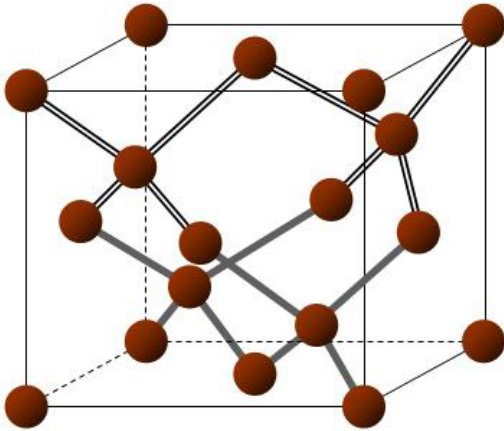


Abbildung 5.1: Einheitszelle der Diamant-Kristallstruktur.

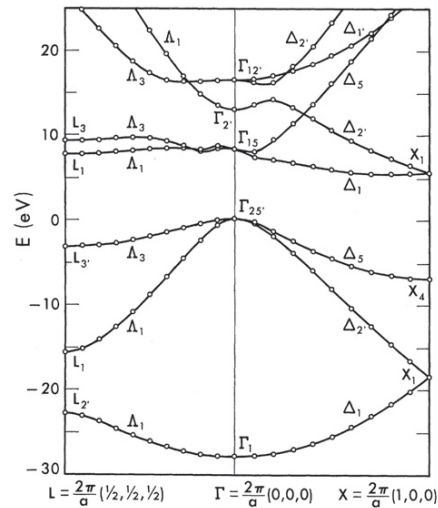


Abbildung 5.2: Die Bandstruktur von Diamant um  $\Gamma$ -Punkt [9].

welcher den größten Teil aller natürlich vorkommenden Diamanten ausmacht. Zum anderen ist es der blaue Diamant, welcher mit Bor verunreinigt ist. Die Untersuchungen an solchen mit Bor verunreinigten Diamanten ergaben eine Ladungsträgerkonzentration von  $10^{19} - 10^{21} \text{ m}^{-3}$  [35]. Für diese niedrige Borkonzentration sind die erzeugten Löcher lokalisiert und bilden ein diskretes Akzeptorniveau (Abbildung 5.3b), welches sich 0.368 eV oberhalb des Valenzbandes befindet [36].

Durch die Erzeugung von künstlichen Diamanten mittels HPHT-Synthese (High Pressure and High Temperature), später auch CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition) und Ionenimplantation konnte der Grad der Dotierung kontrolliert und deutlich erhöht werden. Diese Verfahren ermöglichten die Herstellung sowohl von dünnen Schich-

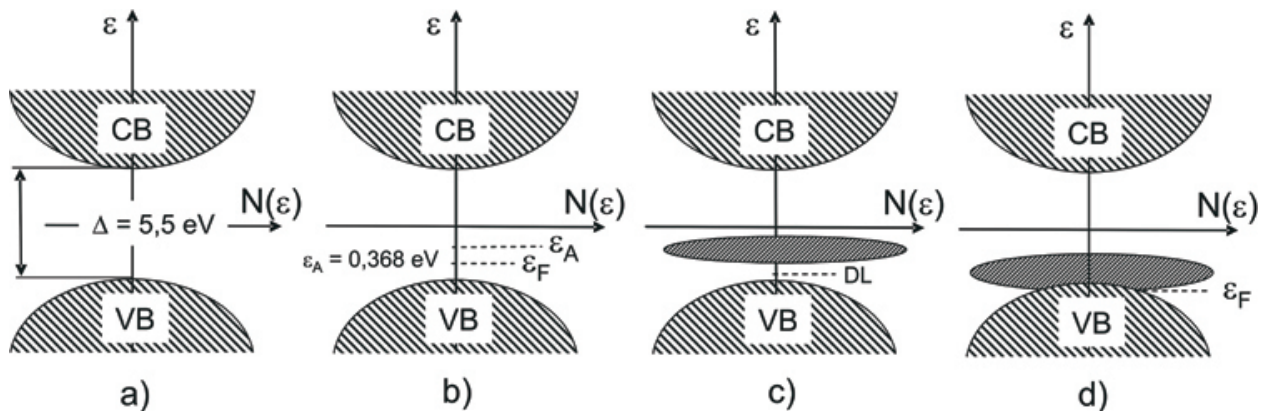


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Bandstruktur von Diamant für den Fall eines a) reinen b) schwach dotierten c) stark dotierten Diamanten und d) am Metall-Isolator Übergang.

ten, als auch von massivem Material. Mit zunehmender Dotierung nehmen die räumliche Abstände zwischen den Störstellen (Boratomen) ab. Beim Erreichen einer kritischen Konzentration überlappen deren Wellenfunktionen und es bildet sich ein Störband (Abbildung 5.3c). Die elektrische Leitfähigkeit in diesem Bereich ist dann durch die Störbandleitung gegeben [11, 37] und kann durch die von Mott formulierte Erklärung des Hopping-Mechanismus beschrieben werden [3]. In diesem Konzentrationsbereich kann es zur Besetzung von zusätzlichen Zuständen kommen, wenn die Umgebung eines Boratoms weitere Boratome enthält. Solche Zustände besetzen einen ausgedehnten Bereich bis zu 80 meV oberhalb des Valenzbandes [10, 38]. Mit zunehmender Konzentration der Boratome nimmt die Breite des Störbandes zu und ab einer kritischen Konzentration von  $n_c = 2 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$  kommt es zu einem Metall-Isolator Übergang, welcher auf dem Überlapp des Störbandes mit dem Valenzband basiert (Abbildung 5.3d). Die experimentell ermittelten Ladungsträgerkonzentrationen für den Metall-Isolator Übergang befinden sich in einem Bereich von  $1.76 \cdot 10^{26}$  bis  $3 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$  [39].

Die Entdeckung der Supraleitung im bordotierten Diamant [8] mit einer Übergangstemperatur von 4 K und einer Ladungsträgerkonzentration von  $4 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$  führte zu vielen neuen Untersuchungen an diesem Material. Durch geeignete Wachstumsbedingungen konnte die Borkonzentration weiter gesteigert und ein maximales  $T_c$  von 9 K erreicht werden [40]. Viele theoretische und experimentelle Arbeiten wurden angefertigt, um den Mechanismus und die Eigenschaften des supraleitenden Zustandes erklären zu können. Dabei wurde die Rolle von Bor als Störstelle [14, 41, 42], und somit auch die Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Ladungsträgerkonzentration [43] untersucht. Die Elektron-Phonon Kopplung als Ursache für das Auftreten des supraleitenden Zustandes wurde sowohl berechnet [44, 45, 46, 47], als auch experimentell nachgewiesen [48, 49]. Der Zusammenhang zwischen der metallischen Phase des bordotierten Diamants und der Supraleitung konnte bisher nicht eindeutig gezeigt werden. Das Auftreten der Supraleitung aus dem Mott-Isolator nahe des Metall-Isolator Übergangs konnte durch eine starke Elektronenkorrelation im Störband und somit durch eine Delokalisierung der Ladungsträger erklärt werden [13]. Eine andere Möglichkeit ist das Auftreten der Supraleitung auf der metallischen Seite des Mott Metall-Isolator Übergangs. Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, wie das Auftreten der Supraleitung und der im gleichen Ladungsträgerkonzentrationsbereich stattfindende Metall-Isolator Übergang, miteinander zusammenhängen. Dabei soll geklärt werden, ob die Supraleitung aus einem Mott-Isolator oder auf der metallischen Seite des Übergangs stattfindet. Um diesen Sachverhalt zu klären wurden Proben mit einer Ladungsträgerkonzentration zwischen  $7.9 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$  und  $1.3 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$  untersucht.

## 5.2 Probenherstellung

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden am Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperphysik (IAF) in Freiburg i. Br. hergestellt. Die freitragenden Schichten wurden mittels Mikrowellenplasma-unterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (MPCVD) in einem eigens dort entwickelten Reaktor hergestellt<sup>1</sup>. Das Phasendiagramm von Kohlenstoff (Abbildung 5.4) zeigt, dass Graphit bei Normaldruck und bei allen Temperaturen die stabile Phase darstellt. Die chemische Gasphasenabscheidung

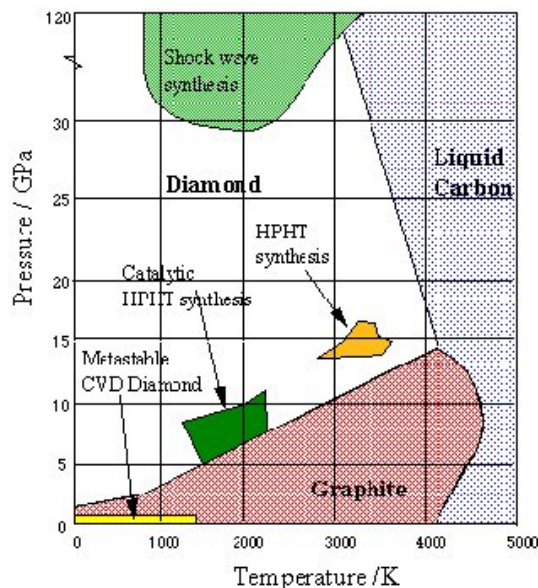


Abbildung 5.4: Phasendiagramm von Kohlenstoff [51].

ist eine Niederdrucksynthese, somit sollte bei der Herstellung von Diamant die Bildung graphitischer  $sp^2$ -Bindungen unterdrückt werden. Um dies zu erreichen, wird eine hohe Konzentration an atomarem Wasserstoff benötigt. Die Wasserstoffatome stabilisieren das Diamantwachstum, indem sie Doppelbindungen aufbrechen und Nicht-Diamant-Kohlenstoffphasen selektiv wegätzen. Um derartige Wachstumsbedingungen zu erzeugen, wird dem Prozessgas eine große Menge an Wasserstoff beigemischt und das Gas durch ein Plasma aktiviert. Das Reaktionsgas bei der Abscheidung reines Diamants besteht aus 98–99%  $H_2$  und 1–2%  $CH_4$  (Methan) bei einem Druck von 100–200 mbar. Um die Aufspaltung von Graphitbindungen zu erleichtern, wird das Substrat auf eine Temperatur von 600–800 °C geheizt. Das Substrat kann dabei entweder Silizium oder Diamant sein. Ein wesentliches Merkmal der Gasphasenabscheidung von Diamant ist somit der extreme Nichtgleichgewichtszustand der Gasphase, d.h. eine starke Übersättigung mit atomarem Wasserstoff und reaktiven Kohlenwasserstoffradikalen. Die

<sup>1</sup>Eine detaillierte Beschreibung der Probenherstellung befindet sich in Referenz [50].

dabei erzeugten Wachstumsgeschwindigkeiten liegen zwischen 0.01 und 1000  $\mu\text{m/h}$ . Die Dotierung der Diamantschichten mit Bor erfolgt während der Abscheidung. Dazu wird Borsäuretrimethylester  $B(\text{OCH}_3)_3$  als Bor-Lieferant verwendet. Das Trägergas, in diesem Fall Argon, wird durch das flüssige Borsäuretrimethylester geleitet und dadurch mit Bor angereichert. Die Borkonzentration im Argongas hängt somit vom Dampfdruck der Flüssigkeit ab. Dieser kann seinerseits sehr genau über die Temperatur der Flüssigkeit kontrolliert werden und in einem Temperaturbereich zwischen  $-20^\circ\text{C}$  und  $+50^\circ\text{C}$  um 2 Größenordnungen variiert werden. Dabei werden Wachstumsgeschwindigkeiten der bordotierten Diamantschichten von 3  $\mu\text{m/h}$  und Schichtdicken bis zu 500  $\mu\text{m}$  erreicht. Die hergestellten Schichten werden anschließend vom Substrat befreit und einseitig poliert.

### 5.3 Ergebnisse

Die Untersuchungen am bordotierten Diamant wurden an fünf verschiedenen Proben durchgeführt, welche bei unterschiedlichen Borkonzentrationen in der Gasphase hergestellt wurden. Die Proben sind polykristallin und freitragend. Dabei beträgt die Größe der einzelnen Körner ca. 1  $\mu\text{m}$ . Die Bezeichnungen der Proben und deren Abmessungen befinden sich in Tabelle 5.1. Die Breiten und Längen sind für alle Proben gleich. Die Länge beträgt 10 mm und die Breite 2 mm, so dass sich die Proben nur in den Dicken unterscheiden. Die angegebenen Borkonzentrationen wurden mittels Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) ermittelt. [50].

Bezeichnung vom Hersteller [50]	Proben- dicke [ $\mu\text{m}$ ]	Borkonzentration (SIMS) [ $\text{m}^{-3}$ ]	Bezeichnung in dieser Arbeit	$\rho(300\text{ K})$ [ $\Omega\text{m}$ ]
ER IX 16	139.0	$7.3 \cdot 10^{26}$	Probe 1	$2.8 \cdot 10^{-4}$
ER IX 15	133.0	$1.5 \cdot 10^{27}$	Probe 2	$2.0 \cdot 10^{-4}$
ER IX 59	193.0	$5.0 \cdot 10^{26}$	Probe 3	$7.5 \cdot 10^{-5}$
ER IX 60	105.5	$1.5 \cdot 10^{27}$	Probe 4	$2.0 \cdot 10^{-5}$
ER IX 62	91.5	$1.5 \cdot 10^{27}$	Probe 5	$2.0 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 5.1: Probenbezeichnung und Probeneigenschaften.

#### 5.3.1 Elektrischer Widerstand

Aus den Messungen des elektrischen Widerstandes wurde mit den Probenabmessungen der spezifische Widerstand (Tabelle 5.1) berechnet. Alle Proben, außer Proben 4 und 5,

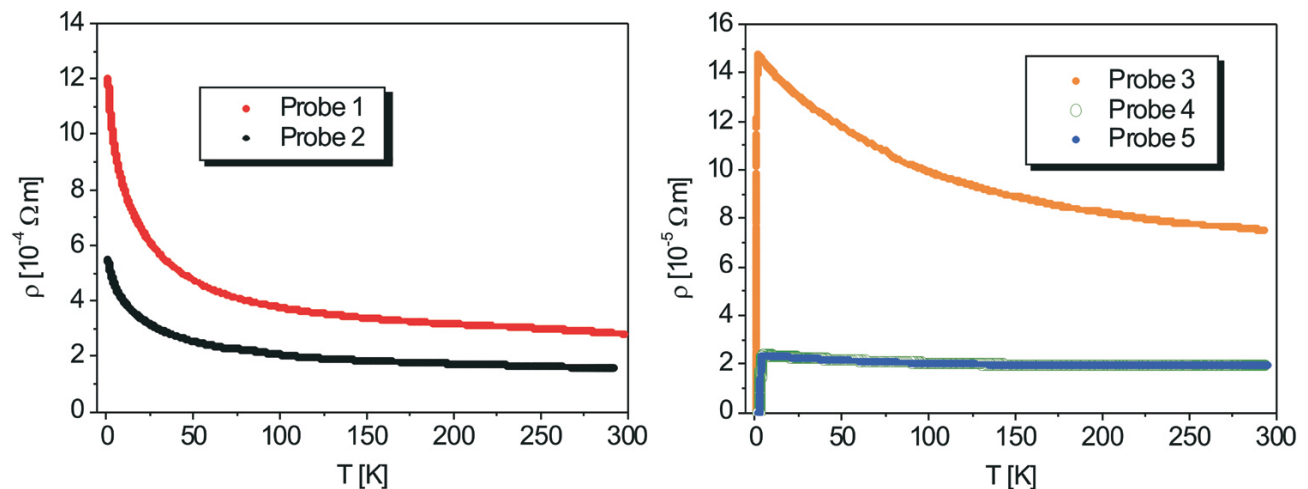


Abbildung 5.5: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes für die Proben 1 und 2 (links) und für die Proben 3-5 (rechts).

haben bei Raumtemperatur unterschiedliche Werte des spezifischen Widerstandes. Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ist für Proben 1 und 2 in Abbildung 5.5 (links) und für die Proben 3, 4 und 5 in Abbildung 5.5 (rechts) dargestellt. Für Proben 1 und 2 ist die Variation des spezifischen Widerstandes zwischen 300 K und 4.2 K am stärksten. Dabei wird der Widerstand für Probe 1 um einen Faktor 3.5 und für Probe 2 um Faktor 3 größer. Im Temperaturbereich zwischen 300 K und 50 K ist ein

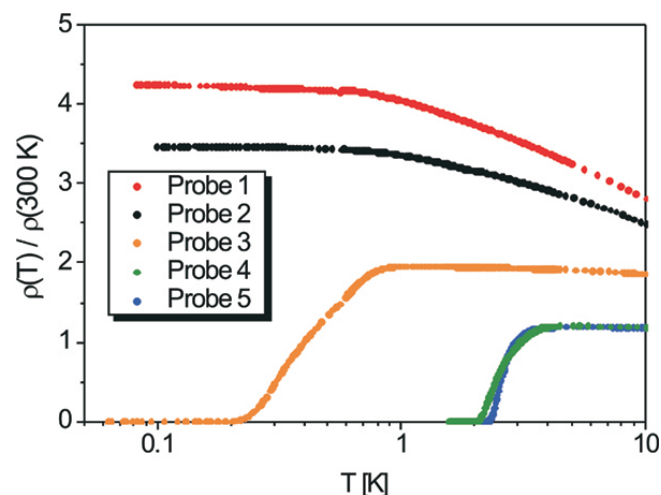


Abbildung 5.6: Tieftemperaturverhalten des elektrischen Widerstandes für alle Proben.

leichter Anstieg des Widerstandes zu sehen, welcher für Temperaturen unterhalb von 50 K stärker wird. Die Probe 3 zeigt einen monotonen und schwachen Anstieg des Wi-



derstandes mit abnehmender Temperatur, dabei steigt der Widerstand zwischen 300 K und 4.2 K um einen Faktor 2 an. Die Proben 4 und 5 unterscheiden sich voneinander sowohl im Verlauf der Kurven, als auch in den Absolutwerten des Widerstandes nicht. Im Temperaturbereich zwischen 300 K und 200 K ist für diese Proben eine leichte Abnahme des Widerstandes zu sehen, und bei Temperaturen unterhalb von 200 K nimmt der Widerstand wieder leicht zu. Die dabei auftretende Änderung des spezifischen Widerstandes ist gering, so dass dieses Verhalten als nahezu temperaturunabhängig bezeichnet werden kann. Die Tieftemperaturmessungen des spezifischen Widerstandes bis zu 50 mK (Abbildung 5.6) zeigen, dass nur die Proben 3, 4 und 5 supraleitend werden. Die Übergangstemperaturen, welche aus der halben Widerstandsstufe gewonnen werden, betragen  $T_c(\text{Probe 3}) = 0.38 \text{ K}$ ,  $T_c(\text{Probe 4}) = 2.50 \text{ K}$  und  $T_c(\text{Probe 5}) = 2.62 \text{ K}$ . Der supraleitende Übergang ist nicht sehr scharf und die Übergangsbreiten betragen  $\Delta T_3 = 0.5 \text{ K}$ ,  $\Delta T_4 = 1 \text{ K}$  und  $\Delta T_5 = 0.6 \text{ K}$ . Für Proben 1 und 2 nimmt der Widerstand auch unterhalb von 4.2 K weiter zu. Bei Temperaturen unterhalb von 1 K ist jedoch für beide Proben ein Sättigungsverhalten zu erkennen.

### 5.3.2 Hall-Effekt

Aufgrund der unterschiedlichen Präparationsbedingungen besitzen die Proben verschiedene Borkonzentrationen und unterscheiden sich somit in ihrer Ladungsträgerkonzentration. Um den jeweiligen Wert der Ladungsträgerkonzentration zu ermitteln, wurde die Hallspannung  $U_H$  gemessen. Dabei wurde sowohl die Magnetfeldabhängigkeit bei fester Temperatur, als auch die Temperaturabhängigkeit der Hallspannung gemessen. Die Magnetfeldabhängigkeit des Spannungsabfalls bei  $T = 4.2 \text{ K}$  an den in Hall-Geometrie (Abbildung 4.5) kontaktierten Proben ist in Abbildung 5.7 (links) dargestellt. Diese Messungen beinhalten sowohl den Hall-Effekt, als auch den Effekt der magnetischen Widerstandsänderung. Der Magnetowiderstand ist der dominante Effekt und äußert sich in Kurvenform und Amplitude der gemessenen Spannung. Der Hall-Effekt bricht die Symmetrie der Magnetowiderstandskurven. Nach der Eliminierung des Magnetowiderstandes bleibt eine im Magnetfeld linear ansteigende Spannung, die Hallspannung. Diese ist von den Dimensionen der Probe abhängig und kann zum Vergleich von Proben mit unterschiedlichen Dicken nicht herangezogen werden.

Dagegen ist der Hallwiderstand  $\rho_{xy}$  eine materialspezifische Größe und ist gegeben durch  $\rho_{xy} = R_H B$ . Die Magnetfeldabhängigkeit des Hallwiderstandes ist in Abbildung 5.7 (rechts) dargestellt. Das Vorzeichen der Hallspannung wurde durch den Vergleich mit einer Messung an Gold bestimmt. Gold ist ein Elektronenleiter und ist somit durch einen negativen Hallkoeffizienten gekennzeichnet. Die gemessene Hallspannung am bordotierten Diamant hat im Vergleich zum Gold ein entgegengesetztes Vorzeichen,

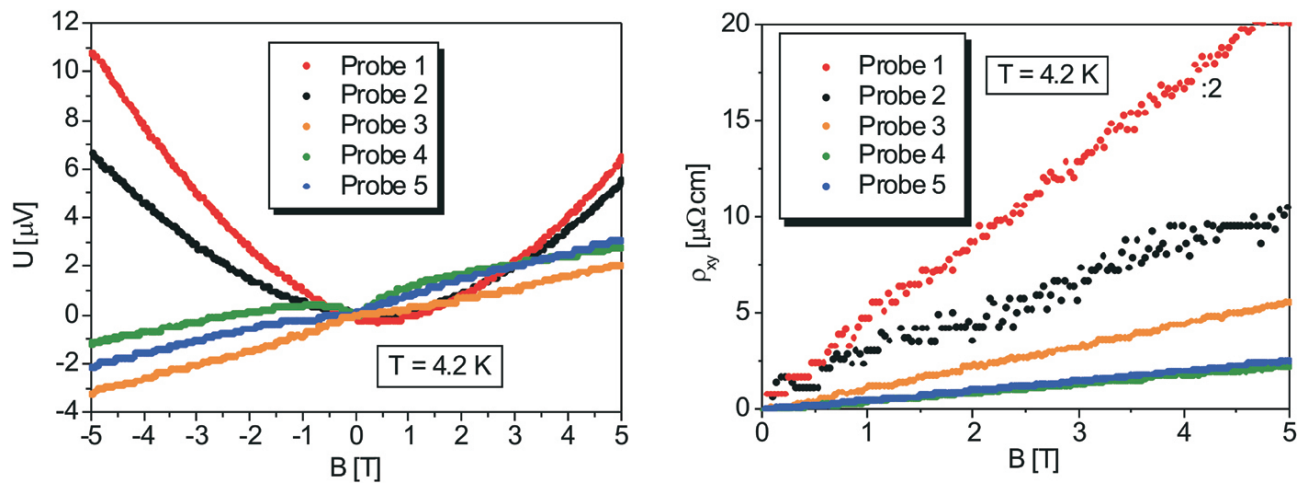


Abbildung 5.7: Magnetfeldabhängigkeit des gesamten Spannungsabfalls (links) und des Hallwiderstandes  $\rho_{xy}$  (rechts) bei  $T = 4.2 \text{ K}$ . Für Probe 1 wurde  $\rho_{xy}$  durch 2 dividiert.

demnach liegen Löcher als freie Ladungsträger vor. Im Einbandmodell kann aus der Steigung der Geraden nach Gleichung (2.13) die Ladungsträgerkonzentration ermittelt werden. Das Boratom hat ein Elektron weniger als Kohlenstoff, wodurch die einfache Annahme gemacht werden kann, dass jedes in das Gitter eingebrachte Boratom ein Loch im Valenzband erzeugt. Somit kann aus der gemessenen Ladungsträgerkonzentration und der Konzentration der Kohlenstoffatome  $n_C = 1.763 \cdot 10^{29} \text{ C-Atome/m}^3$  im reinen Diamant die relative Löcherkonzentration  $n_h/n_C$  abgeschätzt werden. In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse der Hallmessungen bei  $4.2 \text{ K}$  für alle Proben dargestellt.

Probe	$\rho_{xy} (5\text{T}) [\Omega\text{m}]$	$n_h [\text{m}^{-3}]$	$n_h/n_C$
1	$4.1 \cdot 10^{-7}$	$7.89 \cdot 10^{25}$	$4.46 \cdot 10^{-4}$
2	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$3.37 \cdot 10^{26}$	$1.91 \cdot 10^{-3}$
3	$5.0 \cdot 10^{-8}$	$5.57 \cdot 10^{26}$	$3.16 \cdot 10^{-3}$
4	$2.3 \cdot 10^{-8}$	$1.34 \cdot 10^{27}$	$7.60 \cdot 10^{-3}$
5	$2.6 \cdot 10^{-8}$	$1.19 \cdot 10^{27}$	$6.75 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 5.2: Hallwiderstand, Ladungsträgerkonzentration und die relative Löcherkonzentration für  $T = 4.2 \text{ K}$ .

Die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration wurde für die Proben 2 und 5 unterhalb  $100 \text{ K}$  untersucht. Dazu wurde die Magnetfeldabhängigkeit der Hallspannung bei verschiedenen Temperaturen gemessen und daraus die Ladungsträgerkonzentration ermittelt. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.8 dargestellt. So

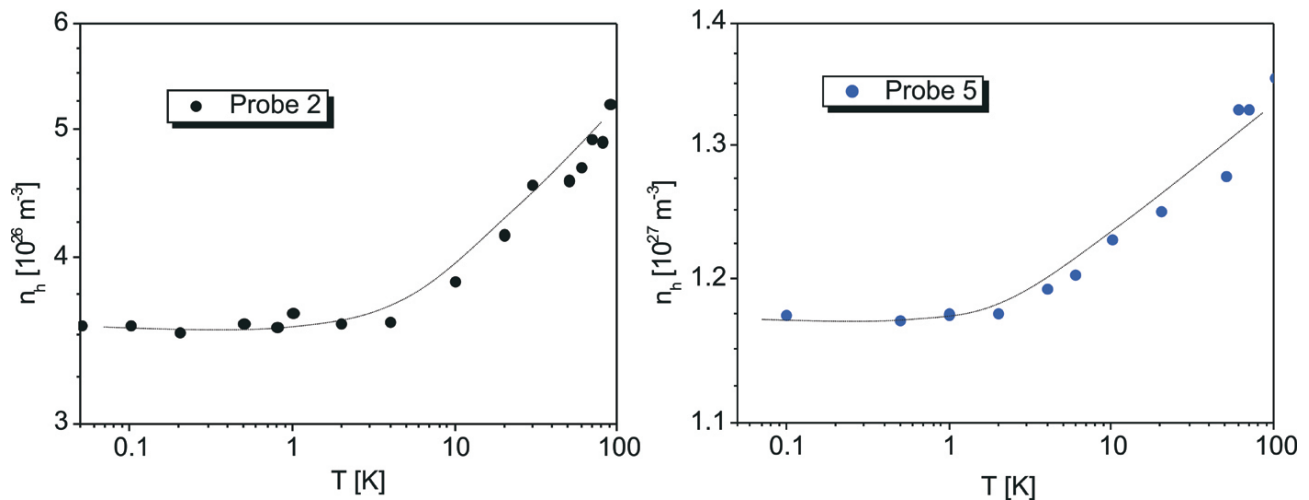


Abbildung 5.8: Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentrationen für Probe 2 (links) und für Probe 5 (rechts).

wohl für Probe 2, als auch für Probe 5 sinkt die Ladungsträgerkonzentration zu tieferen Temperaturen, wobei die Änderung für Probe 2 wesentlich größer als für Probe 5 ist. Für Temperaturen unterhalb von 2 K ist die Ladungsträgerkonzentration für beide Proben konstant.

### 5.3.3 Magnetowiderstand

Der Magnetowiderstand wurde in transversaler Geometrie (Abbildung 4.5) gemessen. Der Magnetowiderstand bei verschiedenen Temperaturen und dessen Temperaturabhängigkeit mit  $B = 6 \text{ T}$  für Probe 1 sind in Abbildung 5.9 und für Probe 2 in Abbildung 5.10 dargestellt. Die Änderung des Widerstandes mit dem Magnetfeld zeigt für diese nicht supraleitend werdenden Proben ein ähnliches Verhalten. Der Widerstand nimmt annähernd quadratisch mit dem Magnetfeld zu, wobei der Gültigkeitsbereich der quadratischen Zunahme sich für abnehmende Temperaturen zu kleineren Magnetfeldern verschiebt. Die Temperaturabhängigkeit des Magnetowiderstandes zeigt, dass die Amplitude des Effekts mit abnehmender Temperatur zunimmt und für Temperaturen unterhalb von 1 K für Probe 1 eine Sättigung erreicht, wobei für Probe 2 noch ein leichter Anstieg zu sehen ist. Der Magnetowiderstand beträgt bei 100 mK 9,2% für Probe 1 und 12,5% für Probe 2.

Die Proben 3, 4 und 5 werden im Gegensatz zu Proben 1 und 2 supraleitend. Die Messungen des Magnetowiderstandes im supraleitenden Zustand zeigen eine starke Zunahme des Effekts für kleine Magnetfelder, welche durch die Unterdrückung der Su-

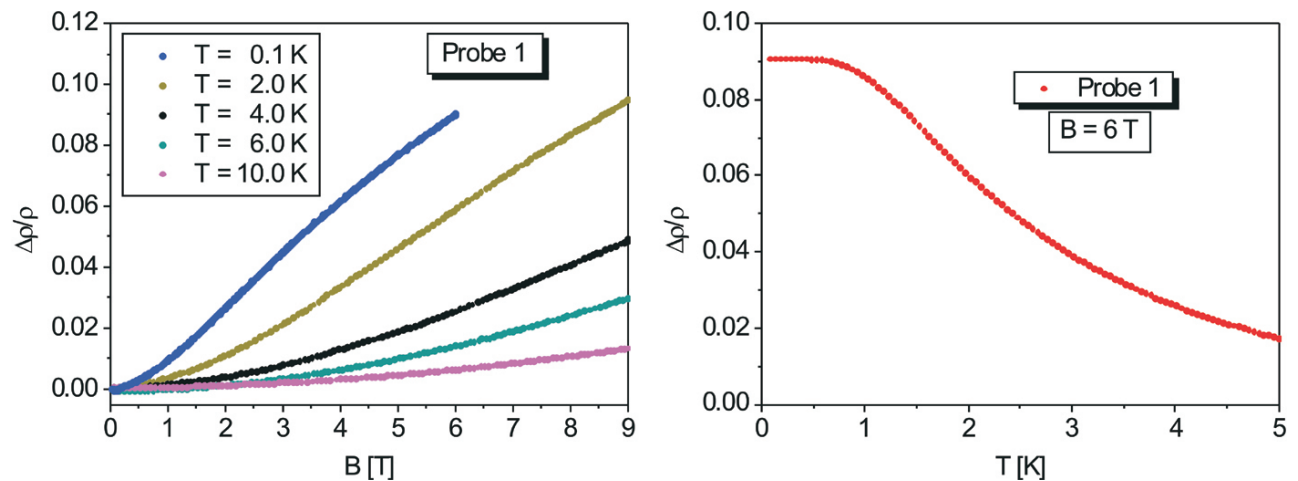


Abbildung 5.9: Magnetfeld- und Temperaturabhängigkeit der normierten Widerstandsänderung für Probe 1.

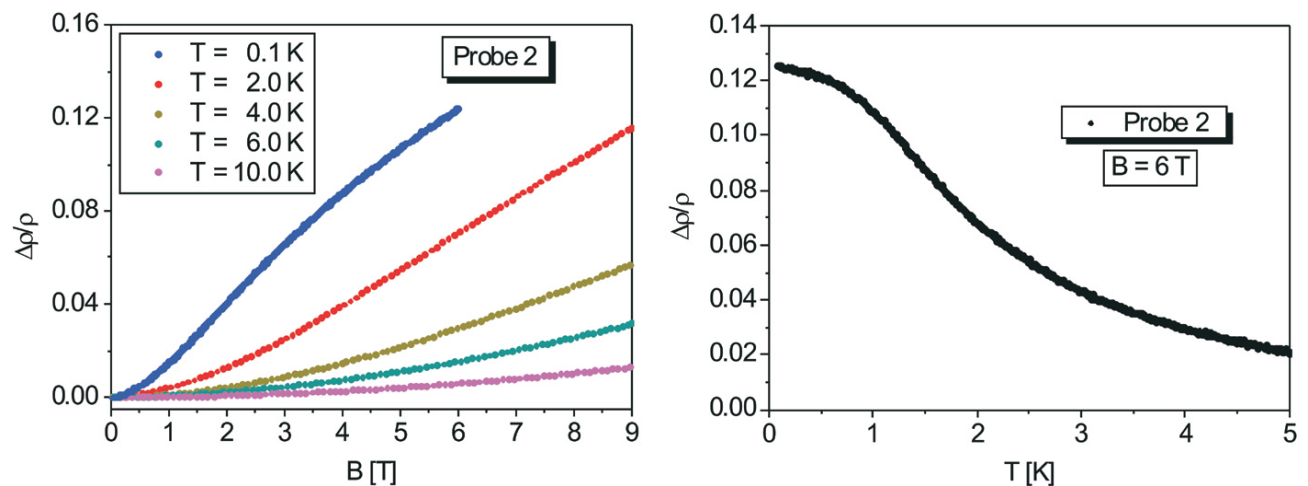


Abbildung 5.10: Magnetfeld- und Temperaturabhängigkeit der normierten Widerstandsänderung für Probe 2.

praleitung erklärt werden kann. Somit wird im Folgenden nur der Magnetowiderstand oberhalb der kritischen Temperatur dargestellt. In Abbildung 5.11 (links) ist die Magnetfeldabhängigkeit der Widerstandsänderung für Probe 3 bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Dabei nimmt der Magnetowiderstand für kleine Magnetfelder annähernd linear zu. Für Magnetfelder mit  $B > 5$  T zeigt der Magnetowiderstand für Temperaturen zwischen 4 K und 8 K eine positive Krümmung auf, wogegen für  $T = 2$  K die Krümmung negativ wird. Für Temperaturen oberhalb von 10 K wird der Magnetowi-

derstand negativ und verschwindet für  $T > 50$  K. Die Probe 3 besitzt eine kritische Temperatur von 0.38 K und die Supraleitung kann durch kleine Magnetfelder unterdrückt werden. Um die Temperaturabhängigkeit des Magnetowiderstandes zu ermitteln wurde deshalb nicht wie in Gleichung (4.10) auf  $R(T)_{B=0T}$ , sondern auf  $R(T)_{B=0.6T}$  normiert. Dabei nimmt der Magnetowiderstand mit abnehmender Temperatur stetig zu

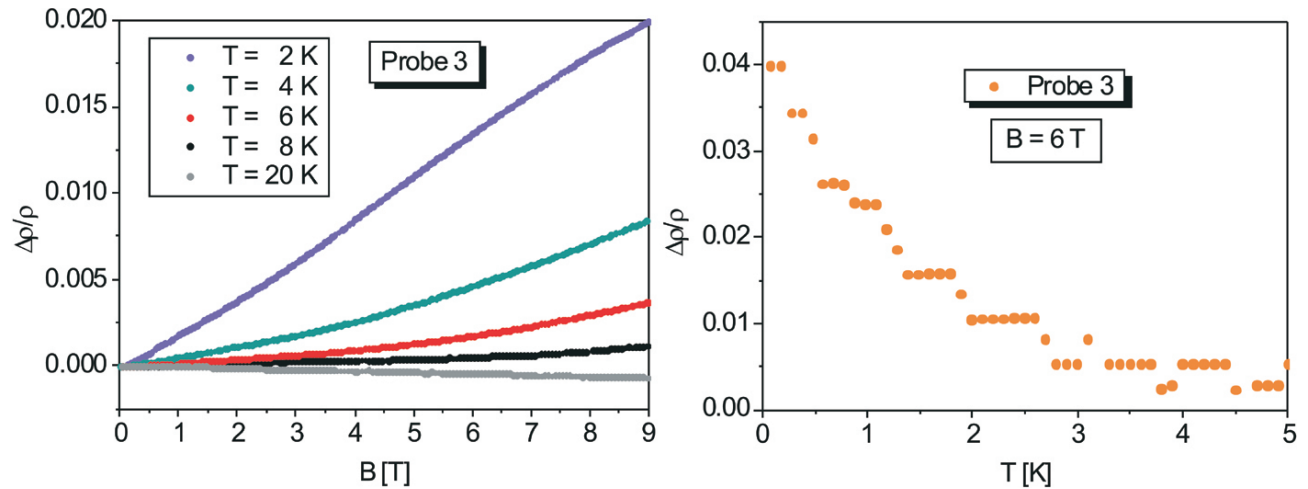


Abbildung 5.11: Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der normierten Widerstandsänderung für Probe 3.

(Abbildung 5.11, rechts), ohne ein Anzeichen der Sättigung bei tiefsten Temperaturen zu zeigen. Das stufenförmige Verhalten in der Temperaturabhängigkeit ist durch die Messmethode bedingt. Die Größe des Magnetowiderstandes für Probe 3 beträgt bei 100 mK 4% und ist somit kleiner als für Proben 1 und 2.

Die Proben 4 und 5 unterscheiden sich in ihren Eigenschaften nicht, deshalb wird nur die Probe 5 betrachtet. Die Magnetfeldabhängigkeit der Widerstandsänderung für Probe 5 bei verschiedenen Temperaturen ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Diese zeigt ein ganz anderes Verhalten verglichen mit den Proben 1, 2 und 3. Für  $T = 4$  K und 5 K, also knapp oberhalb von  $T_c$  steigt der Magnetowiderstand für  $B < 2$  T rasch an und sättigt dann für höhere Felder. Dabei erreicht der Magnetowiderstand bei 9 T eine Größe von 0.5% für  $T = 4$  K und 0.2% für  $T = 5$  K. Bei Temperaturen oberhalb von 10 K wird der Magnetowiderstand negativ. Dabei erreicht dieser ein Maximum zwischen 10 und 20 K und nimmt dann ab, bis der Effekt für Temperaturen oberhalb von 50 K verschwindet. Sowohl die Temperaturabhängigkeit, als auch die Magnetfeldabhängigkeit der Widerstandsänderung wurde unterhalb von 4 K aufgrund des Auftretens der Supraleitung nicht gemessen.

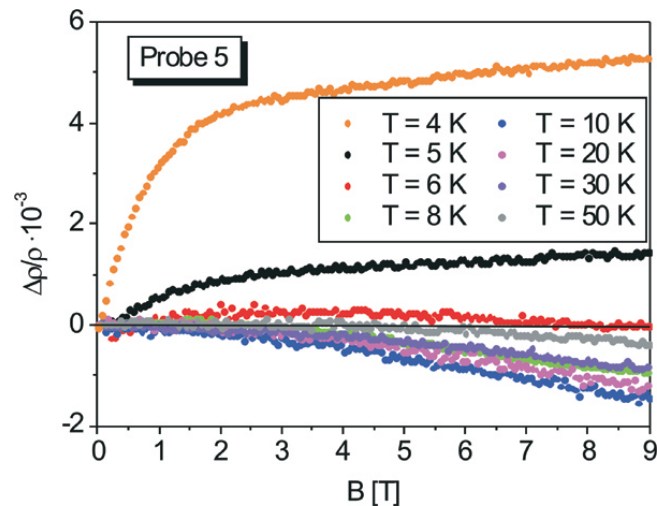


Abbildung 5.12: Magnetowiderstand für Probe 5 bei verschiedenen Temperaturen.

Zusätzlich wurde für die Proben 1 und 5 der Magnetowiderstand in longitudinaler Geometrie (Abbildung 4.5) untersucht. Dazu wurde für die Probe 1 bei  $B = 9$  T und  $T = 4$  K die Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes gemessen, welche in Abbildung 5.13 dargestellt ist. Der Winkel  $\varphi$  wird zwischen der Stromrichtung und dem Magnetfeld gemessen und beträgt  $\varphi = 0^\circ$  für den longitudinalen und  $\varphi = 90^\circ$  für den transversalen

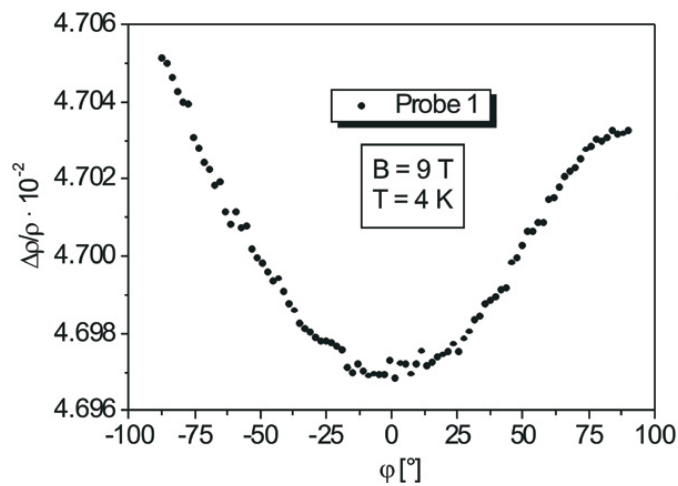


Abbildung 5.13: Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes für Probe 1 bei  $B = 9$  T und  $T = 4$  K.

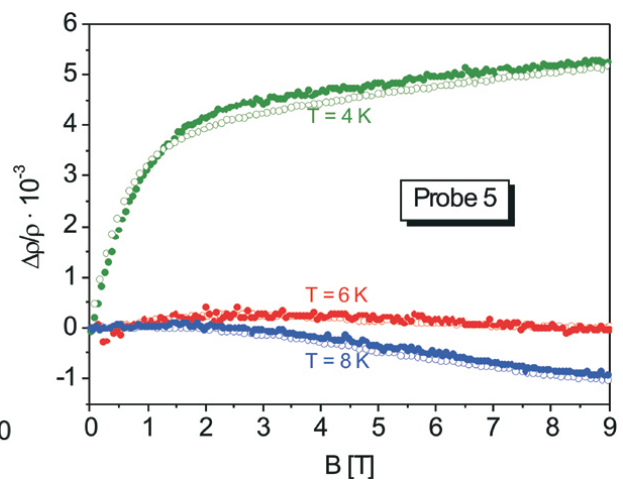


Abbildung 5.14: Magnetowiderstand für Probe 5 bei  $T = 4$  K, 6 K und 8 K. Volle Symbole: longitudinal, offene Symbole: transversal.

Fall. Dabei ist der transversale Effekt unwesentlich größer als der longitudinale und die relative Änderung beträgt 0.2%. Für die Probe 5 wurde der Magnetowiderstand für Temperaturen von 4 K, 6 K und 8 K sowohl longitudinal, als auch transversal gemessen.

sen (Abbildung 5.14). Dabei ist kein signifikanter Unterschied zwischen diesen beiden Orientierungen festzustellen.

### 5.3.4 Oberes kritisches Magnetfeld

Das obere kritische Magnetfeld  $B_{c2}$  der supraleitenden Proben 3, 4 und 5 wurde für Temperaturen bis 50 mK bestimmt und ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Für alle Proben zeigt die Temperaturabhängigkeit von  $B_{c2}$  eine positive Krümmung am  $T_c$ , welche typisch für inhomogene Supraleiter ist. Für Temperaturen unterhalb  $T/T_c < 0.8$  wird

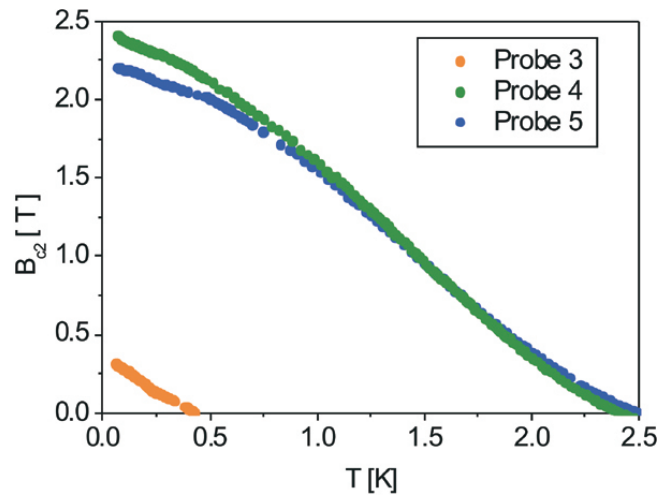


Abbildung 5.15: Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes  $B_{c2}$  für Proben 3, 4 und 5.

die Krümmung von  $B_{c2}(T)$  negativ. Die Werte der Übergangstemperaturen und der oberen kritischen Felder für Proben 4 und 5 sind fast identisch. Obwohl die Probe 4 eine etwas niedrigere Übergangstemperatur und eine größere Übergangsbreite als Probe 5 hat, ist deren  $B_{c2}(0)$  etwas größer.

Probe	$T_c$ [K]	$B_{c2}$ [T]	$\xi_{GL}$ [nm]	$\lambda_L$ [nm]	$\kappa$
3	0.38	0.37	29.8	225	7.6
4	2.50	2.44	11.6	154	13.3
5	2.62	2.23	12.2	145	11.9

Tabelle 5.3: Übergangstemperatur  $T_c$ , oberes kritisches Feld  $B_{c2}$ , Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge  $\xi_{GL}$ , Londonsche Eindringtiefe  $\lambda_L$  und Ginzburg-Landau-Parameter  $\kappa$  für Proben 3, 4 und 5.



Aus der Messung des oberen kritischen Magnetfeldes kann nach Gleichung (3.15) die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge  $\xi_{GL}$  bestimmt werden. Mit der aus dem Hall-Effekt bekannten Ladungsträgerkonzentration am  $T_c$  und der effektiven Masse der Löcher kann nach Gleichung (3.14) die Londonsche Eindringtiefe  $\lambda_L$  berechnet werden. Das Verhältnis der beiden Größen ergibt nach Gleichung (3.16) den Ginzburg-Landau-Parameter  $\kappa$ . In Tabelle 5.3 sind sowohl die gemessenen Übergangstemperaturen  $T_c$  und oberen kritischen Felder  $B_{c2}$ , als auch die daraus berechneten Ginzburg-Landau-Kohärenzlängen  $\xi_{GL}$ , Londonsche Eindringtiefen  $\lambda_L$  und die Ginzburg-Landau-Parameter  $\kappa$  zusammengefasst.

## 5.4 Diskussion

### 5.4.1 Eigenschaften im normalleitenden Zustand

Die Dotierung der Proben erfolgte während der Herstellung durch verschiedene Borkonzentrationen in der Gasphase. In der Vorarbeit [50] beschränkte sich die Charakterisierung der Proben auf die Messung der Borkonzentration mittels SIMS und die Bestimmung des spezifischen Widerstandes bei Raumtemperatur. Diese Werte des spezifischen Widerstandes sind mit denen im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werten identisch. Für Proben 3, 4 und 5 waren keine Vergleichswerte bekannt. Der Vergleich der Ladungsträgerkonzentration, ermittelt durch den Hall-Effekt, mit der Borkonzentration, die mit SIMS ermittelt wurde, ergibt für Proben 1 und 2 eine deutliche Abweichung. Die Borkonzentration für Proben 1 und 2 beträgt  $7.3 \cdot 10^{26}$  bzw.  $1.5 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$  und ist höher als die Ladungsträgerkonzentration, welche  $7.9 \cdot 10^{25}$  bzw.  $3.4 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$  beträgt. Der Grund für diese Abweichung kann in der verwendeten Messmethode liegen. Die SIMS-Methode erfasst alle vorhandenen Boratome, ganz gleich ob diese sich auf interstitiellen oder substantiellen Gitterplätzen im Diamant befinden oder in den Korngrenzen aufhalten. Der Hall-Effekt misst dagegen die Ladungsträgerkonzentration, welche die elektronischen Eigenschaften des Materials bestimmt. Für Proben 3, 4 und 5 ist kein signifikanter Unterschied zwischen der Borkonzentration und der Ladungsträgerkonzentration festzustellen. Die Abweichungen für Proben 1 und 2 können möglicherweise auf unterschiedliche Präparationsbedingungen verglichen mit Proben 3, 4 und 5 zurückgeführt werden, welche aber durch den Hersteller nicht angegeben werden.

Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration in den Proben nimmt deren spezifischer Widerstand ab und dessen Temperaturabhängigkeit wird geringer. Die Gleichheit der Ladungsträgerkonzentrationen für Proben 4 und 5 erklärt die identische Tempera-



turabhängigkeit des spezifischen Widerstandes.

Bei hinreichender Dotierung findet ein Mott-Metall-Isolator Übergang statt. Das Kriterium für die kritische Ladungsträgerkonzentration in dem Fall dotierter kristalliner Halbleiter lautet [3]:

$$n_c^{1/3} \cdot a_B^* \approx 0.26 \quad (5.1)$$

Der effektive Bohrsche Radius  $a_B^*$  lässt sich nach Gleichung (2.7) berechnen. Mit der effektiven Masse der Löcher  $m_h = 0.7 m_0$ , wobei  $m_0$  die freie Elektronenmasse ist, ergibt sich ein Wert von  $a_B^* = 0.423 \text{ nm}$ . Somit beträgt die kritische Ladungsträgerkonzentration  $n_c = 2.5 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$ . Dieser Wert ist aber davon abhängig, welche effektive Masse der Löcher zur Berechnung herangezogen wird. Das Valenzband ist mehrfach entartet und die effektiven Massen betragen  $2.12 m_0$ ,  $1.06 m_0$  und  $0.7 m_0$  [13]. Im Vergleich mit den gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen befindet sich in dieser Abschätzung die Probe 1 auf der isolierenden Seite des Übergangs, die Probe 2 befindet sich am Übergang und die Proben 3, 4 und 5 sind metallisch.

Die spezifische Leitfähigkeit der Proben mit einer Ladungsträgerkonzentration nahe des Metall-Isolator Übergangs kann nicht durch den Hopping-Mechanismus beschrieben werden. Für diese nichtexponentielle Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit kann die Einordnung der Proben in metallisch oder isolierend durch die Betrachtung der logarithmischen Ableitung der spezifischen Leitfähigkeit nach der Temperatur erfolgen [52]:

$$w = \frac{d \ln \sigma}{d \ln T} \quad (5.2)$$

Dabei ist das Verhalten der logarithmischen Ableitung für  $T \rightarrow 0$  entscheidend. Die Proben sind als isolierend einzustufen, falls die Größe  $w(T \rightarrow 0)$  divergiert oder einen endlichen positiven Wert hat. Für den Fall metallischer Proben gilt:  $w(T \rightarrow 0) \leq 0$ . Die Größe  $w$  als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Für die Proben 3, 4 und 5 findet, wegen des Einsetzens der Supraleitung, die Auswertung nur für Temperaturen oberhalb der jeweiligen kritischen Temperatur  $T_c$  statt. Für diese Proben ist bereits  $w(4.2K) = 0$  und somit sind die Proben 3, 4 und 5 als metallisch einzuordnen. Für die Proben 1 und 2 verschwindet für  $T \rightarrow 0$  die logarithmische Ableitung, was im Rahmen dieser Methode ein Hinweis auf den metallischen Zustand ist. Somit können aus dem Mott-Kriterium und der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit die Proben 3, 4 und 5 als metallisch bezeichnet werden. Die Proben 1 und 2 können dagegen nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Untersuchungen des Magnetowiderstandes sollen hier Abhilfe schaffen.

Aus den Werten der spezifischen Leitfähigkeit und der Ladungsträgerkonzentration kann nach Gleichung (2.14) die Hallbeweglichkeit berechnet werden. In Abbildung 5.17 ist die Leitfähigkeit  $\sigma$  und die Hallbeweglichkeit  $\mu_H$  als Funktion der Ladungsträger-

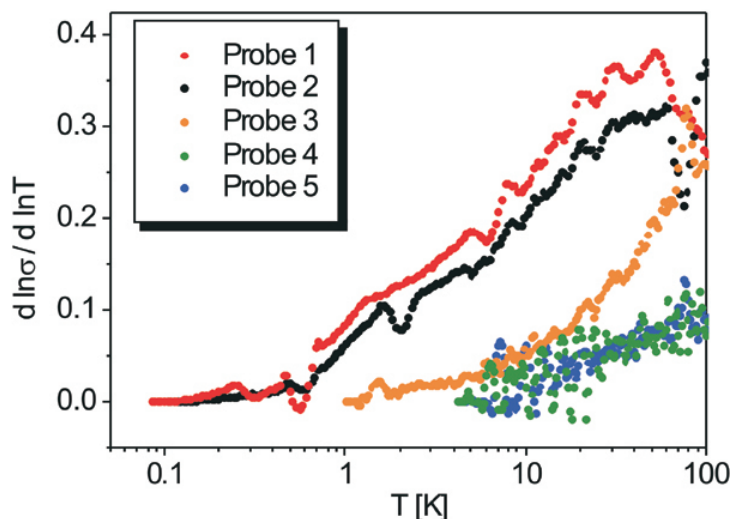


Abbildung 5.16: Temperaturabhängigkeit der logarithmischen Ableitung  $d \ln \sigma / d \ln T$ .

konzentration bei 4.2 K dargestellt. Dabei steigt die Leitfähigkeit mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration. Die Beweglichkeit durchläuft ein Minimum nahe der kritischen Ladungsträgerkonzentration  $n_c$ , steigt dann für höhere Konzentrationen wieder an und erreicht für Probe 4 einen Wert von  $\mu = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Sowohl das Minimum, als auch die Absolutwerte der Beweglichkeit sind mit den bereits publizierten Werten [53, 54] vergleichbar.

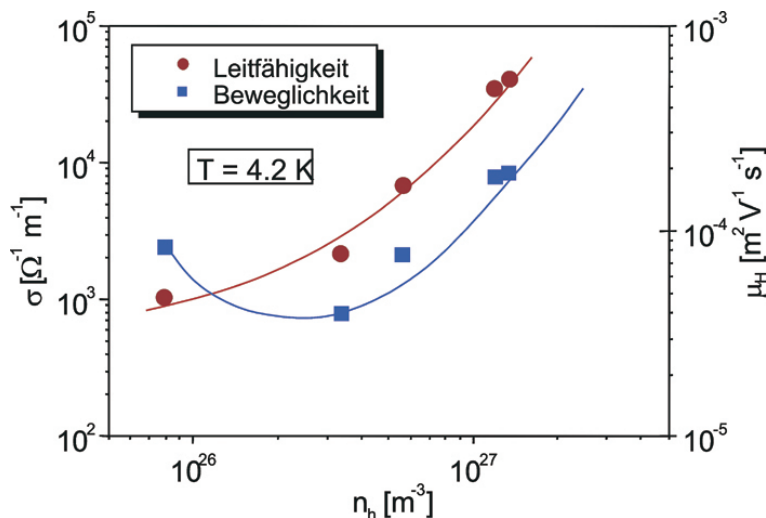


Abbildung 5.17: Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und der Hallbeweglichkeit  $\mu_H$  als Funktion der Ladungsträgerkonzentration bei  $T = 4.2 \text{ K}$ .

Aus der Messung des Magnetowiderstandes bei konstanter Temperatur kann die Driftbeweglichkeit ermittelt werden. Für kleine Felder, also im Bereich  $\mu_D^2 B^2 \ll 1$ , kann der

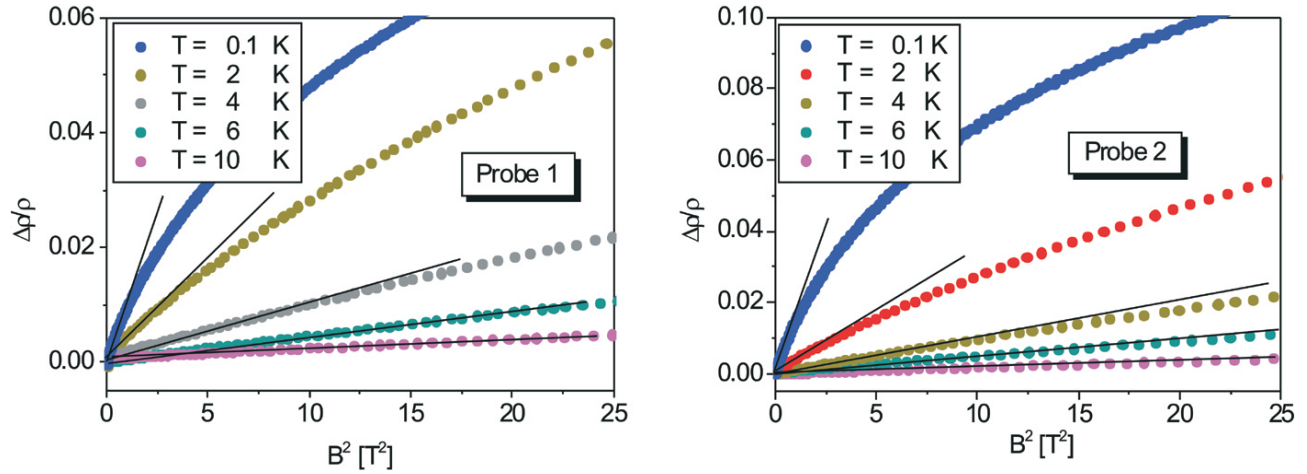


Abbildung 5.18: Magnetowiderstand als Funktion von  $B^2$  bei  $T = 0.1$  K, 2 K, 4 K, 6 K und 10 K für Probe 1 (links) und Probe 2 (rechts).

Magnetowiderstand durch Gleichung (2.12) beschrieben werden, nach der eine quadratische Magnetfeldabhängigkeit erwartet wird. In Abbildung 5.18 ist der Magnetowiderstand für Proben 1 und 2 bei verschiedenen Temperaturen als Funktion von  $B^2$  dargestellt. Bei  $T = 10$  K ist das quadratische Verhalten in Magnetfeldern mit  $B < 9$  T für beide Proben erfüllt. Mit abnehmender Temperatur wird bei hohen Magnetfeldern die Abweichung vom  $B^2$ -Verhalten immer stärker. Bei  $T = 0.1$  K ist dies nur bis  $B = 1$  T erfüllt. Aus der Steigung in dem Bereich, wo die  $B^2$ -Abhängigkeit gegeben ist, lässt sich die Beweglichkeit ermitteln. So ist für Probe 1 und 2  $\mu_{1,2} = 1.3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  bei  $T = 10$  K. Das Sättigungsverhalten bei hohen Magnetfeldern und Temperaturen unterhalb von 10 K kann mit einer erweiterten Formel des Magnetowiderstandes beschrieben werden, welche für den Fall  $\mu_D^2 B^2 \geq 1$  gilt [20].

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{a\mu_D^2 B^2}{1 + \mu_D^2 B^2} \quad (5.3)$$

Dabei ist  $a$  eine dimensionslose Konstante. Aus der Anpassung der Magnetowiderstandskurven mit Gleichung (5.3) können für verschiedene Temperaturen die Beweglichkeiten  $\mu_1$  für Probe 1 und  $\mu_2$  für Probe 2 bestimmt werden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst, dabei sind  $a_{1,2}$  die jeweiligen Konstanten für Probe 1 und 2. Die Beweglichkeit nimmt für beide Proben zu tiefen Temperaturen zu und erreicht bei  $T = 0.1$  K einen Wert von  $2.5 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  für Probe 1 bzw.  $2.8 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  für Probe 2. Die Werte der Konstanten  $a$  sind für beide Proben nahezu gleich groß und zeigen die gleiche Temperaturabhängigkeit. Dabei nimmt die

T [K]	$a_1$	$\mu_1 [\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$	$a_2$	$\mu_2 [\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$
0.1	0.13	$2.5 \cdot 10^{-1}$	0.16	$2.8 \cdot 10^{-1}$
2	0.20	$1.3 \cdot 10^{-1}$	0.21	$1.2 \cdot 10^{-1}$
4	0.17	$7.7 \cdot 10^{-2}$	0.19	$7.2 \cdot 10^{-2}$
6	0.16	$5.2 \cdot 10^{-2}$	0.15	$6.0 \cdot 10^{-2}$
10	0.14	$3.5 \cdot 10^{-2}$	0.11	$4.0 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 5.4: Die Werte der Beweglichkeiten  $\mu_{1,2}$  und der Konstante  $a_{1,2}$  aus Gleichung (5.3) für Proben 1 und 2 bei verschiedenen Temperaturen.

Größe von  $a$  für beide Proben mit abnehmender Temperatur zu, erreicht bei 2 K ein Maximum und nimmt zu tieferen Temperaturen wieder ab.

Der Vergleich der Hallbeweglichkeit und der Driftbeweglichkeit für Proben 1 und 2 zeigt einen deutlichen Unterschied. Die Beweglichkeit aus dem Magnetowiderstand ist um einen Faktor 100–1000 größer. Die aus dem Magnetowiderstand erhaltene Driftbeweglichkeit  $\mu_D$  ist für nicht entartete Halbleiter in der Regel kleiner als die Hallbeweglichkeit.

Der Magnetowiderstand für die Proben 4 und 5 bei 4.2 K zeigt oberhalb von 2 T ein Sättigungsverhalten (Abbildung 5.19). Dies kann nur durch eine hohe Beweglichkeit erklärt werden, so dass  $\mu_D^2 B^2 \geq 1$  gilt. Aus der Anpassung nach Gleichung (5.3) ergeben sich die Beweglichkeiten für Proben 4 zu  $\mu_4 = 1.62 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  und für Probe 5  $\mu_5 = 1.09 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Diese Werte sind um einen Faktor  $10^4$  größer als die Hallbeweglichkeit.

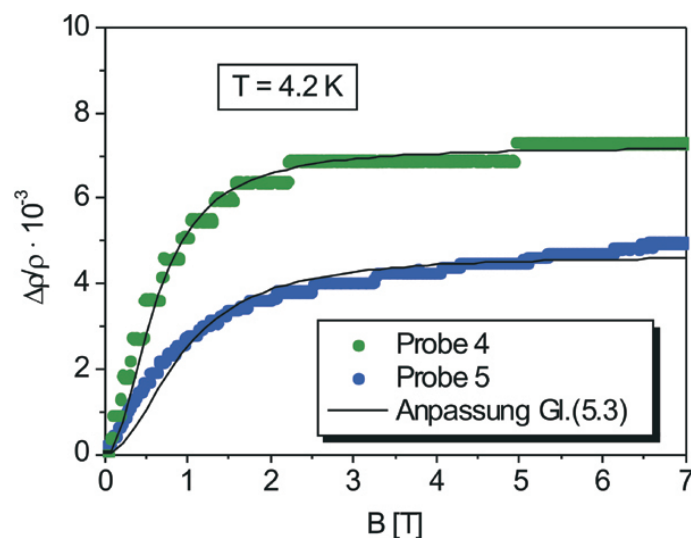


Abbildung 5.19: Magnetowiderstand für Probe 4 und 5 bei  $T = 4.2 \text{ K}$  und Anpassung nach Gleichung (5.3.)

Mit den nach Gleichung (5.3) ermittelten Werten der Beweglichkeit und der aus dem Hall-Effekt ermittelten Ladungsträgerkonzentration lässt sich weder der Absolutwert des spezifischen Widerstandes noch seine Temperaturabhängigkeit für  $T < 10$  K beschreiben. Der Unterschied in den Beweglichkeiten kann durch eine konventionelle Theorie nicht erklärt werden.

Ein möglicher Ansatz besteht in der Annahme einer inhomogenen Probe, welche sich aus unterschiedlichen Komponenten zusammensetzt. Dabei besteht die Probe aus einer homogenen Matrix mit Einschlüssen einer anderen Phase. Diese unterscheiden sich in der Ladungsträgerkonzentration und in der Beweglichkeit. Der Einbau von Boratomen beim Wachstum von Diamant ist bevorzugt entlang bestimmter kristallographischer Richtungen, so wurden die höchsten Borkonzentrationen beim Wachstum in  $\{111\}$ -Richtung erzielt [55]. Da im polykristallinen Material alle Orientierungen vorhanden sind, können die einzelnen Kristallite verschiedene Borkonzentrationen aufweisen. In Abbildung 5.20 ist ein mögliches Modell dargestellt, welches zeigt wie sich mit zunehmender Dotierung die elektronische Mikrostruktur ändern könnte. Die Farbkodierung der Bereiche bezieht sich auf deren Ladungsträgerkonzentration

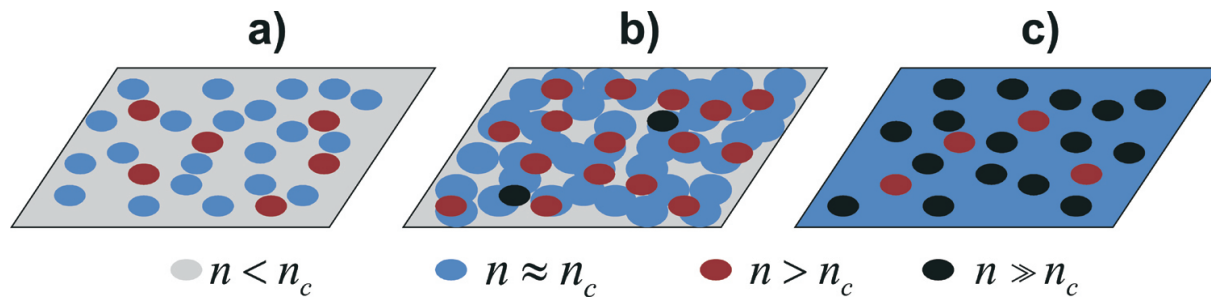


Abbildung 5.20: Schematische Darstellung der Ladungsträgerkonzentrationsverteilung in Abhängigkeit vom Grad der Dotierung, welcher von a) nach c) zunimmt.

und bedeutet: grau  $n < n_c$ , blau  $n \approx n_c$ , rot  $n > n_c$  und schwarz  $n \gg n_c$ , wobei  $n_c$  die kritische Ladungsträgerkonzentration ist, bei der Metall-Isolator Übergang stattfindet ( $n_c = 2.5 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$ ). In Abbildung 5.20a ist die Matrix noch halbleitend, jedoch existieren einige Bereiche die stärker dotiert sind und deren Ladungsträgerkonzentration  $n_c$  deutlich übersteigt. Deren Anzahl ist gering, so dass diese den makroskopischen Widerstand der Probe nur mäßig mitbestimmen. Mit zunehmender Dotierung werden immer mehr Kristallite metallisch, einige wenige davon sind stark dotiert (Abbildung 5.20b). Diese metallischen Bereiche sind perkoliert und bestimmen den elektrischen Transport durch die Probe. Bei sehr hoher Dotierung ist die gesamte Matrix metallisch und einige Bereiche, welche noch klar voneinander getrennt sind, sind sehr hoch dotiert mit  $n \gg n_c$  (Abbildung 5.20c). Die Transporteigenschaften werden von den Eigenschaften der Ma-

trix bestimmt. Bei der Bestimmung des Widerstandes der Probe müssen die jeweiligen Komponenten mit ihren spezifischen Widerständen als eine Parallelschaltung angesehen werden. Die Ladungsträgerkonzentration ist in diesem Modell für die schwach dotierten Bereiche (grau) in der Größenordnung von  $1 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$  und für die sehr stark dotierten Bereiche (schwarz) um  $3 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ . Die Konzentrationsabhängigkeit der Beweglichkeit ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Diese wurde aus der Leitfähigkeit und der Ladungsträgerkonzentration bestimmt. Aufgrund der inhomogenen Bordotierung stellt die gemessene Ladungsträgerkonzentration eine Mittelung über die gesamte Probe dar. Die Leitfähigkeit wird hierbei durch den dominanten Anteil bestimmt, so dass die ermittelte Beweglichkeit hauptsächlich die Beweglichkeit des dominierenden Bereiches darstellt. Die Beweglichkeit der Löcher im bordotierten Diamant ändert sich im Konzentrationsbereich zwischen  $10^{24}$ - $10^{26} \text{ m}^{-3}$  nur schwach mit dem Grad der Dotierung [54]. Im Folgenden wird angenommen, dass im metallischen Zustand, nachdem der Metall-Isolator Übergang statt gefunden hat, die Beweglichkeit mit steigender Ladungsträgerkonzentration stark zunimmt. Eine mögliche Konzentrationsabhängigkeit der Beweglichkeit ist in Abbildung 5.21 dargestellt. Für den in Abbildung 5.20a darge-

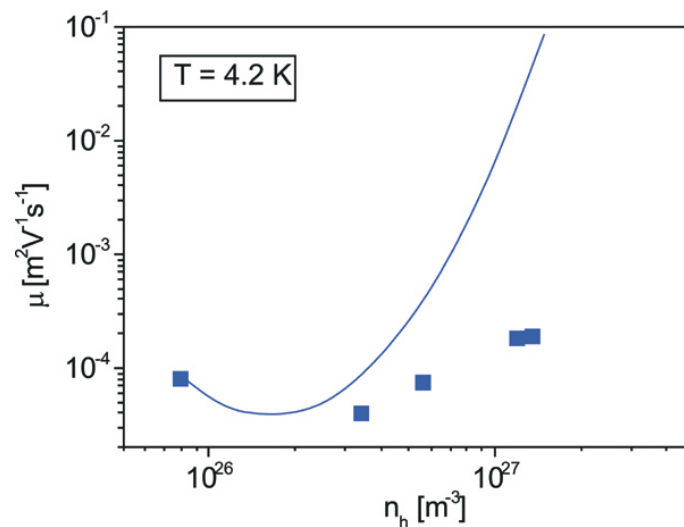


Abbildung 5.21: Gemessene und modellierte Konzentrationsabhängigkeit der Beweglichkeit.

stellten Fall, vergleichbar mit Probe 1 und 2, wird die Leitfähigkeit im Wesentlichen durch die Matrix mit einer Beweglichkeit von  $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  bestimmt. Der durch die Matrix erzeugte Magnetowiderstand  $\Delta\rho/\rho \approx \mu_D^2 B^2$  ist in Magnetfeldern bis 9 T von der Größenordnung  $10^{-6}$  und ist damit viel geringer als der gemessene Magnetowiderstand von ca.  $10^{-2}$ . Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration (Probe 3) verändert sich die Beweglichkeit der Matrix nur unwesentlich. Dabei existieren bereits für die Probe mit der geringsten Ladungsträgerkonzentration stark überdotierte Bereiche mit

$n > 2 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ , welche eine deutlich höhere Beweglichkeit haben. Diese Bereiche tragen zwar nur geringfügig zur Leitfähigkeit bei, jedoch aufgrund der hohen Beweglichkeit  $\mu_D > 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  stark zum Magnetowiderstand, denn für  $B = 9 \text{ T}$  ist  $\mu_D^2 B^2 \approx 1 \cdot 10^{-2}$ . Mit diesen Modellvorstellungen liegt die Ladungsträgerkonzentration für Proben 1 und 2 in einem Bereich zwischen einigen  $10^{25} \text{ m}^{-3}$  und  $1.5 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ . Für die Proben 4 und 5 beträgt die Ladungsträgerkonzentration  $1 \cdot 10^{27} - 4 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ . Für die Proben 1 und 2 mit geringer Ladungsträgerkonzentration ist die Variation größer als für die stärker dotierten Proben. Der Grund hierfür ist, dass bei niedrigerer Borkonzentration noch viele weitere Boratome in das Diamantgitter eingebaut werden können. Wogegen für Proben 4 und 5, welche bereits eine hohe Dotierung haben, für die meisten Kristallite eine Art Sättigung erreicht ist, so dass der Einbau von weiteren Boratomen nur schwer möglich ist. Dabei bilden die in  $\{111\}$ -Richtung gewachsenen Körner eine Ausnahme, indem diese mehr Bor aufnehmen können. Die Anzahl solcher Kristallite ist gering und deswegen werden nur wenige Kristallite stärker dotiert, weshalb der Unterschied nicht mehr so groß ausfällt.

Ein weiterer Hinweis auf das Vorhandensein von Inhomogenität kann der Vergleich zwischen dem transversalen und dem longitudinalen Magnetowiderstand geben. Für eine homogene, isotrope Probe ist die Stromverteilung isotrop und der longitudinale Magnetowiderstand existiert nicht. Für den Fall stark inhomogener Proben ist eine isotrope Stromverteilung nicht mehr gegeben und somit existiert immer ein endlicher Winkel zwischen der Stromdichte und dem Magnetfeld. Dadurch besteht die Möglichkeit sowohl den transversalen, als auch den longitudinalen Magnetowiderstand zu beobachten. In Abbildung 5.13 ist die Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes für Probe 1 dargestellt. Sowohl der transversale, als auch der longitudinale Magnetowiderstand sind vorhanden, dabei ist der transversale nur um 0.2% größer als der longitudinale. Der Magnetowiderstand bei verschiedenen Temperaturen für Probe 5 zeigt zwischen dem transversalen und dem longitudinalen Fall keinen signifikanten Unterschied. Somit kann die Annahme einer inhomogenen Probe ebenfalls als gerechtfertigt angesehen werden. Die vorgeschlagene Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit bleibt zu überprüfen.

Mit diesen Modellvorstellungen kann der große Unterschied zwischen der Drift- und der Hallbeweglichkeit erklärt werden. Der Beitrag der metallischen Phase zur Leitfähigkeit ist bei Proben 1 und 2 gering, jedoch vorhanden. Somit wird die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit verfälscht. Aus dem Vergleich der gemessenen Ladungsträgerkonzentration mit der nach Mott berechneten kritischen Ladungsträgerkonzentration und der im Modell vorgestellten Verteilung der Borkonzentration für verschiedene Dotierungsgrade, kann die Matrix der Proben 1 und 2 als halbleitend



bezeichnet werden. Somit muss das Auftreten der Supraleitung im bordotierten Diamant mit der Existenz einer metallischen Phase verbunden werden.

Der Vergleich des Magnetowiderstandes bei  $T = 4.2$  K (Abbildung 5.22, links) zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen den metallischen Proben 4 und 5, den halbleitenden Proben 1 und 2 und der Probe 3, welche sich am Metall-Isolator Übergang befindet. Die Proben 1 und 2 zeigen eine quadratische Zunahme der Widerstandsände-

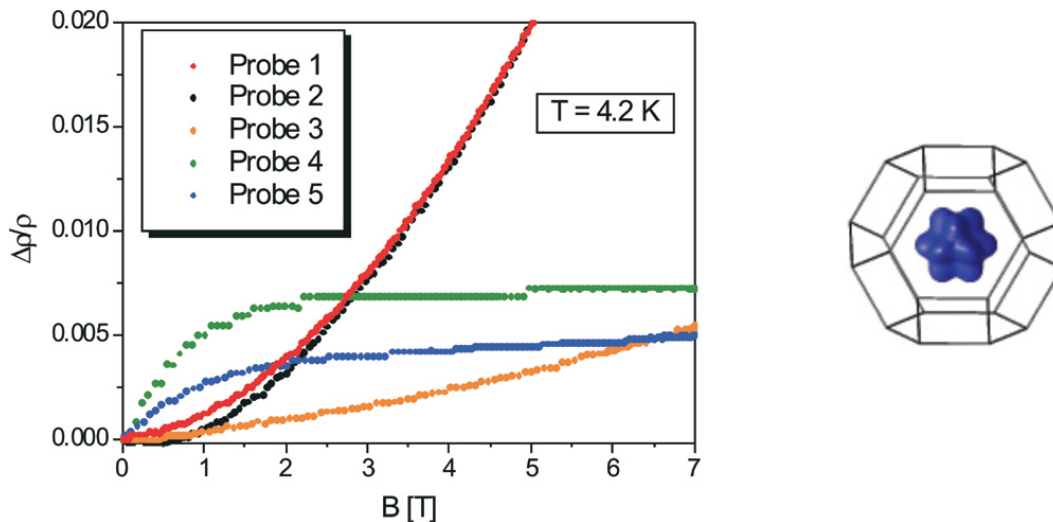


Abbildung 5.22: Magnetowiderstand bei  $T = 4.2$  K (links) und theoretisch berechnete Fermi-Fläche des bordotierten Diamants (rechts) für eine Dotierung von 0.05 Löcher/C-Atom nach Boeri et al. [57].

rung mit dem Magnetfeld. Dieses Verhalten ist typisch für Halbleiter und kann allein durch die Änderung der Bahn der Ladungsträger aufgrund der Lorentzkraft erklärt werden. Der für Proben 4 und 5 auftretende quadratische Anstieg für kleine Felder und anschließende Sättigung des Magnetowiderstandes kann nur durch die Existenz einer geschlossenen Fermi-Fläche erklärt werden [56]. Der im bordotierten Diamant stattfindende Metall-Isolator Übergang wird durch den Überlapp des Störbandes mit dem Valenzband verursacht. Dabei verlagert sich das chemische Potential in das Valenzband, wodurch eine geschlossene Fermi-Fläche gebildet wird. Eine theoretische Berechnung der Fermi-Fläche für eine relative Borkonzentration von 5% [57] ist in Abbildung 5.22 (rechts) dargestellt. Die Fermi-Fläche befindet sich komplett innerhalb der 1. Brillouin-Zone und ist somit geschlossen, was die Sättigung des Magnetowiderstandes erklären würde. Obwohl die experimentell ermittelte Borkonzentration mit ca 0.8% viel geringer ist, als die für die Berechnung angenommenen 5%, sollte sich dies nur in einem kleineren Volumen des Fermi-Körpers zeigen.

Das Auftreten eines negativen Magnetowiderstandes für Probe 3, 4 und 5 (Abbildung



gen 5.11 und 5.12) für  $6 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$  kann durch eine konventionelle Theorie nicht erklärt werden. Während die halbleitenden Proben 1 und 2 stets einen positiven Magnetowiderstand zeigen, bleibt der Zusammenhang zwischen dem negativen Magnetowiderstand und dem Auftreten der metallischen Phase zu klären.

### 5.4.2 Eigenschaften im supraleitenden Zustand

Die Proben 1 und 2 besitzen die niedrigste Ladungsträgerkonzentration und werden bis 50 mK nicht supraleitend, während die Proben 3, 4 und 5 mit höheren Ladungsträgerkonzentrationen einen Übergang in den supraleitenden Zustand zeigen. Die im Vergleich zur Übergangstemperatur relativ großen Übergangsbreiten der Widerstandskurven sind ein Indiz für die Inhomogenität der Proben, welche durch das oben genannte Modell erklärt werden kann. Dabei besitzen Proben mit höherer Ladungsträgerkonzentration eine höhere Übergangstemperatur. Aufgrund der Inhomogenität der Proben entsteht eine Verteilung von Übergangstemperaturen, welche den Übergangsbereich verschmiert und für dessen endliche Breite sorgt. Das Verhalten des oberen kritischen Magnetfeldes als Funktion der Temperatur (Abbildung 5.15) weist in der Nähe der Übergangstemperatur eine positive Krümmung auf, welches ebenfalls typisch für inhomogene Supraleiter ist [58, 59]. Die in der Tabelle 5.3 berechneten Werte für den Ginzburg-Landau-Parameter  $\kappa$  deuten darauf hin, dass der bordotierte Diamant ein Typ II Supraleiter ist.

Eine weitere Charakterisierung der supraleitenden Proben kann durch den Vergleich der mittleren freien Weglänge  $\ell$  der Ladungsträger mit der Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge  $\xi_{GL}$  gemacht werden. Die mittlere freie Weglänge kann im Modell freier Elektroden wie folgt abgeschätzt werden:

$$\ell = \frac{\hbar k_F}{\rho n_h e^2} \quad (5.4)$$

Der Fermi-Wellenvektor ist gegeben durch  $k_F = (3\pi^2 n_h)^{1/3}$ , mit der Konzentration der Löcher  $n_h$ . Mit den gemessenen spezifischen Widerständen für Probe 3  $\rho_3(4.2 \text{ K}) = 1.45 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega\text{m}$  und für Proben 4 und 5  $\rho_{4,5}(4.2 \text{ K}) = 2.4 \cdot 10^{-5} \text{ } \Omega\text{m}$  bei 4.2 K und den Ladungsträgerkonzentrationen aus der Tabelle 5.2 lassen sich die mittleren freien Weglängen berechnen (Tabelle 5.5).

Der Vergleich mit der Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge (Tabelle 5.3) ergibt  $\ell \ll \xi_{GL}$  und somit ist der bordotierte Diamant ein Supraleiter vom Typ II im "schmutzigen" Grenzfall. In diesem Fall kann das obere kritische Feld nach Gor'kov [26] berechnet werden.

$$B_{C2}(0) = \frac{3\pi}{2e\gamma} \frac{k_B T_c(0)}{e\ell v_F} \quad (5.5)$$

Probe	$T_c(0)$ [K]	$\ell$ [nm]	$B_{C_2}^{exp}(0)$ [T]	$B_{C_2}^{calc}(0)$ [T]	$B_{C_2}^{WHH}(0)$ [T]
3	0.38	0.129	0.37	1.59	0.23
4	2.50	0.435	2.44	2.26	2.16
5	2.62	0.472	2.23	2.25	2.17

Tabelle 5.5: Mittlere freie Weglänge  $\ell$ , gemessenes oberes kritisches Feld  $B_{C_2}^{exp}(0)$  und die berechneten oberen kritischen Felder  $B_{C_2}^{calc}(0)$  und  $B_{C_2}^{WHH}(0)$  (siehe Text).

Dabei ist  $T_c(0)$  die kritische Temperatur des Supraleiters im Nullfeld,  $v_F = (\hbar/m_h)k_F$  die Fermi-Geschwindigkeit, wobei  $m_h$  die Masse der leichten Löcher ist mit  $m_h = 0.7 m_0$  und  $\gamma = 0.5772$  die Eulersche Konstante. Die nach Gleichung (5.5) berechneten Werte von  $B_{C_2}^{calc}(0)$  sind in der Tabelle 5.5 zusammengestellt. Die berechneten und experimentell ermittelten Werte stimmen für die supraleitenden Proben 4 und 5 mit höchster Ladungsträgerkonzentration sehr gut überein. Der berechnete Wert für Probe 3 weicht deutlich vom gemessenen ab. Da für die Berechnung des oberen kritischen Feldes verwendete mittlere freie Weglänge kleiner ist als der interatomare Abstand, kann der Wert von  $B_{C_2}^{calc}(0) = 1.59$  T nicht physikalisch sinnvoll interpretiert werden. Der Grund hierfür kann in der Abschätzung der mittleren freien Weglänge liegen, welche nahe des Metall-Isolator Übergangs nicht durch das Modell freier Elektronen beschrieben werden kann.

Eine weitere Abschätzung des oberen kritischen Feldes  $B_{C_2}(0)$  für Typ II Supraleiter im "schmutzigen" Grenzfall kann nach der WHH-Theorie (Werthamer, Helfand, Hohenberg) erfolgen [60]. Dabei wird die Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes nahe der Übergangstemperatur untersucht und die Steigung  $dB_{C_2}(T)/dT$  bestimmt, mit der sich für  $B_{C_2}^{WHH}(0)$  ergibt:

$$B_{C_2}^{WHH}(0) = 0.69 \cdot \left[ \frac{dB_{C_2}(T)}{dT} \right]_{T_c} \cdot T_c \quad (5.6)$$

Die somit berechneten Werte befinden sich in Tabelle 5.5 und stimmen gut mit den gemessenen Werten überein.

Das Auftreten der Supraleitung im bordotierten Diamant ist mit dem Auftreten des metallischen Zustandes stark korreliert. Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration erhöht sich auch die supraleitende Übergangstemperatur. Diese Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration kann im Rahmen der BCS-Theorie nicht erklärt werden. Durch die Erweiterung der BCS-Theorie von Eliashberg ergeben sich eine von der Zustandsdichte der Ladungsträger abhängige Elektron-Phonon Kopplungskonstante  $\lambda$  und das Coulomb-Pseudopotential  $\mu^*$ . In gewöhnlichen metallischen Supraleitern ist  $\lambda$  konstant, weil die Ladungsträgerkonzentration konstant ist. Für den Fall des bordotierten Diamants hängt die Zustandsdichte wie folgt von der Borkonzentration ab:

$g(E_F) \propto (n_h/n_C)^{1/3}$ , somit gilt  $\lambda = \alpha(n_h/n_C)^{1/3} \equiv \alpha z^{1/3}$ . Das Coulomb-Pseudopotential ist durch Gleichung (3.12) gegeben, dabei gilt für die reduzierte Coulomb-Wechselwirkung  $U$  in erster Näherung  $|U| \approx (2/3)E_F$  [27] und für die Zustandsdichte, mit der Anzahl der Zustände  $N$ , gilt:  $g(E_F) = 3N/(2E_F)$  [18], somit ergibt sich  $\mu^* \propto N = \beta(n_h/n_C) \equiv \beta z$ . Dabei sind  $\alpha$  und  $\beta$  Konstanten. Durch das Einsetzen dieser Konzentrationsabhängigkeiten der Elektron-Phonon Kopplungskonstante und des Coulomb-Pseudopotentials in die Gleichung (3.13) ergibt sich:

$$k_B T_c = \frac{\hbar\omega_C}{1.2} \exp\left(-\frac{1 + \alpha(z - z_c)^{1/3}}{\alpha(z - z_c)^{1/3} - \alpha\beta(z - z_c)^{4/3} - \beta(z - z_c)}\right) \quad (5.7)$$

Dabei ist  $z_c = (n_h/n_C)_c$  die kritische Borkonzentration, bei der Metall-Isolator Übergang stattfindet. In Abbildung 5.23 sind die Übergangstemperaturen als Funktion der Ladungsträgerkonzentration dargestellt. Sowohl in dieser Arbeit verwendete Proben, als auch Ergebnisse von Bustarret *et al.* [43] sind aufgeführt. Die Messpunkte in Abbildung

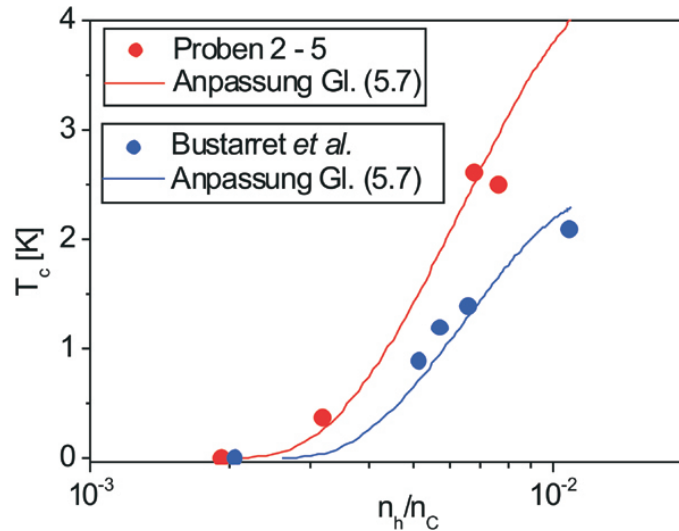


Abbildung 5.23: Übergangstemperatur  $T_c$  als Funktion der relativen Löcherkonzentration  $n_h/n_C$ .

5.23 wurden nach Gleichung (5.7) angepasst, woraus sich die Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  ergeben. Im Rahmen dieser Arbeit ist  $\alpha = 1.3$ ,  $\beta = 5.0$  und  $z_{kr} = 0.002$  und für die Daten von Bustarret *et al.* ist  $\alpha = 1.21$ ,  $\beta = 5.4$  und  $z_{kr} = 0.0025$ . Somit können die Elektron-Phonon Kopplungskonstante  $\lambda$  und das Coulomb-Pseudopotential  $\mu^*$  abgeschätzt werden. Für eine Borkonzentration von 1%, mit einem  $T_c = 3.8$  K ergibt sich  $\lambda = 0.28$  und  $\mu^* = 0.05$ . Die Größe der Elektron-Phonon Kopplungskonstante stimmt mit den theoretisch berechneten Werten zwischen 0.2 und 0.5 [14, 45, 46, 47] gut überein. Die Stärke des Coulomb-Pseudopotentials  $\mu^*$  ist kleiner als der übliche Wert für metallische Supraleiter von 0.1–0.15. Weil  $\mu^*$  proportional zu der Ladungsträgerkonzentration ist, welche

im bordotierten Diamant niedriger ist als die in metallischen Supraleitern, lässt sich somit auch der kleinere Wert von  $\mu^* = 0.05$  erklären.

## 5.5 Zusammenfassung

Das Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung ermöglicht die Herstellung von bordotiertem Diamant mit sehr hoher Borkonzentration. Bei hinreichender Dotierung findet bei einer kritischen Ladungsträgerkonzentration von  $n_c = 2 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$  der Metall-Isolator Übergang statt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben mit einer Ladungsträgerkonzentration zwischen  $7.9 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$  und  $1.3 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$  untersucht. Aus den Messungen des spezifischen Widerstandes, der Hallspannung und des Magnetowiderstandes für Temperaturen bis 50 mK wurde eine große Diskrepanz zwischen der Hall- und Driftbeweglichkeit für alle Proben festgestellt. Um diesen Sachverhalt zu klären, wurde ein Modell (Abbildung 5.20) entwickelt, welches eine inhomogene Probe, d.h. eine räumlich variierende Borkonzentration, voraussetzt. Diese Annahme ist durch die Tatsache, dass unterschiedliche Borkonzentrationen beim Wachstum entlang bevorzugter kristallographischer Richtungen erzielt werden, gerechtfertigt. Zusätzlich deutet die Existenz des longitudinalen Magnetowiderstandes auf eine anisotrope Stromverteilung in der Probe, die ebenfalls durch Inhomogenitäten zustande kommen kann. Eine zusätzliche Annahme ist die in Abbildung 5.21 dargestellte Konzentrationsabhängigkeit der Beweglichkeit. Der Stromtransport durch die Probe kann dann durch eine Parallelschaltung von verschiedenen Widerständen, welche die jeweiligen Konzentrationsbereiche darstellen, erklärt werden. Durch dieses Modell lässt sich qualitativ der Unterschied zwischen der Hall- und Driftbeweglichkeit erklären.

Der bordotierte Diamant ist ein Typ II Supraleiter mit, in dieser Arbeit ermittelten, Übergangstemperaturen zwischen 0.38 K und 2.62 K. Die resistiv gemessenen Übergänge zur Supraleitung besitzen eine endliche Breite, welche typisch für inhomogene Proben ist. Die gemessenen oberen kritischen Felder befinden sich zwischen 0.37 T und 2.44 T und können gut durch die Theorie der Typ II Supraleiter im "schmutzigen" Grenzfall beschrieben werden. Dazu wurde die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger mit den Werten des gemessenen spezifischen Widerstandes ausgerechnet. Werden dagegen für die Berechnung der mittleren freien Weglänge die hohen gemessenen Beweglichkeiten und somit die niedrigen spezifischen Widerstände verwendet, so ergeben sich im Vergleich zu den gemessenen oberen kritischen Feldern, zu kleine Werte. Diese Diskrepanz konnte leider nicht erklärt werden.

Aus der Annahme einer Konzentrationsabhängigkeit der Elektron-Phonon Kopplungskonstante  $\lambda$  und des Coulomb-Pseudopotentials  $\mu^*$  können nach der Eliashberg-Theorie

mit den gemessenen Übergangstemperaturen  $T_c$  deren Absolutwerte abgeschätzt werden. Die dabei erhaltene Größe von  $\lambda = 0.28$  ist in guter Übereinstimmung mit den vorhergesagten Werten. Die Größe des Coulomb-Pseudopotentials beträgt  $\mu^* = 0.05$  und ist auf Grund niedriger Ladungsträgerkonzentration kleiner als der übliche Wert von 0.1–0.15.

Sowohl das Einsetzen der Supraleitung, als auch die im Modell vorgeschlagene starke Zunahme der Beweglichkeit ab einer Konzentration von  $3 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$  stehen im Zusammenhang mit dem Auftreten einer metallischen Phase. Die theoretisch berechnete Ladungsträgerkonzentration für den Mott-Metall-Isolator Übergang beträgt  $2 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$  und stimmt mit dem im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Wert gut überein. Somit tritt Supraleitung erst dann ein, nachdem der Metall-Isolator Übergang stattgefunden hat, also in der metallischen Phase. Dieses wird ebenfalls durch die neuen Untersuchungen mittels winkelaufgelösten Photoemissionsspektroskopie (ARPES) [61] unterstützt. Die Messungen zeigen, dass das Einsetzen der Supraleitung erst dann geschieht, wenn sich das chemische Potential im Valenzband befindet. Die Verknüpfung zwischen der metallischen Phase und dem negativen Magnetowiderstand bleibt noch zu klären. Um die modellhafte Vorstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Beweglichkeit zu untersuchen, bedarf es stark dotierter homogener Proben, welche im Idealfall Einkristalle sind.



# Kapitel 6

## RuIn<sub>3</sub>

Nach der Herstellung von CeRuIn<sub>5</sub>-Einkristallen aus einem Indium Flussmittel, entsprach die Form der gewachsenen Einkristalle nicht den Angaben aus der Literatur. Die Bestimmung des spezifischen Widerstandes bei 300 K, der für ein Metall im wesentlichen durch die Elektron-Phonon Streuung gegeben ist und somit für alle Proben nahezu gleich sein sollte, ergab jedoch für unterschiedliche Proben sehr verschiedene Werte. Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes zeigte ebenfalls ein unerwartetes halbleitendes Verhalten. Um die hergestellte Verbindung charakterisieren zu können, wurde die Zusammensetzung der Einkristalle mit EDX-Analyse bestimmt. Diese Messung lieferte eine Zusammensetzung Ru 25% und In 75%. Es wurde zusätzlich ein Röntgendiffraktogramm am Pulver angefertigt, um mit der aus der Literatur bekannten Strukturdaten die Gitterkonstante vergleichen zu können. Der Vergleich lieferte die Bestätigung, dass die hergestellten Einkristalle der Verbindung RuIn<sub>3</sub> angehören. Die Temperaturabhängigkeiten des spezifischen Widerstandes in den für RuIn<sub>3</sub> veröffentlichten Daten [15, 16], die aus Messungen an Einkristallen und an polykristallinem Material ermittelt wurden, zeigen ein metallisches Verhalten mit unterschiedlichem Restwiderstandsverhältnis zwischen 2.8 und 45. Dies stimmt nicht überein mit dem im Rahmen dieser Arbeit ermittelten halbleitenden Verhalten der Einkristalle. Um diese Diskrepanz aufzuklären wurden von der Verbindung RuIn<sub>3</sub> sowohl Einkristalle, als auch polykristalline Proben hergestellt und hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften untersucht.

### 6.1 Vorarbeiten aus der Literatur

Die ersten kristallographischen Untersuchungen an RuIn<sub>3</sub> wurden von Roof *et al.* [15] angefertigt. Dabei waren die RuIn<sub>3</sub>-Einkristalle das Resultat eines gescheiterten Versuchs CeRu<sub>2</sub>-Einkristalle aus einem Indium Flussmittel zu züchten. Eine Untersu-

chung mit der EDX-Analyse zeigte, dass kein Cer in die RuIn<sub>3</sub>-Struktur eingebaut wurde. Die Kristallstruktur wurde mittels Pulverdiffraktogramm zu einer tetragonalen Struktur der Raumgruppe  $P\bar{4}n2$  ermittelt. Dabei ergaben sich die Gitterkonstanten zu  $a = 6.99 \text{ \AA}$  und  $c = 7.24 \text{ \AA}$ . Der elektrische Widerstand, welcher in 4-Punkt Geometrie gemessen wurde, ergab zwischen 290 K und 4 K ein metallisches Verhalten mit einem Restwiderstandsverhältnis  $\rho(300 \text{ K})/\rho(4.2 \text{ K})$  von 2.8.

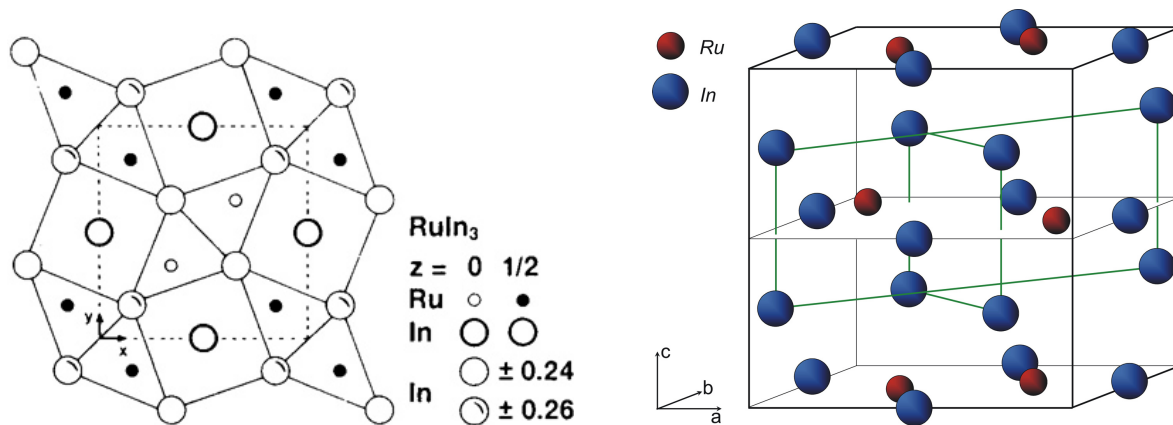


Abbildung 6.1: Projektion der Kristallstruktur auf die (a,b)-Ebene [16].

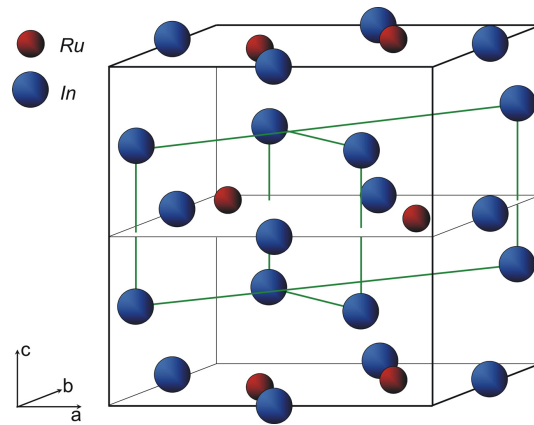


Abbildung 6.2: 3-dimensionale Kristallstruktur von RuIn<sub>3</sub>.

Eine spätere Veröffentlichung von Pöttgen [16] korrigierte die Strukturdaten und ordnete RuIn<sub>3</sub> der Raumgruppe  $P4_2/mnm$  zu. In Abbildung 6.1 ist eine Projektion der Kristallstruktur auf die (a,b)-Ebene dargestellt. Die zugehörige dreidimensionale Kristallstruktur ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Diese Proben wurden mittels einer Festkörperreaktion hergestellt. Die physikalischen Eigenschaften wie die magnetische Suszeptibilität und der spezifische Widerstand wurden am polykristallinen Material im Temperaturbereich zwischen 300 K und 4.2 K gemessen. Dabei wurde eine über den gesamten Temperaturbereich negative magnetische Suszeptibilität (Abbildung 6.3, links) gemessen. Diese zeigt für Temperaturen oberhalb von 50 K ein nahezu temperaturunabhängiges Verhalten. Unterhalb von 50 K ist eine leichte Abnahme des Betrages der Suszeptibilität zu beobachten, welche vom Autor [16] auf das Vorhandensein paramagnetischer Verunreinigungen zurückgeführt wird. Der spezifische Widerstand wurde in 4-Punkt Geometrie gemessen und zeigt ein metallisches Verhalten (Abbildung 6.3, rechts) mit einem Restwiderstandsverhältnis  $\rho(300 \text{ K})/\rho(4.2 \text{ K})$  von 45.



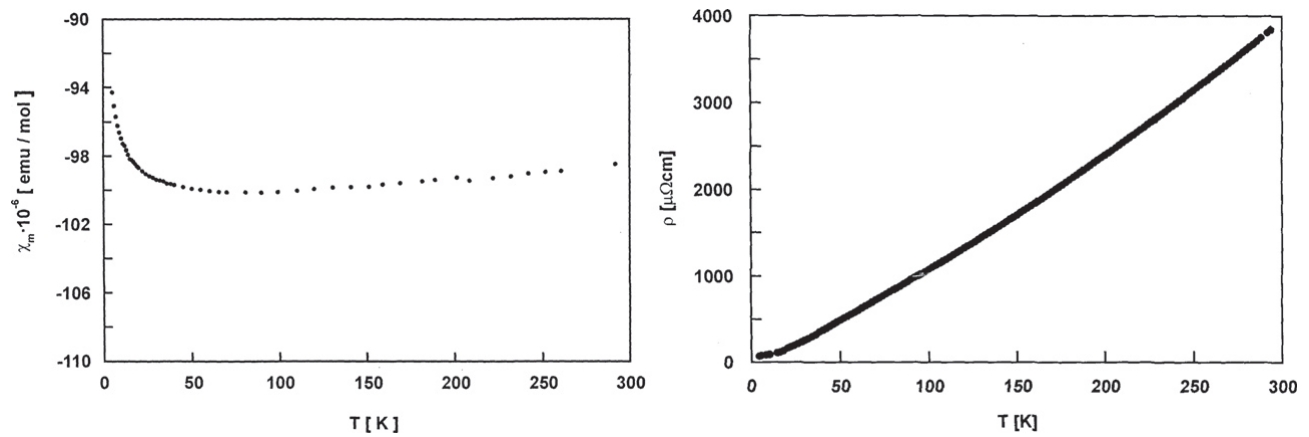


Abbildung 6.3: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und des spezifischen Widerstandes von  $\text{RuIn}_3$  [16].

## 6.2 Probenherstellung

Aufgrund des unbekanntenen Phasendiagramms von Ruthenium und Indium, basierte die Einkristallzucht von  $\text{RuIn}_3$  auf den gleichen Bedingungen wie bei der Herstellung von  $\text{CeRuIn}_5$ -Einkristallen. Dabei wurde Rutheniumpulver (Chempur 99.95 %) in einem Lichtbogenofen zu Kugeln zusammengesmolzen und in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel auf dem Boden platziert. Die Indiumstücke (Chempur 99.999 %) wurden in einer Keramikschale aufgeschmolzen und in den Tiegel zum Ruthenium dazugegossen. Dabei bleibt das beim Aufschmelzen des Indiums gebildete Indiumoxid beim Abgießen in der Keramikschale haften. Da das Indium als Flussmittel benutzt wird, muss es im Überschuss vorhanden sein. Das verwendete Massenverhältnis variierte zwischen 1:15 bis 1:30. Der Tiegel wird anschließend in einen Röhrenofen eingebaut, wobei noch zusätzlich Zirkonfolie um den Tiegel gewickelt wird, welche den Restsauerstoff bindet. Die Einkristallzucht fand dabei unter Argongas-Durchfluss statt. Durch die Variation der maximalen Temperatur und der Abkühlraten konnten die optimalen Wachstumsbedingungen erreicht werden. Die optimale Temperatursequenz für die Einkristallzucht ist in Tabelle 6.1 dargestellt. Nach dem Durchlauf der Temperatursequenz befinden sich die gewachsenen Einkristalle im erstarrten Indium. Um diese zu befreien wurde das überschüssige Indium durch Erhitzen auf einer Heizplatte verflüssigt und abgegossen. Das restliche an den Einkristallen haftende Indium wurde chemisch mit verdünnter Salzsäure (HCl) abgeätzt. Um sowohl die Qualität der Einkristalle, als auch die Messergebnisse zu reproduzieren wurden insgesamt 10 Kristallzuchtversuche durchgeführt.

Ausgangstemperatur [°C]	Endtemperatur [°C]	Rate bzw. Haltezeit
RT	1150	+145°C/h
1150	1150	24 h
1150	600	-5°C/h
600	RT	100°C/h

*Tabelle 6.1: Temperatursequenz bei Einkristallzucht von RuIn<sub>3</sub>.*

Für die Herstellung von polykristallinen Proben wurden die reinen Elemente, nun im stöchiometrisch richtigen Verhältnis, wie bei der Einkristallzucht in einen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel gegeben und unter einer Argongas Atmosphäre von 250 mbar in ein Quarzglasrohr eingeschmolzen. Nach einer Auslagerung von 220 h in einem Ofen bei 950 °C wurde das Quarzglasrohr samt Probe aus dem Ofen geholt und abgekühlt. Das Resultat ist ein grau mattes, metallisch aussehendes Sintermaterial, welches aber auch kleine, mit dem Auge sichtbare, Einkristalle enthält. Dabei ist die Oberfläche immer noch mit Indium verunreinigt und muss weiterhin mit Salzsäure gereinigt werden. Sowohl RuIn<sub>3</sub>-Einkristalle, als auch das polykristalline Material werden im Gegensatz zum Indium von der Salzsäure nicht angegriffen, was ein langes und gründliches Reinigen erlaubt.

## 6.3 Ergebnisse

### 6.3.1 Probencharakterisierung

Die resultierenden Einkristalle haben glatte Flächen und sind metallisch glänzend. Die Form der Kristalle ist die eines länglichen Quaders, welcher an seinen Enden jeweils eine Pyramide besitzt. Die Größe der Kristalle variierte in Abhängigkeit von der maximalen Temperatur bei der Einkristallzucht und betrug in der Länge von 0.5 mm und 5 mm. Die optimale mittlere Größe der Kristalle betrug ca. 3 mm Länge und 0.5–1 mm Dicke und Breite. In Abbildung 6.4 sind Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop dargestellt. Darauf ist ein typischer Einkristall mit jeweils indizierten Kristallflächen zu sehen, welche aufgrund der bekannten Kristallstruktur mittels Röntgendiffraktometrie oder Laue-Aufnahmen bestimmt werden konnten. Die Abbildung 6.5 (links) zeigt ein Weitwinkel-Röntgendiffraktogramm an einer gewachsenen Oberfläche eines Einkristalls. Aus der Laue-Bedingung konnte die Oberfläche der (110)-Ebene zugeordnet werden. Für das Pulverdiffraktogramm in Abbildung 6.5 (rechts) wurde ein Einkristall gemörsert und das Pulver auf einem doppelseitigen Klebeband befestigt. Alle auftretenden Peaks konnten mit Hilfe der bekannten Gitterkonstanten und der Gleichung (4.3) indiziert werden und der RuIn<sub>3</sub>-Kristallstruktur zugeordnet werden. Die

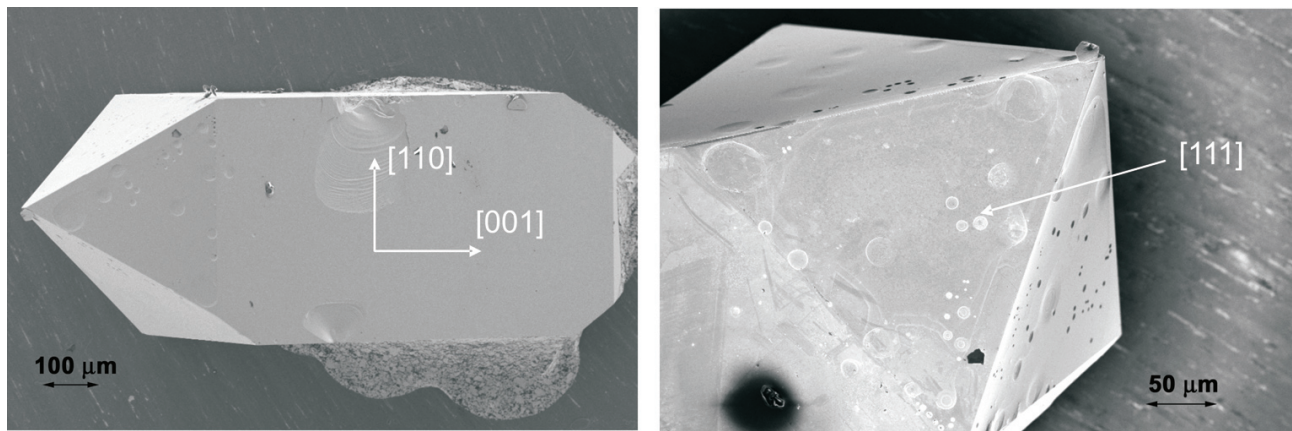


Abbildung 6.4: REM-Aufnahmen eines typisch geformten  $\text{RuIn}_3$ -Einkristalls. Die Indizierung der Oberflächen erfolgte durch Röntgendiffraktometrie.

Stöchiometrie der Proben wurde mit EDX-Analyse überprüft. Die Messungen wurden an verschiedenen Einkristallen durchgeführt, dabei wurden sowohl geätzte Oberflächen der Kristalle, als auch die Spaltflächen untersucht. Ein gemessenes Energiespektrum an einer Spaltfläche ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Das mit der ZAF-Korrektur versehene Spektrum kann zur quantitativen Analyse der Konzentration jeweiliger Elemente herangezogen werden. Dabei ergibt sich eine Zusammensetzung der Proben zu  $\text{Ru } 25 \pm 0.2\%$  und  $\text{In } 75 \pm 0.45\%$ .

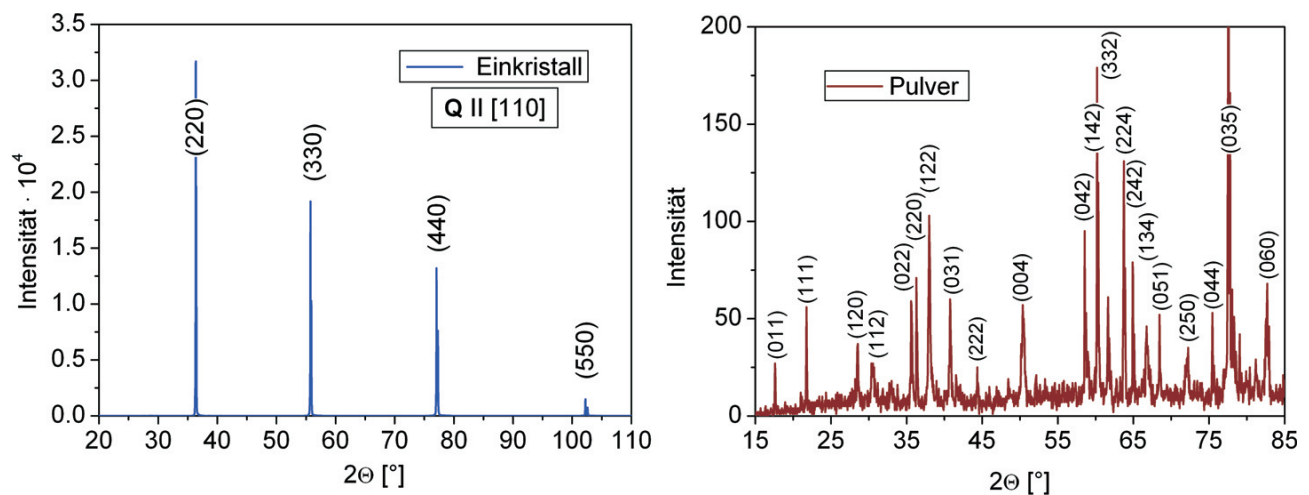


Abbildung 6.5: Röntgendiffraktogramm an einer (110)-orientierten Oberfläche eines Einkristalls (links), Pulverdiffraktogramm an  $\text{RuIn}_3$  (rechts).

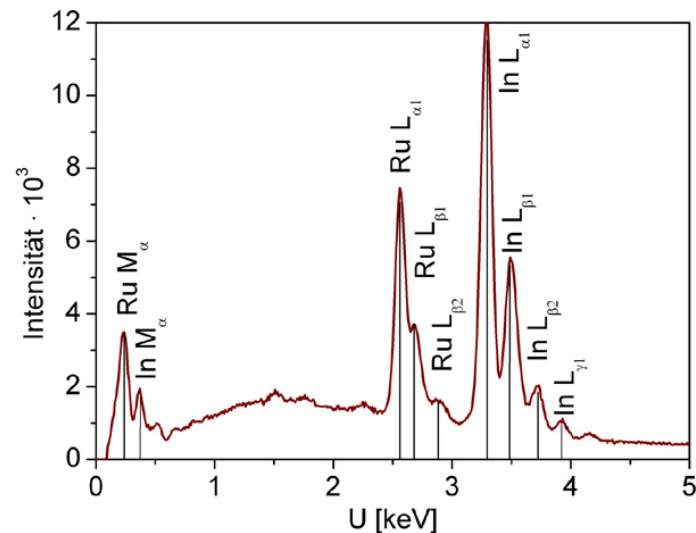


Abbildung 6.6: EDX-Spektrum an einer Spaltfläche.

### 6.3.2 Elektrischer Widerstand

#### 4-Punkt Geometrie

Bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes wurde in gewöhnlicher 4-Punkt Geometrie gemessen. Für die Messungen des spezifischen Widerstandes wurden aus den Einkristallen mittels Funkenerosion Stäbchen bzw. Plättchen herausgesägt. Die so hergestellten Proben waren entlang kristallographischer Achsen ausgerichtet. Aufgrund der tetragonalen Struktur des Materials wurde nur zwischen den Richtungen im Kristall senkrecht und parallel zu (001)-Ebene unterschieden, während die Eigenschaften in der (a,b)-Ebene als isotrop angenommen wurden. Aufgrund des Wachstums der Kristalle waren die [110]- und [001]-Richtungen leicht zugänglich. Dabei konnten aus einer Vielzahl von Messungen des spezifischen Widerstandes zwei unterschiedliche Verhalten festgestellt werden. Die meisten Einkristalle besitzen bei  $T = 300$  K einen spezifischen Widerstand von einigen  $10^{-3} \Omega\text{m}$  und zeigen für Temperaturen unterhalb von 300 K einen Abfall des spezifischen Widerstandes, welcher bei Temperaturen um 50 K ein Minimum durchläuft und zu tieferen Temperaturen wieder ansteigt. In Abbildung 6.7 ist die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes für fünf verschiedene Einkristalle dargestellt, welche bei unterschiedlichen Einkristallzüchtungen hergestellt wurden. Dabei wurden die Einkristalle sowohl entlang [110]-Richtung, als auch entlang [001]-Richtung zugeschnitten. In Abbildung 6.7 bezeichnet  $\mathbf{j}$  die Richtung der elektrischen Stromdichte und gibt somit an entlang welcher kristallographischen Richtung der spezifische Widerstand gemessen wurde. Diese Transporteigenschaften können als halbleitend bezeichnet werden.

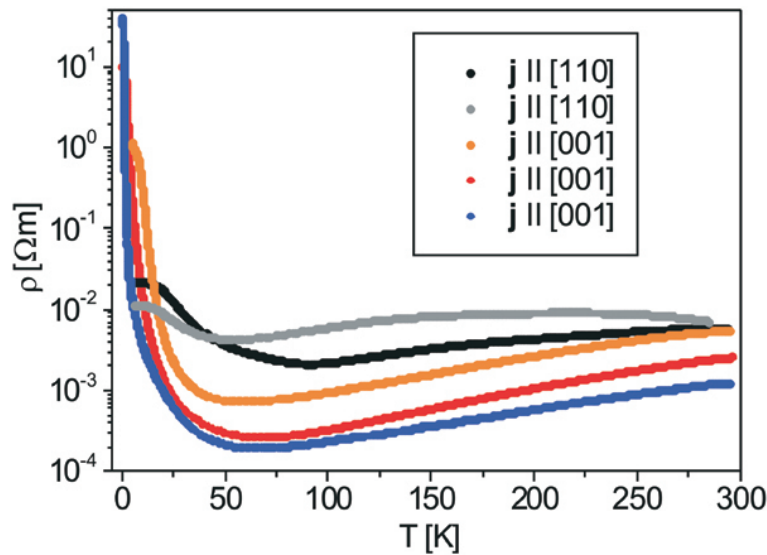


Abbildung 6.7: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes für Proben mit halbleitendem Verhalten.

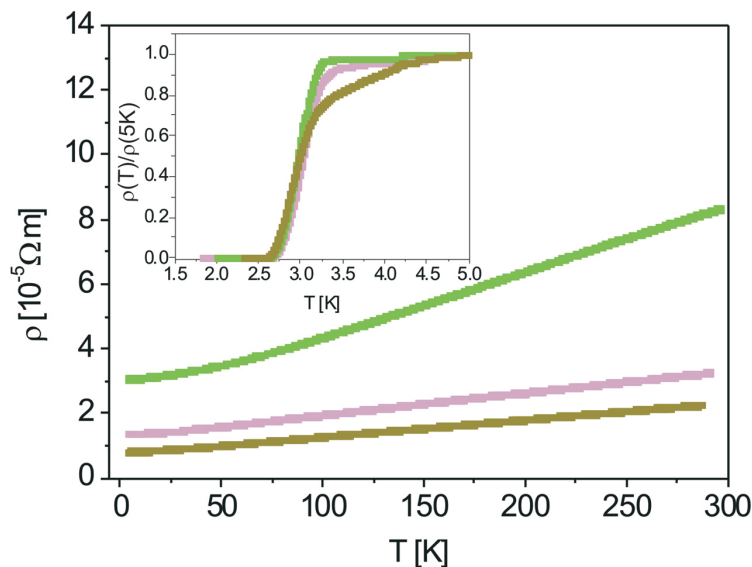


Abbildung 6.8: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes für Proben mit metallischem Verhalten.

Nur wenige Einkristalle zeigen ein ganz anderes Verhalten. Deren Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes kann als metallisch bezeichnet werden, da der spezifische Widerstand für  $T < 300$  K stets abnimmt. Außerdem sind bei diesen Einkristallen die Werte des spezifischen Widerstandes bei Raumtemperatur um einen Faktor 10–100 geringer als bei den halbleitenden. Zusätzlich tritt bei diesen Proben bei

$T \approx 3$  K ein starker Abfall des spezifischen Widerstandes auf den Wert Null, was ein Anzeichen für Supraleitung ist (Abbildung 6.8). Nach dem wiederholten Ätzen in Salzsäure, konnte weder die Supraleitung noch das metallische Verhalten der Einkristalle reproduziert werden und die Einkristalle zeigten anschließend die gleiche Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes wie die halbleitende Einkristalle. Diese metallischen Proben stellen eine Ausnahme dar und werden im Folgenden nicht mehr berücksichtigt. Auf die Ursache dieses metallischen Verhaltens wird in der Diskussion der Ergebnisse eingegangen.

Die Temperaturabhängigkeit des normierten Widerstandes für polykristalline Proben ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Das polykristalline Material ist sehr brüchig und lässt sich mechanisch kaum bearbeiten. Aus diesem Grund konnten die Proben nicht in eine definierte Geometrie zugeschnitten werden, so dass die Bestimmung des spezifischen Widerstandes nicht möglich war. Um das Verhalten jedoch vergleichen zu können wurde die auf den Raumtemperaturwert normierte Darstellung des elektrischen Widerstandes gewählt. Dabei ist das Verhalten des polykristallinen Materials mit den halbleitenden Einkristallen vergleichbar.

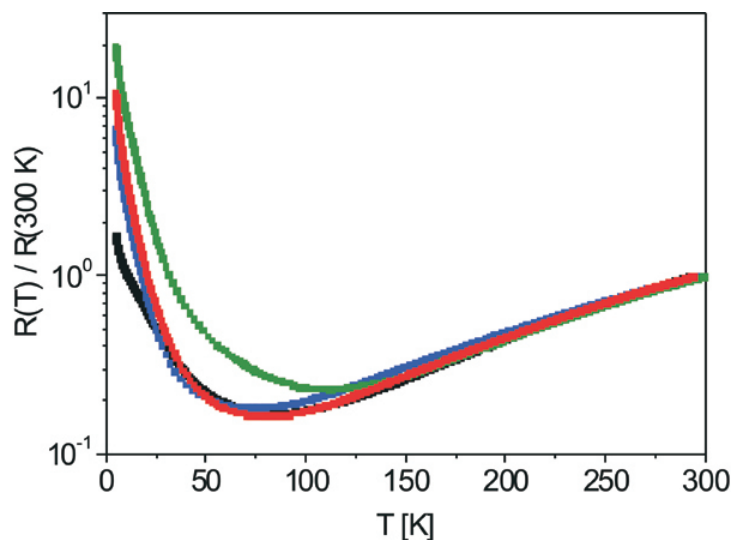


Abbildung 6.9: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes für polykristalline Proben.

Sowohl aufgrund der anisotropen Kristallstruktur von RuIn<sub>3</sub>, als auch durch den in Abbildung 6.7 sichtbaren Unterschied zwischen der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Widerstände in [110]- und [001]-Richtungen sollte die Anisotropie des Materials untersucht werden. Dazu wurde durch eine geeignete Kontaktierung an ein und derselben Probe die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes entlang der [110]- und [001]-Richtungen gemessen. Das Prinzip und das Ergebnis der Messung



ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Für die Messung des Widerstandes in  $[110]$ -Richtung fließt der Strom durch die Zuleitungen 1 und 4 und die abfallende Spannung wird an den Kontakten 2 und 3 gemessen. Wird der Strom durch die Zuleitungen 2 und 5 in die Probe geleitet und die Spannung an 3 und 6 detektiert, so wird der Widerstand in  $[001]$ -Richtung gemessen. Die Messung zeigt eine starke Richtungsabhängigkeit des Wider-

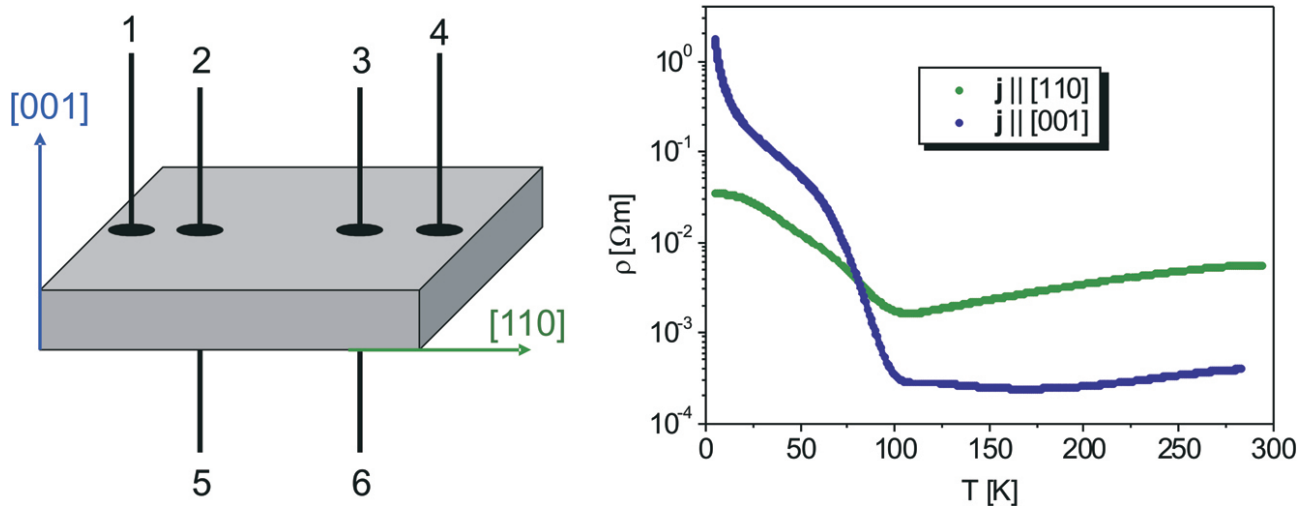


Abbildung 6.10: Prinzip und Ergebnis der Messung des spezifischen Widerstandes entlang  $[110]$ - und  $[001]$ -Richtungen an einem Einkristall.

standes. Dieser nimmt zwar für beide Orientierungen für Temperaturen unterhalb von 100 K zu, jedoch weichen die Absolutwerte stark voneinander ab. In dieser Messanordnung kann allerdings die Messung des spezifischen Widerstandes nicht exakt auf eine kristallographische Richtung eingeschränkt werden. Um eine quantitative Aussage über die Größe des spezifischen Widerstandes für die jeweilige Orientierung treffen zu können muss an zwei identischen Proben, wovon die eine entlang  $[110]$ -Richtung und die andere entlang  $[001]$ -Richtung in Stäbchenform geschnitten ist, gemessen werden. Um jedoch den Fehler zu reduzieren sollte die Messung an ein und derselben Probe gemacht werden. Die Methode nach Montgomery ermöglicht es an Einkristallen mit einer Anisotropie den spezifischen Widerstand für jeweilige Kristallrichtung durch die Messung an einer Probe bestimmen zu können.

### Montgomery-Geometrie

Für die Bestimmung des spezifischen Widerstandes nach Montgomery-Methode wurden aus den Einkristallen quaderförmige Proben heraus präpariert, dabei sind die Flächen des Quaders parallel zu  $(110)$ - und  $(001)$ -Ebenen. Die Kontaktierung des Kri-

stalls erfolgt wie in Abbildung 4.4 dargestellt auf den Ecken des Quaders. Die Messung des spezifischen Widerstandes wurde an verschiedenen Proben durchgeführt. Die in Montgomery-Geometrie gemessene und die aus der Messung nach der Montgomery-Methode berechnete Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ist für zwei verschiedene Proben in Abbildung 6.11 und 6.12 dargestellt. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich zwischen 50 mK und 400 K für Probe 1 und zwischen

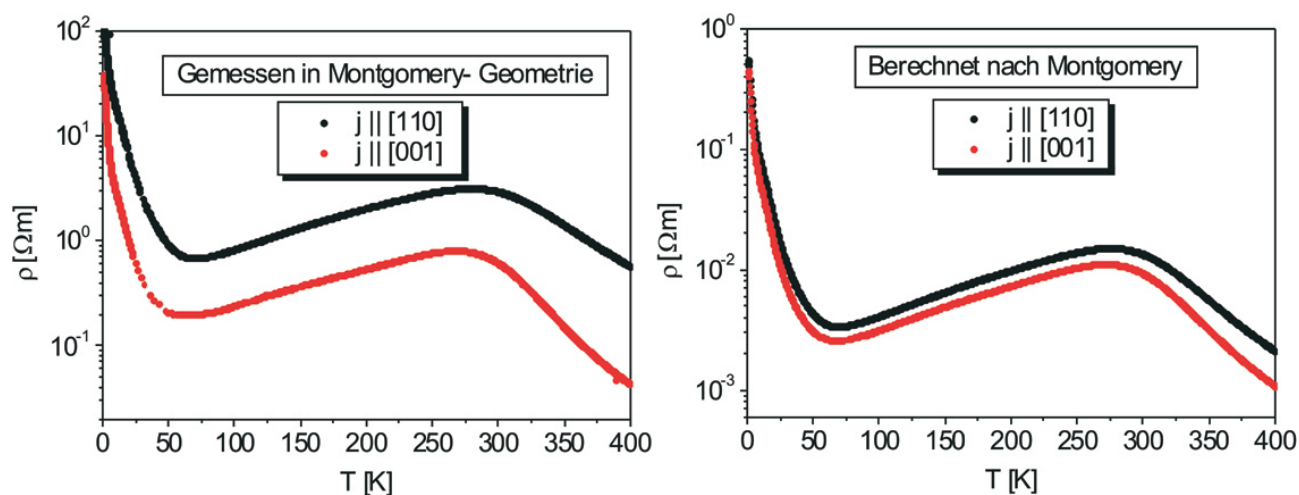


Abbildung 6.11: Die gemessene (links) und die aus der Messung berechnete (rechts) Temperaturabhängigkeit des Widerstandes nach Montgomery für Probe 1.

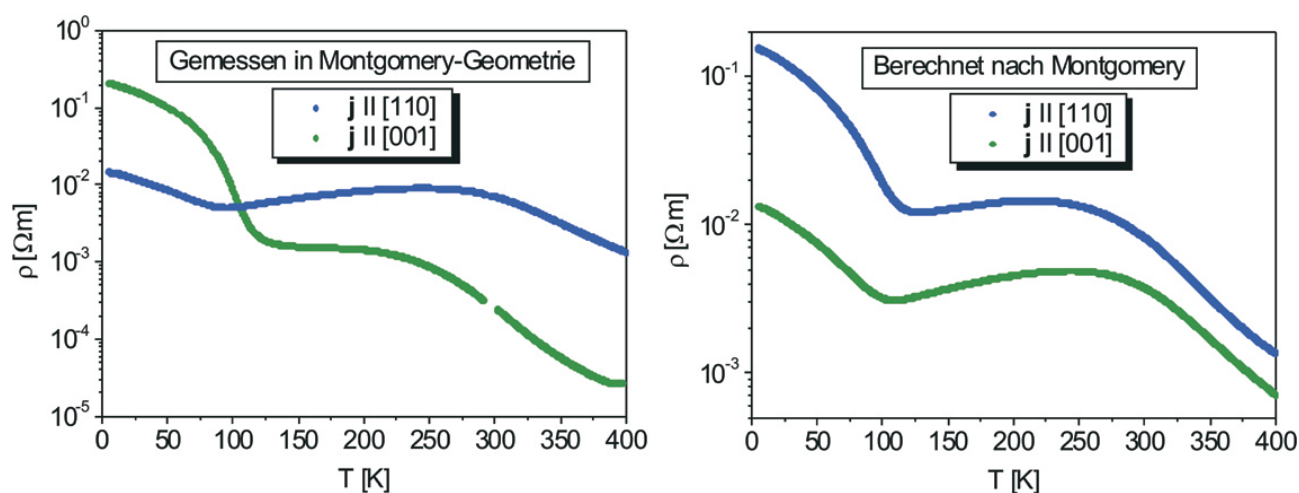


Abbildung 6.12: Die gemessene (links) und die aus der Messung berechnete (rechts) Temperaturabhängigkeit des Widerstandes nach Montgomery für Probe 2.



2 K und 400 K für Probe 2 durchgeführt. Die Dimensionen ( $l \times b \times h$ ) der Proben betragen für die Probe 1:  $1.77 \times 1.66 \times 1.66 \text{ mm}^3$  und für Probe 2:  $1.7 \times 1.75 \times 0.49 \text{ mm}^3$ . Zur Analyse der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes können nur die aus der Messung berechneten Kurven verwendet werden. Dabei erfolgte die Berechnung des spezifischen Widerstandes nach dem im Kapitel 4.3.2 beschriebenen Verfahren. Die beiden Proben zeigen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes. Dabei nimmt der Widerstand zwischen 400 K und 270 K mit fallender Temperatur zu, erreicht bei 250–270 K ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Für Probe 1 wird bei 60 K ein Minimum erreicht und für Temperaturen unterhalb von 50 K nimmt der Widerstand bis zu tiefsten Temperatur von 50 mK um zwei Größenordnungen zu. Für Probe 2 wird ein Minimum des Widerstandes bereits bei  $T = 100 \text{ K}$  erreicht. Mit sinkender Temperatur nimmt auch hier der Widerstand zu, jedoch beträgt die Änderung nur eine Größenordnung. Für Probe 1 ist über den gesamten Messbereich die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes stärker ausgeprägt. Sowohl für Probe 1, als auch Probe 2 sind die Werte des Widerstandes bei  $T = 400 \text{ K}$  gleich und betragen für [001]-Richtung  $\rho_{[001]}(400 \text{ K}) = 1 \cdot 10^{-3} \Omega\text{m}$  und für [110]-Richtung  $\rho_{[110]}(400 \text{ K}) = 2 \cdot 10^{-3} \Omega\text{m}$ . Dabei ist der spezifische Widerstand in [110]-Richtung für alle Temperaturen größer als der in [001]-Richtung. Die Anisotropie  $A = \rho_{[110]}/\rho_{[001]}$  ist für die Probe 1 nur schwach temperaturabhängig und beträgt  $A \approx 2$ . Für die Probe 2 nimmt die Anisotropie stets mit fallender Temperatur zu und erreicht bei einer Temperatur von 2 K  $A \approx 12$ .

### 6.3.3 Hall-Effekt

Um die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes direkt mit der Ladungsträgerkonzentration verbinden zu können wurde an denselben Proben 1 und 2 die Hallspannung gemessen. Dazu wurden aus diesen quaderförmigen Proben dünne Plättchen, mit einer Dicke von  $d = 0.3 \text{ mm}$ , abgeschnitten und in Hall-Geometrie (Abbildung 4.5) kontaktiert. Dabei sind die Stromkontakte so angebracht, dass der Strom in [110]-Richtung fließt. Die Temperaturabhängigkeit der abfallenden Spannung wurde für  $B = \pm 9 \text{ T}$  gemessen. Aus der daraus ermittelten Hallspannung wurde mit Hilfe der Gleichung (2.13) der Hallkoeffizient berechnet. Das Vorzeichen des Hallkoeffizienten wurde wieder aus dem Vergleich mit Gold ermittelt. Der Vergleich erfolgte sowohl bei hohen, als auch bei tiefen Temperaturen. Die ermittelte Temperaturabhängigkeit des Hallkoeffizienten im Temperaturbereich zwischen 2 K und 350 K ist für die Proben 1 und 2 in Abbildung 6.13 dargestellt. Der Hallkoeffizient für Probe 1 ist bei 350 K negativ und beträgt  $R_H = -1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{A}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Mit abnehmender Temperatur wird der Hallkoeffizient zwischen 300 K und 285 K positiv, durchläuft dabei bei  $T = 290 \text{ K}$

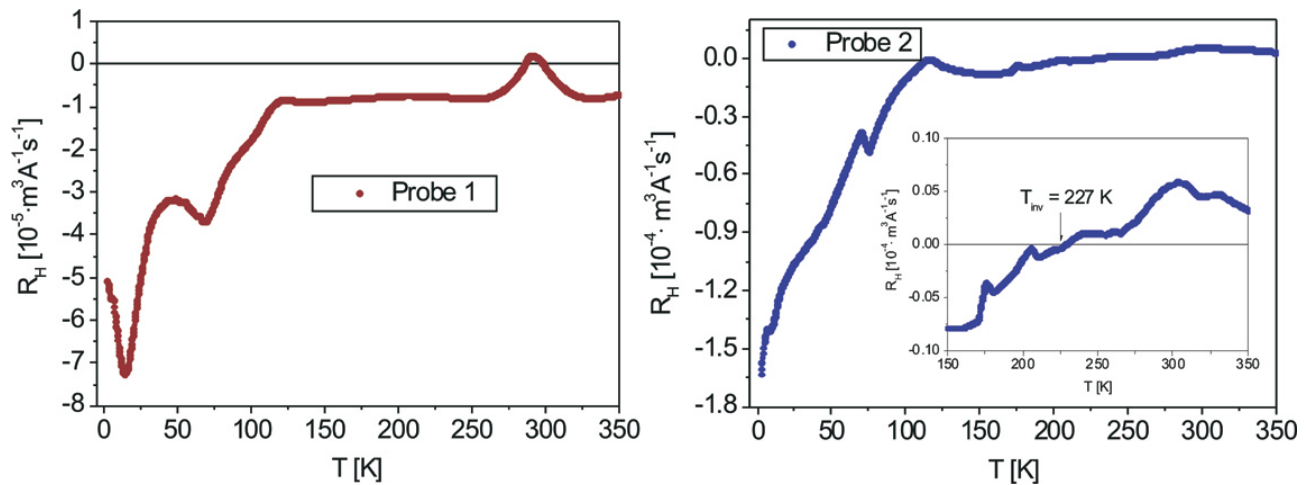


Abbildung 6.13: Temperaturabhängigkeit des Hallkoeffizienten für die Probe 1 (links) und für die Probe 2 (rechts).

ein Maximum und wird wieder negativ, wobei derselbe Wert wie bei  $350 \text{ K}$  erreicht wird. Dieser Wert bleibt konstant bis  $T = 120 \text{ K}$ . Mit weiterer Temperaturerniedrigung wird der Hallkoeffizient größer und erreicht bei  $T = 14 \text{ K}$  einen maximalen Wert von  $R_H = -7.4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Dabei ist zwischen  $75$  und  $50 \text{ K}$  eine Stufe zu sehen. Für Temperaturen unterhalb von  $14 \text{ K}$  nimmt der Hallkoeffizient auf einen Wert von  $R_H = -5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  bei  $T = 2 \text{ K}$  ab. Für Probe 2 dagegen ist der Hallkoeffizient bei  $350 \text{ K}$  positiv und nimmt mit sinkender Temperatur ab. Der Fall  $R_H = 0$  wird bei  $T = 227 \text{ K}$  erreicht, diese Temperatur wird auch Inversionstemperatur ( $T_{inv}$ ) genannt. Unterhalb der Inversionstemperatur ist der Hallkoeffizient negativ und nimmt leicht mit sinkender Temperatur zu. Für Temperaturen unter  $125 \text{ K}$  wird die Zunahme des Hallkoeffizienten mit abnehmender Temperatur wesentlich stärker. Bei  $T = 2 \text{ K}$  erreicht der Hallkoeffizient für Probe 2 einen Maximalwert von  $R_H = 1.65 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Bei  $T = 100 \text{ K}$  sind die Absolutwerte des Hallkoeffizienten für beide Proben nahezu gleich. Dabei nimmt der Hallkoeffizient für Probe 2 mit abnehmender Temperatur stärker zu und ist bei  $T = 2 \text{ K}$  um einen Faktor 3 größer als für Probe 1.

### 6.3.4 Spezifische Wärmekapazität

Die Messung der spezifischen Wärmekapazität wurde an Einkristallen mit einer Masse von ca.  $20\text{--}30 \text{ mg}$  durchgeführt. Diese wurden mittels *Apiezon M* an der Plattform befestigt. Die dabei verwendete Heizleistung wurde so für die jeweiligen Temperaturbereiche angepasst, dass die auftretende Temperaturänderung maximal  $1\%$  der absoluten Temperatur betrug. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität  $C$

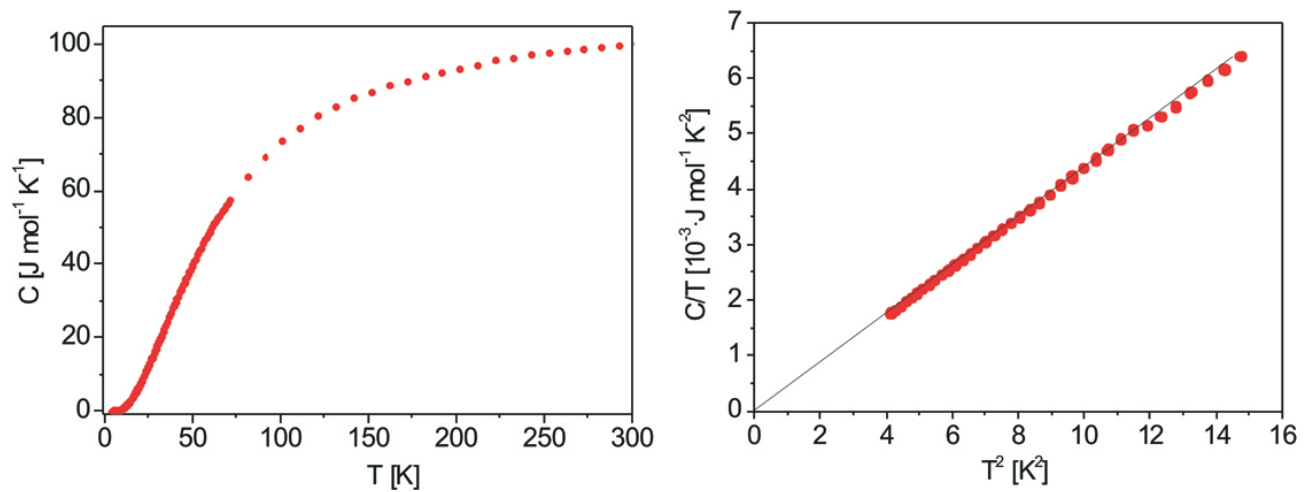


Abbildung 6.14: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität  $C$  eines  $\text{RuIn}_3$ -Einkristalls (links) und  $C/T$  als Funktion von  $T^2$  bei tiefen Temperaturen.

ist in Abbildung 6.14 (links) dargestellt. Dabei nimmt die spezifische Wärmekapazität zwischen 300 K und 2K mit fallender Temperatur ab und erreicht bei 2K einen Wert von  $C = 3.6 \cdot 10^{-3} \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Die Form der Kurve ist typisch für Isolatoren und geht bei hohen Temperaturen gegen einen Sättigungswert.

Um die Beiträge der Elektronen und Phononen bei tiefen Temperaturen zu separieren und quantitativ auswerten zu können, wird  $C/T$  als Funktion von  $T^2$  aufgetragen (Abbildung 6.14, rechts). Mit Hilfe der Gleichung (2.18) ergibt sich

$$\frac{C}{T} = \gamma + AT^2 \quad (6.1)$$

Somit liefert bei dieser Auftragung die Extrapolation der Messdaten auf  $T = 0$  K einen Schnittpunkt mit der Ordinate, welcher den Wert von  $\gamma$  bestimmt. Der Beitrag der Phononen soll in diesem Fall eine Gerade bilden, deren Steigung den Wert von  $A$  liefert und somit auch die Debye-Temperatur  $\Theta_D$ . Die Extrapolation der Daten auf  $T = 0$  K geht durch den Koordinatenursprung, was bedeutet, dass der Beitrag der Elektronen nicht existiert oder verschwindend klein ist. Die Steigung der Geraden in  $C/T$  vs.  $T^2$  beträgt  $4.5 \cdot 10^{-4} \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-4}$ . Daraus ergibt sich für die Debye-Temperatur:

$$\Theta_D = \left( \frac{12\pi^4 N k_B}{5 \cdot 4.5 \cdot 10^{-4}} \right)^{1/3} \quad (6.2)$$

Mit den bekannten Konstanten ergibt sich für die Debye-Temperatur ein Wert von  $\Theta_D = 258$  K.

## 6.4 Diskussion

Die Verwendung vom Flussmittelverfahren zur Herstellung von Einkristallen hat sich bisher für viele Verbindungen [62, 63] gut bewährt. Bei der Präparation von RuIn<sub>3</sub> wird Indium als Flussmittel verwendet. Die meisten hergestellten Einkristalle besitzen makroskopisch große Indiumeinschlüsse. Diese konnten weder durch die Variation der Maximaltemperatur, noch durch die Abkühlraten bei der Einkristallzucht vermieden werden. Die Oberflächen der Einkristalle mussten ebenfalls gründlich in Salzsäure gereinigt werden, um das restliche Indium zu beseitigen. Aufgrund sehr unterschiedlicher spezifischer Widerstände zwischen RuIn<sub>3</sub> und Indium schließen sowohl die Indiumeinschlüsse, als auch die Indiumreste auf der Oberfläche den elektrischen Strom kurz. Die Gitterkonstante, welche aus der bekannten Kristallstruktur mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt wurde, stimmt mit den veröffentlichten Daten überein. Die vom Indium befreite Einkristalle wurden mittels EDX-Analyse auf ihre Zusammensetzung untersucht und ebenfalls der Verbindung RuIn<sub>3</sub> zugeordnet.

### 6.4.1 Metallische Eigenschaften

Die wenigen Einkristalle die ein metallisches Verhalten in der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes zeigen besaßen in der Regel Indium auf der Oberfläche, welches durch langes Ätzen rückstandslos entfernt werden konnte. Die in Abbildung 6.8 dargestellten Messkurven zeigen alle eine Abnahme des spezifischen Widerstandes mit sinkender Temperatur und ein Restwiderstandsverhältnis von  $\rho(300\text{ K})/\rho(4.2\text{ K}) \leq 3$ . Dieses Ergebnis ist mit den bereits veröffentlichten Daten [15] vergleichbar. Zusätzlich findet für alle Proben bei  $T \approx 3\text{ K}$  ein Einsetzen der Supraleitung statt, welches in den veröffentlichten Arbeiten [15, 16] nicht beobachtet wurde, da die Messungen des spezifischen Widerstandes nur oberhalb von 4.2 K durchgeführt wurden. Diese Werte der Übergangstemperaturen sind für alle Proben gleich und stimmen fast mit dem Wert für das reine Indium ( $T_c = 3.4\text{ K}$ ) überein, wobei eine Absenkung der Übergangstemperatur durch Verunreinigungen diese Werte erklären kann. Alle metallischen Proben besitzen bei Raumtemperatur voneinander verschiedene Werte des spezifischen Widerstandes, was aufgrund der wohldefinierten Geometrie der Probe nicht durch den Fehler bei der Angabe der Probendimensionen erklärt werden kann. Des Weiteren verschwanden diese metallischen Eigenschaften durch wiederholtes Ätzen in Säure. Auch die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten polykristallinen Proben mussten lange geätzt werden, bis das restliche Indium entfernt werden konnte. Das Auftreten der metallischen Eigenschaften kann allein durch die Indiumverunreinigung

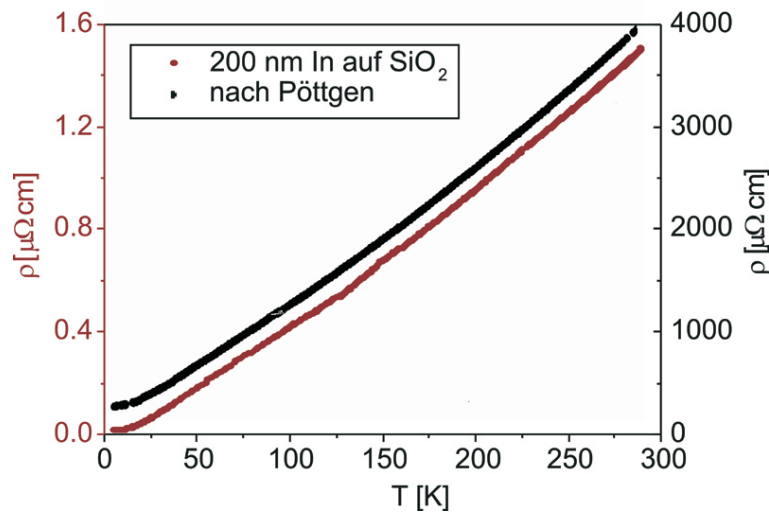


Abbildung 6.15: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes für einen Einkristall nach Pöttgen und für eine 200 nm Dicke Indiumschicht auf  $\text{SiO}_2$ -Substrat.

gen hervorgerufen werden. Diese können z.B. als dünne Schicht auf der Kristalloberfläche vorhanden sein. Aus diesem Grund wurde eine reine Indiumschicht von 200 nm Dicke durch thermisches Verdampfen auf einem  $\text{SiO}_2$ -Substrat hergestellt und deren Transporteigenschaften untersucht. Zusätzlich wurde an einem Einkristall die Messung der magnetischen Suszeptibilität durchgeführt. Diese beiden Messungen sollen mit den bislang bekannten verglichen werden. In Abbildung 6.15 sind die Temperaturabhängigkeiten des spezifischen Widerstandes für den von Pöttgen [16] hergestellten Einkristall und für eine 200 nm dicke Indiumschicht auf  $\text{SiO}_2$ -Substrat dargestellt. Die Form der Kurven ist nahezu identisch. Das Restwiderstandsverhältnis beträgt 100 für die Indiumschicht und 45 für den  $\text{RuIn}_3$ -Einkristall. Auffällig ist der große Unterschied in den Absolutwerten des spezifischen Widerstandes. Dieser Unterschied ist durch die Probenabmessungen bedingt, denn zur Berechnung des spezifischen Widerstandes des  $\text{RuIn}_3$ -Einkristalls wurden die Abmessungen der Probe verwendet, dagegen ist der gemessene Widerstand durch das in den  $\text{RuIn}_3$ -Einkristall eingeschlossene Indium gegeben. Da der Querschnitt der eingelagerten Indiumschichten oder -Lamellen sehr viel kleiner ist, als der Probenquerschnitt, ergibt sich ein um ca. drei Größenordnungen größerer Wert für den scheinbaren spezifischen Widerstand, verglichen mit der aufgedampften Indiumschicht. Aus dem Tieftemperaturverhalten kann mit Hilfe der Bloch-Grüneisen-Beziehung für beide Kurven die Debye-Temperatur zu  $\Theta_D = 120$  K abgeschätzt werden. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert für Indium  $\Theta_D = 112$  K [18]. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgte in einem Magnetfeld mit  $B = 1$  T. In Abbildung 6.16 ist die gemessene magnetische Sus-

zeptibilität an einem im Rahmen dieser Arbeit hergestellten RuIn<sub>3</sub>-Einkristall und die Vergleichsmessung von Pöttgen [16] dargestellt. Auch hier sind sowohl die Tempera-

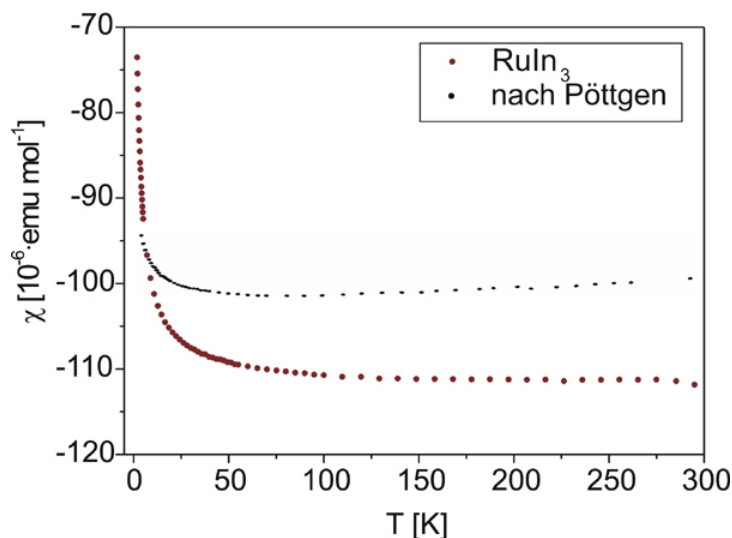


Abbildung 6.16: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität eines Einkristalls nach Pöttgen und eines aus dieser Arbeit.

turabhängigkeit, als auch die Absolutwerte nahezu gleich. Für Temperaturen oberhalb von 50 K ist die magnetische Suszeptibilität nahezu temperaturunabhängig und nimmt zu tiefen Temperaturen ab, wobei die Änderung für die in dieser Arbeit hergestellten Proben größer ist, was durch einen größeren Anteil an paramagnetischen Verunreinigungen erklärt werden kann. Durch die Messung der magnetischen Suszeptibilität zwischen 300 K und 2 K in einem Magnetfeld mit  $B = 1$  T wurde die Supraleitung des Indiums ( $T_c = 3.4$  K) unterdrückt. In den Messungen der magnetischen Suszeptibilität bei  $B = 0$  T ist ebenfalls ein Einsetzen der Supraleitung zu sehen. Mit diesen Erkenntnissen und der Tatsache, dass durch anschließendes Ätzen die metallischen Eigenschaften und das Einsetzen der Supraleitung verschwinden, ist dieses Verhalten allein auf das eingeschlossene Indium zurückzuführen und nicht auf die Eigenschaften der Verbindung RuIn<sub>3</sub>.

#### 6.4.2 Halbleitende Eigenschaften

Aufgrund dieser Feststellung wurden nur die halbleitenden Proben auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht. Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes, welcher nach Montgomery-Methode gemessen wurde, erlaubt eine quantitative Auswertung der Kurven. Mit der Annahme eines klassischen Halbleiters, kann die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes in einen

intrinsischen Bereich, einen Bereich der Störstellenerschöpfung und der Störstellenleitung eingeteilt werden.

### Intrinsischer Bereich

In diesem Temperaturbereich, oberhalb von 330 K, kann aus dem Arrhenius-Plot der spezifischen Leitfähigkeit als Funktion der inversen Temperatur die Energielücke  $\Delta$  des Halbleiters ermittelt werden, dabei gilt

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta}{2k_B T}\right) \quad (6.3)$$

In Abbildung 6.17 ist die spezifische Leitfähigkeit als Funktion der inversen Temperatur für unterschiedliche kristallographische Richtungen für Proben 1 und 2 dargestellt. Die aus der Steigung der Kurven im Temperaturbereich zwischen 400 K und

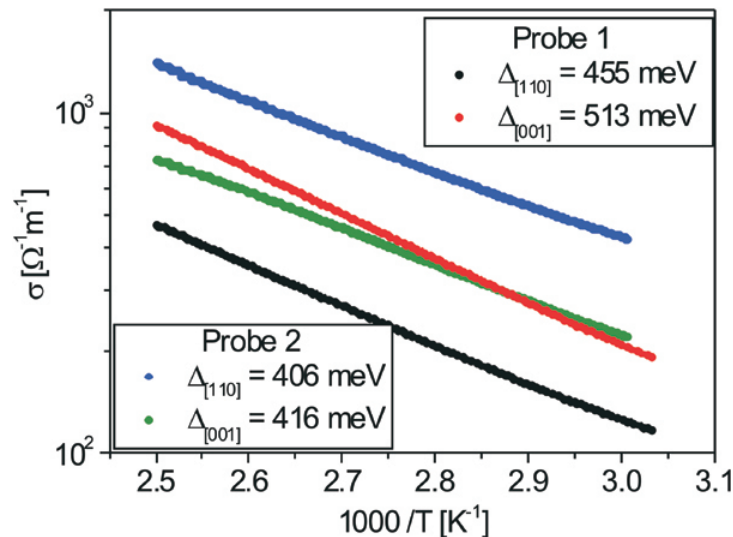


Abbildung 6.17: Spezifische Leitfähigkeit als Funktion der inversen Temperatur für Proben 1 und 2 für verschiedene kristallographische Richtungen für Temperaturen zwischen 400 K und 330 K.

330 K ermittelte Energielücke beträgt zwischen 406 meV und 513 meV. Diese exponentielle Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit mit sinkender Temperatur ist durch die nach Gleichung (2.1) beschriebene Abnahme der Ladungsträgerkonzentration gegeben. Die in Abbildung 6.13 dargestellte Temperaturabhängigkeit des Hallkoeffizienten zeigt dieses Verhalten nicht. Die Messungen der Hallspannung konnten nur unterhalb von 350 K durchgeführt werden, dagegen ist der Effekt in der Messung der Leitfähigkeit nur oberhalb von 330 K gegeben. Somit ist der Überlapp der Bereiche so klein, dass die Änderung nicht detektiert werden kann.

### Bereich der Störstellenerschöpfung

Der Hallkoeffizient für Probe 1 ist zwischen 250 K und 125 K nahezu temperaturunabhängig. Dieses Verhalten kann durch die Störstellenerschöpfung beschrieben werden. In diesem Fall ist die Ladungsträgerkonzentration konstant und die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit ist allein durch die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit gegeben. Somit kann aus der doppellogarithmischen Darstellung der Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur (Abbildung 6.18) die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit bestimmt werden. Die Steigung der Kurven entspricht einer

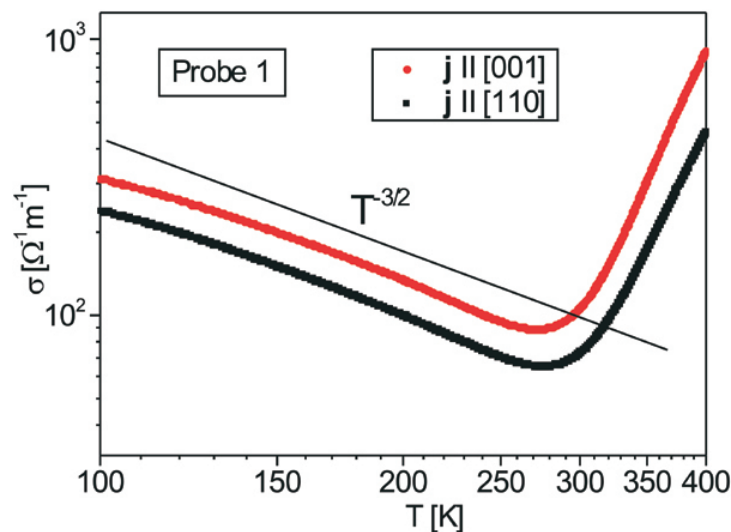


Abbildung 6.18: Doppellogarithmische Darstellung der spezifischen Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur.

Temperaturabhängigkeit der Form  $\sigma(T) \propto \mu(T) \propto T^{-3/2}$ . In der Theorie der Halbleiter kann derartige Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur durch die Streuung der Ladungsträger an akustischen Phononen erklärt werden. Für Probe 2 wechselt in diesem Temperaturbereich der Hallkoeffizient das Vorzeichen von positiv nach negativ und somit kann die Ladungsträgerkonzentration nicht als konstant angenommen werden.

Das Verhalten des Hallkoeffizienten als Funktion der Temperatur kann für beide Proben nicht im Rahmen des Einbandmodells beschrieben werden. Der für Probe 2 auftretende Vorzeichenwechsel des Hallkoeffizienten bei  $T = 227$  K kann im Zweibandmodell erklärt werden, indem Löcher und Elektronen existieren. Nach Gleichung (2.17) bestimmt die Größe der Beweglichkeit und der Ladungsträgerkonzentration der jeweiligen Ladungsträgersorte das Vorzeichen des Hallkoeffizienten  $R_H \sigma^2 = n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2$ . Somit kann es im Temperaturbereich, wo die Anregungen aus den Störniveaus mit unterschiedlichen Ionisierungsenergien stattfinden, zu einem Vorzeichenwechsel des Hallko-



effizienten kommen. Jedoch der für Probe 1 auftretende zweifache Vorzeichenwechsel kann in diesem Modell nicht erklärt werden. Das Verhalten des Hallkoeffizienten deutet darauf hin, dass  $\text{RuIn}_3$  ein kompensierter Halbleiter ist. Die im Hallkoeffizienten auftretende Minima und Maxima unterhalb von 100 K können ebenfalls auf Kompensationseffekte zurückgeführt werden.

### Bereich der Störstellenleitung

Unterhalb von 120 K nimmt der Hallkoeffizient mit sinkender Temperatur zu, was durch das "Ausfrieren" der Ladungsträger erklärt werden kann. In diesem Bereich können aus der Messung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit die jeweiligen Anregungsenergien der Störstellenniveaus abgeschätzt werden. Die spezifische Leitfähigkeit als Funktion der inversen Temperatur ist in Abbildung 6.19 für die einkristallinen Proben 1 und 2 dargestellt. Dabei können für jede Probe im Temperaturbereich

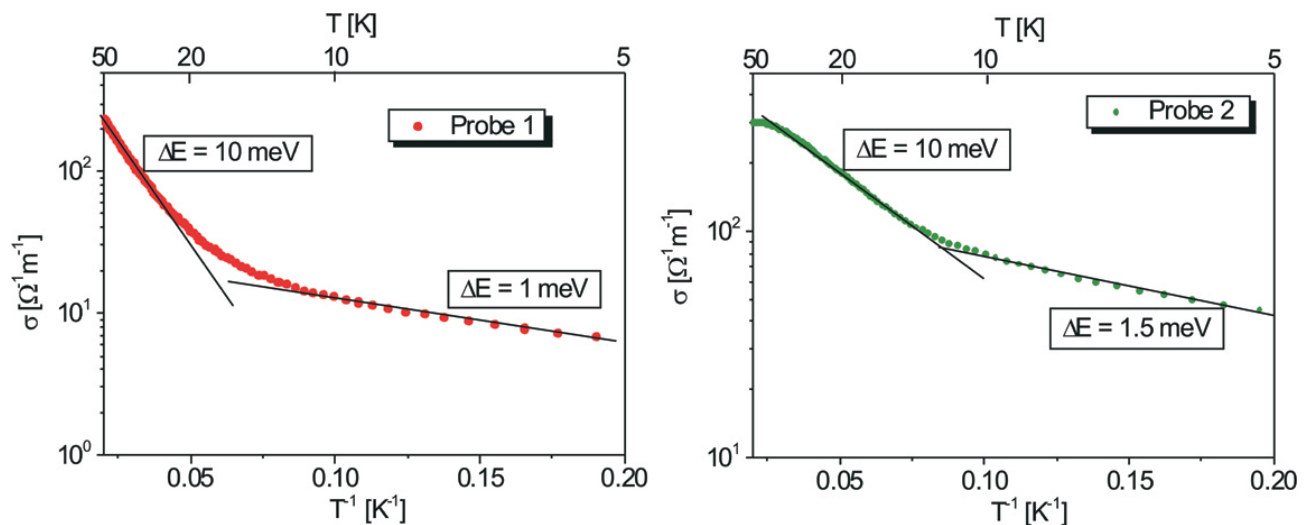


Abbildung 6.19: Spezifische Leitfähigkeit als Funktion der inversen Temperatur für Proben 1 und 2 für verschiedene kristallographische Richtungen im Temperaturbereich zwischen 5 K und 50 K.

zwischen 5 und 50 K jeweils zwei Anregungsenergien ermittelt werden. Für Probe 1 ergeben sich die Werte der Anregungsenergien zu  $\Delta E = 1 \text{ meV}$  und  $\Delta E = 10 \text{ meV}$  und für Probe 2 zu  $\Delta E = 1,5 \text{ meV}$  und  $\Delta E = 10 \text{ meV}$ . Für das polykristalline Material ist die Leitfähigkeit als Funktion der inversen Temperatur in Abbildung 6.20 dargestellt und zeigt ebenfalls die Existenz dieser beiden Anregungsenergien. Diese Größen stellen jeweils nur eine Abschätzung für die Anregungsenergien dar.

Die Messungen des Hallkoeffizienten in diesem Temperaturbereich zeigen für beide

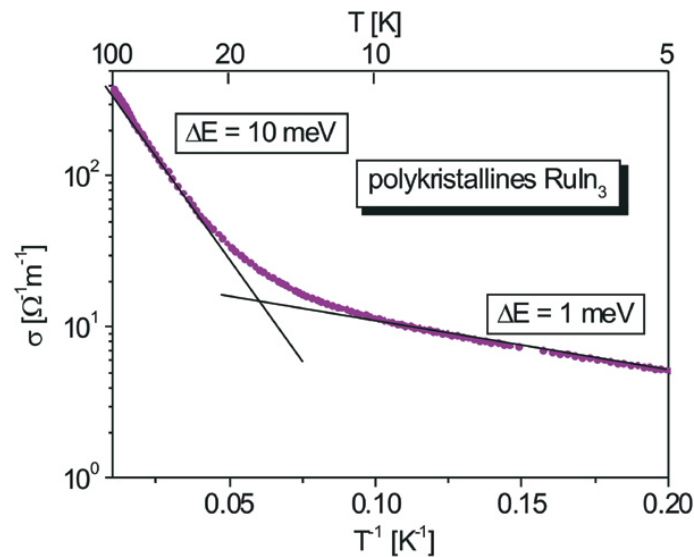


Abbildung 6.20: Spezifische Leitfähigkeit als Funktion der inversen Temperatur einer polykristallinen Probe im Temperaturbereich zwischen 5 K und 100 K.

Proben eine Zunahme mit sinkender Temperatur. Jedoch kann durch die Temperaturabhängigkeit des Hallkoeffizienten nicht die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit erklärt werden, da in einem kompensierten Halbleiter die Variation des Hallkoeffizienten sowohl von der Konzentration der Löcher, als auch der Elektronen abhängig ist.

### Anisotropie

Im Temperaturbereich zwischen 400 K und 2 K ist eine Anisotropie  $A$  des spezifischen Widerstandes für beide Proben zu finden (Abbildung 6.21). Bei  $T = 400 \text{ K}$  ist diese Anisotropie für beide Proben gleich und beträgt  $A = 2$ . Für Probe 1 nimmt die Anisotropie mit fallender Temperatur leicht ab und bleibt im Bereich der Störstellenerschöpfung konstant. Bei Temperaturen unterhalb von 50 K finden erst eine Zunahme und dann eine Abnahme der Anisotropie statt. Die Größe der Anisotropie liegt in einem Bereich  $1.3 < A < 2$ . Dagegen nimmt die Anisotropie für Probe 2 mit sinkender Temperatur bis  $T = 120 \text{ K}$  nur leicht zu und erreicht einen Wert von 3. Für Temperaturen unterhalb 120 K nimmt die Anisotropie stark zu und erreicht bei 2 K einen Wert von 12. Der Grund für das Auftreten der Anisotropie des spezifischen Widerstandes liegt in der quasi-geschichteten tetragonalen Kristallstruktur von RuIn<sub>3</sub> (Abbildung 6.2). Bei hohen Temperaturen im intrinsischen Bereich ist die Größe der Anisotropie für beide Proben gleich. Der Unterschied wird erst bei tiefen Temperaturen im Bereich der Störstellenleitung deutlich. Der Unterschied in der Anisotropie zwischen Proben 1 und

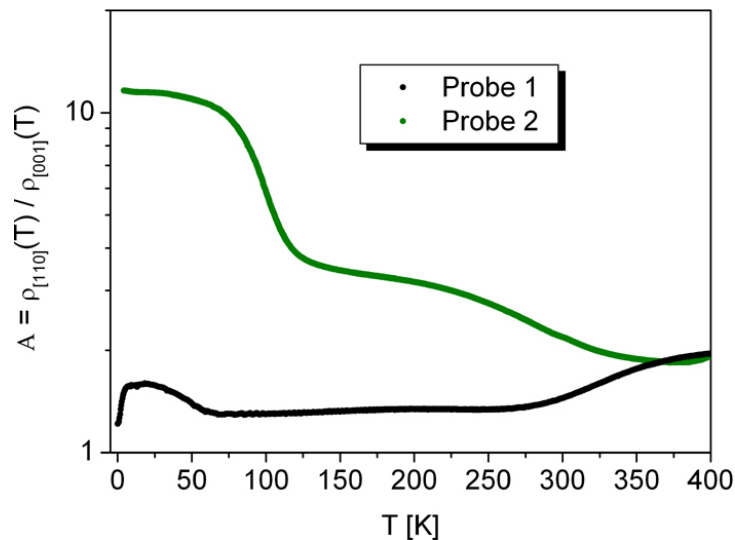


Abbildung 6.21: Temperaturabhängigkeit der Anisotropie  $A$  des spezifischen Widerstandes für Proben 1 und 2.

2 kann z.B. durch die verschiedenen großen Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung und somit durch zusätzliche Störniveaus erklärt werden. Diese Abweichungen von der Stöchiometrie können relativ klein sein, so dass sie mit der EDX-Analyse nicht aufgelöst werden können.

### Theoretische Berechnungen

Um die experimentelle Ergebnisse zu überprüfen wurden die ersten Berechnungen der Bandstruktur und der elektronischen Zustandsdichte angefertigt [64], welche in den Abbildungen 6.22 und 6.23 dargestellt sind. Die Berechnungen der Bandstruktur für  $T = 0$  K wurden mit Hilfe der LDA-Methode (Local Density Approximation) durchgeführt. Die für die Berechnung benötigten Kristallstrukturdaten wurden bei 300 K ermittelt [16]. Die Bandstruktur zeigt, dass  $\text{RuIn}_3$  ein Halbleiter mit einer indirekten Energielücke ist. Die Bandstruktur und die 1. Brillouin-Zone der tetragonalen Kristallstruktur mit den dazu gehörigen Symmetriepunkten ist in Abbildung 6.22 (rechts) dargestellt. Dabei befindet sich das Maximum des Valenzbandes zwischen den Punkten  $\mathbf{R}$  und  $\mathbf{A}$  und das Minimum des Leitungsbandes befindet sich zwischen den Punkten  $\mathbf{\Gamma}$  und  $\mathbf{M}$ . Die partielle Zustandsdichte zeigt, dass der größte Beitrag von den Ru-4d Elektronen kommt.

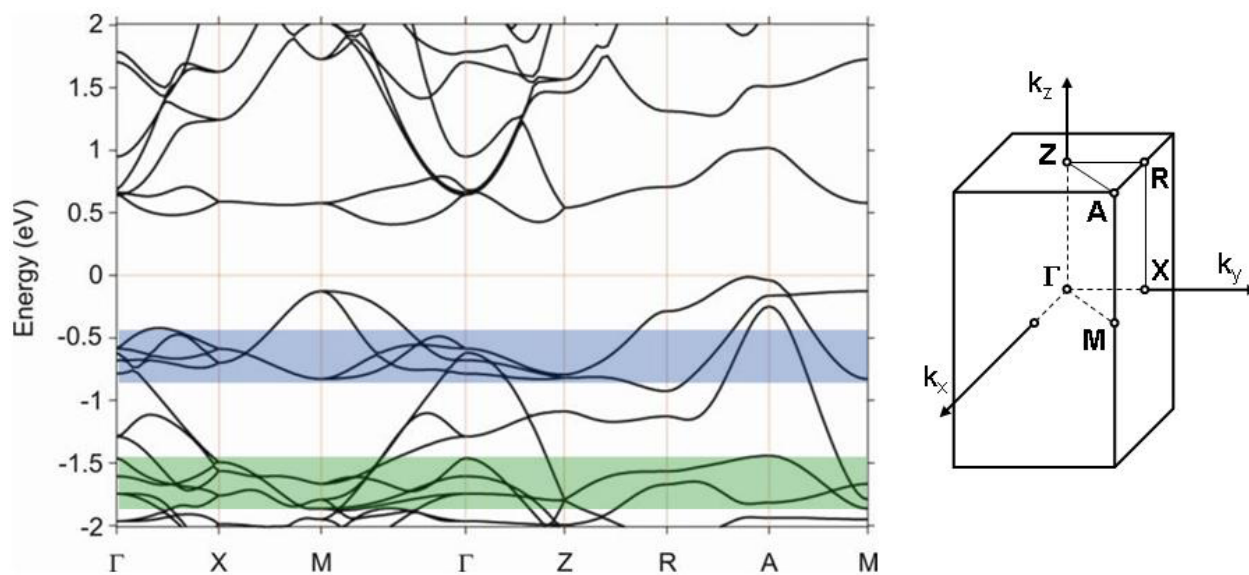


Abbildung 6.22: Elektronische Bandstruktur für RuIn<sub>3</sub> [64] und 1. Brillouin-Zone der tetragonalen Kristallstruktur.

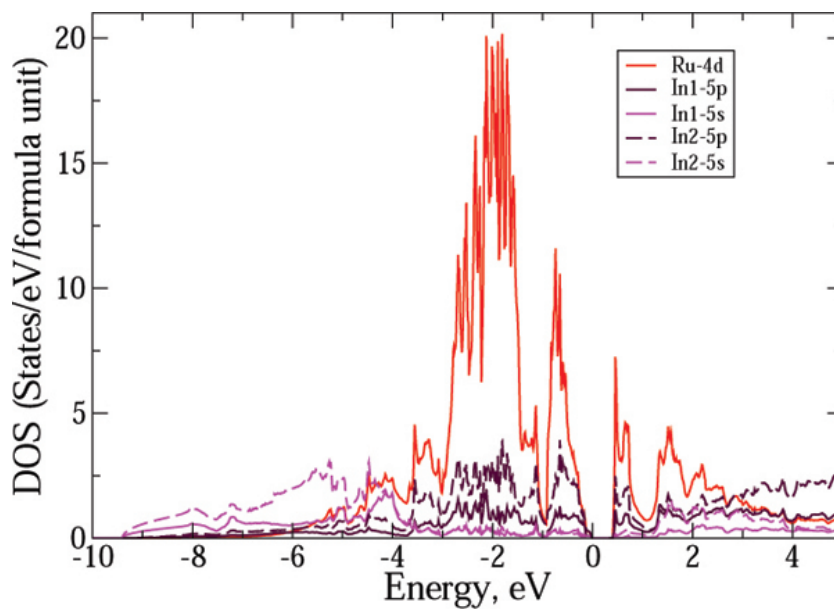


Abbildung 6.23: Partielle Zustandsdichte für RuIn<sub>3</sub> [64].

### Optische Eigenschaften

Zusätzlich wurden bei Raumtemperatur Messungen der optischen Konstanten in Reflexionsgeometrie angefertigt [65]. Dabei wurden der Reflexionskoeffizient und der Extinktionskoeffizient gemessen und daraus die dielektrische Funktion ermittelt. Aus der

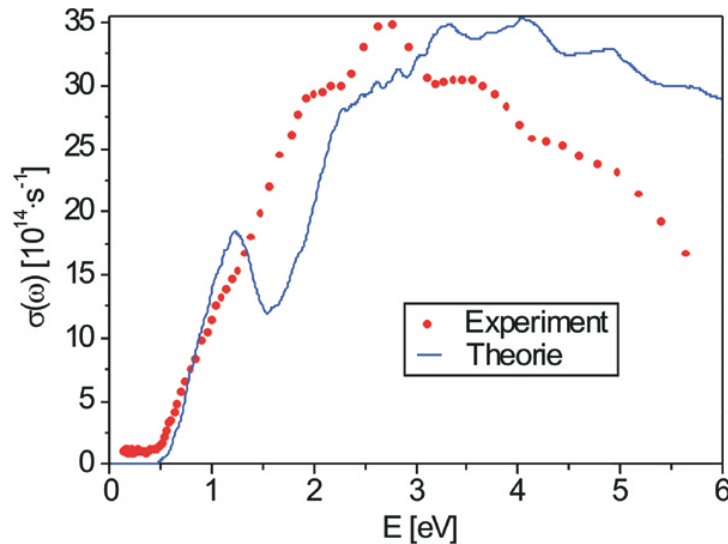


Abbildung 6.24: Optische Leitfähigkeit als Funktion der Energie der elektromagnetischen Strahlung [65].

dielektrischen Funktion lässt sich die dynamische Leitfähigkeit  $\sigma(\omega)$  bestimmen, welche in Abbildung 6.24 dargestellt ist und mit der theoretisch berechneten Kurve verglichen wird. Für Energien unter 0.5 eV ist die optische Leitfähigkeit sehr gering, wobei dieser endliche Betrag durch die Messmethode bedingt ist. Das Einsetzen der optischen Leitfähigkeit oberhalb von  $E = 0.5$  eV kann mit der Anregung der Ladungsträger aus dem Valenzband in das Leitungsband identifiziert werden und bestimmt somit die Größe der Energielücke. Die weiteren Strukturen in den Kurven korrelieren mit den Übergängen höherer Ordnung und können mit der Bandstruktur erklärt werden. So ist die Struktur der theoretischen Kurve bei 1 eV durch die Anregung aus dem Gebiet -0.5 eV (blau in Abbildung 6.22) in das Leitungsband und die Struktur bei 2.5–3 eV kommt durch die Anregung aus dem Gebiet um 2 eV unterhalb des Valenzbandmaximums (grün in Abbildung 6.22) in das Leitungsband.

## 6.5 Zusammenfassung

Die  $\text{RuIn}_3$ -Einkristalle wurden mittels Flussmittelverfahren erfolgreich hergestellt. Diese Einkristalle enthalten im Allgemeinen makroskopische Indiumeinschlüsse. Durch

gründliches Ätzen mit verdünnter Salzsäure kann das elementare Indium restlos entfernt werden. Es wurden nur solche stäbchen- oder plättchenförmige Proben untersucht, die kein Indium enthielten.

Die halbleitenden Eigenschaften der RuIn<sub>3</sub>-Verbindung stehen im Gegensatz zu bereits veröffentlichten Ergebnissen, welche ein metallisches Verhalten der Kristalle zeigen. Dieses Verhalten wurde an einigen anfänglich hergestellten Einkristallen in dieser Arbeit ebenfalls ausführlich untersucht. Das Auftreten der metallischen Eigenschaften ist auf die Probenpräparation und nachträgliche Probenbehandlung zurückzuführen. Zum einen können bei der Einkristallzucht massive Indiumeinschlüsse entstehen und zum anderen können nach der Kristallzucht auf der Oberfläche der Kristalle Indiumreste vorhanden sein, welche den spezifischen Widerstand bestimmen.

Der experimentelle Befund ist, dass das RuIn<sub>3</sub> ein anisotroper Halbleiter mit einer Energielücke  $\Delta$  von 0.4 bis 0.5 eV ist. Der dominante Streuprozess der Ladungsträger wird durch die Streuung an akustischen Phononen verursacht. Die Anregungsenergien der Störstellen wurden zu 10 meV und 1 meV ermittelt. Für Temperaturen unterhalb von 200 K ist der Hallkoeffizient negativ und somit überwiegt der Beitrag der Elektronen, jedoch ist die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration aus der Messung der Hallspannung, aufgrund von Kompensationseffekten nicht möglich. Die Messungen des spezifischen Widerstandes entlang [110]- und [001]-Richtung der tetragonalen Struktur zeigen eine Anisotropie, die von Probe zu Probe variiert, jedoch bei hohen Temperaturen im Bereich der Eigenleitung für alle Proben nahezu gleich ist. Die Messungen der spezifischen Wärmekapazität im Temperaturbereich zwischen 2 und 300 K zeigen ein für Isolatoren typisches Verhalten (Dulong-Petit). Aus dem  $C \propto T^3$ -Verhalten bei tiefen Temperaturen konnte die Debye-Temperatur zu  $\Theta_D = 258$  K ermittelt werden. Die Berechnungen der Bandstruktur bestätigen das halbleitende Verhalten und ergeben eine indirekte Energielücke von 0.41 eV. Dieses Ergebnis wird ebenfalls durch die Messung der optischen Leitfähigkeit bestätigt, welche eine Anregungsenergie von ca. 0.5 eV liefert.

Die in dieser Arbeit vorgestellten RuIn<sub>3</sub>-Einkristalle und polykristalline Proben zeigen ein Verhalten, welches als typisch für diese Verbindung bezeichnet werden kann. Die zwischen den einzelnen Proben auftretenden Unterschiede können durch kleine Variationen in der Stöchiometrie erklärt werden, welche bei der Probenherstellung nicht exakt kontrolliert werden kann.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Verbindungen untersucht. Zum einen der bordotierte Diamant, welcher bei starker Dotierung metallische Eigenschaften und einen Übergang zur Supraleitung zeigt. Zum anderen wurde ein bislang wenig untersuchtes System  $\text{RuIn}_3$  auf seine elektronischen Eigenschaften untersucht und dabei ein vollständig anderes Verhalten festgestellt.

Die freitragenden, polykristallinen, bordotierten Diamantschichten wurden mittels chemischer Gasphasenabscheidung hergestellt. Die Ladungsträgerkonzentration der untersuchten Proben befindet sich im Bereich des Metall-Isolator Übergangs. In der Nähe der kritischen Ladungsträgerkonzentration äußert sich der Unterschied zwischen den halbleitenden und metallischen Proben besonders stark im Magnetowiderstand. Dieser steigt für halbleitende Proben quadratisch mit dem Magnetfeld an, wogegen für metallische Proben ein Sättigungsverhalten beobachtet wird. Durch die Messungen des Hallkoeffizienten und des Magnetowiderstandes wurde ein großer Unterschied zwischen der Hall- und der Driftbeweglichkeit festgestellt. Zur Erklärung dieser Diskrepanz wurde ein Modell entwickelt, welches die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Ladungsträgerkonzentration beschreibt. Damit konnte der Unterschied der Beweglichkeiten erklärt werden und zusätzlich konnte mit Hilfe dieses Modells eine kritische Ladungsträgerkonzentration für den Metall-Isolator Übergang abgeschätzt werden, die mit dem theoretisch vorhergesagten Wert gut übereinstimmt.

Das Auftreten der Supraleitung konnte durch die Messungen des spezifischen Widerstandes und des Magnetowiderstandes nur in der metallischen Phase des bordotierten Diamants beobachtet werden. Die supraleitenden Eigenschaften konnten aus der Messung des oberen kritischen Feldes  $B_{c2}$  ermittelt werden, dessen Temperaturabhängigkeit durch ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Verfahren bestimmt wurde. Die Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Ladungsträgerkonzentration kann im

Rahmen der Eliashberg-Theorie erklärt werden.

Sowohl die modellierte Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Ladungsträgerkonzentration, als auch die Gültigkeit des Eliashberg-Modells für höhere Ladungsträgerkonzentrationen bleibt zu überprüfen. Dafür sollen möglichst homogene Proben verwendet werden, welche im Idealfall Einkristalle sind.

Die bislang als metallisch bekannte Verbindung  $\text{RuIn}_3$  wurde hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurden Einkristalle mittels Flussmittelverfahren erfolgreich hergestellt. Dabei wurde im Gegensatz zu bereits veröffentlichten Daten ein halbleitendes Verhalten festgestellt und eine Energielücke von ca. 0.5 eV ermittelt. Zusätzlich wurde in den Messungen des spezifischen Widerstandes in Montgomery-Geometrie eine temperaturabhängige Anisotropie zwischen der [110]- und [001]-Richtungen festgestellt. Das Auftreten der Anisotropie ist bei hohen Temperaturen durch die tetragonale Kristallstruktur bedingt. Die bei tiefen Temperaturen beobachteten probenabhängigen Anisotropien können auf geringe Abweichungen von der richtigen Stöchiometrie zurückgeführt werden. Sowohl die Messungen der spezifischen Wärmekapazität, als auch die Messungen der optischen Leitfähigkeit bestätigen dieses halbleitende Verhalten und die Größe der Energielücke. Die Berechnungen der Bandstruktur und der Zustandsdichte beschreiben  $\text{RuIn}_3$  ebenfalls als einen Halbleiter mit einer indirekten Energielücke von 0.41 eV.

Die hergestellten Einkristalle zeigen voneinander unterschiedliche Transporteigenschaften, was durch die Abweichungen von der richtigen Stöchiometrie hervorgerufen werden kann. Diese Abweichungen können bei der Einkristallzucht nicht kontrolliert oder verhindert werden. Eine Möglichkeit, bei der die Stöchiometrie der Probe kontrolliert werden kann, ist das Herstellen von dünnen Schichten. Dabei können die Eigenschaften der Störstellen genau untersucht werden.



# Literaturverzeichnis

- [1] G.L. Pearson and J. Bardeen, *Phys. Rev.* **75**, 865 (1949)
- [2] K. Lark-Horovitz and V.A. Johnson, *Phys. Rev.* **69**, 258 (1946)
- [3] N.F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor & Francis (1997)
- [4] V.L. Gurevich, A.I. Larkin and Y.A. Firsov, *Soviet Physics - Solid State* **4**, 131 (1962)
- [5] M.L. Cohen, *Phys. Rev.* **134**, A511 (1964)
- [6] J.L. Hulm, M. Ashkin, D.W. Deis and C.K. Jones, *Progress in Low Temperature Physics* (ed. C.J. Gorter) Vol.VI, 205, North-Holland Amsterdam (1970)
- [7] T. Tamegai, A. Watanabe, K. Koga, I. Ogura and Y. Iye, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1074 (1988)
- [8] E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, E.D. Bauer, N.N. Mel'nik, N.J. Curro, J.D. Thompson and S.M. Stishov, *Nature* **428**, 542 (2004)
- [9] W. Saslow, T.K. Bergstresser and M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 354 (1966)
- [10] J.W. Glesener, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 217 (1994)
- [11] T. Sato, K. Ohashi, H. Sugai, T. Sumi, K. Haruna, H. Maeta, N. Matsumoto and H. Otsuka, *Phys. Rev. B* **61**, 12970 (2000)
- [12] T. Tshepe, C. Kasl, J.F. Prins and J.R. Hoch, *Phys. Rev. B* **70**, 245107 (2004)
- [13] G. Baskaran, *cond-mat/0404286* (2004)
- [14] L. Boeri, J. Kortus and O.K. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237002 (2004)
- [15] R.B. Roof, Z. Fisk and J.L. Smith, *Powder Diffraction* **1**, 20 (1986)
- [16] R. Pöttgen, *J. Alloys and Compounds* **226**, 59 (1995)

- [17] B.I. Shklovskii, A.L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer Heidelberg (1984)
- [18] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag (1999)
- [19] J.M. Ziman, *Prinzipien der Festkörpertheorie*, Verlag Harri Deutsch (1975)
- [20] P.S. Kirejev, *Physik der Halbleiter*, Akademie-Verlag Berlin (1974)
- [21] J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **106**, 162 (1957)
- [22] G.M. Eliashberg, *Soviet Phys. - JETP* **11**, 696 (1960)
- [23] P. Morel and P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **125**, 1263 (1962)
- [24] H. Fröhlich, *Phys. Rev.* **79**, 845 (1950)
- [25] L.N. Cooper, *Phys. Rev.* **104**, 1189 (1956)
- [26] K.H. Bennemann and J.B. Ketterson, *The physics of superconductors Vol. I*, Springer Verlag (2003)
- [27] J.M. Ziman, *Principles of the theory of solids*, Cambridge University Press (1964)
- [28] W.L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968)
- [29] D. Bogdanov, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen (2004)
- [30] H.C. Montgomery, *J. Appl. Phys.* **42**, 2971 (1971)
- [31] B.F. Logan, S.O. Rice and R.F. Wick, *J. Appl. Phys.* **42**, 2975 (1971)
- [32] A.B. Pippard, *The dynamics of conduction electrons*, New York (1965)
- [33] J.P. Shepherd, *Rev. Sci. Instrum.* **56(2)**, 273 (1985)
- [34] J.E. Field, *The properties of natural and synthetic diamond*, Academic Press London (1992)
- [35] I.G. Austin and R. Wolfe, *Proc. Phys. Soc.* **69B**, 329 (1956)
- [36] A.T. Collins and A.W.S. Williams, *J. Phys. C* **4**, 1789 (1971)
- [37] P.I. Baranski, V.I. Torishni and G.V. Chipenko, *Sov. Phys. Semicond.* **22**, 1397 (1988)
- [38] R.F. Mamin and T. Inushima, *Phys. Rev. B* **63**, 033201 (2001)

- [39] E. Bustarret, E. Gheeraert and K. Watanabe, *phys. stat. sol. (a)* **199**, 9 (2003)
- [40] Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Umezawa, I. Sakaguchi, M. Tachiki and H. Kawarada, *Diam. Relat. Mater.* **14**, 1936 (2005)
- [41] J. Nakamura, T. Oguchi, N. Yamada, K. Kuroki, K. Okada, Y. Takano, M. Nagao, I. Sakaguchi, H. Kawarada, R.C.C. Perera and D.L. Ederer, *cond-mat/0410144* (2004)
- [42] J. Nakamura, E. Kabasawa, N. Yamada, Y. Einaga, D. Saito, H. Isshiki, S. Yugo and R.C.C. Perera, *cond-mat/0407438* (2004)
- [43] E. Bustarret, J. Kamarik, C. Marcenat, E. Gheeraert, C. Cytermann, J. Marcus and T. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237005 (2004)
- [44] Y. Ma, J.S. Tse, T. Cui, D.D. Klug, L. Zhang, Y. Xie, Y. Niu and G. Zou, *Phys. Rev. B* **72**, 014306 (2005)
- [45] H.J. Xiang, Z. Li, J. Yang, J.G. Hou and Q. Zhu, *Phys. Rev. B* **70**, 212504 (2004)
- [46] K.-W. Lee and W.E. Pickett, *Phys. Rev. Lett* **93**, 237003 (2004)
- [47] X. Blase, C. Adessi and D. Connétable, *cond-mat/0407604* (2004)
- [48] M. Bernard, A. Deneuve and P. Muret, *Diam. Relat. Mater.* **13**, 282 (2004)
- [49] M. Hoesch, T. Fukuda, T. Takenouchi, J.P. Sutter, S. Tsutsui, A.Q.R. Baron, M. Nagao, Y. Takano, H. Kawarada and J. Mizuki, *cond-mat/0512424* (2005)
- [50] E. Pleuler, Dissertation, Universität Freiburg i.Br. (2003)
- [51] F.P. Bundy, *J. Geophys. Res.* **85**, 6930 (1980)
- [52] A. Möbius, C. Frenzel, R. Thielsch, R. Rosenbaum, C.J. Adkins, M. Schreiber, H.-D. Bauer, R. Grötzschel, V. Hoffmann, T. Krieg, N. Matz, H. Vinzelberg and M. Witcomb, *Phys. Rev. B* **60**, 14209 (1999)
- [53] M. Werner, O. Dorsch, H.U. Baerwind, E. Obermeier, L. Haase, W. Seifert, A. Ringhandt, C. Johnston, S. Romani, H. Bishop and P.R. Chalker, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 595 (1994)
- [54] K. Nishimura, K. Das and J.T. Glass, *J. Appl. Phys.* **69**, 3142 (1991)
- [55] Y. Takano, M. Nagao, I. Sakaguchi, M. Tachiki, T. Hatano, K. Kobayashi, H. Umezawa and H. Kawarada, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2851 (2004)

- [56] K. Winzer, D. Bogdanov and C. Wild, *Physica C* **432**, 65 (2005)
- [57] L. Boeri, J. Kortus and O.K. Andersen, *cond-mat / 0404447* (2004)
- [58] S.L. Bud'ko, P.C. Canfield and V.G. Kogan, *Physica C* **382**, 85 (2002)
- [59] A.P. Mackenzie, S.R. Julian, G.G. Lonzarich, A. Carrington, S.D. Hughes, R.S. Liu and D.C. Sinclair, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1238 (1993)
- [60] H.F. Werthamer, S. Helfand and P.C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **147**, 195 (1966)
- [61] T. Yokoya, T. Nakamura, T. Muro, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada and T. Oguchi, *Nature* **438**, 647 (2005)
- [62] P.C. Canfield and Z. Fisk, *Phil. Mag. B* **65**, 1117 (1992)
- [63] Y. Song, X. Wu, B. Hu and D. Ni, *J. Cryst. Growth* **223**, 111 (2001)
- [64] I.A. Nekrasov, Institute of Metal Physics, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia und T. Pruschke, Institut für theoretische Physik, Universität Göttingen, *persönliche Mitteilung*
- [65] Y.I. Kuz'min, Y.V. Knyazev and I.A. Nekrasov, Institute of Metal Physics, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia, *persönliche Mitteilung*

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Menschen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Prof. Dr. K. Winzer möchte ich für die interessante Aufgabenstellung und seine engagierte Betreuung danken. Sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit und seine ständige Diskussionsbereitschaft haben mich stets motiviert. Ich möchte mich ebenfalls für das sehr gute Arbeitsklima und eine sehr entspannte Atmosphäre bedanken.

Ich möchte Prof. Dr. K. Samwer danken für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, für seine Gesprächsbereitschaft in physikalischen und nicht physikalischen Angelegenheiten, sowie für die Möglichkeiten am Edgar-Lüscher-Seminar und vielen anderen Seminaren und Tagungen teilnehmen zu können.

Dr. Christopf Wild danke ich an dieser Stelle für die Bereitstellung der Proben.

Ein Dankeschön richtet sich an Prof. Dr. Thomas Pruschke und Dr. Igor Nekrasov für eine anregende und erfolgreiche Zusammenarbeit.

PD Dr. Vasily Moshnyaga danke ich für die anregenden physikalischen Diskussionen, aber auch für viele russische und moldawische Weisheiten.

Markus Eßeling (Harry) und Jan Petersen (Blondie) danke ich sowohl für interessante Gespräche und Diskussionen, als auch für viel Spaß innerhalb und außerhalb des Instituts.

Ein großer Dank geht an Uta Bete, meine Büronachbarin und Seelsorge, für eine wundervolle Zeit. Ihr sei auch für die Anfertigung von REM-Bildern und EDX-Analyse gedankt.

Carsten Mahn möchte ich für die professionelle Lösung aller messtechnischen Eigenheiten und Computerprobleme danken.

Der Werkstatt des I. Physikalischen Instituts bin ich für die schnelle und unbürokratische Hilfe in allen technischen Angelegenheiten sehr dankbar, vor allem Axel Bruchmann für die lückenlose Versorgung mit flüssigem Helium sei herzlichst gedankt.

Ich bedanke mich außerdem bei allen anderen Mitarbeitern des I. Physikalischen Instituts für viele schöne Arbeitstage und (Feier)abende, die wir gemeinsam verbracht haben.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten:

Name: Dmitrij Aleksandrovic Bogdanov  
Geburtstag: 01.08.1978  
Geburtsort: Ufa (Russland)  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## Schulbildung:

1985-1991: Schule Nr. 49 in Ufa  
1991-1993: Schule Nr. 37 in Schönebeck  
1993-1995: Lea-Grundig Sekundarschule in Magdeburg  
Erw. Realschulabschluss  
1995-1998: Fachgymnasium für Bautechnik an BbS IV in Magdeburg  
Allg. Hochschulreife

## Hochschulausbildung:

1998-2000: Physikstudium an der Georg-August-Universität Göttingen  
2000: Diplomvorprüfung im Fach Physik  
2000-2002: Physikstudium an der Georg-August-Universität Göttingen  
2002-2004: Diplomarbeit bei Prof. Dr. K. Winzer, I. Physikalisches Institut  
der Universität Göttingen  
Thema: Tieftemperatureigenschaften von  $\text{CeNi}_2\text{B}_2\text{C}$   
2004: Diplomprüfung in Physik  
2004-2006: Wissenschaftlicher Mitarbeiter am I. Physikalischen Institut  
der Universität Göttingen  
Anfertigung der Dissertation bei Prof. Dr. K. Winzer  
Thema: Elektronische Eigenschaften neuer dotierter Halbleiter:  
Supraleitung im Diamant und Transporteigenschaften von  $\text{RuIn}_3$