

Technische Universität Dresden  
Institut für Angewandte Physik und Didaktik

Lehrstuhl für Experimentalphysik  
Prof. Dr. M. Loewenhaupt

Dr. M. Dörr 08/2001

Fortgeschrittenes  
Physikalisches Praktikum

Versuch: **LKO**

# Leitfähigkeit komplexer Oxide

## Aufgabenstellung

1. Zur Erzeugung von Temperaturen im Bereich  $T=10\ldots 300$  K steht ein zweistufiges Kryokältesystem (Prinzip: GIFFORD/McMAHON) zur Verfügung. Machen Sie sich mit dem Aufbau und der Wirkungsweise, insbesondere auch mit speziellen Bedienungsvorschriften, vertraut.
2. Die Messung der dc-Leitfähigkeit erfolgt nach der Vierleitermethode. Vor Beginn der eigentlichen Messung sind an die einkristallinen Proben, im allgemeinen komplexe Übergangsmetall-Oxide, vier Kontakte zu präparieren.
3. Messen Sie die dc-Leitfähigkeit der präparierten Probe im Temperaturbereich  $T=20\ldots 300$  K im dynamischen Betrieb. Überprüfen Sie dabei auch, ob Hystereseeffekte auftreten und erklären Sie diese gegebenenfalls.
4. Charakterisieren Sie das Leitfähigkeitsverhalten der untersuchten Proben. Führen Sie entsprechende Fitrechnungen durch, aus denen auf die Ladungsträgerart geschlussfolgert werden kann. Vergleichen Sie die Ergebnisse mit Untersuchungsergebnissen zur Kristallstruktur.

## 1. Einführung

Wirken elektromagnetische Felder auf einen Festkörper, dann rufen sie Ströme (Stromdichte  $\vec{j}$ ), bzw. Dipolverteilungen (Polarisation  $\vec{P}$ , Magnetisierung  $\vec{M}$ ) hervor. Diese sind unter der Voraussetzung homogener Substanzen und nicht zu hohe Feldstärken proportional zum äußeren Feld:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad \vec{P} = \chi_e \epsilon_0 \vec{E}, \quad \vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (1)$$

Die elektrische Leitfähigkeit, charakterisiert durch die Größe  $\sigma$  bzw. den dazu reziproken spezifischen elektrischen Widerstand  $\rho$ , stellt somit eine zentrale Materialeigenschaft fester Körper dar, die integrale Aussagen über die elektronische Struktur sowie über Bindungsverhältnisse und Streumechanismen ermöglicht. In unmittelbarem Zusammenhang mit der Leitfähigkeit stehen optische und magnetische Eigenschaften, die im wesentlichen ebenfalls elektronischer Natur sind.

## 2. Meßmethoden

Die konventionelle Methode zur Bestimmung der dc-Leitfähigkeit ist die Vierleitermethode, bei der jeweils zwei Strom- und Spannungskontakte an der Probe mechanisch und elektrisch zu kontaktieren sind. Dabei hat die Probengeometrie (insbesondere bei Einkristallen) wesentlichen Einfluss auf die Meßmethode. Bei Substanzen mit isotroper Leitfähigkeit bzw. polykristallinen Materialien unterscheidet man zwei Verfahren, die auf Überlegungen von HALL (1880) bzw. van der PAUW (1958) zurückgehen:

## 2.1 Stabmethode:

Voraussetzung für dieses Verfahren ist das Vorliegen langer, idealer weise rechteckiger Proben. Bei Anbringung der beiden Stromkontakte an den Stirnflächen sind die Stromlinien parallel fixiert und es gilt (siehe Abbildung 1):

$$\vec{j} = (j, 0, 0) \quad (2)$$

mit den Beziehungen für das elektrische Feld

$$E_x = j / \sigma_{xx} \quad \text{bzw.} \quad E_y = j / \sigma_{yx} \quad (2a)$$

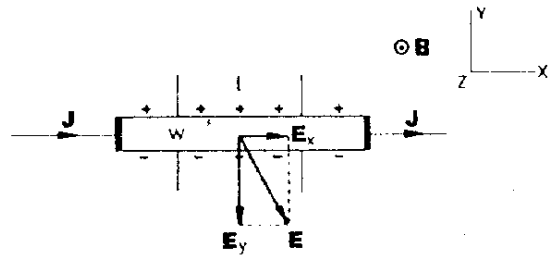


Abb. 1: Stabgeometrie nach HALL

Die Feldkomponenten werden zwischen den Spannungskontakten longitudinal bzw. transversal gemessen. Daraus ergibt sich die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma_{xx} = \frac{1}{\rho_{xx}} = \frac{j}{E_x} = \frac{I * l}{A * U_x} \quad \text{bzw.} \quad \sigma_{xx} = \frac{1}{G} * \frac{I}{U_x} \quad (3)$$

Die Feldkomponente  $E_y$  ergibt sich aus der Ablenkung der Ladungsträger durch das äußere Magnetfeld  $\vec{B}$  und wird als HALL-Feld bezeichnet. Ist nur ein Ladungsträgertyp -bspw. Elektronen in Metallen- vorhanden hängt  $\sigma_{xy}$  in einfacher Weise mit der Ladungsträgerdichte  $n$  zusammen:

$$\sigma_{xy} = \frac{1}{\rho_{xy}} = \frac{j}{E_y} = \frac{j}{|R_H \vec{B} \times \vec{j}|} = \frac{1}{R_H B} = -\frac{ne}{B} = \frac{IB}{U_H w} * \frac{1}{B} \quad (4)$$

Damit ist es möglich, aus HALL-Messungen auf die sowohl auf die Ladungsträgerdichte als auch auf die Art der Ladungsträger zu schlussfolgern (Elektronen- bzw. Löcherleitung). Die Stabmethode ist bei geeigneter Probengeometrie einfach in Ausführung und Interpretation. Sie kann bei nadelförmigen Einkristallen und rechteckig geformten Press- und Sinterkörpern angewendet werden. Im allgemeinen reicht eine Messung zur Bestimmung der Leitfähigkeit aus.

## 2.2. van der PAUW-Methode:

In vielen Fällen ist die Beschaffenheit der Proben kompliziert und erfordert mehr als eine Messung zur Bestimmung der Leitfähigkeit. Bei der van der PAUW-Methode [1] wird gefordert, dass die Probe eine (nahezu) planparallele Scheibe darstellt, die an beliebigen Stellen des Umfangs mit vier elektrischen Kontakten M, N, O und P versehen ist (siehe Abbildung 2). Bei der ersten von (mindestens) zwei notwendigen Messungen dienen M und N als Stromkontakte, die Spannungsmessung erfolgt zwischen O und P. Bei der zweiten Messung werden die Kontakte zyklisch vertauscht, d.h. nunmehr fließt der Strom über N und O, die Spannung wird zwischen M und P gemessen.

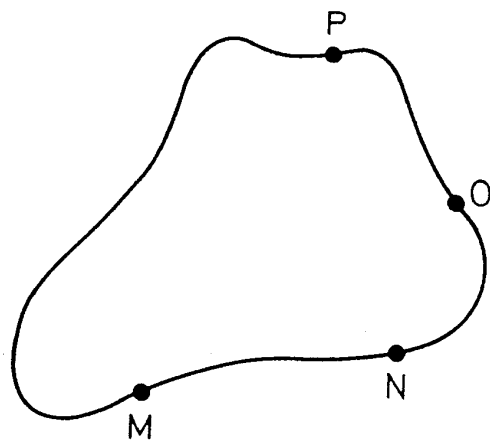


Abb. 2: van der PAUW-Geometrie

Daraus ergeben sich jeweils zwei Widerstandswerte:

$$R_{MN,OP} = \frac{U_{PO}}{I_{MN}} \quad \text{bzw.} \quad R_{NO,PM} = \frac{U_{MP}}{I_{NO}} \quad (5).$$

Durch Anwendung der Theorie konformer Abbildungen auf den vorliegenden Sachverhalt lässt sich beweisen, dass sich daraus die (isotrope) Leitfähigkeit der Probe nach

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi * d} \left( \frac{2}{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}} \right) \frac{1}{f} \quad (6)$$

berechnen lässt. Dabei stellen  $d$  die Probendicke und  $f$  eine nicht explizit darstellbare Funktion, die vom Verhältnis  $R_{MN,OP}/R_{NO,PM}$  abhängt, dar. Mit hinreichender Genauigkeit kann für  $f$  folgende Potenzfunktion 4. Grades verwendet werden:

$$f = -1,265 * 10^{-3} x^4 + 2,046 * 10^{-2} x^3 - 9,652 * 10^{-2} x^2 + 1,574 * 10^{-3} x + 0,999 \quad (7)$$

$$\text{mit } x = \ln \frac{R_{MN,OP}}{R_{NO,PM}}.$$

Auch hier ist eine Bestimmung der Ladungsträgerdichte möglich. Zu diesem Zweck werden zwei nicht aufeinanderfolgende Kontakte, beispielsweise also M und O, zur Stromzuführung genutzt. Die Spannung wird dann zwischen N und P abgenommen und es ergibt sich der Widerstand  $R_{MO,NP}$  in der unter (5) beschriebenen Weise. Wird nun senkrecht zur Probenebene ein äußeres Magnetfeld  $\vec{B}$  angelegt, ändert sich  $R_{MO,NP}$ . Aus dieser Änderung folgt der HALL-Koeffizient zu

$$R_H = -\frac{1}{ne} = \frac{d}{B} * \Delta R_{MO,NP} \quad (8).$$

Die Gültigkeit von Formel (8) beruht auf der Tatsache, dass sich das Stromlinienbild durch Anlegen des Magnetfeldes nicht ändert.

## 3. Erzeugung tiefer Temperaturen

### 3.1. Überblick:

Tiefe Temperaturen zwischen einigen Kelvin und Raumtemperatur können durch Bad-, Verdampfer- und Refrigerorkühlung erzeugt und aufrechterhalten werden. Die Auswahl des Kühlprinzips wird entscheidend durch die physikalische Messaufgabe beeinflusst.

Die konventionelle Kühlung über Flüssigkeitsbäder bietet den Vorteil einer hohen Temperaturstabilität und die Möglichkeit, durch Abpumpen über flüssigem He Temperaturen von etwa 2 K zu erreichen. Das erfordert jedoch den Umgang mit kryogenen Flüssigkeiten. Auf der anderen Seite sind Refrigeratoren weitgehend automatisierbar und unabhängig von jeglicher Flüssigkeitsversorgung. Es ist möglich, mit geschlossenen Gaskreisläufen Temperaturen von 5 K zu erreichen, bei Standardsystemen liegt die Temperaturgrenzen etwa bei 10 K. Dabei handelt es sich um komplizierte technische Kreisprozesse, die im Takt der Arbeitsfrequenz laufende Temperaturschwingungen mit einer Amplitude von mindestens 10 mK aufweisen. Deshalb ist diese Kühlungsart strenggenommen nur bei dynamischen Messungen sinnvoll. Außerdem entfällt beispielsweise auch die Möglichkeit der Anwendung starker äußerer Magnetfelder. Die für  $T < 20\text{K}$  geeigneten Gaskreisläufe sind folgende [2]:

- GIFFORD-McMAHON-Prozeß T<sub>min</sub>= 7 K , P= 1...20 W (20K)
- STIRLING-Prozeß T<sub>min</sub>= 12 K, P=10...400 W (20K)
- BRAYTON-Prozeß P=0,1...10 kW (20K).

### 3.2. GIFFORD-McMAHON-Refrigeratoren:

GIFFORD-McMAHON-Kältemaschinen bestehen aus Kaltkopf und Kompressor, die durch flexible GHe-Hochdruckleitungen miteinander verbunden sind. Das Prinzip ist in Abbildung 3a dargestellt. Das System enthält zwei Arbeitsräume  $V_w$  und  $V_k$ , von denen im Betriebszustand der obere warm und der untere kalt ist. Beide sind über den Regenerator R, einen Wärmespeicher großer spezifischer Wärmekapazität und Oberfläche, verbunden. Zwischen ihnen wird der Verdränger D hin- und herbewegt, wobei diese Steuerung mechanisch (LEYBOLD-Prinzip) oder pneumatisch erfolgen kann. Hoch- und Niederdruckseite des Kompressors K werden über die gesteuerten Ventile h und n abwechselnd an das System angeschlossen. Befindet sich der Verdränger D in der unteren Totpunktlage und herrscht im System der Niederdruck  $p_n$ , so läuft folgender Zyklus ab (vgl. auch Abbildung 3b):

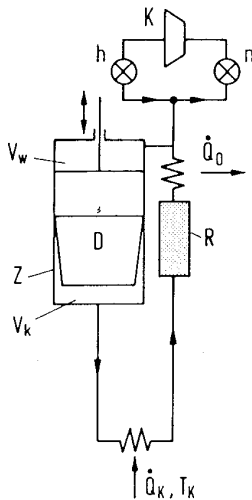


Abb. 3a: Schema eines einstufigen GIFFORD-McMAHON-Refrigerators

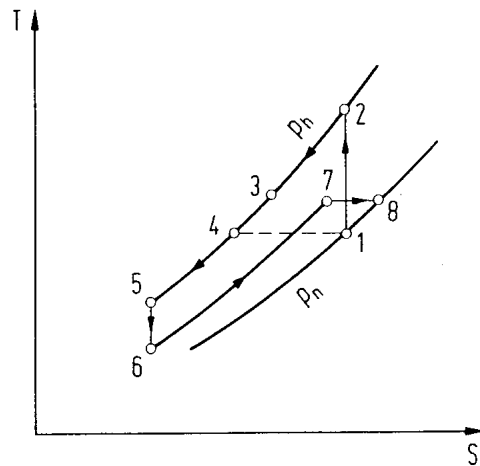


Abb. 3b: Temperatur-Entropie-Diagramm der GIFFORD-McMAHON-Kältemaschine

1. Füllen des warmen Arbeitsraumes mit Hochdruckgas: Die über das Ventil h einströmende Gasmenge wird isentrop komprimiert und dadurch auf eine Temperatur oberhalb der Einlasstemperatur (300K) erwärmt. Da das am Ende einströmende Gas weniger komprimiert wird, durchläuft die Temperatur ein Maximum (1→2→3).
2. Umfüllen vom warmen in den kalten Arbeitsraum: Der Verdränger D bewegt sich nun in die obere Totpunktlage, wodurch das Hochdruckgas von  $V_w$  über R nach  $V_k$  umgewälzt wird. Die Gasmenge wird dabei isobar auf die Temperatur  $T_k$  abgekühlt (3→4→5).
3. Entspannung des Gases im kalten Arbeitsraum: Das System wird nun mit der Niederdruckseite n des Kompressors verbunden, und das Gas strömt mit mäßiger Geschwindigkeit durch R. Das Gas in  $V_k$  wird isentrop entspannt und verrichtet dabei Arbeit. Eine äquivalente Wärme  $Q_k$  wird damit dem zu kühlenden Objekt entzogen (5→6).
4. Auslassen des Gases: Der Verdränger D kehrt in die untere Totpunktlage zurück. Das ausströmende Gas erwärmt sich im Regenerator R (6→7) und wird anschließend über das verbleibende Druckgefälle in den Leitungen entspannt (7→8). Am Ende des beschriebenen Zyklus strömt das Gas mit einer leicht höheren Temperatur aus als der, die es am Anfang hatte. Die dieser Temperaturdifferenz entsprechende Enthalpiedifferenz des Arbeitsgases entspricht einerseits der an die Umgebung abgeführte Wärme  $Q_w$  und zum anderen nach dem I. Hauptsatz der aufgenommenen Wärme  $Q_k$ .

Mit einstufigen Systemen können so Temperaturen von 40 K erreicht werden. Meist werden mehrstufige Systeme eingesetzt (zweistufig: ca. 10 K, dreistufig: ca. 5 K). Diese entstehen durch Reihenschaltung der Regeneratoren und durch Verwendung von Verdrängerkolben unterschiedlichen Durchmessers, aber gleichen Hubs. Bei der miniaturisierten Ausführung sind die Verdränger zu einem Differentialkolben zusammengefasst, in dem die Regeneratoren untergebracht sind (Abbildung 3c). Die Kolbenfrequenzen liegen zwischen 50 und 150min<sup>-1</sup>.

Die Vorteile des GIFFORD-McMAHON-Prozesses gegenüber anderen Gaskreisläufen sind das niedrige Druckverhältnis (ca. 3...4), die niedrige Arbeitsfrequenz und eine geringe mechanische Belastung des Verdrängerkolbens sowie der Dichtungen. Damit sind Betriebszeiten von etwa 2000 h ohne Wartung möglich. Die Vibrationen am Probenhalter betragen bei gut gelagerten Systemen 10...50 µm.

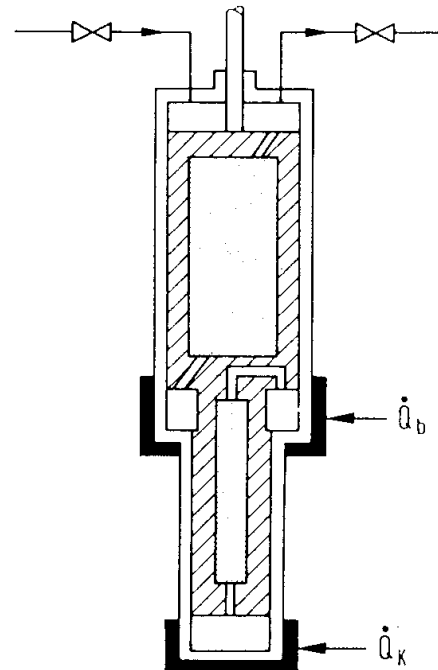


Abb. 3c: Zweistufiger GIFFORD-McMAHON-Refrigerator in miniaturisierter Ausführung

## 4. Leitfähigkeitsmodelle

Die genaue theoretische Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit fester Körper stellt ein komplexes Problem dar. Der elektrische Transport ist ein dynamisches nichtstationäres Phänomen, das quantenmechanisch die Lösung der zeitabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung unter Wirkung eines äußeren Feldes erfordert [3]. Jedoch ist es möglich, quasiklassische Modelle zur Beschreibung anzuwenden, welche die Ladungsträger zu bewegten Wellenpaketen zusammenfassen, die nach dem quantenmechanischen Korrespondenzprinzip als Quasiteilchen angesehen und durch eine Gruppengeschwindigkeit  $\bar{v}$  und effektive Masse  $m^*$  beschrieben werden können. Die effektive Masse hängt - im Gegensatz zur Theorie des freien Elektronengases - mit der Bandstruktur des Systems zusammen und widerspiegelt die Wechselwirkung mit dem Kristallgitter.

Dann kann man für die Leitfähigkeiten ansetzen:

$$\sigma = en\mu_n + ep\mu_p \quad \text{mit} \quad \mu_n = \frac{\bar{v}_n}{|\vec{E}|}, \quad \mu_p = \frac{\bar{v}_p}{|\vec{E}|} \quad (9)$$

$n$  und  $p$  sind die Ladungsträgerdichten von Elektronen bzw. Löchern und  $\mu_n$  und  $\mu_p$  die Beweglichkeiten der Ladungsträger, wobei letztgenannte Größen unmittelbar mit den Driftgeschwindigkeiten zusammenhängen. Diese wiederum sind Ausdruck der Streuprozesse, denen die sich ausbreitenden Ladungsträger unterworfen sind (Elektronen-Phononen-Streuung, Elektronen-Punktdefekt-Streuung, Elektronen-Elektronen-Streuung, Spinwellen-Streuung etc.). Für die Beweglichkeiten  $\mu_i$  kann man auch

$$\mu_i = \frac{e\tau}{m^*} \quad (10)$$

setzen, worin  $\tau$  die mittlere freie Flugzeit der Ladungsträger zwischen Zusammenstößen ist.

Sowohl die Ladungsträgerdichten als auch die Beweglichkeiten sind stark temperaturabhängige Größen. Bei alleiniger Messung der Leitfähigkeit  $\sigma$  ist eine konkrete Separation mithin nicht möglich.

Die Ladungsträgerdichten können, wie in 2. beschriebenen, durch HALL-Messungen separat bestimmt werden. Kombiniert man dieses Ergebnis mit Resultaten von Leitfähigkeitsmessungen, so ergibt sich (in erster Näherung) damit ein Zugang zu den Beweglichkeiten  $\mu_{Hi}$  (Der Index H verdeutlicht, dass die Beweglichkeit über HALL-Messungen bestimmt wurde. Im allgemeinen - einfache Metalle und schwach dotierte Halbleiter - stimmen  $\mu_{Hi}$  und  $\mu_i$  überein.), d.h. aus (4) bzw. (8) und (9) folgt

$$\mu_{Hi} = -\sigma R_H. \quad (11)$$

Diese Methode ist nicht bei Eigenhalbleitern anwendbar, weil Elektronen und Löcher gleichermaßen Träger des elektrischen Transports sind. Direkte Messungen der Beweglichkeiten sind aufwendig und erfordern meist spezielle Messapparaturen [4].

Es besteht die Möglichkeit, die effektiven Massen von Elektronen bzw. Löchern, die im übrigen sehr verschieden voneinander sein können, aus Zyklotron-Resonanzexperimenten zu bestimmen.

#### 4.1. Leitfähigkeit von Metallen:

In einfachen metallisch leitenden Systemen sind bei höheren Temperaturen die Elektron-Phonon-Streuung und bei tiefen Temperaturen die Elektron-Punktdefekt-Streuung dominant. Beide Anteile sind in guter Näherung voneinander unabhängig. Die Ladungsträgerdichte kann als konstant angenommen werden. Mit (9) und (10) erhält man dann

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m^*} = \frac{e^2 n}{m^*} \left( \frac{1}{\tau_{Phonon}} + \frac{1}{\tau_{Punkt}} \right)^{-1} \quad (12a)$$

und damit in erster Näherung

$$\rho = \rho_{Phonon} + \rho_{Punkt} = AT + \rho_0 \quad (12b).$$

Dies ist die empirisch beobachtete MATTHIESENsche Regel. Aus einem hohen Restwiderstandsverhältnis kann beispielsweise auf eine hohe Defektkonzentration und damit auf Abweichungen von der idealen Kristallstruktur bzw. Stöchiometrie geschlossen werden.

Genauere Aussagen zum vorstehenden Sachverhalt gewinnt man bei Ableitung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten nach BLOCH/GRÜNEISEN. Es folgt daraus:

$$\rho_{Phonon} = \rho(\Theta_D) \frac{T}{\Theta_D} \quad \text{für } T \geq \Theta_D \quad (13a) \text{ und}$$

$$\rho_{Phonon} = 498 \rho(\Theta_D) \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \quad \text{für } T \ll \Theta_D \quad (13b).$$

Berücksichtigt man noch die Elektron-Elektron-Streuung, ergibt sich jeweils ein zusätzlicher Beitrag von

$$\rho_{Elektron} = BT^2 \quad (14).$$

#### 4.2. Leitfähigkeit von Halbleitern:

Halbleiter sind dadurch gekennzeichnet, dass eine Energielücke („gap“)  $\Delta E$  zwischen Valenz- und Leitungsband auftritt, die in der Größenordnung einiger eV liegt. Damit können thermisch angeregte Elektronen in das Leitungsband gelangen, wodurch die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur wächst. Systeme mit  $\Delta E < 0,1$  eV werden als „narrow gap“-Halbleiter bezeichnet.

Bei der Diskussion grundlegender Modelle ist zwischen Eigenleitung und Störstellenleitung zu unterscheiden.

Im Falle der Eigenleitung (intrinsic conductivity) ist die Zahl angeregter Elektronen im Leitungsband gleich der Zahl der Löcher im Valenzband, d.h.  $n_n=n_p$ , wodurch sich ergibt

$$n_n = N_L \exp\left(-\frac{E_L - E_F}{kT}\right) \quad \text{bzw.} \quad n_p = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \quad (15)$$

und damit

$$n^2 = n_n * n_p = N_L N_V \exp\left(-\frac{E_L - E_V}{kT}\right) = 4\left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^3 (m_n^* m_p^*)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_L - E_V}{kT}\right) \quad (16).$$

$N_L$  bzw.  $N_V$  sind die effektiven Zustandsdichten im Leitungs- bzw. Valenzband und  $E_F$  ist die entsprechende FERMI-Energie. Geht man von einer dominanten Phononstreuung in den betrachteten Substanzen aus, ergibt sich aus einer einfachen Berechnung [5] für die Beweglichkeit der Ladungsträger

$$\mu \propto T^{-3/2} \quad (17),$$

was letztlich mit (9) auf eine Leitfähigkeit

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_L - E_V}{2kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right) \quad (18)$$

führt. Aus der grafischen Darstellung  $\ln\sigma(1/T)$  kann unmittelbar die Energielücke bestimmt werden. Dabei ist zu beachten, dass im allgemeinen  $\Delta E$  selbst temperaturabhängig ist:

$$\Delta E = \Delta E(T = 0) + \alpha T \quad (19).$$

Außerdem wird im Bereich tiefer Temperaturen die Eigenleitung bei vielen Halbleitern durch Störstellenleitung überdeckt (vgl. Abbildung 4).

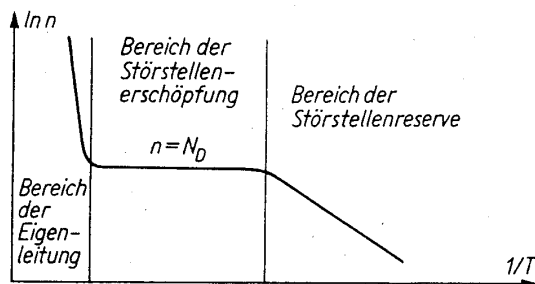


Abb. 4: Ladungsträgerdichte als Funktion der reziproken Temperatur für einen n-dotierten Halbleiter

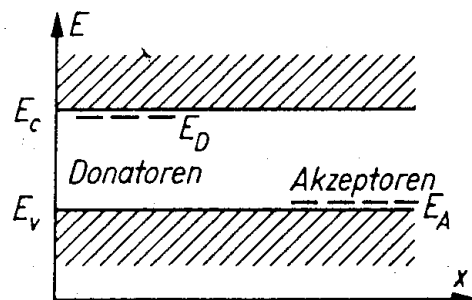


Abb. 5: Lage typischer Donator- und Akzeptorniveaus im Bändermodell von Halbleitern

Diese Störstellenleitung (extrinsic conductivity) tritt auf, wenn Halbleiter mit Fremdatomen, die sich auf Gitterpositionen (Substitutionsstörstellen) bzw. Zwischengitterplätzen anlagern, dotiert sind. In der Bandstruktur des Halbleiters macht sich das derart bemerkbar, daß sich unterhalb des Leitungsbandes Donatorniveaus ausbilden, die zusätzliche Elektronen liefern (n-Leitung) bzw. über dem Valenzband Akzeptorniveaus entstehen, wodurch die Löcherkonzentration des Systems erhöht wird (p-Leitung, Abbildung 5). Damit ist eine Ladungsträgerart überschüssig vorhanden. Diese Ladungsträger werden als Majoritätsladungsträger bezeichnet. Im allgemeinen reicht deren Betrachtung zur Diskussion der elektrischen Leitfähigkeit aus, obwohl strenggenommen nach wie vor Gleichung (9) maßgebend ist.

Im Fall von Elektronen als Majoritätsladungsträger (n-Leitung) ist die Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband die Summe aus Löcherkonzentration im Valenzband und Konzentration der aus den Donatorniveaus angeregten Ladungsträger:

$$n_n = n_p + n_{D^+} = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) + \frac{N_D}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_F - E_D}{kT}\right)} \quad (20a).$$

Analog gilt für Löcher als Majoritätsladungsträger (p-Leitung)

$$n_p = n_n + n_{A^+} = N_L \exp\left(-\frac{E_L - E_F}{kT}\right) + \frac{N_A}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_A - E_F}{kT}\right)} \quad (20b).$$

Für tiefe Temperaturen, bei denen die Ladungsträgerkonzentration im wesentlichen durch die Störstellen bestimmt ist, d.h.  $n \gg p$  bzw.  $p \gg n$ , vereinfachen sich die Gleichungen (20) und es gilt (Herleitung siehe /3/):

$$n_n = \sqrt{\frac{N_D N_L}{2}} \exp\left(-\frac{E_L - E_D}{2kT}\right) \quad \text{bzw.} \quad np = \sqrt{\frac{N_A N_V}{2}} \exp\left(-\frac{E_A - E_V}{2kT}\right) \quad (21).$$

Die Elektronen- bzw. Löcherkonzentration, hervorgerufen durch Donator- bzw. Akzeptorniveaus, wächst mit der Temperatur stark an bis alle Störstellen aktiviert sind. Die FERMI-Energie liegt dabei zwischen Donatorniveau und Leitungsband bzw. Akzeptorniveau und Valenzband. Wächst die Temperatur weiter an, geht das System in den Zustand der Eigenleitung (s.o.) über.

Aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit können Aussagen zu den Anregungsenergien und damit zur Bandstruktur des Halbleiters abgeleitet werden, die jedoch nur im Vergleich mit Ergebnissen von Bandstrukturrechnungen zu sinnvollen Ergebnissen führen. Erschwerend wirkt sich hierbei wiederum die Tatsache aus, daß die experimentellen Daten über die Beweglichkeiten der Ladungsträger  $\mu_i$  nur unzureichend Auskunft geben. Außerdem können in dotierten Halbleitern neben Elektronen und Löchern eine Vielzahl von Quasiteilchen Träger der elektrischen Leitfähigkeit sein, die sich ebenso wie die verschiedenen Streuprozesse abhängig von der Temperatur mehr oder minder stark ändern. So kommt es, um ein Beispiel zu nennen, in Cu/Mo/O-Verbindungen durch die Wechselwirkung mit dem Kristallgitter zur Anregung von Polaronen, die zu einer beträchtlichen Leitfähigkeitserhöhung im Bereich tiefer Temperaturen beitragen [6].

## 5. Spezifik der Übergangsmetalloxide

### 5.1. Charakterisierung der Übergangsmetalle:

Übergangsmetalle zeichnen sich dadurch aus, dass die inneren d-Elektronenschalen unvollständig besetzt sind. Sie umfassen die 3d-Systeme (Skandium bis Nickel), 4d-Systeme (Yttrium bis Palladium) und die 5d-Systeme (Hafnium bis Platin). Die d-Elektronen sind, im Gegensatz zu 4f- bzw. 5f-Systemen, nicht vollständig durch Elektronen der äußeren s- bzw. p-Schalen abgeschirmt. Damit können diese Elektronen unterschiedlichen Charakter besitzen: Bei einigen Substanzen sind sie an bestimmten Atompositionen lokalisiert und beeinflussen den elektrischen Transport nur geringfügig, bei anderen zeigen sie kollektive Eigenschaften und es kommt zur Ausbildung schmaler Energiebänder, die sich mit dem Leitungsband überlagern können. Aus diesem Spektrum innerhalb der elektronischen Struktur ergeben sich verschiedenartige physikalische Eigenschaften, insbesondere starke Variationen der elektrischen Leitfähigkeit bis hin zu Metall-Halbleiter-Übergängen. Diese Effekte sind abhängig von Substanzklasse, Temperatur und Dotierung. Interessante Untersuchungsobjekte sind der Zusammenhang von Gitterstruktur und Leitfähigkeit, die Mechanismen der Ladungsträgerlokalisierung, die Elektron-Phonon-Kopplung, der Einfluss magnetischer Wechselwirkungen auf die Leitfähigkeit usw.



## 5.2. Metall-Halbleiter-Übergänge:

Phasenübergänge zwischen metallischem und halbleitendem Verhalten sind eines der interessanten Phänomene bei Übergangsmetall-Oxiden. Die Effekte sind außerordentlich vielgestaltig, dies trifft ebenso auf die physikalischen Ursachen zu. Einerseits spielen rein elektronische bzw. magnetische Korrelationseffekte eine Rolle, andererseits ist die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kristallgitter von Bedeutung. Aus den genannten Gründen existiert keine einheitliche Theorie für diese Phasenübergänge. Nachfolgend werden an ausgewählten Systemen einige Beispiele näher erläutert:

### A) Elektronische bzw. Elektron-Gitter-Korrelationen:

Die existierenden Modelle zu Leitfähigkeits-Phasenübergängen unmagnetischer Systeme lassen sich in drei Kategorien einordnen: Im ersten Fall wird die Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung allein als die wesentlichste Ursache gesehen, und Gitterverzerrungen sind nur Begleiterscheinungen. Im zweiten Fall ist die Elektron-Phonon-Wechselwirkung ausschlaggebend, im dritten werden rein elektronische Wechselwirkungen unter dem Einfluss des Gitters betrachtet.

Zur ersten Typ der genannten Modelle ist die sogenannte „WIGNER-Kristallisation“ zu zählen. Es wird von einem Elektronengas ausgegangen, das sich in einem Gitter positiver Ionen befindet. Die COULOMB-Wechselwirkung zwischen den Elektronen verschiedener Atome liefert dann

$$E_{pot} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2 n^{1/3}}{4\pi\epsilon_0} \quad (22).$$

Andererseits ist die kinetische Energie der Teilchen

$$E_{kin} \approx \frac{\hbar^2}{m_e r^2} = \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{m_e} \quad (23).$$

Bei kleinen Elektronendichten  $n$  ist  $E_{pot}$  vom Betrage her größer als  $E_{kin}$  und die Elektronen sind bei tiefen Temperaturen im „WIGNER-Kristall“ lokalisiert. Die Gitterkonstante dieses Gitters ist  $a=n^{1/3}$ . Die elektrische dc-Leitfähigkeit ist Null. Mit Anwachsen der Temperatur steigt die kinetische Energie an. Wird sie größer als die COULOMB-Energie, schmilzt der „WIGNER-Kristall“ und es kommt zur Delokalisation der Elektronen. Das entspricht einem Leitfähigkeits-Phasenübergang vom Ordnungs-Unordnungs-Typ. Diese Beschreibung nach WIGNER stellt eine vereinfachte Variante des MOTT-Übergangs [7] dar, bei dem im Unterschied zum oben Gesagten der Einfluss des Kristallgitters und angeregter Zustände mit berücksichtigt wird. Das Modell beschreibt aber insbesondere die Phasenübergänge in MAGNELI-Phasen der Übergangsmetalloxide (Phasen mit gemischten Wertigkeiten) recht gut, wenn man von einer Kristallisation der überschüssigen Elektronen ausgeht.

Eine andere Beschreibung von Leitfähigkeits-Phasenübergängen, die speziell in niederdimensionalen Übergangsmetall-Oxiden erfolgreich ist, wurde von PEIERLS [8] vorgeschlagen. Dabei ist die Ursache des Phasenübergangs eine Gitterverzerrung. Bei einer solchen Verzerrung kann ein Energiegewinn für die Elektronen dadurch zustande kommen, dass sich die Elementarzelle vergrößert und zwischen Valenz- und Leitungsband eine Energielücke entsteht. Ist dieser Energiegewinn größer als die für die Verzerrung benötigte Energie, ist das System stabil und zeigt halbleitende Eigenschaften. Bei Erhöhung der Temperatur werden Elektronen in das obere Band angeregt und der elektronische Energiegewinn damit reduziert. Bei einer Übergangstemperatur  $T_t$  kann ein Metall-Halbleiter-Übergang auftreten. Oberhalb von  $T_t$  ist das Gitter im wesentlichen unverzerrt. Die Größe der genannten Energielücke hängt unmittelbar von der Verschiebung der Ionen aus der Gleichgewichtslage ab. Das Modell setzt eine hinreichend starke Elektron-Phonon-Kopplung voraus.

Experimentelle Beispiele für Metall-Halbleiter-Übergänge ergeben sich neben vielen anderen Verbindungen bei den Molybdän- und Vanadiumoxiden. Das klassische Beispiel ist **Vanadiumdioxid**  $\text{VO}_2$ , das einen Übergang bei  $67^\circ\text{C}$  ( $340\text{ K}$ ) zeigt (Abbildungen 6a und 6b):

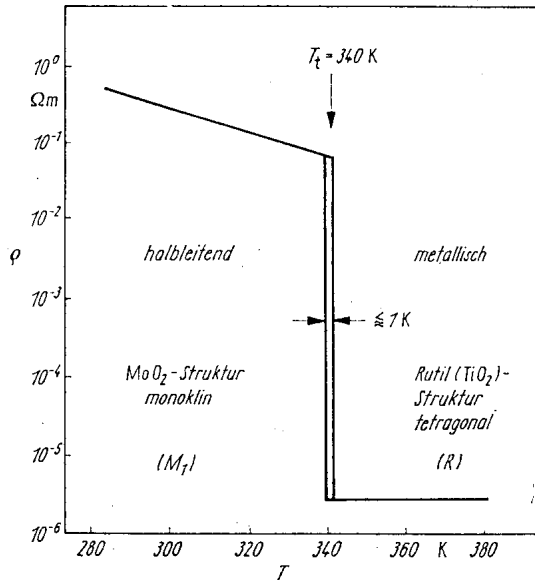


Abb. 6a: Spezifischer elektrischer Widerstand von  $\text{VO}_2$  ( $\rho=f(T)$ )

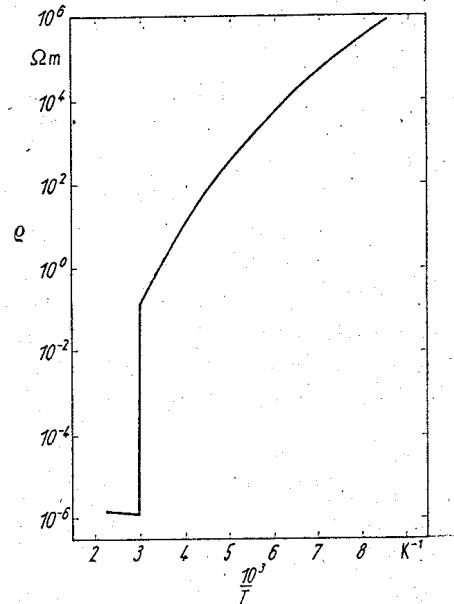


Abb. 6b: Spezifischer elektrischer Widerstand von  $\text{VO}_2$  ( $\rho=f(1/T)$ )

Die Leitfähigkeitsänderung geht sprunghaft vonstatten und beträgt mehr als vier Größenordnungen. Der Phasenübergang ist erster Art. Kombinierte Leitfähigkeits- und HALL-Messungen haben gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit nahezu ausschließlich durch die Ladungsträgerkonzentration bestimmt ist und eine thermisch aktivierte Beweglichkeit kaum vorhanden ist. Die HALL-Beweglichkeit beträgt  $\mu_{\text{Hn}} = 0.6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , die effektive Ladungsträgermasse  $m^* \approx 60 m_e$ . Insgesamt gesehen stellt  $\text{VO}_2$  unterhalb  $T_t$  einen Eigenhalbleiter mit eingeschränkter Löcherbeweglichkeit dar, die Aktivierungsenergie wurde mit  $\Delta E \approx 0.6 \text{ eV}$  gemessen. Es existiert eine Reihe konkurrierender Modelle zur Beschreibung des Leitfähigkeitsverhaltens.

Metall-Halbleiter-Übergänge zeigen auch die **MAGNELI-Phasen des Vanadiums**  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $3 \leq n \leq 8$ , Tabelle 1):

Verbindung	$T_t / \text{K}$	$\rho_{\text{HL}}/\rho_{\text{M}}$ bei $T_t$	$\rho_{\text{M}} / \Omega\text{m}$	$\Delta E / \text{eV}$
$\text{V}_3\text{O}_5$	430	10	$10^{-4}$	0.3
$\text{V}_4\text{O}_7$	250	$10^3$	$10^{-4}$	0.1
$\text{V}_5\text{O}_9$	135	$10^6$	$10^{-4}$	0.15
$\text{V}_6\text{O}_{11}$	170	$10^4$	$10^{-4}$	0.12
$\text{V}_7\text{O}_{13}$	-	-	$10^{-5}$	-
$\text{V}_8\text{O}_{15}$	70	10	$10^{-5}$	0.13

Tabelle 1: Elektrische Eigenschaften der MAGNELI-Phasen des Vanadiums (nach [9])

Auch hier ist der Phasenübergang jeweils erster Art, wobei sich das Gitter ändert und ein Maximum in der spezifischen Wärme auftritt. Der Phasenübergang lässt sich mit dem Modell nach WIGNER, d.h. durch Ordnungsvorgänge im Elektronensystem beschreiben. Die entscheidende Grundlage dafür ist das Vorliegen des Vanadiums in zwei Wertigkeiten ( $V^{3+}$  bzw.  $V^{4+}$ ). In der metallischen Phase tritt ein schneller zeitlicher Wechsel der Wertigkeiten auf, d.h. die Elektronen wechseln schnell von Atom zu Atom. Die Phasenübergangstemperatur wird durch das Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes nicht beeinflusst, was dafür spricht, dass magnetische Einflüsse für den Phasenübergang nicht relevant sind. Interessant ist aber die Tatsache, dass alle MAGNELI-Phasen des Vanadiums bei tiefen Temperaturen ( $T < 100$  K) antiferromagnetisch ordnen.

Die **MAGNELI-Phasen des Molybdäns** sind auf Grund ihrer Schichtstruktur quasizweidimensionale Systeme. Metall-Halbleiter-Übergänge treten nur in den beiden Modifikationen des  $Mo_4O_{11}$  auf (Abbildung 7), während  $Mo_8O_{23}$  und  $Mo_9O_{26}$  reine „narrow gap“-Halbleiter ( $\Delta E = 0.03$  eV bzw.  $0.10$  eV) sind.

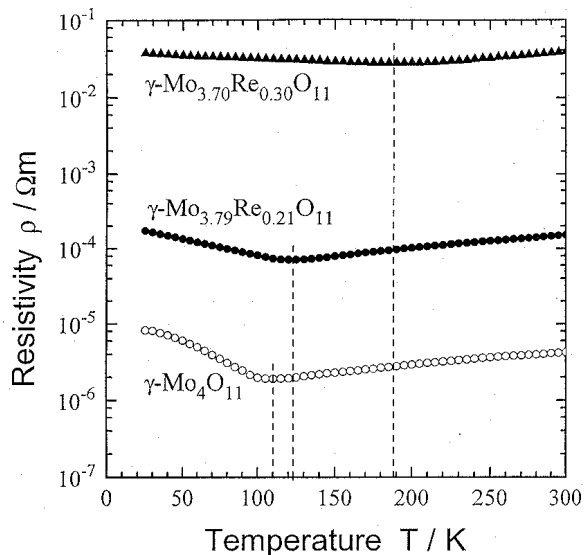


Abb. 7: Spezifischer elektrischer Widerstand von  $\gamma$ - $Mo_{4-z}Re_zO_{11}$

Die Besonderheit dieses Metall-Halbleiter-Übergangs besteht darin, dass kein Leitfähigkeitssprung am Phasenübergang bemerkbar ist. Die Experimente haben gezeigt, dass Elektronen die Träger des elektrischen Transports sind und dass der Übergang durch eine Elektronenlokalisierung, induziert durch Gitterverzerrungen, bewirkt wird (PEIERLS-Modell). Unterhalb der Phasenübergangstemperatur  $T_t$  tritt eine drastische Verringerung der Ladungsträgerdichte  $n$  im Leitungsband auf, was mit dem Vorhandensein von Ladungsdichtewellen (CDW), die zu Energiegaps führen, erklärt werden kann [10]. Parallel dazu nimmt die effektive Masse  $m^*$  der Ladungsträger stark zu. Die Dotierung des reinen  $Mo_4O_{11}$  mit Re verstärkt den Effekt der Elektronenlokalisierung bei tiefen Temperaturen, so dass sich der metallische Charakter der Leitfähigkeit erst bei höheren Temperaturen ausbilden kann [11].

### B) Magnetisch induzierte Leitfähigkeitsübergänge:

Auch in magnetischen Übergangsmetall-Oxiden (als Kompaktmaterial bzw. magnetisches Schichtsystem) können Leitfähigkeits-Übergänge beobachtet werden. Diese sind allgemein auf eine Änderung des Ladungstransports infolge magnetischer Wechselwirkungen zurückzuführen: Wird die elektronische Struktur bzw. die Streuung der Elektronen in Abhängigkeit des Magnetisierungszustandes geändert, so ändert sich der elektrische Widerstand. Es besteht auch die Möglichkeit, diese Übergänge durch Anlegen eines externen Magnetfeldes stark zu beeinflussen (Magnetowiderstandeffekte).

Die Forschungen auf diesem Gebiet stellen gegenwärtig einen physikalischen Schwerpunkt dar, da vielfältige technische Applikationen absehbar sind. Im Rahmen der „Magnetoelektronik“ wird

versucht, die heute auf der Halbleiterphysik basierenden elektronischen Funktionen durch magnetische Komponenten zu ergänzen, um in Funktionalität, Miniaturisierbarkeit und Kosten überlegene Lösungen anzubieten. Neue elektronische Bauelemente, wie z.B. Magnetsensoren, Leseköpfe, MRAMs bzw. Spintransistoren, befinden sich in der Entwicklung.

Grundsätzliche magnetoelektronische Effekte sind AMR (anisotropic magnetoresistance), GMR (giant magnetoresistance), TMR (tunneling magnetoresistance) and CMR (colossal magnetoresistance).

Die CMR-Systeme sind im wesentlichen **Manganat-Verbindungen** des Typs  $(La,X)MnO_3$  ( $X = Ca, Sr, Ba$ ). Die Verbindungen enthalten ein Übergangsmetall-Ion mit wechselnder Wertigkeit  $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ . Freie Elektronen sind damit in der Lage, sich zwischen diesen Zuständen zu bewegen („hopping“-Leitfähigkeit). Dieser Prozess ist jedoch nur dann möglich, wenn die magnetischen Momente der Mn-Ionen parallel sind (ferromagnetische Ordnung). Ein magnetischer Phasenübergang in den ferromagnetischen Zustand bei der CURIE-Temperatur  $T_C$ , hervorgerufen durch den sogenannten Doppelaustausch zwischen zwei benachbarten Mn-Ionen über das Sauerstoff-Atom, bewirkt damit den beobachteten Leitfähigkeits-Übergang ([12],[13]).

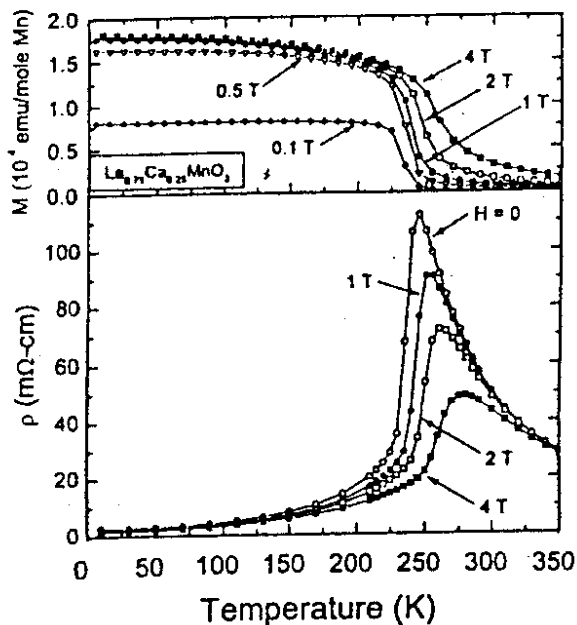


Abb. 8: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung (oben) und des elektrischen Widerstands (unten) von  $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$  für verschiedene externe Magnetfelder (nach [12])

Abbildung 8 verdeutlicht dieses Verhalten genauer: Mit steigender Temperatur zwischen Null und  $T_C$  nimmt die Spinordnung ab. Damit reduziert sich auch die Ladungsträgerkonzentration in starkem Maße und daraus resultiert ein Anstieg des Widerstandes, signifikant vor allem in der Nähe der magnetischen Ordnungstemperatur. Bei Temperaturen oberhalb  $T_C$  tritt halbleitendes Verhalten auf, d.h. es kann zur thermischen Aktivierung von Ladungsträgern kommen. Da außerdem eine Gitterverzerrung beobachtbar ist (JAHN-TELLER-Effekt), wird auch polaronische Leitfähigkeit zur Erklärung des Verhaltens oberhalb von  $T_C$  herangezogen. Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes wird die Ausbildung einer ferromagnetischen Ordnung unterstützt, damit ist der Magnetowiderstand der Substanzen im allgemeinen negativ. CMR-Effekte treten sowohl in kompakten Proben als auch in magnetischen Schichtsystemen auf.

## Literatur

- [1] van der PAUW, L.J.: Philips Tech. Rev., **20**, (1958) 220-224
- [2] HAEFER, R.A.: Kryovakuumtechnik; Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1981
- [3] HAMANN, C.; BURGHARDT, H.; FRAUENHEIM, T.: Electrical conduction mechanisms of solids; Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1988
- [4] HAYNES, J., SCHOCKLEY, W.: Phys. Rev. **81** (1951) 835
- [5] CUSACK, N.: The electrical and magnetic properties of solids; Longmans London-New York Toronto 1958
- [6] ANSARI, T.H.; PANDIT, A.K.; PRASAD, M.; SINGH, R.A.: Indian J. Phys. **63A** (1989) 8, 784
- [7] MOTT, N.F.: Metal-Insulator-Transition; Taylor and Francis Ltd. London 1974
- [8] PEIERLS, R.E.: Quantum theory of solids, Clarendon Press Oxford 1955
- [9] BRÜCKNER, W.; OPPERMANN, H. u.a.: Vanadiumoxide; Akademie-Verlag Berlin 1983
- [10] GUYOT, H. et al.: J.Phys.C **16** (1983) 11227
- [11] DÖRR, M.; FELLER, J.; OPPERMANN, H.: Cryst. Res. Techn. **31** (1996) 2, 231
- [12] DEDERICHS, P.H.; GRÜNBERG, P. (ed.): Magnetische Schichtsysteme, 30. Ferienkurs des IFF des FZ Jülich (1999).
- [13] COEY, J.M.D.; VIRET, M.; v.MOLNAR, S.: Mixed-valence manganites, in Advances in Physics, vol. **48**, no. 2 (1999).