

Technische Universität München
Lehrstuhl E23 für Technische Physik
Walther-Meißner-Institut für Tieftemperaturforschung
der Bayerischen Akademie der Wissenschaften

Ursache der magnetischen Kopplung in Kobalt-dotiertem ZnO

Karl-Wilhelm Nielsen

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Ralf Metzler

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Rudolf Gross

2. Univ.-Prof. Dr. Dirk Grundler

Die Dissertation wurde am 25.10.2007 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 12.12.2007 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	5
2.1	Spin-split Störstellenband Modell	5
2.2	Ligand zu Metall Ladungstransfer	10
2.3	Magnetische Anisotropie	12
2.4	Superparamagnetismus	14
3	Experimentelle Techniken	19
3.1	Dünnschichtherstellung	19
3.2	Gepulste Laserdeposition	20
3.3	RHEED	23
3.4	Automatisierung	24
3.5	Röntgendiffraktometrie	26
3.6	SQUID Magnetometrie	30
3.7	Magnetischer Röntgenzirkulardichroismus	32
3.7.1	Zwei Prozess Modell	32
3.7.2	Magnetooptische Summenregeln	35
3.7.3	Grundlagen der Multiplettstruktur	36
3.7.4	Experimenteller Aufbau	37
3.8	Magnetotransport	42
3.9	Transmissionselektronenmikroskopie	44
4	Probenherstellung	47
4.1	ZnO	47
4.2	Substrate	48
4.2.1	ZnO	48
4.2.2	Al ₂ O ₃	48
4.2.3	ScAlMgO ₄	48
4.3	Probenwachstum	52

5 Röntgendiffraktometrie	55
5.1 ω - 2θ Messungen	55
5.2 Reciprocal space mappings	65
5.3 Rocking curves	71
5.4 Zusammenfassung und Diskussion	71
6 Magnetisierung	75
6.1 $M(H)$ -Messungen	75
6.2 $M(T)$ -Messungen	86
6.3 AC-Suszeptibilität	91
6.4 Zusammenfassung und Diskussion	93
7 Magnetischer Röntgenzirkulardichroismus	97
7.1 Datenauswertung	97
7.2 Magnetisierung	103
7.2.1 Hysterese	103
7.2.2 XMCD	113
7.3 Multiplettstruktur	115
7.4 Zusammenfassung und Diskussion	119
8 Transmissionselektronenmikroskopie	123
9 Magnetotransport	127
9.1 $\rho(T)$ -Messungen	127
9.2 Magnetwiderstand	132
9.3 Halleffekt	151
9.4 Zusammenfassung und Diskussion	153
10 Zusammenfassung	157
Literaturverzeichnis	i
Danksagung	xiii

Abbildungsverzeichnis

1.1	Berechnungen der T_C für verschiedene Mn-dotierte Halbleiter	1
2.1	Schematische Darstellung des Spin-split Störstellenband Modells	6
2.2	Austauschwechselwirkung zwischen zwei BMP	7
2.3	Energieschema für Übergangsmetall-dotiertes ZnO	9
2.4	Ladungstransferebenen von Co^{2+} in ZnO	11
2.5	Uniaxiale Anisotropie	13
2.6	Domänenstruktur eines Ferromagneten.	14
2.7	Entstehung einer Remanenz für geblockte Nanopartikel	16
2.8	Messung von T_B mit FC-ZFC $M(T)$ -Messungen	17
3.1	UHV Clustersystem	19
3.2	Schematische Darstellung der gepulsten Laserdeposition	21
3.3	Linsensystem zur Homogenisierung des Strahlprofils.	22
3.4	Darstellung der Automatisierung	24
3.5	Darstellung der automatisierten Druckregelung	26
3.6	Prinzip der Röntgendiffraktometrie	27
3.7	Reziproker Raum von ZnO	28
3.8	Auswirkung der Mosaizität auf die rocking curve	29
3.9	Röntgendiffraktometer Discover08 der Firma Bruker AXS	30
3.10	SQUID Magnetometer MPMSXL von Quantum Design	30
3.11	Aufbau eines Gradiometers zweiter Ordnung	31
3.12	Zwei Prozess Modell	33
3.13	Übergänge von $2p$ - nach $3d$ -Zustände	34
3.14	Darstellung der Kristallfeldaufspaltung	38
3.15	Luftbildaufnahme des ESRF	38
3.16	Aufbau des ESRF	39
3.17	Funktionsweise eines Undulators	40
3.18	Schematische Darstellung der Beamline ID08 am ESRF	41
3.19	Versuchsaufbau für den Magnetotransport	42
3.20	Messgeometrie für den Magnetotransport	43
3.21	Vergleich zwischen Licht- und Transmissionselektronenmikroskopie	44
3.22	TEM CM300 UT FEG von Philips	45
3.23	Funktionsweise des EDXS	46

4.1	Kristallstruktur von ZnO	47
4.2	Kristallstruktur von Al ₂ O ₃	49
4.3	Orientierung in der Ebene der ZnO Filme auf Al ₂ O ₃ Substraten	50
4.4	Schnitt durch die Kristallstruktur von ScAlMgO ₄	51
4.5	RHEED Oszillation von Zn _{0,95} Co _{0,05} O Filmen auf ScAlMgO ₄	53
5.1	ω -2 θ Messungen der Proben auf ZnO	56
5.2	Reflex einer Fremdphase in den Proben auf ZnO	59
5.3	ω -2 θ Messungen der Proben auf Al ₂ O ₃	61
5.4	ω -2 θ Messung einer eventuellen Fremdphase auf Al ₂ O ₃	62
5.5	ω -2 θ Messungen der Proben auf ScAlMgO ₄	64
5.6	Reciprocal space mapping des Films auf ZnO mit $T_W = 400^\circ\text{C}$	66
5.7	Reciprocal space mapping des Films auf ZnO mit $T_W = 500^\circ\text{C}$	66
5.8	Reciprocal space mapping einer Probe auf ZnO mit $T_W = 600^\circ\text{C}$	67
5.9	Vergleich der Werte für a und c aus ω -2 θ und rsm Messungen	68
5.10	Reciprocal space mapping eines Co-dotierten Films auf Al ₂ O ₃ mit $T_W = 400^\circ\text{C}$	69
5.11	Reciprocal space mapping einer Probe auf Al ₂ O ₃ mit $T_W = 600^\circ\text{C}$	70
5.12	Beispiele für rocking curves von Filmen auf verschiedenen Substraten	72
6.1	$M(H)$ Messungen bei $T = 300\text{ K}$	75
6.2	Langevinfits der $M(H)$ Messungen bei $T = 300\text{ K}$	77
6.3	Langevinfit der Probe auf ZnO mit $T_W = 600^\circ\text{C}$ bei $T = 375\text{ K}$	78
6.4	Einfluss einer Anisotropie im superparamagnetischen Bereich.	79
6.5	Vergleich der Partikelgrößen aus XRD und $M(H)$	81
6.6	Langevinfit der $M(H)$ Messung des Zn _{0,95} Co _{0,05} O Films mit $T_W = 320^\circ\text{C}$	82
6.7	$M(H)$ Messungen für Proben auf ZnO mit H senkrecht	83
6.8	Simulation der $M(H)$ Messung der Probe auf ZnO mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ bei 50 K	84
6.9	$M(H)$ Messungen für Proben auf ZnO mit H parallel	85
6.10	$M(H)$ Messungen für Proben auf Al ₂ O ₃ und ScAlMgO ₄	87
6.11	FC ZFC $M(T)$ Messungen der Proben auf ZnO	88
6.12	FC und ZFC $M(T)$ Messung der Probe auf ZnO mit $T_W = 300^\circ\text{C}$	89
6.13	FC und ZFC $M(T)$ Messungen der Proben auf Al ₂ O ₃ und ScAlMgO ₄	90
6.14	Messung von χ_{AC} der Proben auf ZnO mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ und 500°C	91
6.15	Messung von χ_{AC} der Proben auf ZnO mit $T_W = 600^\circ\text{C}$	92
7.1	Unnormierte XMCD Messung im FY und TEY Modus	99
7.2	Normierte XMCD Messung im FY und TEY Modus	100
7.3	Erklärung der Stufenfunktion und des Integrals r	101
7.4	Erklärung der Integrale p und q	101
7.5	Selbstabsorption bei XMCD	102
7.6	XMCD Spektren der Probe auf ZnO mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ bei $T = 300\text{ K}$	104
7.7	Vergleich zwischen FY XMCD und SQUID bei $T = 300\text{ K}$	105
7.8	Vergleich der $m_{S,eff}$ aus FY und TEY bei 300 K	106

7.9	XMCD Spektren der Probe auf ZnO mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ bei $T = 10\text{ K}$	107
7.10	Vergleich zwischen FY XMCD und SQUID bei $T = 10\text{ K}$	108
7.11	Vergleich der $m_{S,eff}$ aus FY und TEY bei 10 K	109
7.12	XMCD Spektren der Probe auf ZnO mit $T_W = 300^\circ\text{C}$ bei $T = 10\text{ K}$	110
7.13	Vergleich zwischen FY XMCD und SQUID bei $T = 10\text{ K}$	111
7.14	Vergleich der $m_{S,eff}$ aus FY und TEY bei 10 K	112
7.15	Vergleich der Multiplettstruktur auf XAS Spektren aus TEY und FY	115
7.16	Vergleich der XMCD Signale aus FY und TEY	117
7.17	Vergleich der XMCD Signale aus FY mit metallischem Co	118
8.1	HRTEM und ESI eines (Zn,Co)O Films auf ZnO senkrecht zur a Achse	123
8.2	Beugungsbild des (Zn,Co)O Films auf ZnO mit $T_W = 500^\circ\text{C}$	124
8.3	HRTEM des (Zn,Co)O Films auf ZnO mit $T_W = 500^\circ\text{C}$ entlang der a Achse	125
9.1	ρ_{xx} der Proben in Abhängigkeit der T	127
9.2	Darstellung von $\ln \rho_{xx}$ über T^{-1}	128
9.3	Schematische Darstellung des Hüpfens über variable Distanzen	129
9.4	Darstellung von $\ln \rho_{xx}$ über $T^{-0,25}$	130
9.5	Schematische Darstellung einer Coulombücke	131
9.6	$\ln \rho_{xx}$ der Proben in Abhängigkeit von $T^{-0,5}$	132
9.7	MR der Proben auf ScAlMgO_4	133
9.8	MR der Proben auf ScAlMgO_4	134
9.9	Parabelfits von MR Messungen des (Zn,Co)O Films auf ScAlMgO_4	136
9.10	Fits des negativen MR von Messungen des (Zn,Co)O Films auf ScAlMgO_4	137
9.11	Vergleich Simulation zu MR Messungen (Zn,Co)O Films auf ScAlMgO_4	138
9.12	Khosla-Fischer Fits der MR Messungen des (Zn,Co)O Films auf ScAlMgO_4 B1	141
9.13	Fits des MR für den (Zn,Co)O Film auf ScAlMgO_4 B1 mit konstantem c	142
9.14	Khosla-Fischer Fits der MR Messungen des ZnO Films auf ScAlMgO_4 B1	143
9.15	Khosla-Fischer Fits der MR Messungen des ZnO Films auf ScAlMgO_4 B2	144
9.16	Khosla-Fischer Fits der MR Messungen des ZnO Films auf Al_2O_3 B1	145
9.17	Khosla-Fischer Fits der MR Messungen des ZnO Films auf Al_2O_3 B1	147
9.18	Khosla-Fischer Fits der MR Messungen des (Zn,Co)O Films auf Al_2O_3 B1	148
9.19	Khosla-Fischer Fits der MR Messungen des (Zn,Co)O Films auf Al_2O_3 B2	149
9.20	Khosla-Fischer Fits der MR Messungen des (Zn,Co)O Films auf ScAlMgO_4 B2	150
9.21	Hallmessungen der Proben auf ScAlMgO_4	152
9.22	Nichtlinearität der Hallmessungen der Proben auf ScAlMgO_4	153
9.23	Vergleich zwischen positiven MR Anteil und Änderung von R_H	154

Tabellenverzeichnis

4.1	Wachstumsparameter der verwendeten Proben	52
4.2	Übersicht über die verwendeten Proben	53
5.1	2θ Positionen der XRD Reflexe der Proben mit ZnO Substrat	57
5.2	Gitterkonstanten c der Proben auf ZnO	57
5.3	Abschätzung der Partikelgrößen für die Fremdphase in Proben auf ZnO	58
5.4	2θ Positionen der XRD Reflexe der Filme auf Al_2O_3	60
5.5	Gitterkonstanten c der Filme auf Al_2O_3	60
5.6	Positionen der XRD Reflexe der Proben auf ScAlMgO_4	63
5.7	Gitterkonstanten c der Proben auf ScAlMgO_4	65
5.8	Gitterkonstanten a und c der Proben auf ZnO aus reciprocal space mappings	65
5.9	Gitterkonstanten a und c der Proben auf Al_2O_4 aus reciprocal space mappings	68
5.10	FWHM der rocking curves der gemessenen Proben	71
6.1	M_S bei $T = 300$ K für Filme auf verschiedenen Substraten.	76
6.2	Parameter der Langevinfits der Filme auf ZnO	78
6.3	Berechnete Größen der Nanopartikel für Proben auf ZnO Substraten	81
6.4	M_R und H_C aus $M(H)$ Messungen mit H senkrecht von Proben auf ZnO	83
6.5	M_R und H_C aus $M(H)$ Messungen mit H parallel von Proben auf ZnO	86
6.6	T_B der Proben auf ZnO aus FC und ZFC $M(T)$ Messungen	87
6.7	Anisotropiekonstanten K aus FC ZFC Messungen	90
6.8	T_B von Proben auf ZnO aus Messungen von χ_{AC}	92
6.9	Anisotropiekonstante K der Proben auf ZnO bestimmt aus Messungen von χ_{AC}	93
6.10	Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen den Nanopartikeln in Filmen auf ZnO	95
7.1	Einstellungen der XAS Spektren bei regulären XMCD Messungen	98
7.2	Einstellungen der XAS Spektren bei XMCD Messungen für Hysteresen	98
7.3	Werte für $m_{S,eff}$ und m_l aus Messungen des regulären XMCD bei 300 K	113
7.4	Werte für $m_{S,eff}$ und m_l aus Messungen des regulären XMCD bei 10 K	114
7.5	$m_l/m_{S,eff}$ für $T = 10$ K aus den regulären XMCD und Hysteresemessungen	114
9.1	Berechnete Werte für T_0 aus den Geradenfits von $\ln \rho_{xx}$ über $T^{-0,25}$	130
9.2	Berechnete für T_1 aus den Geradenfits von $\ln \rho_{xx}$ über $T^{-0,5}$	131
9.3	Fitparameter für den negativen MR der (Zn,Co)O Probe auf ScAlMgO_4 B1	138

9.4	Fitparameter aus den KF Fits für B1 des Co-dotierten Films auf ScAlMgO ₄ . . .	141
9.5	Parameter aus KF Fits mit festem c' für B1 des (Zn,Co)O Films auf ScAlMgO ₄ .	143
9.6	Fitparameter der MR Messungen an der B1 des ZnO Films auf ScAlMgO ₄	144
9.7	Fitparameter aus Fits der MR Messungen des ZnO Films auf ScAlMgO ₄ B2 . . .	145
9.8	Fitparameter aus Fits der MR Messungen des ZnO Films auf Al ₂ O ₃ B1	146
9.9	Fitparameter aus Fits der MR Messungen des ZnO Films auf Al ₂ O ₃ B2	147
9.10	Fitparameter aus Fits der MR Messungen des ZnO Films auf Al ₂ O ₃ B1	148
9.11	Fitparameter aus Fits der MR Messungen des ZnO Films auf Al ₂ O ₃ B2	150
9.12	Fitparameter aus Fits der MR Messungen des (Zn,Co)O Films auf ScAlMgO ₄ B2	151

1 Einleitung

Die Spinelektronik beschäftigt sich mit der Erforschung der Wechselwirkung des Elektronenspins mit seiner Umgebung innerhalb eines Festkörpers. [1, 2] Die Schwerpunkte liegen dabei auf der Erzeugung, Manipulation und Auslesen einer Spinpolarisation, sowie dem Transport der Spininformation innerhalb eines Festkörpers. Verdünnte ferromagnetische Halbleiter (eng.: diluted magnetic semiconductors, DMS), wie das in dieser Arbeit verwendete Co-dotierte ZnO, entstehen, wenn ein Teil der Atome eines Halbleiters durch magnetische ersetzt wird und zwischen diesen eine ferromagnetische Austauschwechselwirkung besteht. Diese Materialsysteme besitzen somit die wohlbekannten halbleitenden Eigenschaften des Wirtskristalls, sowie die magnetischen des Dopanden. Das erste System dieser Art war Mn-dotiertes InAs [3], an dem dann auch zum ersten Mal magnetische Eigenschaften durch Anlegen eines elektrischen Feldes manipuliert wurden. [4] In der Spinelektronik sollen DMS zur Spininjektion eingesetzt werden,

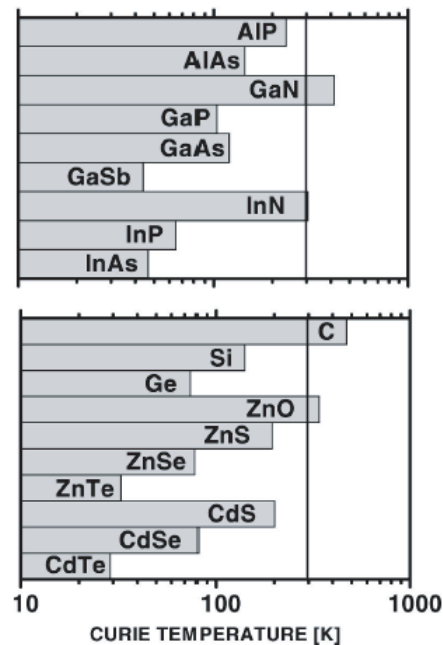


Abbildung 1.1: Berechnungen der Curietemperatur T_C für verschiedene Mn-dotierte Halbleiter nach Dietl [5]. Zusätzlich zu einer Mn-Konzentration von 5% soll in den Materialien eine p -Dotierung von $3,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ vorliegen.

wodurch in einem Halbleiter spinpolarisierte Ströme entstehen. Dafür bieten sich Systeme beste-

1 Einleitung

hend aus einem DMS und dem nicht dotierten Wirtskristall an, da so die Problematik der Spinstreuung an der Grenzfläche aufgrund der ähnlichen Bandstruktur der beiden Materialien umgangen werden kann. Dies wurde zum ersten Mal von Ohno *et al.* im System (Ga,Mn)As/GaAs realisiert. Allerdings besitzen die bisher vorgestellten Systeme Curietemperaturen T_C von 30 K (InAs) und 172 K (GaAs), die weit unterhalb der Raumtemperatur liegen, was sie für Anwendungen ungeeignet macht.

Dietl *et al.* [6, 5, 7] sagten vorher, dass Übergangsmetall-dotiertes ZnO ein viel versprechender Kandidat für ein T_C oberhalb 300 K ist. In Abb. 1.1 sind Berechnungen der Curietemperatur T_C für Mn-dotierte Halbleiter gezeigt, die von Dietl *et al.* durchgeführt wurden. [5] Dabei betrug die Mn Konzentration 5% und die im Halbleiter vorhandene Löcherkonzentration $3,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Nach diesen Berechnungen ist ZnO eines der Materialien, das aufgrund des hohen T_C für Anwendungen interessant ist. Den Berechnungen liegt ein doppelaustauschartiges Modell zugrunde, bei dem der ferromagnetische Austausch durch die Löcher übermittelt wird. Die Wellenfunktion der Löcher besitzt im Halbleiter eine so große räumliche Ausdehnung, dass diese mit mehreren Mn Wellenfunktionen überlappt, was dann zu einer parallelen Ausrichtung der Mn Spins führt. Problematisch für die experimentelle Umsetzung ist die p -Dotierung von ZnO. Da sich Mn als Mn^{2+} in die in Abb. 1.1 gezeigten Halbleiter einbaut, entstehen dadurch in den III-V Verbindungen gleichzeitig die geforderten Löcher, während für II-VI Halbleiter, wie ZnO, der Einbau der Mn Atome isovalent vonstatten geht. Somit muss die p -Dotierung über zusätzliche Dopanden erreicht werden. Allerdings ist die p -Dotierung von ZnO mit einem erheblichen experimentellen Aufwand verbunden und wurde erstmals reproduzierbar von Tzukazaki *et al.* [8] realisiert. Trotzdem wurde in Mn-dotiertem ZnO eine ferromagnetische Kopplung bei 300 K beobachtet. [9, 10] First-principle Berechnungen von Sato *et al.* [11] sagen auch für Fe-, Ni-, oder Co-dotiertes ZnO mit n -Dotierung hohe Werte für T_C vorher. Der erste experimentelle Bericht über Ferromagnetismus in Co-dotiertem ZnO erfolgte durch Ueda *et al.* [12]. Das T_C in diesen Proben lag bei 280 K. Seitdem gab es mehrere Veröffentlichungen zu Co-dotiertem ZnO, in denen T_C s > 300 K gefunden wurden. [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21] Allerdings wurden auch Ergebnisse veröffentlicht, in denen keine magnetische Kopplung beobachtet wurde. [22, 23, 24]. Aufgrund dieser kontroversen Ergebnisse wird die Ursache für den beobachteten Ferromagnetismus noch diskutiert. Speziell das Auftreten ferromagnetischer Fremdphasen und hier insbesondere von nanokristallinen Einschlüssen kann bisher nicht endgültig ausgeschlossen werden. Nichtsdestotrotz wurden in den letzten Jahren Modelle vorgeschlagen, die den beobachteten Ferromagnetismus mit der T_C oberhalb von 300 K in einem DMS Bild beschreiben.

Neben der Möglichkeit durch Dotierung einen DMS zu erzeugen, findet das in dieser Arbeit verwendete Material ZnO in vielen Bereichen des täglichen Lebens Anwendung. So kommt es bei der Herstellung von Autoreifen oder als Nahrungsmittelzusatz zum Einsatz, um nur zwei Beispiele zu nennen. In der Physik sind jedoch andere Eigenschaften von Interesse. ZnO ist ein oxidischer II-VI Halbleiter mit einer direkten Bandlücke E_g von 3,3 eV. [25] Diese liegt somit im nahen ultravioletten Bereich, was ZnO im sichtbaren Spektrum transparent macht. Zudem liegt die Exzitononenbindungsenergie E_{ex} in ZnO bei 60 meV, wodurch es ein viel versprechender Kandidat für UV-Leuchtdioden ist, da E_{ex} deutlich über der thermischen Energie bei Raumtemperatur (25 meV) liegt [26, 27]. Durch eine geeignete Dotierung kann auch die E_g von ZnO verändert werden. So vergrößert der Einbau von Mg die Bandlücke, wobei bisher ein maximales

E_g von 3,9 eV bei einer Mg- Dotierung von 33% [28] erreicht wurde. Ein Einbau von Cd hingegen reduziert die Bandlücke auf Werte bis zu 3,0 eV [29]. Diese Eigenschaft macht ZnO zu einem möglichen Material für elektronische Bauelemente, da durch Dotierung Barrierenschichten oder Quantentöpfe erzeugt werden können.

In dieser Arbeit wird das Auftreten und die Ursache einer magnetischen Wechselwirkung der Co Atome in (Zn,Co)O untersucht. Zu diesem Zweck wurde ZnO Filme mit einer Co-Dotierung von 5% hergestellt und ihre strukturellen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften untersucht. Die Arbeit gliedert sich dabei wie folgt. In **Kapitel 2** werden zwei theoretische Modelle vorgestellt, die eine ferromagnetische Austauschwechselwirkung in (Zn,Co)O mit einem T_C oberhalb von Raumtemperatur beschreiben. Diese sind das Spin-split Störstellenbandmodell, das eine Wechselwirkung über gebundene magnetische Polaronen beschreibt und der Ligand zu Metall Ladungstransfer, der eine Weiterentwicklung des ersten darstellt. Außerdem wird das Verhalten eindomäniger superparamagnetischer Nanopartikel beschrieben, die beim Wachstum von Co-dotiertem ZnO durch Zusammenschluss der Co Atome zu Clustern entstehen können. **Kapitel 3** beschreibt die experimentellen Techniken, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, um die Proben herzustellen und zu charakterisieren. Ein Überblick über die Eigenschaften der verwendeten Substrate (ZnO, Al_2O_3 und $ScAlMgO_4$), sowie die Wachstumsparameter der Proben, ist in **Kapitel 4** gegeben. Des weiteren wird hier gezeigt, wie die Dicke der Filme an Hand von RHEED (reflection high energy electron diffraction) Messungen abgeschätzt wurde. Die mit Röntgendiffraktometrie (XRD) gemessenen strukturellen Eigenschaften werden in **Kapitel 5** diskutiert, wobei auf die Struktur der Filme, die Gitterkonstanten und die kristalline Qualität der Filme eingegangen wird. Außerdem wurde in Filmen auf ZnO Substraten eine Fremdphase beobachtet, auf deren Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften im weiteren Verlauf weiter eingegangen wird. In **Kapitel 6** werden die Magnetisierungsmessungen mit SQUID Magnetometrie vorgestellt. Dabei wird gezeigt, dass es durchaus Proben gibt, die ein magnetisches Moment oberhalb des Substratniveaus besitzen, dieses jedoch mit superparamagnetischen Nanopartikeln erklärt werden kann, die sich mit der XRD gemessenen Fremdphase korrelieren lassen. Zusätzlich wurde die Magnetisierung einiger Filme ebenfalls mit dem magnetischen Röntgenzirkulardichroismus (XMCD) bestimmt, die Ergebnisse sind in **Kapitel 7** beschrieben. Die Messungen wurden in zwei verschiedenen Modi durchgeführt, zum einen mit dem oberflächensensitiven total electron yield (TEY) und zum anderen mit dem fluorescence yield (FY), mit dem auch tiefer liegende Schichten untersucht werden können. Dabei stellt sich heraus, dass an der Oberfläche eine magnetisch inaktive Schicht existiert, in der nur Paramagnetismus gefunden wurde, während sich die gekoppelten Co Momente eher im Inneren der Probe befinden. Darüber hinaus kann mit XMCD nachgewiesen werden, dass metallische Co Nanopartikel die Ursache der nicht mit paramagnetischen Co^{2+} erklärbaren Magnetisierung ist. Für eine weitere ferromagnetische Phase, speziell in Hinblick auf einen DMS, wurden keine Hinweise gefunden. Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) können Schichten in einer atomaren Auflösung betrachtet werden, was in **Kapitel 8** für zwei Proben gezeigt ist. In den Bildern sind innerhalb des Co-dotierten ZnO Films Bereiche zu erkennen, an denen die Struktur von der des Films abweicht und energieauflösende Messungen zeigen, dass es innerhalb dieser Bereiche eine Anhäufung von Co-Atomen gibt. Die Struktur dieser Bereiche, die mit Röntgenbeugung bestimmt wurde, passt gut zu metallischem Co. Die Transporteigenschaften von Co-dotierten und

1 Einleitung

nicht übergangsmetall-dotierten ZnO Filmen auf Al_2O_3 und ScAlMgO_4 Substraten, werden in **Kapitel 9** diskutiert, wobei deutlich wird, dass die Co-Dotierung keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse hat. Abschließend wird in **Kapitel 10** eine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick auf weitere Experimente gegeben.

2 Theorie

In diesem Kapitel werden zunächst zwei Modelle vorgestellt, die eine magnetische Austauschwechselwirkung zwischen in das ZnO eingebauten Co^{2+} Ionen beschreibt, die ein T_C oberhalb der Raumtemperatur besitzen. Im zweiten Teil werden die Eigenschaften superparamagnetischer Nanopartikel beschrieben, die ebenfalls eine Möglichkeit für eine beobachtete magnetische Kopplung in (Zn,Co)O Filmen darstellen können.

2.1 Spin-split Störstellenband Modell

Das erste Modell, das diskutiert wird, ist das so genannte Spin-split Störstellenband Modell, das von Coey *et al.* für Übergangsmetall-dotiertes ZnO vorgeschlagen wurde [30]. Im Gegensatz zu den Berechnungen von Dietl *et al.*, die in Kapitel 1 vorgestellt wurden, wird hier keine p -Dotierung vorausgesetzt, sondern vielmehr die Existenz flacher Donatoren, die zu einer n -Leitung führen. Diese Donatoren können z. B. durch Zn-Interstitials verursacht werden, die eine Bindungsenergie von 30 meV besitzen, eine genaue Aussage darüber ist jedoch schwierig. In Abb. 2.1 ist eine schematische Darstellung des Modells gegeben. Die schwarzen Kreise repräsentieren das Zn Wirtsgitter, die grünen die dotierten Co^{2+} -Ionen, wobei die Pfeile die Ausrichtung des Spins ($S = 3/2$) kennzeichnen. Auf eine Darstellung der Sauerstoffatome wurde aus Gründen der Übersicht verzichtet. In Abb. 2.1 (a) ist die Situation ohne zusätzliche flache Donatoren gezeigt. Hier findet kein magnetischer Austausch zwischen den Übergangsmetallionen statt und die Co Atome verhalten sich paramagnetisch, bzw. koppeln antiferromagnetisch, wenn sie sich auf benachbarten Gitterplätzen befinden. Werden nun flache Donatoren (rote Rechtecke) in diesen Kristall eingebracht, führt das zu dem in Abb. 2.1 (b) dargestellten Fall. Diese können nun mit den Übergangsmetallionen in ihrer Umgebung wechselwirken, was zu der Ausbildung so genannter gebundener magnetischer Polaronen (bound [31, 32, 33]) führt, welche in Abb. 2.1 (b) als blaue Kreise dargestellt sind. Innerhalb der BMPs ist es für die Spins der Co Atome energetisch günstig, sich parallel anzuordnen, was aber noch nicht zu einer globalen ferromagnetischen Ordnung führt, da die Spinausrichtung einzelner Polaronen statistisch verteilt ist. Befindet sich nun Co Atome im Überlapp zweier Polaronen, so ordnen sich die magnetischen Momente beider Polaronen parallel an, was wiederum bei einer ausreichenden Donatordichte zu einer globalen ferromagnetischen Kopplung über den gesamten Kristall führt. Durch den Überlapp der BMP kommt es auch zur Ausbildung des namensgebenden Störstellenbands, das aus den flachen Donatoren besteht.

Nach der phänomenologischen Beschreibung des spin-split Störstellenband Modells soll nun die zugrunde liegende Physik behandelt werden. Es wird davon ausgegangen, dass an den flachen Donatoren jeweils ein Elektron vorhanden ist, weshalb diese durch eine $1s$ -Wellenfunktion Ψ

beschrieben werden kann. [34]

$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{r_H^3 \pi}} \exp\left(-\frac{r}{r_H}\right) \quad (2.1)$$

$r_H = \varepsilon a_B \frac{m_e}{m^*}$ ist dabei der Wasserstoffradius des gebundenen Elektrons, wie er auch in Abb. 2.1 gezeigt ist. Für ZnO ist $r_H = 0,76$ nm. [30] a_B ist der Bohrsche Radius, ε die Dielektrizitätskonstante, m_e die Elektronenmasse und m^* die reduzierte Masse des am Donator gebundenen Elektrons. Innerhalb von r_H kann das Elektron mit den Übergangsmetallionen wechselwirken und so ein gebundenes magnetisches Polaron ausbilden. magnetic polarons, BMP) Die Wechsel-

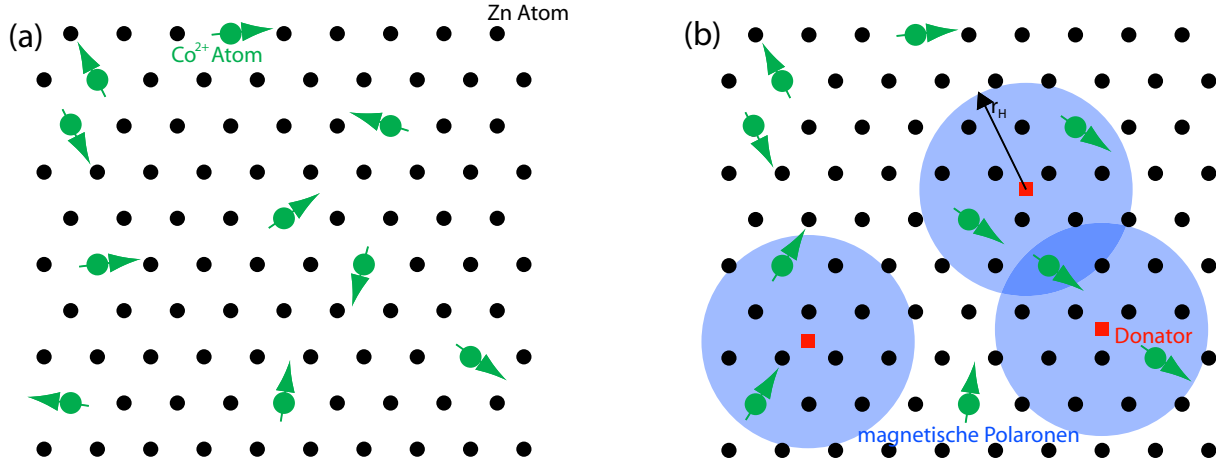


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Spin-split Störstellenband Modells. In (a) ist die Situation für Co-dotiertes ZnO ohne zusätzliche flache Donatoren skizziert. Die schwarzen Punkte repräsentieren die Zn Atome und die grünen Kreise mit Pfeil die Co Dopanden mit Spin. Auf eine Darstellung der O Atome wurde zur Verbesserung der Übersicht verzichtet. Es liegt keine ferromagnetische Kopplung vor. Erst das Vorhandensein flacher Donatoren in (b) (rote Quadrate) führt über die Ausbildung von BMPs (blaue Kreise) zu einem ferromagnetischen Austausch zwischen den Co-Atomen. [30] Dabei sei angemerkt, dass der Austausch nicht nur, wie dargestellt, über ein Co Atom stattfindet. In dem Überlapp befinden sich viele Co Atome, auf deren Darstellungen wiederum der Übersicht halber verzichtet wurde.

wirkung kann durch die Austauschenergie ΔE_{ex}

$$\Delta E_{ex} = -J_{sd} \vec{S} \cdot \vec{s} |\Psi(r)|^2 \Omega \quad (2.2)$$

beschrieben werden. J_{sd} ist dabei das Austauschintegral zwischen dem s -artigen Donatorelektron und den d -Orbitalen des Co, \vec{S} und \vec{s} der Spin des magnetischen Ions bzw. des Elektrons und Ω das Volumen des Übergangsmetallions. Nach Einsetzen von Gleichung (2.1) in Gleichung (2.2) ergibt sich eine Proportionalität $\Delta E_{ex} \propto \frac{1}{r_H^3}$. Diese Abschwächung der magnetischen Aus-

tauschwechselwirkung wird allerdings gerade durch die Tatsache kompensiert, dass sich in dem vergrößerten Volumen n -mal mehr magnetische Kationen befinden und sich somit das für die Wechselwirkung zur Verfügung stehende Volumen auf $n\Omega \propto r_H^3$ ausdehnt. Somit ist die Stärke des Austauschs invariant gegenüber Änderungen von ε und m^* , da diese nur in r_H eingehen. Die einzige verbleibende Möglichkeit ΔE_{ex} zu erhöhen ist daher die Erhöhung der Donatorkonzentration.

Überlappen sich die gebundenen magnetischen Polaronen, interagieren diese miteinander. Im

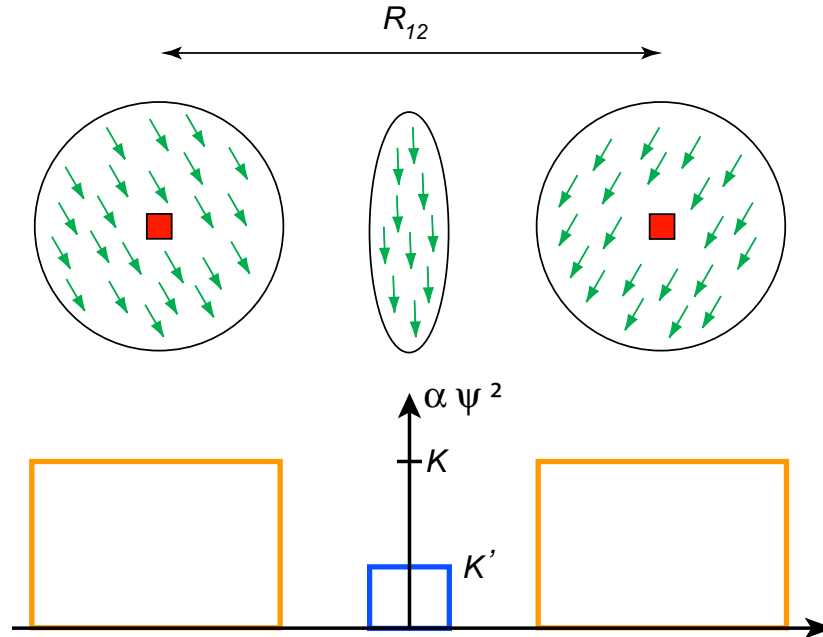


Abbildung 2.2: Darstellung des Austauschmechanismus zwischen zwei BMP nach [32]. Die BMP interagieren über einen linsenförmigen Bereich, in dem die magnetischen Ionen mit beiden Störstellen koppeln. Unten im Bild ist die Kopplungskonstante $\alpha|\Psi|^2$ zwischen Ladungsträger und magnetischen Momenten über dem Ort aufgetragen. Es wird angenommen, dass diese innerhalb der BMPs diese den konstanten Wert K und im Wechselwirkungsbereich den Wert K' annimmt. Außerhalb dieser Bereiche findet keine Kopplung statt.

folgenden wird ein Modell für den Austausch zwischen zwei BMPs nach [32] vorgestellt. Dabei treten drei konkurrierende Mechanismen auf. Der erste ist die direkte Kopplung zwischen zwei Defekten. Diese wird ausgehend von nichtmagnetischen Halbleitern als antiferromagnetisch angenommen. Die Stärke dieser Austauschwechselwirkung J hängt exponentiell vom Abstand der beiden Donatoren R_{12} ab.

$$J \propto \exp\left(-2\frac{R_{12}}{r_H}\right) \quad (2.3)$$

Die zweite Austauschwechselwirkung findet zwischen den Donatoren und den magnetischen Ionen statt. Auch diese Kopplung ist antiferromagnetisch, führt aber, wenn zwei Donatoren mit

den gleichen magnetischen Ionen koppeln, zu einer parallelen Ausrichtung der Donatoren und somit der gebundenen magnetischen Polaronen. Der dritte Mechanismus behandelt die Wechselwirkung der magnetischen Ionen untereinander. Diese ist ebenfalls antiferromagnetisch, aber aufgrund ihrer geringen charakteristischen Länge, werden nur Wechselwirkungen zwischen den nächsten Nachbarn betrachtet. Des weiteren wird angenommen, dass ein antiferromagnetisches Paar nicht an weiteren Kopplungsmechanismen teilnimmt, was dazu führt, dass eine effektive Dotierung mit magnetischen Ionen eingeführt werden muss. Diese ist die Differenz der tatsächlichen Dotierung und den untereinander antiferromagnetisch gekoppelten Ionen und stellt den Anteil dar, der sich an der Kopplung der BMP beteiligt.

Somit lautet der Hamiltonoperator für die Wechselwirkung zweier Polaronen:

$$H = \underbrace{\alpha \sum_n \vec{s}_1 \cdot \vec{S}_n |\Psi_{1n}|^2 + \alpha \sum_n \vec{s}_2 \cdot \vec{S}_n |\Psi_{2n}|^2}_{\text{Donator - Co}} + \underbrace{J \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2}_{\text{Donator - Donator}} \quad (2.4)$$

$\alpha |\Psi_{mn}|^2$ ist dabei die Kopplungskonstante des Donator-Polaron Austauschs mit Ψ_{mn} als Wellenfunktionen der Donatorelektronen. \vec{s}_m und \vec{S}_n stellen den Spin der Ladungsträger bzw. der magnetischen Ionen dar. Da eine Beschreibung eines Systems an Hand Gleichung (2.4) mathematisch kompliziert ist, soll das System vereinfacht werden. Eine Möglichkeit ist in Abb. 2.2 dargestellt, wobei das System in zwei Bereiche zerlegt wird. Zum einen in voneinander isolierte gebundene magnetische Polaronen, die als Kreise dargestellt sind, und in denen die Donatoren mit den in dem jeweiligen BMP vorhandenen Co Atomen wechselwirken. Der zweite Bereich ist linsenförmig und ist die Schnittmenge zweier Kugeln. In diesem befinden sich nun die Co Atome, die an beide Donatoren gekoppelt sind. Als weitere Vereinfachung wird angenommen, dass die Wellenfunktionen der Donatorelektronen innerhalb der Bereiche einen konstanten Wert annimmt und außerhalb verschwindet. Außerdem wird innerhalb dieser Bereiche die magnetische Austauschwechselwirkung zwischen den Donatorelektronen und den Übergangsmetallionen über eine globale Kopplungskonstante beschrieben (Mean-field Näherung), die innerhalb der Polaronen mit K und im linsenförmigen Bereich mit K' bezeichnet wird. Mit diesen Annahmen vereinfacht sich die Gleichung (2.4) zu

$$H_{MF} = K[(\vec{s}_1 \cdot \vec{S}_1) + (\vec{s}_2 \cdot \vec{S}_2)] + K' \vec{S}_3 \cdot (\vec{s}_1 + \vec{s}_2) + J \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 \quad (2.5)$$

$\vec{S}_{1,2}$ sind die Gesamtspins aller magnetischen Ionen innerhalb der beiden BMP und \vec{S}_3 der innerhalb der linsenförmigen Wechselwirkungszone. Durst et al. [32] haben gezeigt, dass für geeignete Parameter K , K' , J und N_m , wobei mit N_m die Anzahl der magnetischen Ionen im linsenförmigen Zwischenbereich bezeichnet wird, der ferromagnetische Austauschmechanismus über den antiferromagnetischen dominiert.

Aufgrund der endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im magnetischen Ion kommt es zu einem Ladungstransfer zwischen den Donatoren und den Übergangsmetallionen. Dieser kann formal wie folgt dargestellt werden [35].



Der Ladungstransfer bestimmt die Stärke der Austauschkonstanten K und K' und Coey *et al.* [30] zeigten, dass 1-2% Ladungstransfer ausreichend sind, um T_C auf Raumtemperatur anzuheben. Somit befände sich der Schwerpunkt des in Gleichung (2.6) dargestellten Gleichgewichts immer noch auf der Seite von Co^{2+} . Wird allerdings eine homogene Verteilung der Elektronenladung über das Polaron angenommen, so beträgt der Ladungstransfer $r_c^3/r_H^3 \approx 0,04\%$. $4/3\pi r_c^3$ ist dabei das Volumen, das innerhalb eines BMP von magnetischen Ionen ausgefüllt wird und $4/3\pi r_H^3$ das Volumen des gesamten BMP. Das bedeutet, dass, um die geforderten 1-2% zu erreichen, eine zusätzliche Hybridisierung der s -Orbitale mit den $3d$ -Zuständen notwendig ist, so dass sich die Elektronen also bevorzugt innerhalb der Co Atome aufhalten. Dies ist in Abb. 2.3 an

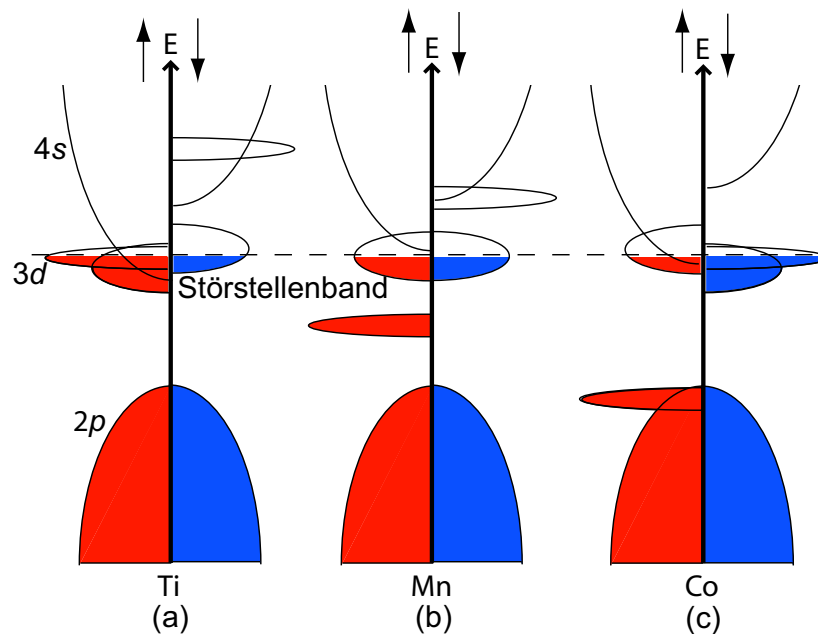


Abbildung 2.3: Energieschema für Übergangsmetall-dotiertes ZnO im Spin-split Störstellenband Modell. Unten befindet sich jeweils das Valenzband, das durch die $2p$ Orbitale des Sauerstoffs gebildet wird, und oben das aus $4s$ Zuständen des Zn bestehende Leitungsband von ZnO. An der Fermienergie E_F (gestrichelte Linie) befindet sich ein durch flache Donatoren gebildetes Störstellenband. In (a) ist die Situation für Ti gezeigt. Hier findet eine Hybridisierung zwischen den teilweise gefüllten spin up $3d$ -Zuständen und den Störstellen statt. Für Mn (b) wird aufgrund seiner halb gefüllten $3d$ Schale keine Kopplung erwartet. Wie in (c) gezeigt, koppeln für den Fall, dass eine Co Dotierung vorliegt, analog zu Ti die spin down Zustände der Störstellen und der $3d$ Orbitale. [14]

Hand eines Energieschemas dargestellt. Unten ist das Valenzband von ZnO gezeigt, das durch die $2p$ -Orbitale des Sauerstoffs gebildet wird und oben das aus $4s$ -Zuständen des Zinks bestehende Leitungsband. Die gestrichelte Linie zeigt die Fermienergie E_F , auf deren Höhe sich ein Stör-

stellenband befindet, das durch die flache Donatoren gebildet wird. In Abb. 2.3 werden nun drei Fälle unterschieden. In (a) ist die Situation für Ti dargestellt. Ti besitzt eine $3d^2$ Elektronenkonfiguration und somit nur teilweise gefüllte spin-up $3d$ -Orbitale. Liegen diese auf dem gleichen energetischen Niveau wie die Störstellen, so tritt eine Hybridisierung ein, die zu einer Absenkung sowohl der $3d$ -Zustände, als auch des Störstellenbands auf der spin-up Seite führt. Wie in Abb. 2.3 (b) gezeigt, ist die $3d$ -Schale von Mn halb gefüllt. Es existieren keine Mn-Zustände an der Fermienergie, wodurch keine Hybridisierung stattfinden kann, wobei für Co hingegen, wie es in (c) dargestellt ist, analog zu Ti die auf E_F -Niveau liegenden spin-down $3d$ -Orbitale mit dem Störstellenband hybridisieren. Somit wird für Ti und Co ein ferromagnetischer Austausch erwartet, während dies für Mn aufgrund der fehlenden Hybridisierung nicht der Fall ist. Dieses Ergebnis ist mit den Berechnungen von Dietl *et al.* [6] vereinbar, da sich diese nur auf p -dotiertes ZnO beziehen und für eine n -Dotierung eine ferromagnetische Kopplung erst unterhalb 1 K vorhersagen. Der in Abb. 2.3 dargestellte Trend wurde experimentell an Hand einer Dotierungsreihe bestätigt [14].

Ein Problem für das Spin-split Störstellenband Modell ist die Lage der teilweise gefüllten $3d$ -Zustände. Damit der Austausch wie oben beschrieben funktioniert, müssen sich diese an der Fermikante befinden. Allerdings wird angenommen, dass Co^{2+} in ZnO einen energetisch tief liegenden Defekt bildet. Dies wird dadurch unterstützt, dass stöchiometrisches Co-dotiertes ZnO elektrisch isolierend ist [36, 37]. Eine Weiterentwicklung dieses Modells, die eine Lösung für dieses Problem anbietet, ist der Ligand zu Metall Ladungstransfer, der im folgenden Kapitel vorgestellt wird.

2.2 Ligand zu Metall Ladungstransfer

Das von Kittilstved *et al.* [35] vorgeschlagene Modell basiert auf der Existenz angeregter $3d$ Zustände der Übergangsmetallionen in der ZnO Bandlücke. Formal kann dieser Prozess folgendermaßen beschrieben werden.



Da das ZnO Gitter als Ligand des Übergangsmetallions (engl.: transition metal, TM) angesehen werden kann, werden diese Anregungen als Ligand zu Metall (LMLT) (2.7) bzw. Metall zu Ligand Ladungstransfer (MLLT) (2.8) bezeichnet. Die Existenz solcher Anregungen ist für Ni in ZnS [38, 39, 40] und ZnSe [40, 41] experimentell bestätigt. Für Co in ZnO wurde der Ligand zu Metall Ladungstransfer von Schwartz *et al.* [42] beobachtet, wobei die Übergangsenergie E_{CT} bei 3,2 eV lag. Der Metall zu Ligand Ladungstransfer wurde von Liu *et al.* [43] mit $E_{CT} = 1,7$ eV gemessen. E_{CT} kann basierend auf Jørgensens optischem Elektronegativitätsmodell folgendermaßen berechnet werden. [44]

$$E_{CT} = 30000 \text{ cm}^{-1}(\chi_{\text{opt}}(\text{D}) - \chi_{\text{opt}}(\text{A})) + \Delta\text{SPE} \pm 10 \text{ Dq} \quad (2.9)$$

$\chi_{\text{opt}}(\text{D}), \chi_{\text{opt}}(\text{A})$ sind dabei die optischen Elektronegativitäten des Donators bzw. des Akzeptors. ΔSPE ist die Differenz der Spinpaarungsenergien des angeregten und des Grundzustands und 10Dq ist die Kristallfeldaufspaltung. Aus Gleichung (2.9) ergeben sich die Übergangsenergien $E_{\text{LMLT}} = 3,1\text{ eV}$ und $E_{\text{MLLT}} = 1,4\text{ eV}$, die gut mit den experimentell beobachteten Werten übereinstimmen.

Die Wellenfunktion eines angeregten Zustands besteht aus einem am Co Atom lokalisierten

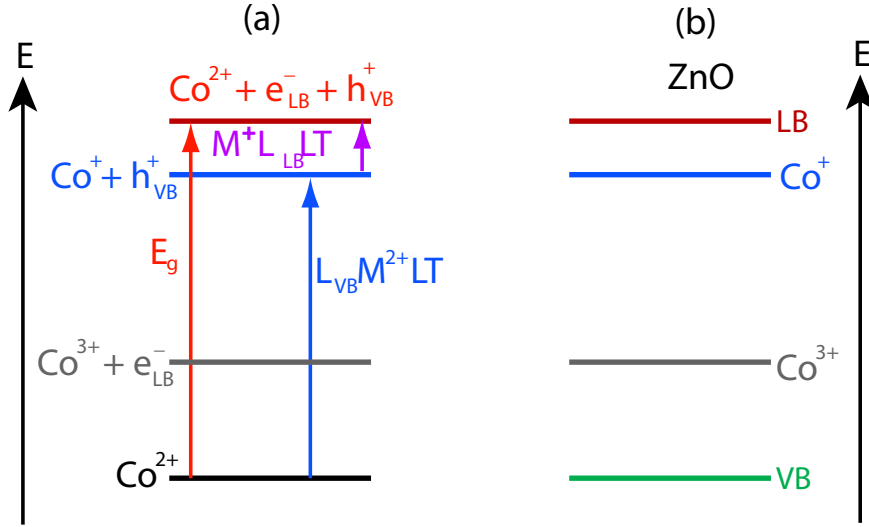


Abbildung 2.4: Links sind Ladungstransferenergien dargestellt, wie sie aus den LMLT und MLLT von Co^{2+} in ZnO bestimmt wurden. Ausgehend vom Co^{2+} Grundzustand besitzt der LMLT eine Übergangsenergie von 3,1 eV, wodurch ein $\text{Co}^+ + h_{\text{VB}}^+$ Zustand entsteht. Dieser Zustand kann nun durch einen weiteren Ladungstransfer in einen Zustand aus $\text{Co}^{2+} + \text{Exziton}$ übergehen. Der Mechanismus funktioniert analog für den MLLT, bei dem das grau eingezeichnete $\text{Co}^{3+} + e_{\text{LB}}^-$ Niveau gebildet wird. Rechts ist ein Energieschema der Bandlücke von ZnO skizziert, in das die erhaltenen Ladungstransferenergien eingetragen sind. [35]

(Gleichung (2.10) und (2.11)) und einem delokalisierten exzitonischen Anteil (Gleichung (2.12)). [43]

$$\Psi_1(L_{\text{VB}} M^{2+} \text{LT}) : \text{Co}^+ + h_{\text{VB}}^+ \quad (2.10)$$

$$\Psi_2(M^+ L_{\text{LB}} \text{LT}) : \text{Co}^{3+} + e_{\text{LB}}^- \quad (2.11)$$

$$\Psi_3(\text{Exziton}) : \text{Co}^{2+} + e_{\text{LB}}^- + h_{\text{VB}}^+ \quad (2.12)$$

Die Wellenfunktionen der Ladungstransferzustände lauten somit

$$\Psi'_{1,2} = \Psi_{1,2} + c_{1,2} \Psi_3 \quad (2.13)$$

wobei $c_{1,2}$ den Mischungskoeffizienten bezeichnet. Der Grad der Delokalisierung ist umso größer, je höher der exzitonische Anteil an der Wellenfunktion des Zustands ist. In Fig. 2.4 (a) sind die Ladungstransfers von Co^{2+} in ZnO schematisch dargestellt. Ausgehend vom Grundzustand (Co^{2+} schwarz) findet ein $L_{VB}M^{2+}LT$ statt, der blau dargestellt ist. Die Energie dieses Übergangs E beträgt 3,1 eV. Durch einen $M^+L_{LB}LT$ mit $E_{1,3} = 0,3$ eV (lila) wird der angeregte Co^+ Zustand in den in Gleichung (2.12) beschriebenen exzitonischen Zustand übergeführt. Das Exziton besteht aus einem Loch im Valenzband und einem Elektron im Leitungsband. Somit beträgt die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand genau der Bandlücke E_g von ZnO. Da der Mischungskoeffizient c indirekt proportional zu der Übergangsenergie $E_{n,3}$ ist, besitzt der angeregte Co^+ Zustand aus dem LMLT einen hohen exzitonischen Anteil, was zu einer starken Delokalisierung des Leitungsbandelektrons führt. Berechnungen des Bohrschen Radius' r_B

$$r_B = \sqrt{\frac{\hbar}{2m^* \Delta E_{n,3}}} \quad (2.14)$$

ergeben 0,65 nm für den LMLT und 0,24 nm für den MLLT. [43] Diese Werte besitzen die gleiche Größenordnung wie der mittlere Abstand zweier Co-Atome in $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$. In Abb. 2.4 (b) ist ein Energiebandschema von ZnO mit den angeregten Zuständen von Co^+ und Co^{3+} gezeigt. Während letzterer tief in der Bandlücke liegt und somit stark lokalisiert ist, bildet Co^+ einen flachen Donator. Analog zum Spin-split Störstellenband Modell (siehe Kapitel 2.1) kann nun in Anwesenheit flacher Störstellen ein ferromagnetischer Austausch vermittelt werden.

2.3 Magnetische Anisotropie

Anisotropie bezeichnet die Richtungsabhängigkeit einer Eigenschaft, in diesem Fall der Magnetisierung. Dabei existieren Richtungen, in denen sich die Magnetisierung bevorzugt befindet. Diese werden auch als leichte Achsen bezeichnet und befinden sich in den Minima der freien Energie U . Um nun die Magnetisierungsrichtung von einer leichten Achsen zu einer anderen zu ändern, muss eine Energiebarriere E_B überwunden werden. Im folgenden werden verschiedene Beiträge zur freien Energie vorgestellt. [45]

1. Kristallanisotropie

Der einfachste Fall ist eine uniaxiale Anisotropie. Diese liegt vor, wenn in einem Kristall nur eine leichte Achse existiert, während in der Ebene senkrecht zu dieser Richtung keine Anisotropie existiert. Ein Beispiel an Hand eines Ellipsoids (grüne Linie) für eine uniaxiale Anisotropie ist in Abb. 2.5 gezeigt. Die leichte Achse zeigt in x-Richtung, während die y-z-Ebene die harte Fläche ist. Die blaue Linie repräsentiert die freie Energie $U(\theta)$. Der Magnetisierungsvektor (roter Pfeil) zeigt in Richtung eines Minimums, also entlang der magnetisch leichten Achse. Die freie Energie $U_u(\theta)$ eines solchen Systems ist gegeben durch [46]

$$U_u = V \sum_n K_{un} \sin^{2n} \theta \quad (2.15)$$

V ist das Volumen und K_{un} die uniaxiale Anisotropiekonstante des n-ten Glieds. In den

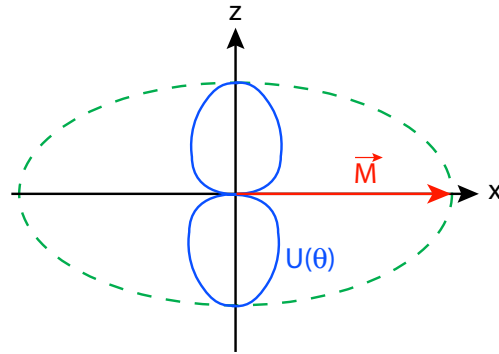


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der uniaxialen Anisotropie. Der rote Pfeil stellt die Magnetisierung M , die gestrichelte Linie die Form des Ellipsoiden und die blaue die freie Energie U dar.

meisten Fällen ist es ausreichend nur die ersten drei Terme zu berücksichtigen. Gleichung (2.15) ergibt sich dann zu [46]

$$U_u = V(K_{u0} + K_{u1} \sin^2 \theta + K_{u2} \sin^4 \theta + \dots) \quad (2.16)$$

Da der erste Term nicht von θ abhängt, wird dieser zur Beschreibung der Anisotropie vernachlässigt.

Für kubische Symmetrie ergibt sich folgender Energiebeitrag [45]

$$U_K = V(K_{K0} + \frac{K_{K1}}{4}(\sin^2(2\theta) + \sin^4 \theta \sin^2(2\phi)) + \frac{K_{K2}}{16} \sin^2 \theta \sin^2(2\theta) \sin^2(2\phi) + \dots) \quad (2.17)$$

2. Formanisotropie

Auch die geometrische Form des magnetischen Materials hat Einfluss auf die freie Energie. Die so genannte Formanisotropieenergie U_F hängt vom Entmagnetisierungsfeld der jeweiligen Geometrie ab. Für einen Ellipsoid ergibt sich

$$U_F = \frac{1}{2V}(N_x m_x^2 + N_y m_y^2 + N_z m_z^2) \quad (2.18)$$

[45] $N_{x,y,z}$ sind die Entmagnetisierungsfaktoren und $m_{x,y,z}$ die Komponenten der Magnetisierung entlang der Achsen. Sind die Werte der einzelnen N gleich, was für sphärische Partikel der Fall ist, liegt keine Anisotropie vor.

3. Magnetostatische Anisotropie

Wird ein Feld an eine Probe angelegt, führt dies zu einer Verzerrung von U , die der Zeemanenergie U_Z entspricht.

$$U_Z = \mu_0 M H \cos \theta \quad (2.19)$$

2.4 Superparamagnetismus

Für magnetische Materialien, wie Eisen oder Kobalt, ist bekannt, dass sich eine Domänenstruktur ausbildet, die die Energie des Systems reduziert wie es in Abb. 2.6 (a) für den Fall ohne externes Magnetfeld gezeigt ist. Die Spins innerhalb dieser Domänen sind untereinander ferromagnetisch

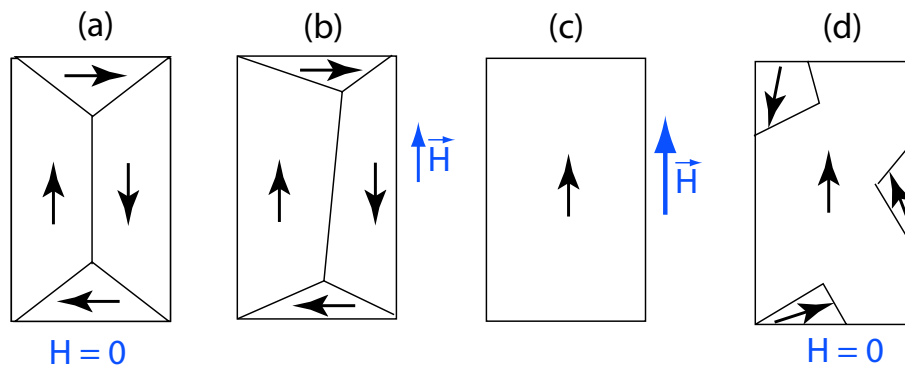


Abbildung 2.6: Entwicklung der Domänenstruktur eines Ferromagneten bei Anlegen und Abschalten eines Magnetfeldes H . Die schwarzen Pfeile repräsentieren die Richtung der Magnetisierung innerhalb einer Domäne.

gekoppelt, die Gesamtmagnetisierung der Struktur verschwindet jedoch. Wird nun ein magnetisches Feld an das System angelegt, wie in Abb. 2.6 (b) gezeigt, wachsen die in Feldrichtung orientierten Domänen an, wodurch ein Gesamtmoment M parallel zu H entsteht. Eine weitere Erhöhung von H führt dazu, dass alle Momente innerhalb einer einzigen gemeinsamen Domäne ausgerichtet sind (Abb. 2.6 (c)). Wird das Feld dann wieder abgeschaltet, geht das System nicht wieder in den Ausgangszustand zurück. Stattdessen bilden sich zwar wieder Domänen aus, aber es verbleibt eine Restmagnetisierung, die so genannte Remanenz. Dies kommt zustande, weil das Ausbilden von Domänenwänden Energie kostet, und somit nur so lange neue Domänen entstehen, bis der Gewinn an magnetostatischer Energie kleiner ist als der Aufwand für eine neue Domäne.

Wird das System verkleinert, wird irgendwann eine Größe erreicht, an der die Ausbildung einer Domänenwand generell energetisch ungünstig ist. Diese eindomänigen Gebilde können sowohl dünne Schichten als auch Partikel sein. Im folgenden sollen die Eigenschaften eindomäniger Partikel diskutiert werden. Die maximalen Radien sind materialabhängig, wobei aus der Literatur Werte für Eisen und Kobalt von 15 nm bzw. 35 nm bekannt sind. [45] Ausgehend von einer uniaxialen Anisotropie gilt für solche Nanopartikel

$$E_B = K_u V \quad (2.20)$$

V ist das Volumen des Partikels und E_B die Energiebarriere zwischen den leichten Achsen. Durch Verringern des Volumens kann E_B weiter reduziert werden. Erreicht die Barrierenhöhe die gleiche Größenordnung wie die $k_B T$, beginnen die magnetischen Momente aufgrund der thermi-

schen Energie zu fluktuieren. Dieses Verhalten ist äquivalent zu paramagnetischen Momenten, weshalb es auch als Superparamagnetismus bezeichnet wird. Bei tiefen Temperaturen sind die Spins aufgrund der Anisotropie geblockt, die Übergangstemperatur wird als Blockingtemperatur T_B bezeichnet. Es sei festgestellt, dass innerhalb der Partikel die magnetischen Momente noch immer ferromagnetisch gekoppelt sind, das Gesamtmoment eines Partikels aber paramagnetisches Verhalten zeigt, das mit Hilfe der Brillouinfunktion B_J

$$B_J = \frac{2J + 1}{2J} \coth\left(\frac{2J + 1}{2J} \frac{g\mu_B JB}{kT}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} \frac{g\mu_B JB}{kT}\right) \quad (2.21)$$

beschrieben werden kann. J ist der Gesamtsin des magnetischen Moments und B die magnetische Flussdichte. Da die Nanopartikel ein sehr großes J besitzen, kann anstatt B_J die klassische Näherung, die so genannte Langevinfunktion verwendet werden. Diese lautet: [47]

$$M(H) = M_S \left(\coth\left(\frac{\mu_P H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu_P H} \right) \quad (2.22)$$

M_S ist die Sättigungsmagnetisierung des Systems und μ_P das Gesamtmoment eines Partikels. Die Langevinfunktion ist eine Näherung der Brillouinfunktion für große magnetische Momente. Für die Beschreibung magnetischer Nanopartikel hat sich jedoch die Langevinfunktion in der Literatur etabliert.

$$\tau_r = \tau_0 \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right) \quad (2.23)$$

τ_0 ist die Anregungszeit des Systems. Ist $\tau_r \leq \tau_m$ wird superparamagnetisches, für $\tau_r > \tau_m$ geblocktes Verhalten beobachtet. Eine wichtige Eigenschaft magnetischer Nanopartikel ist die Abhängigkeit von T_B von der Dauer der Messung τ_m . Die Relaxationszeit τ_r , also die Zeit, die die Magnetisierung benötigt, um sich entlang von H auszurichten, kann folgendermaßen ausgedrückt werden.[48] Im geblockten Bereich wird bei $M(H)$ Messungen hysteretisches Verhalten beobachtet, dessen Entstehung in Abb. 2.7 skizziert ist. Als Vereinfachung wird angenommen, dass sich die Spins nur entlang der leichten Achse ausrichten können. In Abb. 2.7 ist eine uniaxiale Symmetrie (grüne Linie) gezeigt, wobei die Magnetisierung in Richtung von H entlang einer leichten Achse liegt. Wird das Feld nun abgeschaltet, werden drei Fälle unterschieden. Abb. 2.7 (b) zeigt den superparamagnetischen Fall, in dem $\tau_m > \tau_r$ gilt. Die Magnetisierung teilt sich in diesem Fall auf die beiden entgegengesetzten Richtungen auf und das Gesamtmoment der Probe verschwindet. Ist $\tau_m < \tau_r$ (Abb. 2.7 (c)) verbleiben mehr Spins im Urzustand, so dass eine Restmagnetisierung in Richtung des zuvor angelegten Magnetfeldes verbleibt, die allerdings im weiteren zeitlichen Verlauf weiter zerfällt. Wird die Messdauer herabgesetzt, wie in Abb. 2.7 (d) gezeigt, so haben im Vergleich zu (c) noch weniger Spins Zeit, ihre Richtung zu verändern, so dass, ausgehend von der gleichen Urzustand (a), abhängig von τ_m verschiedene M_R gemessen werden.

Zur Messung von T_B werden $M(T)$ Messungen durchgeführt. Dabei wird die Probe einmal im magnetischen Feld (engl.: field cooled, FC) und einmal im Nullfeld (engl.: zero field cooled, ZFC) abgekühlt. Die $M(T)$ Messung findet dann in beiden Fällen bei einem endlichen

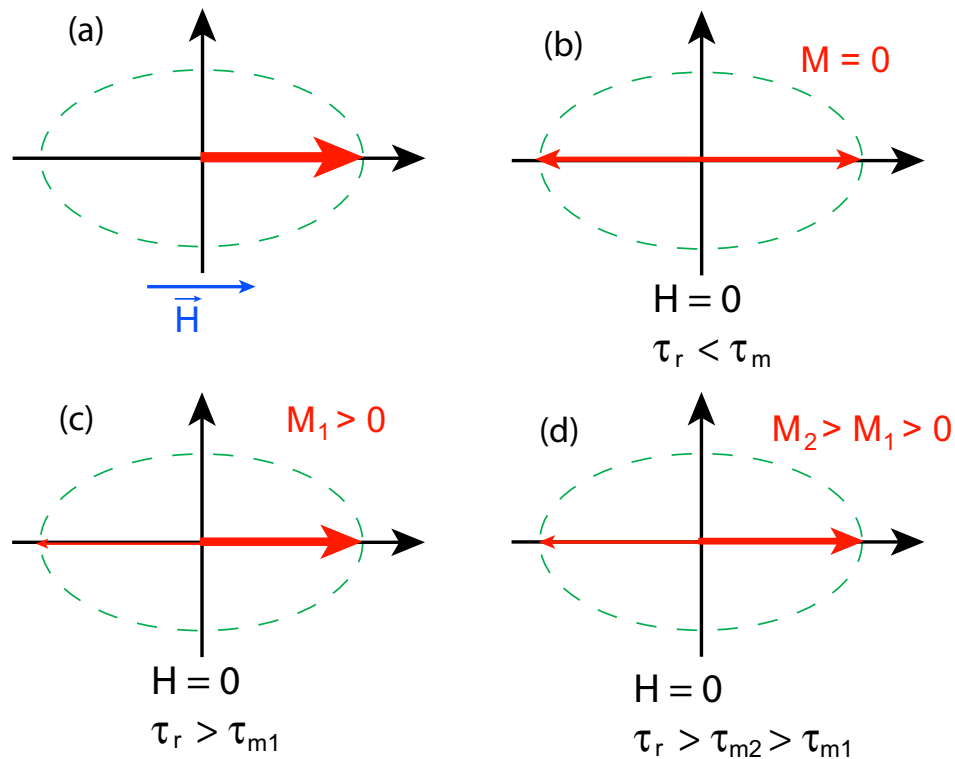
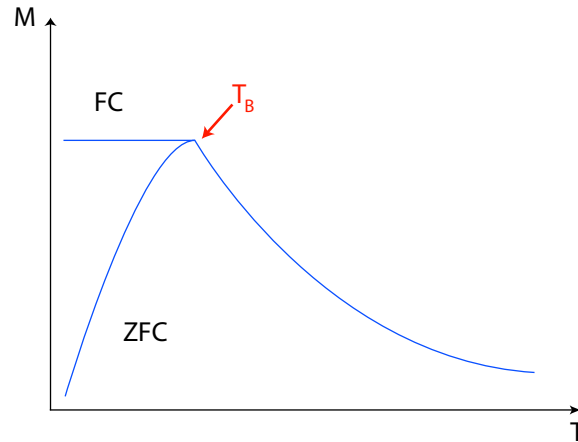


Abbildung 2.7: Entstehung einer Remanenz für geblockte Nanopartikel. (a) zeigt den Fall in Anwesenheit eines Magnetfelds H , bei dem sich die Magnetisierung M entlang H ausrichtet. Wird dieses nun abgeschaltet, so werden hier drei Fälle unterschieden, die in (b) - (d) dargestellt sind. In (b) ist die Relaxationszeit τ_r kleiner als die Messzeit τ_m , d. h. M ist statisch auf die beiden leichten Richtungen verteilt, wodurch $M = 0$ wird. Ist $\tau_r > \tau_m$ so kann M nicht vollständig relaxieren und es ergibt sich ein endliches M , das von τ_m abhängt, wie in (c) und (d) gezeigt.

Abbildung 2.8: Messung von T_B mit FC-ZFC $M(T)$ -Messungen.

Feld statt. Bei ZFC Messungen wird das System beim Abkühlen in einem Zustand eingefroren, dessen Gesamtmagnetisierung 0 ergibt. Beim Aufwärmen steigt die Magnetisierung an, da die Wahrscheinlichkeit für ein magnetisches Moment, die Anisotropiebarriere zu überwinden, größer wird bis es bei T_B ein Maximum erreicht. Oberhalb davon befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht und M folgt der Langevingleichung. Bei der FC Messung werden die Momente beim Abkühlen durch das angelegte Magnetfeld ausgerichtet. Wird die Temperatur erhöht, so bleibt M konstant, da τ_r groß ist. Wird T_B erreicht, relaxiert das System und FC und ZFC Messungen liefern das gleiche Ergebnis. In Abb. 2.8 ist die Bestimmung von T_B anhand von FC und ZFC Messungen exemplarisch dargestellt. Eine weitere Möglichkeit, T_B zu messen ist die Messung der AC Suszeptibilität $\chi_{AC}(T)$. Mit dieser Methode ist es möglich, die dynamischen Eigenschaften der Partikel über einen großen Frequenzbereich zu messen. Dazu wird im Nullfeld ein Wechselfeld H_{AC} an die Probe angelegt, das so klein gewählt wird, dass E_B nicht wesentlich verändert wird. In dieser Arbeit war $\mu_0 H_{AC} = 0,5$ mT. Analog zur DC ZFC Messung besitzt χ_{AC} ein Maximum bei T_B . Der Vorteil dieser Methode ist, dass τ_m durch die Anregungsfrequenz bekannt ist und verändert werden kann, während bei den DC Messungen τ_m nur vage bekannt ist und in der Regel mit 10^2 s abgeschätzt wird [45]. Durch die Messung bei mehreren Frequenzen kann somit auch anhand von Gleichung (2.23) und eines Arrheniusplots die Größe der Energiebarriere E_B bestimmt werden.

In vielen realen Systemen ist eine Erklärung der χ_{AC} -Messungen wie oben beschrieben, nicht möglich, da sich im Arrheniusplot kein linearer Bereich ergibt. Stattdessen wird Gleichung (2.23) modifiziert und geht in das empirische Vogel-Fulcher-Gesetz über.

$$\tau_r = \tau_0 \exp\left(\frac{E_B}{k_B(T - T_0)}\right) \quad (2.24)$$

Die Ursache für die Konstante T_0 ist noch nicht eindeutig geklärt, aber Shtrikman und Wohlfahrth führen diese auf eine Wechselwirkung zwischen den Nanopartikeln zurück [49].

3 Experimentelle Techniken

In diesem Kapitel werden die experimentellen Techniken vorgestellt, die im Laufe dieser Arbeit verwendet wurden.

3.1 Dünnschichtherstellung

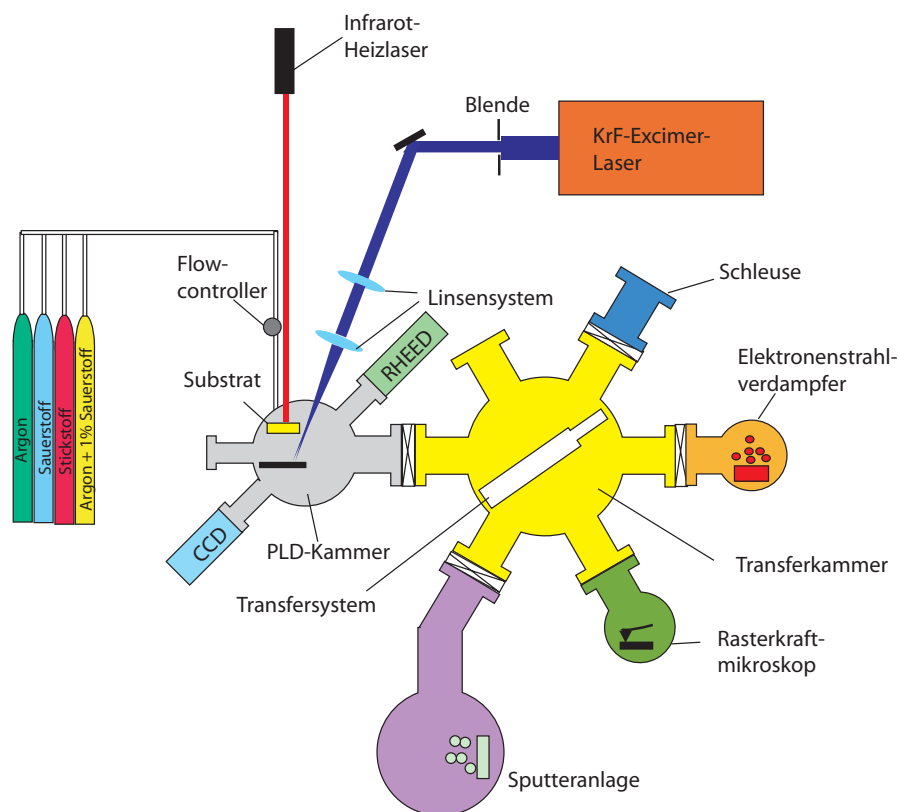


Abbildung 3.1: Darstellung des UHV Clustersystems.

In Abb. 3.1 ist das Ultrahochvakuum (UHV)-Clustersystem dargestellt, das zur Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten zur Verfügung stand. Das System besteht aus einer Transferkammer an die mehrere Komponenten angeschlossen sind, die verschiedene Methoden zur Dünnschichtherstellung und -charakterisierung ermöglichen. Die Hauptaufgabe der Transferkammer besteht darin, den Proben den in-situ Transport zwischen den einzelnen Komponenten

ohne Verlassen des Vakuums zu ermöglichen. Zu diesem Zweck ist dort ein motorgesteuerter Roboterarm installiert. Darüber hinaus befindet sich in der Transferkammer eine Ablage, die Platz für vier Probenträger und zwei Targetkarussells bietet. Der Druck in der Transferkammer beträgt in der Regel etwa 10^{-8} mbar. Im folgenden soll kurz auf die einzelnen Komponenten eingegangen werden.

1. **Schleuse**

Die Schleuse stellt die einzige Möglichkeit dar, Proben in das System hinein oder heraus zu transportieren ohne das Vakuum in der Transferkammer zu brechen. Sie besteht aus einem Rezipienten, der mit Stickstoff belüftet werden kann. Beim Abpumpen wird mit einer Scrollpumpe ein Vorvakuum von 10^{-2} mbar gepumpt, der Enddruck von 10^{-8} mbar wird durch eine Turbomolekularpumpe erreicht.

2. **Elektronenstrahlverdampfer**

Die zweite Komponente stellt ein Elektronenstrahlverdampfer der Firma MDC dar. In diesem werden Metalle mit einem Elektronenstrahl so stark erhitzt, dass diese verdampfen. Das Material lagert sich an einem Substrat an, das über dem Tiegel angebracht ist.

3. **Sputterkammer**

In der Sputterkammer werden mit Hilfe von Magnetrons Materialien mit Ar-Ionen beschossen. Dadurch werden Atome aus dem Target herausgelöst, die sich dann auf einem Substrat anlagern. Die Sputterkammer ist mit drei Magnetrons und einer Ionenkanone zur Reinigung der Substrate bestückt.

4. **Rasterkraftmikroskopie**

Mit dem Rasterkraftmikroskop von Omicron ist es möglich Oberflächenrauigkeit zu bestimmen. Dazu wird eine an einem Piezo befestigte Spitze in Kontakt mit der Probenoberfläche gebracht. Die Probe wird nun abgerastert und die Auslenkung der Spitze mit einer Anordnung aus Laser, Spiegeln und Photodetektor gemessen. Dabei können sogar atomare Stufen, wie durch einen leichten Fehlschliff des Substrats entstehen, aufgelöst werden. Da die Messungen in-situ stattfinden, wird die Verschmutzung der Oberfläche vermieden.

Da für diese Arbeit hauptsächlich die in der Auflistung noch fehlende Komponente verwendet wurde, wird diese ausführlich im nächsten Abschnitt beschrieben.

3.2 Gepulste Laserdeposition

Die für diese Arbeit verwendeten Proben wurden mit gepulster Laserdeposition (engl.: pulsed laser deposition, PLD) hergestellt [50], deren Funktionsweise in Abb. 3.2 dargestellt ist. Ein hochenergetischer Excimer Laser wird durch ein Linsensystem auf ein Target fokussiert. Dieses besteht aus der stöchiometrischen Zusammensetzung, die für die abgeschiedene Schicht angestrebt wird. Am Auftreffpunkt des Lasers wird das Targetmaterial aufgrund der hohen Energiedichte ionisiert und es bildet sich ein Plasma aus, welches aufgrund seiner Form auch als 'plasma

plume' bezeichnet wird. Die einzelnen Atome lagern sich nun an einem über dem Target angebrachten Substrat an. Abhängig von den Prozessbedingungen (Prozessgas, Druck, Temperatur, etc.) bildet sich idealerweise eine einkristalline Schicht aus. Das Substrat wird durch einen Infrarotlaser geheizt. Mit einem RHEED-System (reflection high energy electron diffraction) kann das Wachstum während des Prozesses beobachtet werden. Die Funktionsweise ist in Kapitel 3.3 beschrieben. Vorteile von PLD sind:

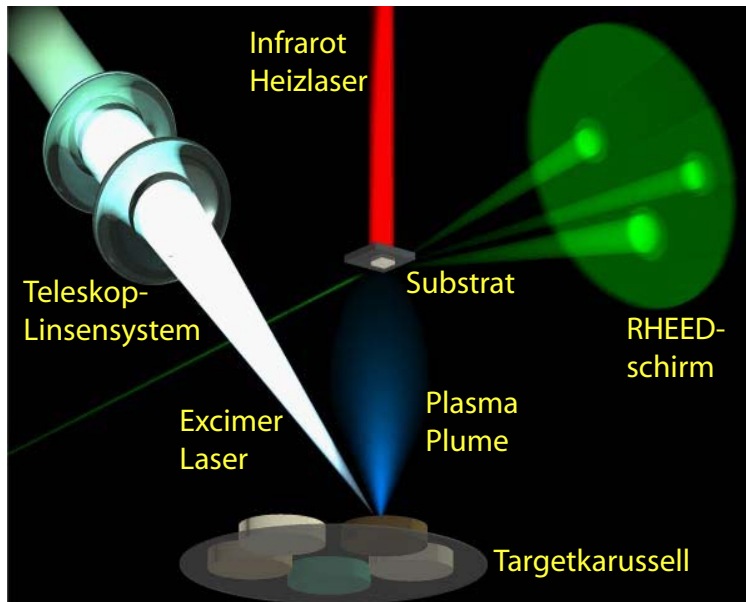


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der gepulsten Laserdeposition. Ein hochenergetischer Excimer Laser wird mit Hilfe eines Linsensystems auf ein Target fokussiert. Dadurch wird das Material ionisiert und es bildet sich eine plasma plume aus, in der das Material zu dem über dem Target angebrachten Substrat transportiert wird, das mit einem Infrarotlaser geheizt werden kann. Das Wachstum kann mit einem RHEED System beobachtet werden.

1. PLD ist vielseitig und wird zum Wachstum unterschiedlichster Materialien, wie Metallen, Halbleitern und Hochtemperatursupraleitern eingesetzt. Die Methode eignet sich auch hervorragend für das Wachstum oxidischer Schichten, deren Herstellung mit thermischen Prozessen aufgrund ihrer hohen Schmelzpunkts problematisch ist.
2. Es ist möglich, komplexe Materialien zu wachsen, die aus mehreren unterschiedlichen Elementen bestehen, wie z. B. Sr_2CrWO_6 [51], da im Target das notwendige stöchiometrische Verhältnis bereits vorhanden ist. Bei anderen Methoden, wie der Molekularstrahlepitaxie (engl.: molecular beam epitaxy, MBE) muss dieses Verhältnis manuell eingestellt werden.
3. PLD erlaubt außerdem das Nutzen einer Kammer für unterschiedliche Materialsysteme. Während des Wachstums werden nur zwei Stellen im Rezipienten stark erhitzt. Zum einen

3 Experimentelle Techniken

das Substrat mit Probenträger und das Target mit dazu gehörigem Halter. Diese beiden Komponenten werden vor jedem Einbau gereinigt, so dass für jedes Materialsystem die Kontamination gering gehalten werden kann.

4. Das verwendete System bietet auf jedem Targetkarussell Platz für bis zu fünf Materialien. Somit können verschiedene Materialien aufgewachsen werden, ohne etwaige Wartezeiten für einen aufwendigen Targetwechsel in Kauf nehmen zu müssen. Somit ist PLD auch für das Wachstum komplexer Heterostrukturen geeignet.

Allerdings stellt PLD den Nutzer auch vor technische Herausforderungen. So muss der Excimer Laser stark fokussiert werden, um eine ausreichende Energiedichte am Target zu erreichen. Daher ist aufgrund des kleinen Brennflecks die laterale Ausdehnung der plasma plume gering, wodurch keine homogene Schichtdicke auf großen Oberflächen realisiert werden. In dieser Arbeit wurden daher nur Substrate der Fläche $5 \times 5 \text{ mm}^2$ verwendet. Ein weiteres Problem ist das so genannte 'splashing'. Reicht die Laserenergie nicht aus um das Material vollständig zu ionisieren, werden Tröpfchen aus dem Target herausgelöst, die sich dann im Ganzen am Substrat anlagern und so lokal das Filmwachstum unterbrechen. Diese werden auch als 'Droplets' bezeichnet. Eine mögliche Ursache sind Inhomogenitäten des Targets, so dass Regionen existieren, in denen die Energiedichte ausreicht, um das Material zu ionisieren und in anderen nicht. Eine weitere Ursache ist die Inhomogenität im Strahlprofil des Excimer Lasers, das rechteckig ist. Die Energiedichte fällt allerdings nach beiden Seiten hin ab. Um nun den hochenergetischen Teil des Strahls herauszufiltern wurde am Walther-Meißner-Institut ein System aus Blenden und Linsen konstruiert, deren Funktionsweise sich an in Kameras üblichen Zoomobjektiven orientiert. Damit ist es möglich, die Energiedichte am Target stufenlos zwischen ca. $1,5$ und $4 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ einzustellen und die Ausbildung von Droplets wesentlich zu reduzieren, was das Filmwachstum deutlich verbessert. [52] Eine Bild des Linsensystems ist in Abb. 3.3 zu sehen. Als Energiequelle wurde ein

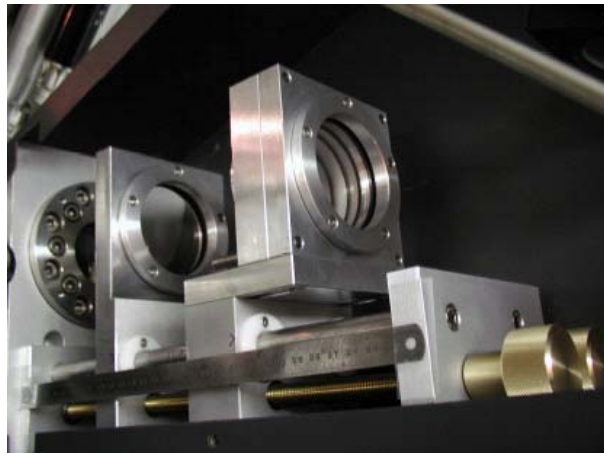


Abbildung 3.3: Linsensystem zur Homogenisierung des Strahlprofils. Aus [52]

KrF Excimer Laser des Modells Compex 201 von Coherent mit einer Wellenlänge von 248 nm

verwendet. Die maximale Energie pro Puls beträgt ca. 700 mJ bei einer maximalen Wiederholrate von 10 Hz. Bis zu fünf Targets können in einem Karussell gleichzeitig in die Prozesskammer eingebracht werden. Somit ist es möglich, Heterostrukturen aus fünf verschiedenen Materialien herzustellen. Das Substrat wird mit Leitsilber auf einen Probenträger aus Kanthal geklebt. Dieser ist mit Schlitzern versehen, die den Wärmefluss von der Mitte zu den äußeren Bereichen reduziert. Die Region innerhalb der Schlitzre wird mit einem Infrarot Diodenlaser des Typs LH90 von LISA geheizt, der eine maximale Leistung von 90 W und eine Wellenlänge von 940 nm besitzt. Der Strahldurchmesser beträgt etwa 7 mm, so dass ein $5 \times 5 \text{ mm}^2$ Substrat vollständig beleuchtet werden kann. Da die für diese Arbeit verwendeten Substrate bei 940 nm transparent sind, ist ein direktes Heizen nicht möglich. Daher wird, wie in Abb. 3.2 gezeigt, der Probenträger von hinten geheizt. Durch das Leitsilber entsteht ein guter Wärmekontakt zwischen Probenträger und Substrat, so dass die Temperatur der beiden als gleich angenommen wird. Mit diesem Aufbau können Temperaturen bis zu 970°C erreicht werden. Ein großer Vorteil einer solchen optischen Heizung ist, dass aufgrund der externen Energiezufuhr abgesehen vom Probenträger keine weiteren heißen Elemente in der Kammer vorhanden ist. Dies reduziert erheblich die Kontamination der Kammer, da von Filamenten Material, das sich bei vorherigen Depositionsprozessen angelagert hat, abdampfen kann. Außerdem können dadurch auch reaktive Prozessgase verwendet werden, ohne das Heizsystem zu belasten. Die Messung der Temperatur erfolgt über ein Pyrometer IGA 120-TV von Impac Electronic GmbH, wobei die Wärmestrahlung der Probe bei $1,5 \mu\text{m}$ gemessen wird. Da sich das Pyrometer außerhalb der Kammer befindet, wird auch hier das Gerät nicht durch hohe Temperaturen und reaktive Gase geschädigt. Für die Messung muss der Emissionsfaktor des Materials bekannt sein. An der verwendeten Anlage war das Pyrometer auf Kanthal geeicht, weshalb die Temperatur nicht auf der Probe, sondern auf dem Träger gemessen wurde.

3.3 RHEED

Das RHEED-System (reflection high energy electron diffraction) bietet die Möglichkeit, das Wachstum der Probe zu beobachten. [53, 54] Dabei wird ein Elektronenstrahl unter einem kleinen Winkel auf die Probenoberfläche eingestrahlt und daran gebeugt. Das resultierende Beugungsbild wird auf einem Fluoreszenzschirm beobachtet. Eine genauere Beschreibung der Methode findet sich in [55, 56].

Als Elektronenkanone wurde das Modell EK-35-R von Staib Instruments verwendet. Durch eine Glühwendel werden Elektronen erzeugt, die in einem elektrischen Feld auf Energien von bis zu 35 keV beschleunigt werden können. Für diese Arbeit wurde die Elektronenkanone mit einer Spannung von 15 kV betrieben. Der Strom der emittierten Elektronen beträgt bis zu $100 \mu\text{A}$. Da bei PLD eine Prozessatmosphäre zum Einsatz kommt, an der die Elektronen gestreut werden, wurden zwei differentielle Pumpstufen installiert. Diese bestehen jeweils aus einem Rezipienten, der mit einer Pumpleitung und einer Öffnung mit einem Durchmesser von $500 \mu\text{m}$ versehen ist. Durch diese Pumpstufen ist es möglich, auch bei Drücken von 10^{-1} mbar ausreichend Intensität am RHEED Schirm zu erhalten. [55] Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues Auswertesystem für das RHEED installiert, bestehend aus einer CCD Kamera des Typs MX12P von Adimec und

einer neuen Software ksa400 V4.32B von k-space. Mit der Kamera wird die Intensität der einzelnen Reflexe beobachtet, wobei dies nun mit einer Auflösung von 12 bit geschieht, im Gegensatz zum Vorgängermodell, das mit nur 8 bit arbeitete. Somit ist es nun möglich gleichzeitig helle und schwache Reflexe in hinreichender Qualität aufzunehmen und so das Wachstum zu beobachten. Durch die Erhöhung der Auflösung war es zudem notwendig, die Bilder mehrfarbig darzustellen, da in einer rgb Darstellung eine Farbe nur eine Informationstiefe von 8 bit besitzt und somit in einer einfarbigen Version Information verloren geht.

3.4 Automatisierung

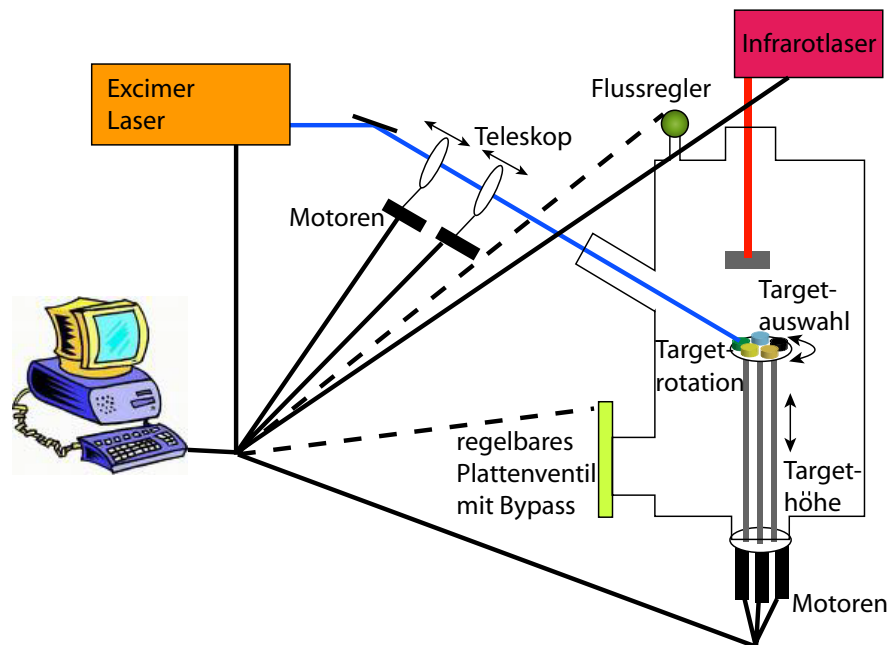


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Automatisierung. Die Prozess ist computergesteuert wofür eine Steuerungssoftware programmiert wurde. Die durchgezogenen Linien zeigen an, welche Komponente bereits automatisiert sind. Zusätzlich zu diesen ist die Einbindung der Druckregelung geplant, was durch gestrichelte Linien angedeutet ist.

Um sicher zu stellen, dass über einen längeren Zeitraum hinweg Schichten mit gleich bleibender Qualität gewachsen werden, müssen aufgrund des komplexen Prozesses viele Parameter exakt kontrolliert werden. Dazu zählen u. a. die Temperatur, der Prozessdruck oder die Energiedichte des Excimer Lasers an der Targetoberfläche. Aber auch Variationen zeitlicher Abstände, wie z. B. der zwischen einzelnen Pulspaketen des Excimerlasers, zwischen denen das abgelagerte Material relaxiert, kann zu Veränderungen der Filmqualität führen. Besonders in Hinblick auf Heterostrukturen mit Stapelfolgen von beispielsweise ABCABC... ist eine konstante Qualität der

Schichten aus Material A,B oder C entscheidend, um Aussagen über die Proben treffen zu können. Zu diesem Zweck wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit der PLD-Prozess automatisiert. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 3.4 gegeben. Um Fehler zu vermeiden, die durch manuelles Einstellen der positionsabhängigen Elemente (Stellung der Teleskoplinsen, Targethöhe, Targetrotation und Targetauswahl) entstehen können, wurde das System mit Motoren der Firma Maxonmotors ausgerüstet. Dabei wurden DC Motoren für die Teleskoplinsen und die Targethöhe verwendet. Für die Targetauswahl wurde ein EC Motor verwendet. Da es sich dabei nicht um Schrittmotoren handelt, wird die Position über einen Encoder ermittelt, der pro Motorendrehung 500 Positionen reproduzierbar anfahren kann. Das ist mit einer hohen Genauigkeit bei der Positionierung der einzelnen Komponenten verbunden. So können die Positionen der Teleskoplinsen mit einer Genauigkeit von $< 1 \mu\text{m}$ eingestellt werden, wobei der gesamte einstellbare Bereich bei ca. 20 cm liegt. Die Winkelauflösung der Targetauswahl liegt bei etwa 0.03° , was eine exakte und vor allem reproduzierbare Positionierung des Brennflecks erlaubt, was vor allem bei kleinen Target mit Durchmessern < 1 Zoll von Vorteil ist. Auch die möglichst genaue Einstellung der Targethöhe ist für den Prozess wichtig, da der Brennfleck auf der Oberfläche scharf sein muss, um die Ausbildung von Droplets zu vermeiden. Da die Dicke der Targets variiert, muss beim Wachstum einer Heterostruktur die Targethöhe für jede Materialschicht angepasst werden. Um die Motoren an der Anlage installieren zu können, wurden ein neuer Targetkarussellhalter und Halterungen für die Motoren, die die Teleskoplinsen steuern, konstruiert und gefertigt. Des Weiteren wurden die Targetkarussells umgebaut.

Für die Ansteuerung der für den Prozess notwendigen Komponenten, wurde basierend auf Lab-View 7.1 von National Instruments eine Software programmiert. Mit dieser können nun ferngesteuert über einen Computer die Positionen der oben beschriebenen Motoren eingestellt werden. Außerdem erlaubt die Software die Steuerung des Excimerlasers. Hier können die Laserenergie, die Pulsfrequenz und die Anzahl der Pulse kontrolliert werden. Da der Puls durch ein 5 V Spannungssignal ausgelöst wird, den eine im Computer befindliche Messkarte von NuDaq erzeugt, kann auch eine beliebige Schussfolge sozusagen 'per Mausclick' realisiert werden. Die manuelle Fernsteuerung des Infrarot Heizlasers erfolgt über die Software iTools V6.44, die von Eurotherm bereitgestellt wurde. Neben den Programmen zur manuellen Fernsteuerung, wurde auch eine Software entwickelt, die den gesamten Prozess mit Temperatur, Motorpositionen, Pulsfrequenz, Pulsanzahl und Pulsenergie vollautomatisiert steuert. Dazu muss eine Steuerdatei erstellt werden, in der jede Zeile die Wachstumsparameter für eine Schicht enthält. Das Programm fährt dann automatisch die gewünschte Temperatur an und bringt dann die motorgesteuerten Komponenten in Position. Sobald alles soweit vorbereitet ist, beginnt das eigentliche Wachstum der Schicht mit dem Excimer Laser. Nach Beenden der letzten Lage wird die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt. Als nächste Weiterentwicklung ist zudem eine automatische Druckregelung angedacht. Mit dieser sollen zu den bisherigen Parametern auch noch der Druck und die Prozessatmosphäre kontrolliert werden können. Zu diesem Zweck wurde ein regelbares Plattenventil von VAT mit einem Pumpquerschnitt von 160 mm installiert, mit dem es möglich ist, Drücke im Bereich von 10^{-4} bis 1 mbar zu regeln. Die Messung des Drucks erfolgt über zwei Baratronen von MKS mit denen Drücke von 10^{-4} bis zu 10 mbar gemessen werden können. Bei höheren Drücken steht ein Bypass mit einem Durchmesser von 40 mm zur Verfügung, das mit einem Regelventil von NorCal versehen ist. Um Einfluss auf die Prozessatmosphäre nehmen zu können, werden die

3 Experimentelle Techniken

Flussregler der einzelnen Gasleitungen ebenfalls ferngesteuert. Dadurch kann jedes beliebige Mischverhältnis aus den an der Kammer angeschlossenen Prozessgasen eingestellt werden. Die Druckregelung wird dann in das bereits vorhandene Programm eingebunden. Eine schematische Darstellung des Druckregelungssystems ist in Abb. 3.5 gegeben.

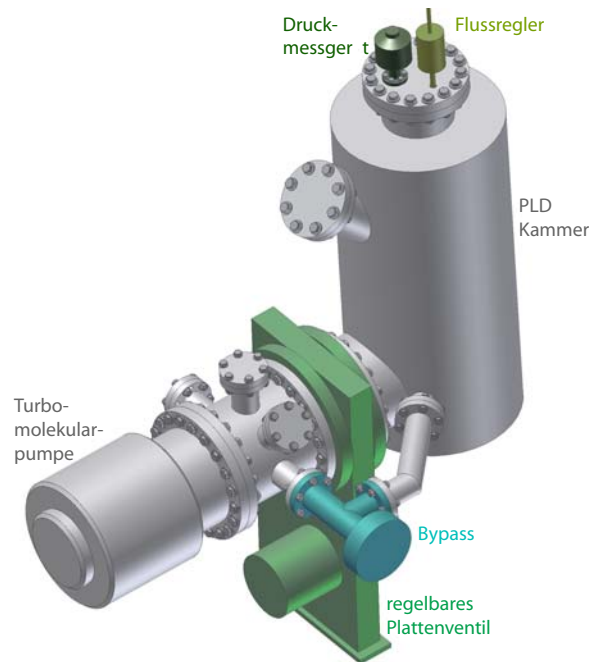


Abbildung 3.5: Darstellung der automatisierten Druckregelung. Über ein mit einem Flussregler ausgestattetem Ventil strömt das Prozessgas in die Kammer ein. Vor der Turbomolekularpumpe befindet sich ein regelbares Plattenventil, über das der gewünschte Druck eingestellt werden kann. Für hohe Drücke steht zusätzlich ein Bypass mit einem geringeren Querschnitt zur Verfügung, an dem ebenfalls ein regelbares Ventil montiert ist.

3.5 Röntgendiffraktometrie

Die strukturellen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten wurden mittels Röntgendiffraktometrie (engl.: x-ray diffractometry, XRD) untersucht. XRD beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlung an parallelen Gitternetzebenen, wie in Abb. 3.6 dargestellt. Röntgenstrahlung, die an benachbarten Gitternetzebenen gestreut werden, interferieren miteinander, wobei es zu einer konstruktiven Interferenz kommt, wenn der Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ entspricht. Dies wird durch die so genannte Braggbedingung

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.1)$$

zum Ausdruck gebracht. d ist dabei der Netzebenenabstand und θ der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung. Gleichung (3.1) stellt die Beugungsbedingung im Realraum dar. Allerdings werden

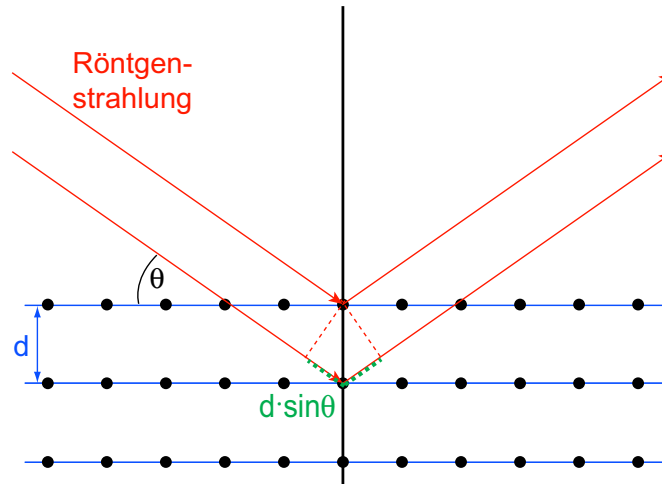


Abbildung 3.6: Prinzip der Röntgendiffraktometrie. Es liegt eine konstruktive Interferenz vor, wenn der Gangunterschied zwischen zwei an parallelen Ebenen gebeugten Strahlen einem Vielfachen der eingestrahnten Wellenlänge entspricht.

Beugungsphänomene in der Regel im reziproken Raum beschrieben, wobei hier nur elastische Streuprozesse betrachtet werden sollen. Es gilt also:

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = \frac{2\pi}{\lambda_{CuK\alpha}} \quad (3.2)$$

\vec{k}_i und \vec{k}_f sind die Wellenvektoren der einfallenden bzw. gebeugten Röntgenstrahlung. Entspricht $\vec{q} = \vec{k}_i + \vec{k}_f$ einem reziproken Gittervektor, findet konstruktive Interferenz statt. In Abb. 3.7 ist der reziproke Raum an Hand des Beispiels ZnO dargestellt. Der äußere Kreis besitzt den Radius $4\pi/\lambda_{CuK\alpha}$ und begrenzt den zugänglichen reziproken Raum, da $|\vec{q}|$ maximal den Wert $|\vec{k}_i| + |\vec{k}_f|$ annehmen kann. In den grauen Bereichen kann aus apparativen Gründen nicht gemessen werden, da hier entweder $\omega < 0$ (links) oder $\omega > 2\theta$ (rechts) wird. Nach oben ist k_{\perp} , nach rechts k_{\parallel} aufgetragen. Im gezeigten Fall entsprechen diese der (0001) bzw. der ($\bar{1}010$) Kristallrichtung. Die orangen Punkte stellen die zugänglichen Reflexe des ZnO dar.

Im folgenden sollen nun an Hand von Abb. 3.7 die für diese Arbeit verwendeten Messmethoden vorgestellt werden.

1. ω -2 θ -Scan

Der ω -2 θ -Scan wird verwendet, um die senkrecht zur Oberfläche orientierte c -Gitterkonstante zu bestimmen. Dazu wird das System auf einen Substratreflex geeicht, um die Abweichung des θ -2 θ Verhältnisses auszugleichen, die z. B. durch einen Fehlschliff der Substratoberfläche zustande kommt. Während der Messung ist $\omega = \theta$ + Abweichung. Neben der c -Gitterkonstante können mit einem ω -2 θ -Scan auch kristalline Fremdphasen detektiert

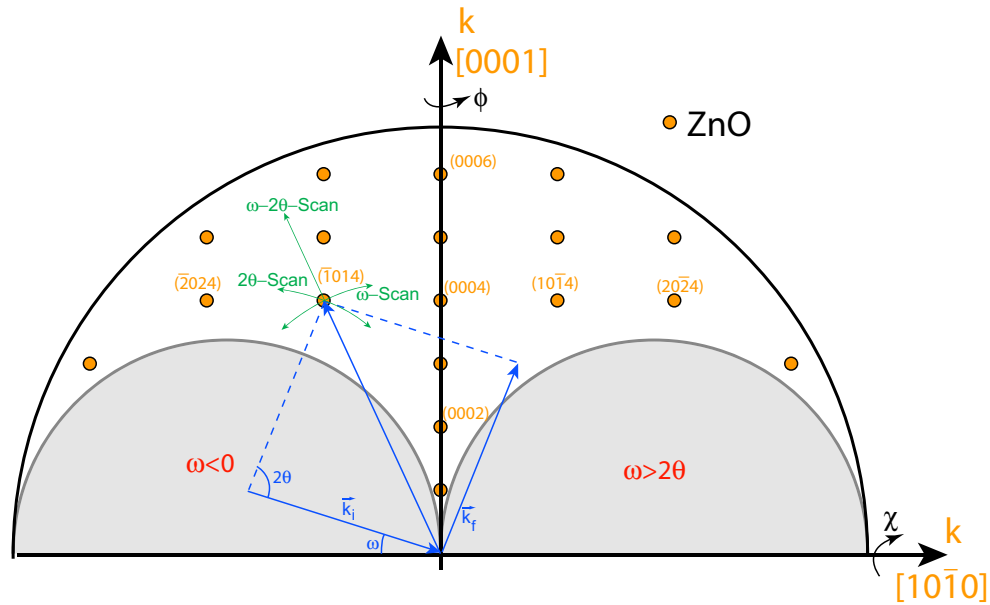


Abbildung 3.7: Darstellung des reziproken Raums an Hand von ZnO. Die orangen Punkte markieren die in dieser Ebene zugängliche Röntgenreflexe. Die blauen Linien markieren den Bereich des reziproken Raums, der mit bestimmten Messarten gemessen werden kann.

werden, insofern sie parallel zur Wachstumsrichtung orientiert sind. Im reziproken Raum entspricht ein ω - 2θ -Scan einer geraden Linie.

2. rocking curve

Gitternetzebenen von Kristallen verlaufen über einen weiten Bereich nicht perfekt parallel, da Kristalldefekte wie Versetzung oder Korngrenzen zu einem Bruch der Symmetrie führen. Dadurch entstehen Bereiche, die gegeneinander verkippt sind, wie es in Abb. 3.8 dargestellt ist. Dies wird als Mosaizität bezeichnet und ist ein Maß für die strukturelle Qualität des Kristalls. Um die Mosaizität zu bestimmen, wird ein ω -Scan durchgeführt, d.h. die Detektorposition bleibt unverändert während ω verändert wird. Die Messung zeigt, dass die statistische Verteilung des Vekippungsgrades als gaussförmig angenommen werden kann. Das Maß für Mosaizität ergibt sich nun aus der Halbwertsbreite (engl.: full width at half maximum, FWHM).

3. reciprocal space mapping

Die Messung der parallel zur Oberfläche orientierten Gitterkonstante a erweist sich als aufwendiger. Das liegt daran, dass kein direkter ω - 2θ -Scan möglich ist, da die Breite der zur Verfügung stehenden Streufläche der Filmdicke entspricht. Da diese im nm-Bereich liegt, ist sie apparativ nicht zugänglich. Deshalb muss auf Reflexe zurückgegriffen werden, die sowohl von a als auch von c abhängen, welche auch als asymmetrisch bezeichnet werden. Um die Position eines solchen Reflexes zu bestimmen, wird der reziproke Raum abge-

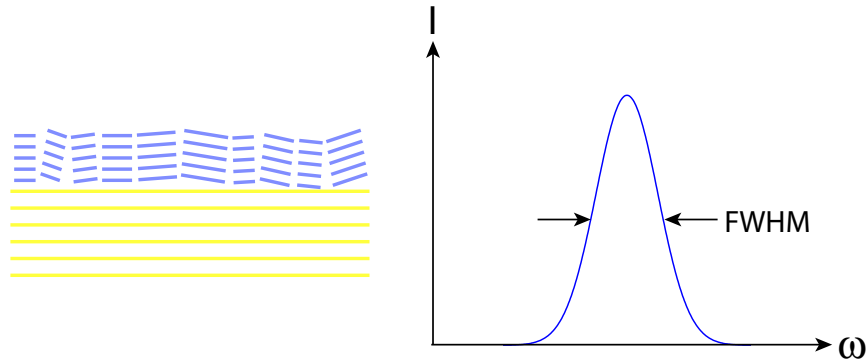


Abbildung 3.8: Darstellung der Auswirkung der Mosaizität auf die rocking curve. Aufgrund der gegeneinander verkippten Regionen, die in (a) dargestellt sind, findet konstruktive Interferenz in den einzelnen Bereichen unter leicht verschiedenen Winkeln statt. Die Verteilung der Regionen führt in der Regel zu einer gaussförmigen Aufweitung der rocking curve, wie sie in (b) dargestellt ist.

rastert. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass die Komponenten des Streuebenenabstands parallel und senkrecht zur Filmoberfläche d_{\parallel} und d_{\perp} und daraus die entsprechenden Gitterkonstanten unabhängig voneinander bestimmt werden können, da diese nur von k_{\parallel} bzw. k_{\perp} abhängen. Die Berechnung erfolgt dabei über

$$d_{\perp} = \frac{\lambda}{2q_{\perp}}k_{\perp}; \quad d_{\parallel} = \frac{\lambda}{2q_{\parallel}}k_{\parallel} \quad (3.3)$$

Das reciprocal space mapping entspricht einem rechteckigen Ausschnitt des reziproken Raums.

Für die XRD wurde ein Vierkreisröntgendiffraktometer des Typs Discover08 der Firma Bruker AXS verwendet, welches in Abb. 3.9 gezeigt ist. Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung in der Röntgenröhre wird eine Cu Anode verwendet, deren Betriebsspannung bzw. der -strom 40 kV bzw. 40 mA beträgt. Hinter der Röntgenröhre befindet sich ein Göbelspiegel, der aus einem parabolisch geformten Substrat besteht, das mehrfach beschichtet ist, wobei sich Schichten aus leichten Elementen und schweren Elementen abwechseln, um an den Grenzflächen eine erhöhte Reflektionswahrscheinlichkeit zu erhalten. Außerdem wird der Strahl durch die parabolische Form vertikal parallelisiert. Durch einen Vierfachmonochromator, der aus 4 Ge-Kristallen besteht werden alle Wellenlängen außer der gewünschten $K_{\alpha 1}$ Linie von Cu ($\lambda_{K_{\alpha 1}}=0,1540562$ nm) herausgefiltert. Außerdem kann zusätzlich zu einer weiteren Fokussierung des Strahls ein pinhole montiert werden. Die Probe ist auf einer Eulerwiege montiert, die in allen drei Raumrichtungen (ϕ, χ, ω) beweglich ist. Zusätzlich kann auch der Detektor auf einer Kreisbahn (2θ) bewegt werden. Die Ansteuerung der Positionen erfolgt mit Schrittmotoren und die Detektion der gebeugten Strahlung über einen Halbleiterdetektor, vor dem ein Blendensystem zur Kollimation angebracht ist.

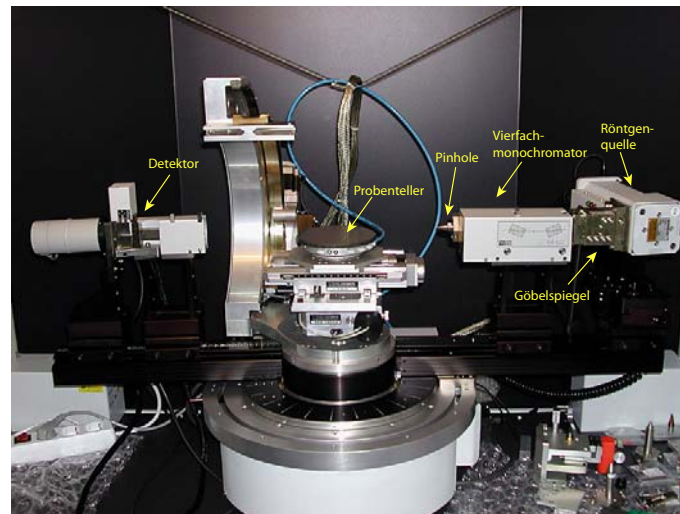


Abbildung 3.9: Röntgendiffraktometer des Modells Discover08 der Firma Bruker AXS.

3.6 SQUID Magnetometrie

Mithilfe eines SQUID (superconducting quantum interference device) Magnetometers des Typs MPMS XL-7 von Quantum Design wurden die magnetischen Eigenschaften der Proben bestimmt. In Abb. 3.10 ist ein Bild des verwendeten Systems gezeigt. Mit Hilfe eines supraleitenden



Abbildung 3.10: SQUID Magnetometer MPMS XL-7 von Quantum Design.

Magneten können Felder $\mu_0 H$ zwischen -7 und 7 T erreicht werden. Die Probe befindet sich in einem Heliumgasstrom, wobei die Temperatur zwischen $1,8$ und 400 K variiert werden kann. Für höhere Temperaturen muss ein spezieller Ofeneinsatz montiert werden, der allerdings in dieser

Arbeit nicht zum Einsatz kam. Das Herzstück des Messaufbaus stellt das Gradiometer zweiter Ordnung dar. Dieses ist in Abb. 3.11 schematisch dargestellt. Das Gradiometer besteht aus vier Windungen eines supraleitenden Drahtes. Zwei im Uhrzeigersinn gewickelte Windungen befinden sich im Zentrum des Aufbaus, während zwei einzelne gegen den Uhrzeigersinn gewickelte Schlaufen auf beiden Seiten im Abstand von 1,5 cm angebracht sind. Der große Vorteil dieser Anordnung ist, dass evtl. vorhandene Feldgradienten herausgemittelt werden. [57] Die Probe wird mit einem diamagnetischen Kleber (Fixogum der Firma Marabu) in einem Kunststoffmessröhrchen befestigt. Die Probe wird durch alle vier Windungen bewegt, in die sie aufgrund ihres magnetischen Momentes einen Strom induziert. Aufgrund der unterschiedlichen Wickelrichtung ergibt sich die ebenfalls in Abb. 3.11 gezeigte Messkurve. Der Verlauf dieser Kurve ist ein direktes Maß für das magnetische Moment der Probe und wird mithilfe einer Messelektronik ausgewertet. Für die Messung standen verschiedene Modi zur Verfügung. Bei einer DC Messung

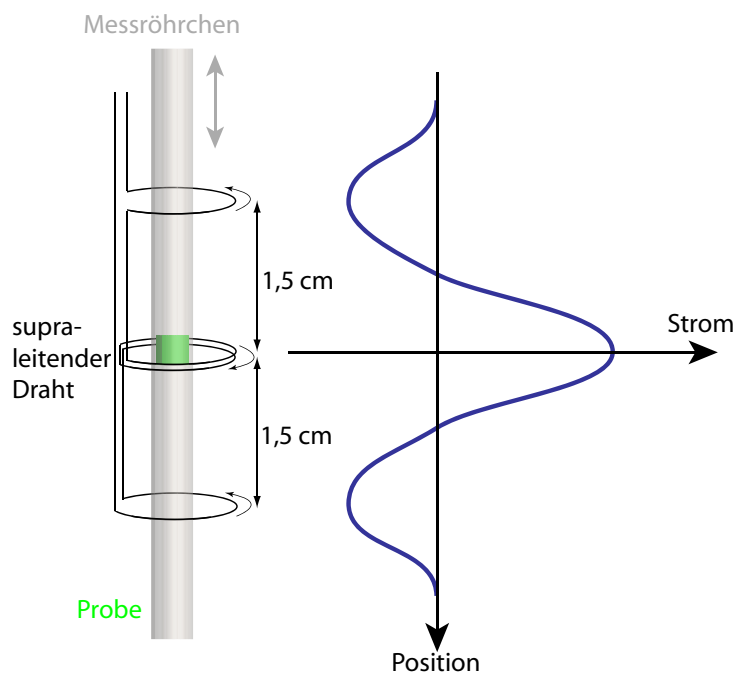


Abbildung 3.11: Aufbau eines Gradiometers zweiter Ordnung. Rechts ist der gemessene Strom in Abhängigkeit des Probenortes skizziert.

wird die Probe schrittweise durch das Gradiometer gefahren und die Messkurve aufgezeichnet. Diese Methode wurde zur Zentrierung der Probe verwendet. Im RSO (reciprocating sample option) Modus wird die Probe in einer sinusförmigen Bewegung mehrfach durch den Aufbau durchgeführt. Über Lock-in Technik wird die Änderung des induzierten Stroms, also die erste Ableitung, gemessen. Dadurch kann die Auflösung auf bis zu $5 \cdot 10^{-12} \text{ Am}^2$ verbessert werden. Diese Methode wurde für Magnetisierungsmessungen in Abhängigkeit des Feldes und der Temperatur verwendet. Die dritte Möglichkeit ist die Messung der AC-Suszeptibilität. Dazu wird die Probe zunächst in die unterste Windung gefahren. Daraufhin wird ein magnetisches Wechselfeld

angelegt und daraus ein Referenzsignal erzeugt, das aus Beiträgen der Probe und Störeinflüssen des Gradiometers entsteht. Als nächstes wird die Probe in das mittlere Windungspaar eingebracht und die Messung wiederholt. Das hier gemessene Signal setzt sich aus den Störeinflüssen und dem doppelten Probensignal zusammen, das aber nun aufgrund der Wicklungsrichtung das entgegengesetzte Vorzeichen besitzt. Zieht man von diesem Messsignal das Referenzsignal ab, fallen die Störeinflüsse weg und das dreifach verstärkte Probensignal bleibt übrig. Die Messung der AC-Suszeptibilität wurde verwendet, um die Blockingtemperatur superparamagnetischer Nanopartikel in Abhängigkeit der Frequenz des Wechselfeldes zu bestimmen.

3.7 Magnetischer Röntgenzirkulardichroismus

Das Messen der Magnetisierung mit einem SQUID Magnetometer ist eine integrale Methode, d.h. dass einzelne Beiträge des Gesamtsignals nicht aufgespalten werden können. Der magnetische Röntgenzirkulardichroismus (engl.: x-ray magnetic circular dichroism, XMCD) hingegen ist elementspezifisch und erlaubt es nicht nur, die einzelnen Magnetisierungsbeiträge nach Elementen aufzulösen, sondern zudem auch noch Informationen zur mikroskopischen Natur, also dem Valenzzustand und der atomaren Umgebung, der magnetisch gekoppelten Atome bereitzustellen. Dies ist besonders wichtig in Systemen, in denen, wie in Co-dotiertem ZnO, die Frage nach magnetischen Fremdphasen, wie metallischen Co Einschlüssen, und deren Einfluss auf die Gesamtmagnetisierung noch offen ist.

3.7.1 Zwei Prozess Modell

Der dem XMCD zugrunde liegende Mechanismus kann an Hand eines einfachen Modells verstanden werden, welches als Zwei Prozess Modell bezeichnet wird und in Abb. 3.12 skizziert ist. In Abb. 3.12 (a) ist die Zustandsdichte in Abhängigkeit der Energie von Kobalt aufgetragen, wobei die blauen Linien die $2p$ -Zustände repräsentieren. Diese sind aufgrund der Feinstruktur in ein $2p_{1/2}$ Singlett ($L - S$) und ein $2p_{3/2}$ Triplett ($L + S$) aufgespalten. Die $3d$ -Zustände sind grün markiert und da Co eine $3d^7$ Konfiguration besitzt, sind an der Fermienergie E_F nur Zustände mit $S = -1/2$ vorhanden. In das in Fig. 3.12 gezeigte System wird nun rechts- (rcp) bzw. linkszirkular polarisiertes (lcp) Licht eingestrahlt, welches die Bahndrehimpulszahl l eines Elektrons um $+1$ (lcp) bzw. -1 (rcp) verändert. Spinflipprozesse werden vernachlässigt, es gilt also $\Delta s = 0$. Beim XMCD werden Elektronen aus einer vollen p - oder s -Schale in eine teilweise gefüllte d - oder f -Schale angeregt. Im Fall von Co kann sich auf Übergänge von $2p$ - in $3d$ -Zustände beschränkt werden, da die Übergangswahrscheinlichkeit für $2s \rightarrow 3d$ um etwa einen Faktor 50 kleiner ist. [58] Durch diese Aufspaltung entstehen zwei Anregungsenergien, die als L_2 (Singlett) und L_3 -Kante (Triplett) bezeichnet werden. Da diese Übergänge für jedes Element eine charakteristische Energie besitzen, ist XMCD eine elementspezifische Methode. Die Intensität eines Übergangs kann durch Fermis Goldene Regel ausgedrückt werden.

$$I(\hbar\omega) \propto \sum_{i,j} \int_{BZ} d^3k |M_{fi}|^2 \delta(E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - \hbar\omega) F(E_i(\vec{k})) (1 - F(E_f(\vec{k}))) \quad (3.4)$$

M_{fi}^2 ist dabei das Element der Übergangsmatrix für den Anfangszustand i und den Endzustand f , \int_{BZ} das Integral über die erste Brillouinzone, F die Fermi-Verteilungsfunktion, E_i und E_f die Energien des Ausgangs- bzw. Endzustands, $\hbar\omega$ die Energie und \vec{k} der Wellenvektor des einfallenden Photons. Der Einfluss der Polarisation der einfallenden Photonen ist in M_{fi} berücksichtigt, während die Deltafunktion die Energieerhaltung des Prozesses ausdrückt. Die Fermiverteilungsfunktionen stellen sicher, dass die Übergänge nur von besetzten Anfangszuständen in freie Endzustände stattfinden.

Ursache für XMCD ist nun ein Unterschied in der Übergangswahrscheinlichkeit an den einzel-

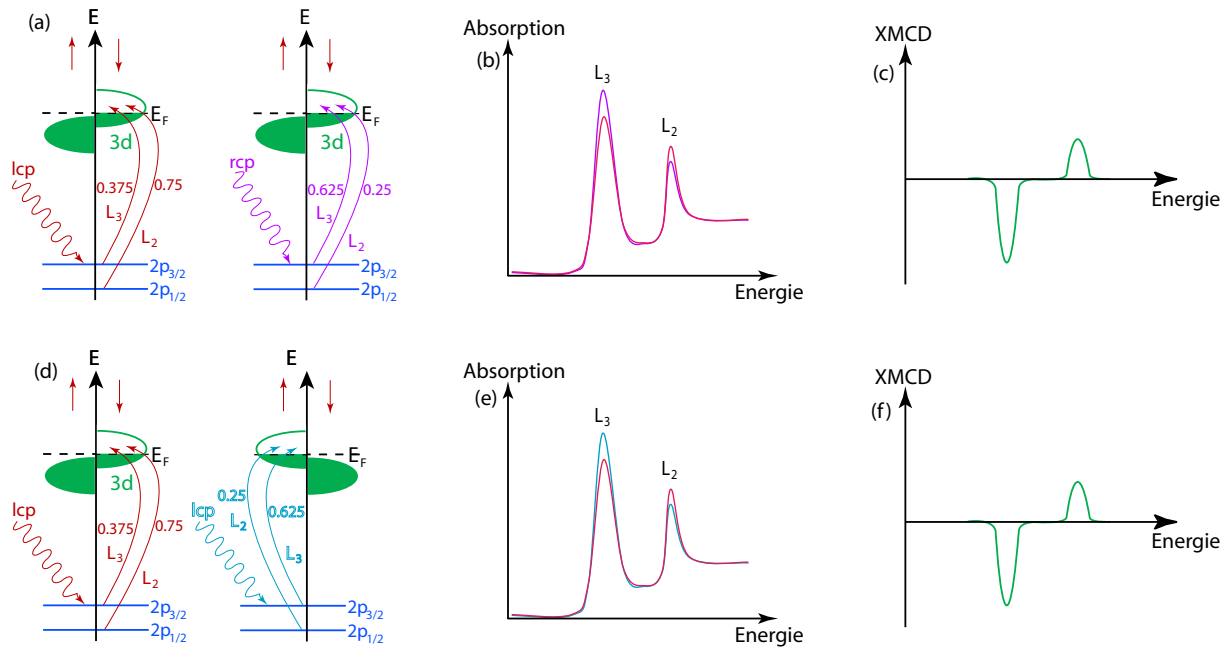


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des Zwei Prozess Modells. In (a) ist die Zustandsdichte in Abhängigkeit der Energie für Co skizziert. An der Fermienergie befinden sich aufgrund der $3d^7$ Konfiguration nur Zustände mit spin-down. In dieses System werden nun lcp und rcp Photonen eingestrahlt, die Elektronen von den $2p$ Zuständen in die $3d$ Orbitale anheben, was je nach Polarisation der Photonen und dem Ausgangszustand mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit passiert. In (b) sind die resultierenden Röntgenabsorptionsspektren (XAS) skizziert und in (c) XMCD Signal, also die Differenz der beiden XAS Spektren. In (d) bis (f) ist der Fall dargestellt, dass nicht die Polarisation der Photonen verändert wird, sondern die Spinorientierung der Endzustände, was zum gleichen Ergebnis führt. Das bedeutet, dass der Wechsel der Polarisation und das Umpolen des externen Magnetfeldes zum Erhalt des XMCD Signals äquivalent sind.

nen Kanten für lcp und rcp Photonen. Diese beträgt an der L_3 -Kante für Elektronen mit $s = -1/2$

3 Experimentelle Techniken

0,625 (rcp) bzw. 0,375 (lcp). An der L_2 -Kante betragen die Wahrscheinlichkeiten 0,25 (rcp) und 0,75 (lcp). [59] In Fig. 3.12 (b) sind Beispielmessungen der Röntgenabsorption (engl.: x-ray absorption spectrum, XAS) in Abhängigkeit der Energie gezeigt. Für den in Abb. 3.12 (a) gezeigten Fall ergeben sich XAS Spektren, wie sie in Abb. 3.12 (b) gezeigt sind. Sowohl an der L_3 als auch an der L_2 -Kante ist ein klarer Unterschied zwischen den Polarisierungen zu erkennen. Das XMCD Signal entspricht der Differenz zwischen rcp und lcp und ist in Abb. 3.12 (c) gezeigt. Eine Möglichkeit ein XMCD Signal zu erhalten ist also der Wechsel der zirkularen Polarisation. Eine weitere ist in Abb. 3.12 (d) dargestellt. Die Übergangswahrscheinlichkeiten für rcp und $s = -1/2$ entsprechen denen für lcp und $s = +1/2$. Also führt ein Wechsel der Spinorientierung der freien Zustände bei E_F durch Umpolung der Magnetfeldrichtung zum gleichen Ergebnis, wie das Wechseln der Polarisationsrichtung. Die entsprechenden XAS Spektren und XMCD sind in Abb. 3.12 (e) bzw. (f) gezeigt, die denen in (b) und (c) entsprechen.

Bisher wurde nur Übergänge betrachtet, bei denen nur freie Zustände einer Spinrichtung an der

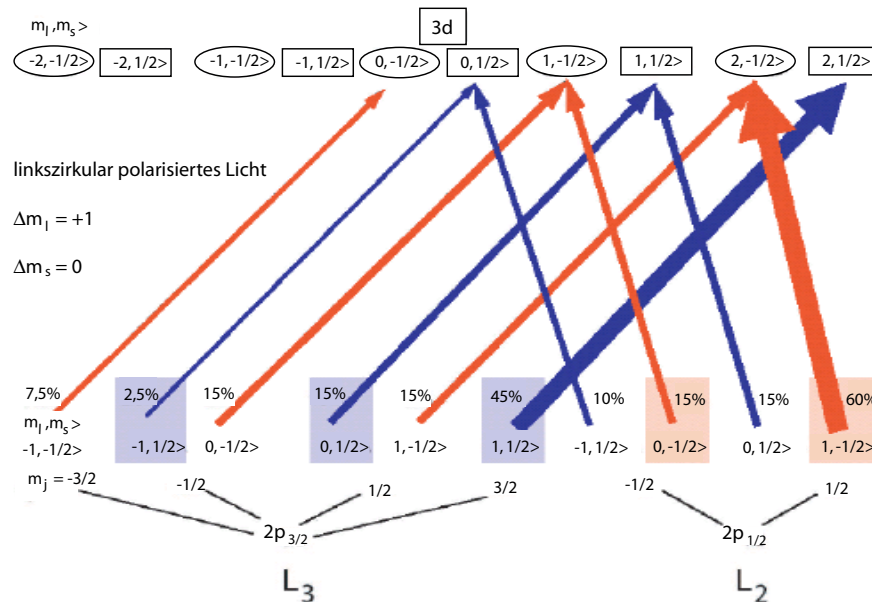


Abbildung 3.13: Darstellung der einzelnen möglichen Übergänge von $2p$ zu $3d$ Zuständen bei Einfall von lcp Photonen ($\Delta l = +1$). Die Dicke der Pfeile repräsentiert die Wahrscheinlichkeit für den betreffenden Übergang. [60]

Fermikante vorhanden waren. Sind Zustände beider Orientierung verfügbar, finden Übergänge von Elektronen mit sowohl $s = +1/2$ als auch $s = -1/2$ statt, deren Übergangswahrscheinlichkeiten mit der Zahl der freien Zustände gewichtet werden muss. Für die L_3 Kante ergibt sich somit:

$$I_{lcp} \propto 0,625N_{\uparrow} + 0,375N_{\downarrow} \quad (3.5)$$

$$I_{rcp} \propto 0,375N_{\uparrow} + 0,625N_{\downarrow} \quad (3.6)$$

N_{\uparrow} und N_{\downarrow} ist die Zahl der Zustände mit spin up bzw. spin down. Somit ergibt sich für das XMCD Signal

$$I_{XMCD} \propto 0,625(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) + 0,375(N_{\downarrow} - N_{\uparrow}) \quad (3.7)$$

Das XMCD Signal ist empfindlich auf ein Ungleichgewicht zwischen N_{\uparrow} und N_{\downarrow} , also das magnetische Moment.

Die Absorption an der L_2 - und L_3 -Kante setzt sich aus mehreren einzelnen Übergängen zusammen. Diese sind für Übergänge von $2p$ - zu $3d$ -Zustände durch linkszirkular polarisiertes Licht in Abb. 3.13 gezeigt.

In der ersten Stufe des Zwei Prozess Modells wird also ein Elektron wie oben beschrieben angehoben. Im zweiten Prozess des Modells fällt das angeregte Elektron zurück in seinen Grundzustand. Die Energie wird dabei entweder durch Fluoreszenzphotonen oder Augerelektronen freigesetzt, wobei beide zur Messung der Röntgenabsorption herangezogen werden. Der Hauptunterschied zwischen beiden Methoden ist die Ausdringtiefe. Nur Elektronen, die an der Oberfläche erzeugt werden, können die Probe verlassen, während die im Volumen entstandenen durch Wechselwirkung mit dem Material daran gehindert werden. Wenn Elektronen die Probe verlassen, müssen zur Erhaltung der Ladungsneutralität Elektronen über eine Zuleitung nachgeliefert werden, wodurch ein kleiner Strom von der Größenordnung pA fließt, der über ein Elektrometer gemessen werden kann. Diese Methode wird als total electron yield (TEY) bezeichnet. Die Messung der emittierten Photonen erfolgt über einen Photodetektor. Im Gegensatz zu den Elektronen, können hier mit dem so genannten fluorescence yield (FY) die Volumeneigenschaften des Materials untersucht werden.

3.7.2 Magnetooptische Summenregeln

Die Berechnung der magnetischen Bahn- und Spinmomente aus den gemessenen Spektren erfolgt über die Anwendung der so genannten magnetooptischen Summenregeln. Diese wurden von Thole *et al.* 1992 [61] für das Bahnmoment und von Carra *et al.* 1993 [62] für das Spinmoment berechnet. Sie lauten

$$A\langle L_z \rangle = \frac{\int_{L_2+L_3} (\mu_+ - \mu_-) d\omega}{\int_{L_2+L_3} (\mu_+ + \mu_- + \mu_0) d\omega} \quad (3.8)$$

$$B\langle S_z \rangle + C\langle T_z \rangle = \frac{\int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) d\omega - \frac{c+1}{c} \int_{L_2} (\mu_+ - \mu_-) d\omega}{\int_{L_2+L_3} (\mu_+ + \mu_- + \mu_0) d\omega} \quad (3.9)$$

$$A = \frac{1}{2} \frac{c(c+1) - l(l+1) - 2}{l(l+1)(4l+2-n)} \quad (3.10)$$

$$B = \frac{l(l+1) - 2 - c(c+1)}{3c(4l+2-n)} \quad (3.11)$$

$$C = \frac{l(l+1)[l(l+1) + 2c(c+1) + 4] - 3(c-1)^2(c+2)^2}{6lc(l+1)(4l+2-n)} \quad (3.12)$$

c bzw. l entsprechen dabei dem Grundzustand (für $2p$: $c=1$) bzw. dem Endzustand (für $3d$: $l=2$). n ist die Anzahl der Elektronen in der $3d$ -Schale und $\mu_{+/-}$ sind die Absorptionskoeffizienten für lcp bzw. rcp Photonen. $\langle L_z \rangle$, $\langle S_z \rangle$ und $\langle T_z \rangle$ entsprechen den Erwartungswerten der Spin-, Bahn- und Dipoloperatoren. Aus diesen können nun die einzelnen Anteile am magnetischen Moment berechnet werden.

$$m_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} \langle L_z \rangle \quad (3.13)$$

$$m_S = -2\frac{\mu_B}{\hbar} \langle S_z \rangle \quad (3.14)$$

$$m_T = +\frac{\mu_B}{\hbar} \langle T_z \rangle \quad (3.15)$$

Da sich das magnetische Moment einer Probe nur aus Spin- und Bahnmoment m_S und m_L zusammensetzt, muss das magnetische Dipolmoment m_T eine andere Ursache besitzen. Dies ist vielmehr ein Maß für die Anisotropie eines Kristalls, die durch Einflüsse der Spin-Bahn-Kopplung oder eines Kristallfeldes auftreten kann [62]. Es wurde gezeigt, dass m_T für polykristalline Materialien oder bei einem oktaedrischen Kristallfeld vernachlässigbar wird [63]. Da das in dieser Arbeit untersuchte Material ZnO eine hexagonale Kristallstruktur besitzt, muss der Dipolterm hier berücksichtigt werden. Da dieser aber theoretisch bestimmt werden muss und in der Literatur kein Wert verfügbar war, konnten in dieser Arbeit m_S und m_T nicht getrennt werden. In diesen Fällen hat es sich etabliert, einen effektiven Spinoperator $\langle S_{eff} \rangle$ zu verwenden, für den für Übergänge von $2p$ nach $3d$ gilt:

$$\langle S_{eff} \rangle = \langle S_z \rangle + \frac{7}{2} \langle T_z \rangle \quad (3.16)$$

Aus $\langle S_{eff} \rangle$ kann dann analog zu Gleichung (3.14) das effektive Spinmoment $m_{S,eff}$ berechnet werden.

$$m_{S,eff} = -2\frac{\mu_B}{\hbar} \langle S_{eff} \rangle \quad (3.17)$$

3.7.3 Grundlagen der Multiplettstruktur

Zusätzlich zu der elementspezifischen Messung von m_L und $m_{S,eff}$ kann über die Struktur auf dem XMCD Signal auch etwas über die mikroskopische Natur der magnetisch gekoppelten Atome ausgesagt werden. Dieses so genannte Multiplett kann mit Hilfe theoretischer Berechnungen vorhergesagt werden. In diesem Abschnitt sollen nun die einzelnen Einflüsse vorgestellt werden, die die Form des Multipletts beeinflussen [64].

1. Atomare Multipletts

Atomare Multipletts basieren auf der Wechselwirkung nur teilweise gefüllter Schalen. Im folgenden soll nun ein Übergang von der $2p$ - in die $3d$ -Schale betrachtet werden. Im

Grundzustand liegt eine $2p^6 3d^N$ Konfiguration vor und die Schalen beeinflussen sich nicht, da die $2p$ Zustände vollständig gefüllt sind. Wird aber nun ein Elektron angeregt und das System in einen $2p^5 3d^{N+1}$ -Zustand versetzt, so können die radialen Wellenfunktionen der freien $2p$ - und $3d$ -Zustände überlappen. Dies führt zu einer energetischen Aufspaltung der $2p$ und $3d$ Zustände, was sich in der Röntgenabsorption durch eine Multiplettstruktur bemerkbar macht.

2. Kristallfeld

Mit atomaren Multipletts lassen sich XAS Spektren seltener Erden gut beschreiben, da hier die für den Magnetismus relevanten f -Schalen durch äußere Schalen abgeschirmt werden. Bei $3d$ -Übergangsmetallen allerdings ist die Wechselwirkung mit den Nachbaratomen, die auch als Kristallfeld bezeichnet wird, groß. Diese beruht darauf, dass die ein Atom umgebene Ladung nicht gleichmäßig auf einer Kugel verteilt ist, sondern auf Punkten an den Nachbaratomen konzentriert ist. Die Anordnung dieser Punktladungen ist durch die Kristallstruktur bestimmt. Bilden die Nachbaratome ein Oktaeder, wie in Abb. 3.14 (a) dargestellt, wird die Entartung der $3d$ -Orbitale durch das Kristallfeld aufgehoben, wodurch sich die $3d$ -Orbitale in zwei Klassen aufteilen lassen. Die Wellenfunktionen der e_g -Orbitale ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) zeigen in Richtung der Nachbaratome, weshalb ihre Energie aufgrund der Coulombwechselwirkung angehoben wird. Die zweite Klasse bilden die t_{2g} -Orbitale (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), die energetisch abgesenkt werden, da ihre Wellenfunktion zwischen die Nachbaratome zeigen. Die Energie der Aufspaltung wird durch den Kristallfeldparameter $10Dq$ angegeben. Bei der energetischen Verschiebung wird diese Energie anteilig auf die einzelnen Orbitale verteilt. In Abb. 3.14 (b) ist die Kristallfeldaufspaltung für eine tetraedrische Umgebung gezeigt. Im Gegensatz zur oktaedrischen Umgebung werden hier die t_{2g} -Zustände angehoben und e_g -Orbitale energetisch abgesenkt. Eine weitere Aufspaltung der Zustände kann durch eine Verzerrung des Oktaeders bzw. Tetraeders erreicht werden (Jahn-Teller-Effekt) [65].

3. Ladungstransfer

Im Grundzustand von $3d$ -Übergangsmetallen können Ladungsfluktuationen auftreten, wie sie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben wurden. Dadurch liegt das Material in zwei verschiedenen Valenzen vor, die unterschiedliche Atomstrukturen besitzen und unterschiedlich auf das Kristallfeld reagieren. Dadurch kommt es in der Röntgenabsorption zu einer Überlagerung der einzelnen Multipletts.

3.7.4 Experimenteller Aufbau

Die Messungen wurden an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble an der Beamline ID08 durchgeführt. In Abb. 3.15 ist eine Luftbildaufnahme des ESRF gezeigt, dessen Aufbau in Abb. 3.16 dargestellt ist. Abb. 3.16 (a) zeigt die drei Beschleuniger, die die Elektronen durchlaufen. Mit einer Elektronenkanone werden diese mit $E = 100$ keV erzeugt und dann in einem 12 m langen Linearbeschleuniger (engl.: linear accelerator, LINAC) auf 200 MeV beschleunigt. In der nächsten Stufe, dem Booster Synchrotron, wird eine Elektronenenergie von

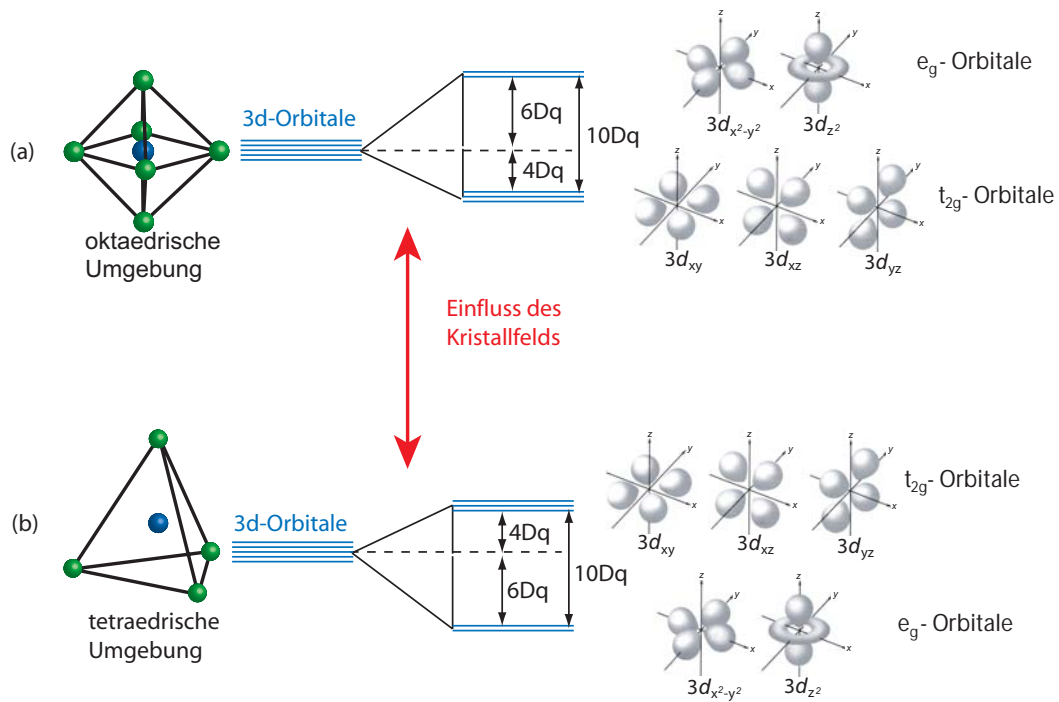
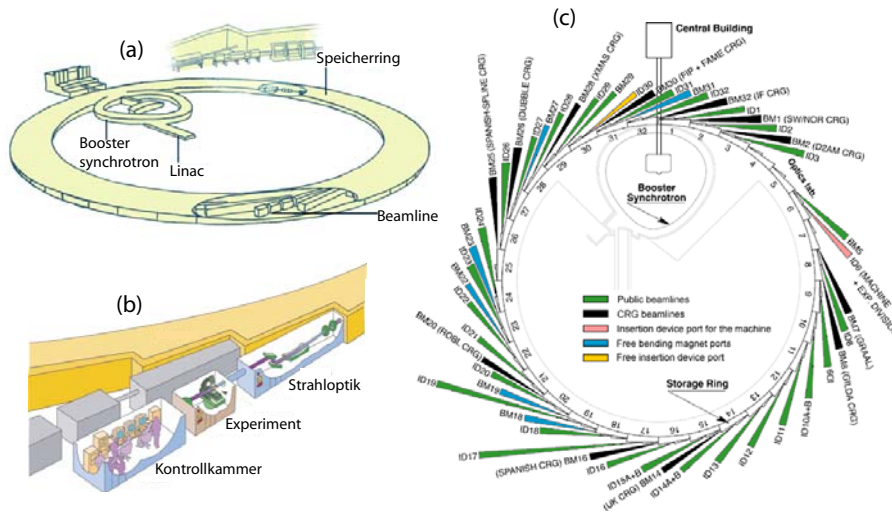


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der Kristallfeldaufspaltung für (a) eine oktaedrische und (b) eine tetraedrische Umgebung.



Abbildung 3.15: Luftbildaufnahme des ESRF in Grenoble. Im Vordergrund ist der Speicherring zu sehen, von dem im Einsatz oben rechts eine Bild aus der Vogelperspektive gezeigt ist.



3 Experimentelle Techniken

werden passierende Elektronen auf eine Spiralbahn gezwungen, wobei sie zirkular polarisierte Photonen aussenden. Die Energie der Photonen kann über den Abstand der Schienenpaare

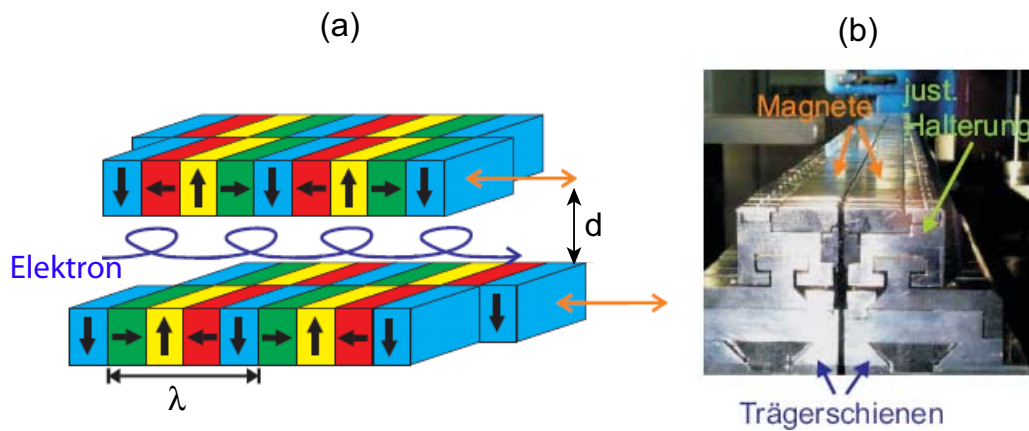


Abbildung 3.17: In (a) ist die Funktionsweise eines Undulators dargestellt. Dieser besteht aus vier Magnetreihen, die jeweils aus einer Anordnung von Permanentmagneten bestehen, die jeweils eine magnetische Periode λ besitzen. Je nach Anordnung der Blöcke zueinander werden Elektronen auf verschiedenen Flugbahnen gezwungen, wobei sie polarisiertes Licht aussenden. Im gezeigten Beispiel sind die Blöcke um $\lambda/4$ gegeneinander verschoben, wodurch die Flugbahn des Elektrons eine Spirale beschreibt und zirkular polarisiertes Licht erzeugt wird. Die Energie der Photonen kann über den Abstand d variiert werden. In (b) ist ein Bild des unteren Schichtenpaares gezeigt.

und somit über die Magnetfeldstärke verändert werden. Mit dem APPLE II konnten Photonen mit einer Energie von 0,4 - 1,6 keV erzeugt werden. Der Grad der Polarisation betrug annähernd 100% und wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als perfekt angenommen. In Abb. 3.18 ist der Aufbau der Beamline ID08 schematisch dargestellt. Wie bereits erwähnt, wird im Speicherring durch einen Undulator zirkular polarisiertes Licht erzeugt und die Abstrahlung erfolgt tangential zum Speicherring, da es sich um relativistische Elektronen handelt. Da die Photonenenergie von der kinetischen Energie des Elektronen abhängt und diese innerhalb des Speicherrings eine Geschwindigkeitsverteilung besitzen, entsteht eine breite Energieverteilung, aus der mit Hilfe eines Monochromators eine Energie herausgefiltert wird. Dazu wird an der ID08 ein spherical grating monochromator verwendet, der im Wesentlichen aus einem sphärisch gebogenen Substrat mit einem eingetätzten Gitter besteht, das den Strahl energetisch auffächert. In Kombination mit verschiebbaren Ein- und Austrittsspalten kann mit diesem eine Energieauflösung $\Delta E/E$ von $5 \cdot 10^{-4}$ bei 850 eV erreicht werden. Da diese im Vergleich zu Doppelkristallmonochromatoren mit einer Streuung der Photonen auskommt, wird ein Photonenfluss an der Probe von 10^{12} s^{-1} erreicht. Nach dem Monochromator passiert der Strahl ein Goldgitter, an dem eine Referenzenergie des Strahls gemessen wird. Da dessen Intensität energie- und zeitabhängig ist, wird das gemess-

sene Spektrum auf diese Referenzmessung normiert. Die Probe befand sich in einem Kryostaten, mit dem Temperaturen von 10 bis 300 K erreicht werden konnten, und konnte relativ zum Strahl gedreht werden. Parallel zum Strahl war es möglich, ein Magnetfeld von bis zu 5 T anzulegen, wobei bei den meisten Messungen nur Felder bis zu 4 T verwendet wurde, da bei höheren Feldern der FY nicht gemessen werden konnte. Die Messung der aus der Probe austretenden Photonen erfolgte mit einer Photodiode, die im 90° -Winkel zur Strahlrichtung angebracht war. Hier wurden Signale von 10^5 Photonen/s gemessen. Die austretenden Elektronen müssen zur Erhaltung der Ladungsneutralität über eine Zuleitung nachgeliefert werden. Dieser Strom wurde mit einem Elektrometer gemessen und bewegte sich im Bereich von pA. Die kleinen Signale zeigen auch die Notwendigkeit von Synchrotronstrahlung auf, da ein hoher Photonenfluss an der Probe notwendig ist, um einen messbaren Effekt zu erhalten. Zum Vergleich, die zur Röntgendiffraktometrie verwendete Röntgenröhre erzeugt einen Photonenfluss von ca. 10^6 s^{-1} . Somit wären auch alle Messsignale um 6 Größenordnungen kleiner und somit nur sehr schwer auflösbar.

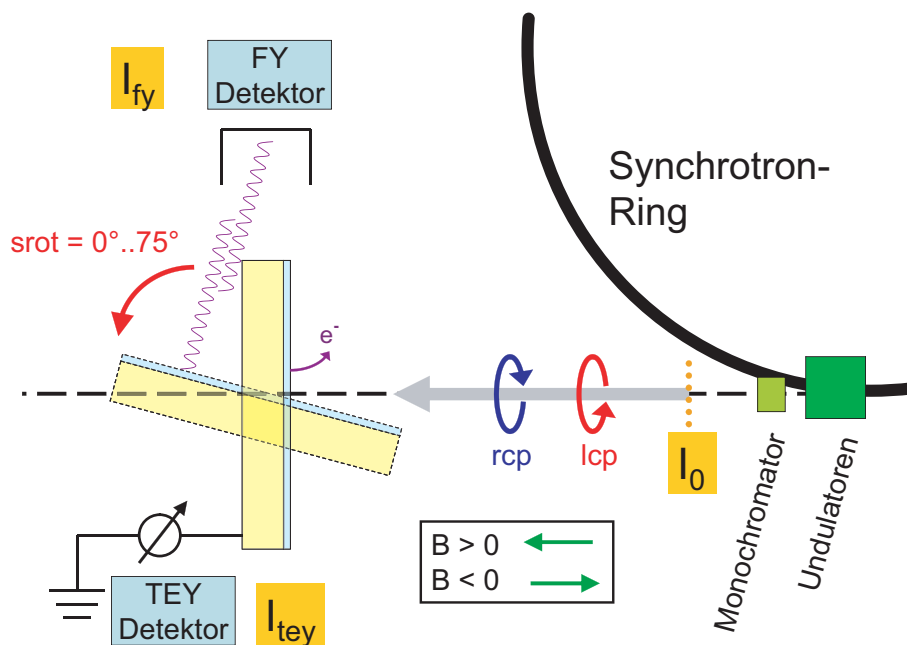


Abbildung 3.18: Schematische Darstellung der Beamline ID08 am ESRF. Die Photonen werden in einem Undulator erzeugt und danach wird mit einem Monochromator eine Energie herausgefiltert. Am einem Goldgitter wird dann eine Referenzintensität I_0 aufgenommen, bevor die Photonen auf die Probe auftreffen, die relativ zum Strahl um bis zu 75° gedreht werden kann. Entlang der Einfallsrichtung konnte ein Magnetfeld von bis zu 5 T angelegt werden. Die erzeugten Fluoreszenzphotonen (I_{FY}) werden mit einer Photodiode gemessen die senkrecht zum Strahl befindet, wohingegen die Anzahl der Elektronen (I_{TEY}) mit einem Elektrometer bestimmt wird.

3.8 Magnetotransport

Die elektrischen Eigenschaften der Proben wurden in zwei Magnetkryostaten von Oxford Instruments gemessen, deren maximale Magnetfelder 10 bzw. 17 T betragen. Eine Fotografie des Systems ist in Abb. 3.19 gezeigt. Als Stromquellen wurden Keithley 2400 Sourcemeter und als

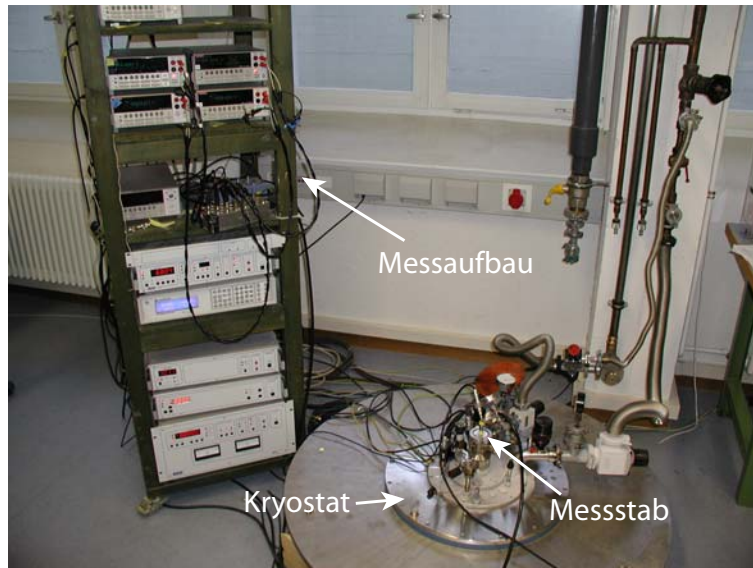


Abbildung 3.19: Bild des Versuchsaufbaus für den Magnetotransport.

Multimeter Keithley 2010 und Keithley 2002 verwendet. Vor dem Einbau in den Kryostaten wurden die Proben mittels optischer Lithografie strukturiert, um einen definierten Strompfad zu erzeugen. Zu diesem Zweck stand ein Reinraum zur Verfügung, in dem die Belackung, Belichtung und die Entwicklung der Filme durchgeführt wurde. Als Lack wurde der AZ5214E von Clariant verwendet. Dieser wurde mit einer Lackschleuder (4000 Umdrehungen/Minute, 40 s) gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt und dann 70 s lang bei 110°C ausgeheizt. Die Belichtung der Probe erfolgte mit einer optischen Bank. Dabei wurde eine Dia-Maske über ein Mikroskop 10-fach verkleinert auf die Lackoberfläche abgebildet. Die Probe wurde dann 40 s mit UV Licht (400 nm) belichtet. Nach einer Entwicklung von 23 s waren die Proben an den belichteten Stellen lackfrei. Eine der verwendeten Messgeometrien ist in Abb. 3.20 (c) gezeigt. Der Prozess erfolgte in zwei Stufen, wobei im ersten Schritt mit der in Abb. 3.20 (a) gezeigten Maske belichtet wurde. Der lackfreie Bereich ist weiß dargestellt, wo der Film mittels Argonionen Ätzen entfernt wurde. Somit existiert zwischen der weißen Struktur und dem Rest der Probe kein elektrischer Kontakt mehr. Danach wird der Lack mit Aceton entfernt. In der zweiten Stufe wurde mit der in Abb. 3.20 (b) dargestellte Maske belichtet und entwickelt. Danach wird 100 nm Gold auf die Probe gesputtert und der Lack und das sich darauf befindende Gold mit einem sogenannten Lift-Off Prozess entfernt. Für diesen wird die Probe für 20 Minuten in Aceton gebadet. Mit kurzen Ultraschallstößen wird der Lack mit dem darauf liegendem Gold entfernt, nur an den lackfreien

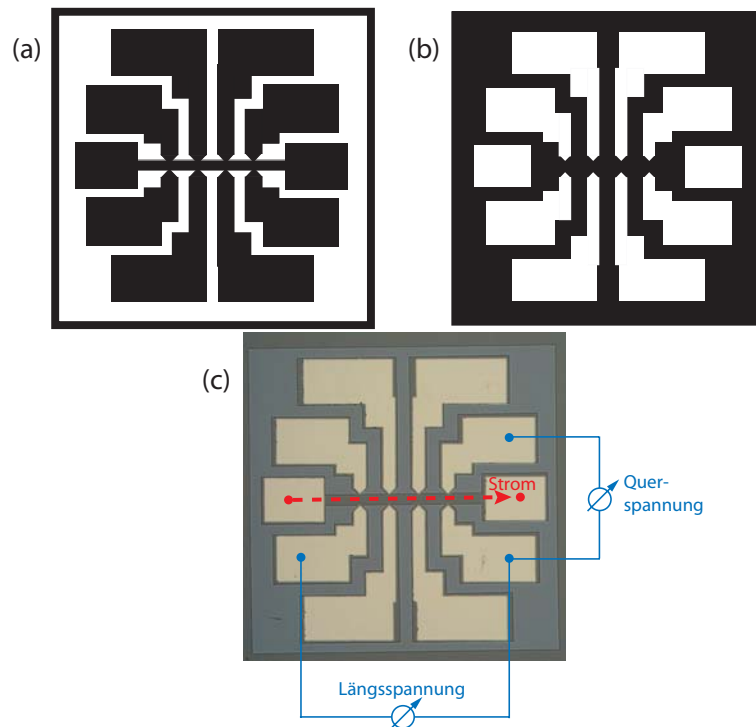


Abbildung 3.20: In (a) und (b) sind die zur Lithographie verwendeten Diamasken gezeigt, wobei der lackfreie Bereich jeweils weiß dargestellt ist. Die Maske in (a) wurde für den Ätzprozess und die in (b) zum Aufputtern der Goldkontakte verwendet. Ein Bild der fertigen Messstruktur ist in (c) dargestellt, wobei die gestrichelte rote Linie den Strompfad anzeigt und die blauen Linien die Kontakte, an denen Längs- und Querspannung simultan abgegriffen wurden.

Stellen bleibt die Goldschicht haften. Eine Fotografie der fertigen Struktur ist in Abb. 3.20 (c) gezeigt. Die Struktur besteht aus einem Messsteg über den ausgehend von den äußeren Kontakten ein Strom fließt (roter Pfeil). Am Messsteg sind acht Kontakte, über die eine Vierpunktmessung der Spannung durchgeführt werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Längs- und die Querspannung simultan gemessen, wie durch die blauen Linien skizziert.

3.9 Transmissionselektronenmikroskopie

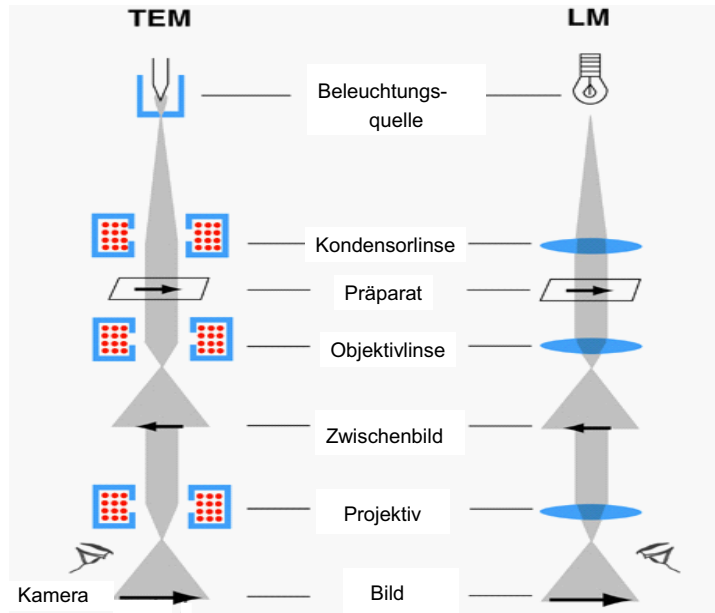


Abbildung 3.21: Vergleich zwischen Licht- (LM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

Die Messungen mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), die in dieser Arbeit gezeigt werden, wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn durchgeführt. Die Funktionsweise der TEM ist in Abb. 3.21 dargestellt. Hier ist ein Vergleich zwischen optischer Mikroskopie und TEM gezeigt. Der Aufbau der beiden Geräte ist ähnlich, nur die Bauart der Komponenten ist unterschiedlich. Als Beleuchtungsquelle wird bei TEM eine Elektronenquelle verwendet und als Linsen dienen Elektromagnete. Bei der TEM durchdringen die Elektronen die Probe und werden an den Atomen gebeugt. Damit die Elektronen die Probe passieren können, dürfen diese nur wenige nm dick sein. Um dies zu erreichen, ist eine spezielle Präparation der Proben notwendig, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll. Durch Fouriertransformation kann aus dem Beugungsbild der Elektronen ein hochauflösendes Bild des Kristalls erzeugt werden, auf dem einzelne Atome aufgelöst sind. Das verwendete TEM des Typs CM300 UT FEG von Philips ist in Abb. 3.22 gezeigt. Die Energie der auf die Probe auftreffenden Elektronen

betrag 297 keV. Zusätzlich zur hochauflösenden TEM kann mit diesem Gerät auch noch ener-

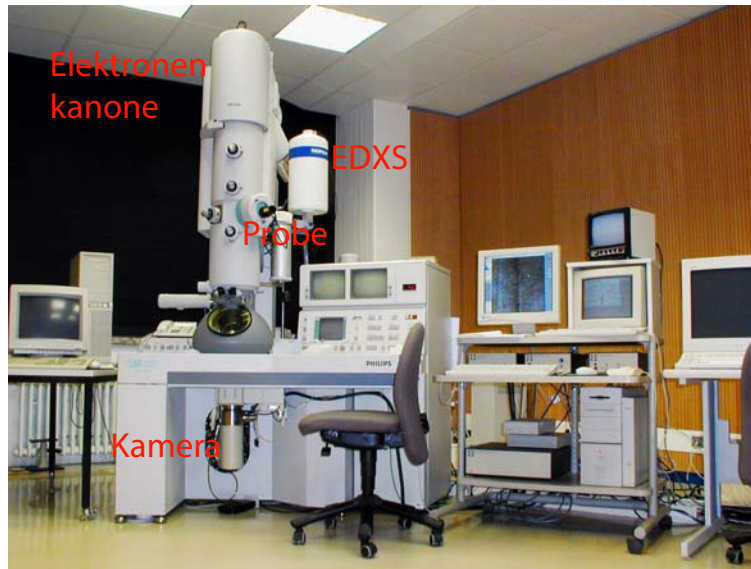


Abbildung 3.22: TEM CM300 UT FEG von Philips.

giedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: energy dispersive x-ray spectroscopy, EDXS) betrieben werden. Zwei Messmethoden der EDXS sind in Abb. 3.23 dargestellt. Dies ist zum einen die Elektronen Energieverlust Spektroskopie (engl.: electron energy loss spectroscopy, EELS) und zum anderen die Energiedispersive Röntgenstrahlung (engl.: energy dispersive x-ray; EDX). Dabei werden Elektronen eingestrahlt, die dann gebundene Elektronen aus besetzten in unbesetzte Schalen anheben können. Die dafür benötigte Energie ist ΔE und ist abhängig von der Kernladungszahl, also elementspezifisch. Zusätzlich zu ΔE verliert das Elektron durch Sekundärprozesse wie z.B. Coulombwechselwirkung den Energiebetrag δE . Dieser ist jedoch im Gegensatz zu ΔE kontinuierlich, so dass sich im Spektrum charakteristische Linien ergeben, die den intraatomaren Übergängen zugeordnet werden können. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 3.23 (a) gegeben. Mit dem CM300 UT FEG von Philips ist es zudem möglich EELS ortsaufgelöst zu messen. Dadurch kann eine Karte erstellt werden, die die Verteilung eines bestimmten Elements in der Schicht wiedergibt. In dotierten Systemen kann somit die homogene Verteilung des Dopanden überprüft werden. Diese spezielle Anwendung wird auch als Elektronenspektroskopische Bildaufnahme (engl.: electron spectroscopy imaging, ESI) bezeichnet. Beim Zurückfallen des angeregten Elektrons in seinen Grundzustand kann die Energie als Photon abgestrahlt werden. Diese Energie wird bei EDX gemessen und entspricht atomaren Übergängen, ist also ebenfalls elementabhängig. Die Funktionsweise von EDX ist in Abb. 3.23 (b) skizziert.

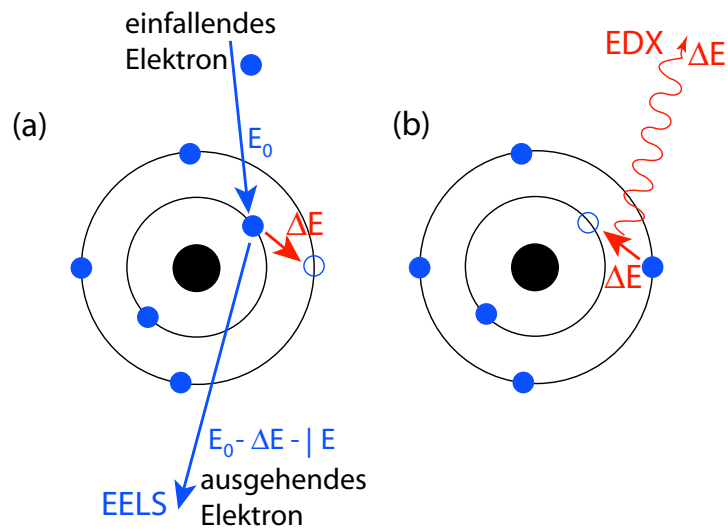


Abbildung 3.23: Funktionsweise von EDXS. (a) Das einfallende Elektron regt ein Elektron innerhalb der Atoms an. Der dadurch entstehende Energieverlust ist elementenspezifisch und wird für EELS verwendet. (b) Das zurückfallende Elektron sendet die Energie als Photon aus. Diese wird für EDX gemessen.

4 Probenherstellung

In diesem Kapitel wird zunächst das verwendete Material ZnO und seine Anwendungsgebiete vorgestellt. Danach wird auf die Herstellung der verwendeten Proben, insbesondere auf Wachstumsparameter wie Dotierung oder Substrate eingegangen.

4.1 ZnO

ZnO kristallisiert unter Normalbedingungen in einer hexagonalen Wurtzitstruktur, wie sie in Abb. 4.1 gezeigt ist. Aufgrund dieser Wurtzitstruktur besitzt ZnO eine spontane Polarisation, die theoretisch zu $-0,05 \text{ C/m}^2$ berechnet wurde [67]. Die experimentell bestimmten Werte für die Gitterkonstante a schwanken in der Literatur zwischen $0,32475 \text{ nm}$ und $0,32501 \text{ nm}$ und für c zwischen $0,52042 \text{ nm}$ und $0,52075 \text{ nm}$ (alle Werte wurden aus [25] entnommen). Die Einheitszelle besteht aus zwei Doppellagen, die jeweils aus einer Zn und einer O Schicht bestehen. Im

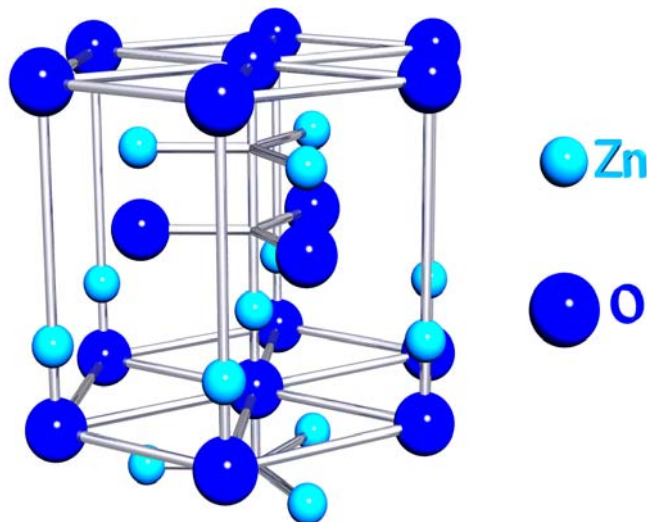


Abbildung 4.1: Kristallstruktur von ZnO.

Gegensatz zu den meisten kubischen System ist in ZnO die (0001) und die $(000\bar{1})$ Orientierung

aufgrund der Doppellagenstruktur nicht identisch. So wird die Zn-terminierte Oberfläche einer Doppellage als (0001)- und die O-terminierte als (000 $\bar{1}$)-Orientierung des ZnO-Kristalls bezeichnet.

4.2 Substrate

4.2.1 ZnO

Das erste Substratmaterial, das zum Wachstum verwendet wurde ist (0001) ZnO. Der große Vorteil ist, dass es aufgrund nahezu identischer Gitterkonstanten im Vergleich zu den Co-dotierten Filmen um ein quasi homoepitaktisches Wachstum handelt. Daher werden kaum Verspannungen in den abgeschiedenen Schichten erwartet. Die Substrate wurden von der Firma CrysTec bezogen und unterschieden sich von Charge zu Charge deutlich in ihren strukturellen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften. Daher wurde vor Gebrauch ein Mustersubstrat charakterisiert, um Störeinflüsse des Substrats speziell bei der magnetischen Charakterisierung auszuschließen. Für Transportexperimente waren Filme auf ZnO Substraten ungeeignet, da diese eine zu den Schichten vergleichbare elektrische Leitfähigkeit besaßen. Die Gitterkonstanten betragen nach Herstellerangaben $a = 0,325$ nm und $c = 0,521$ nm. [68]

4.2.2 Al₂O₃

Das zweite Substratmaterial ist Al₂O₃, dessen Gitterstruktur in Abb. 4.2 gezeigt ist. Al₂O₃ besitzt eine trigonale primitive Einheitszelle, die grün markiert ist. Allerdings kann die Struktur auch als hexagonal dargestellt werden (schwarze Linien). Die Gitterkonstanten betragen $a = 0,4763$ nm und $c = 1,3003$ nm [68]. Aus dem Unterschied der a Gitterkonstanten zwischen Substrat und Film, kann die Gitterfehlانpassung $\Delta a/a_{Substrat}$ berechnet werden. Diese beträgt hier im Vergleich zu ZnO 32%. Allerdings wächst ZnO in der Ebene um 30° verdreht auf der (0001) Al₂O₃ Orientierung auf [70], da sich neben dem Al Hexagon an der Oberfläche ein relativ zu diesem um 30° verdrehtes Sauerstoff Hexagon befindet. Die Gitterfehlانpassung beträgt in diesem Fall zwar nur noch 18%, ist aber dennoch groß, so dass keine kohärente Verspannung erwartet werden kann. Vielmehr bilden sich Defekte, wie Stapelfehler oder Versetzungen aus, um die Gitterfehlانpassung zu kompensieren. In Abb. 4.3 ist die relative Orientierung zwischen Film und Substrat an der Oberfläche dargestellt. [25] Vorteile der Al₂O₃ Substrate sind die geringen Kosten, sowie die Tatsache, dass sie elektrisch isolierend sind.

4.2.3 ScAlMgO₄

Das dritte Material, das bei der Probenherstellung als Substrat Verwendung fand, ist ScAlMgO₄. Es ist elektrisch isolierend und besitzt eine Gitterfehlانpassung zu ZnO von 0,09%. Allerdings ist es ziemlich teuer und war nur mit gespaltener Oberfläche verfügbar und nicht poliert, wie die anderen Substratmaterialien. Da das Material an einer Stelle nur durch van der Waals Kräfte gebunden ist, kann es relativ gut entlang der (0001) Ebene gespalten werden, wodurch allerdings

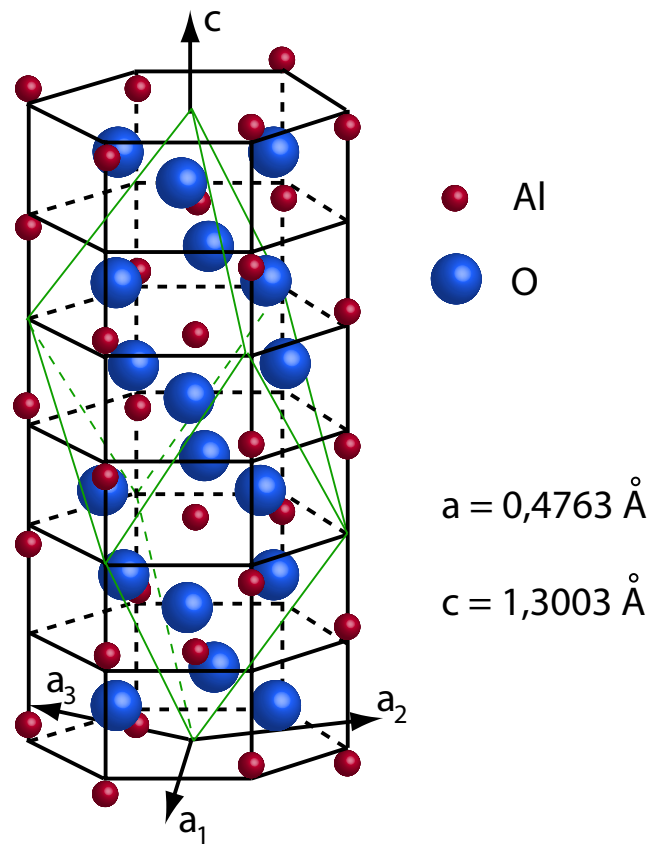


Abbildung 4.2: Kristallstruktur von Al_2O_3 . Die Al-Atome sind rot, die O-Atome blau dargestellt. Die grünen Linien markieren die trigonale primitive Zelle. Nach [69]

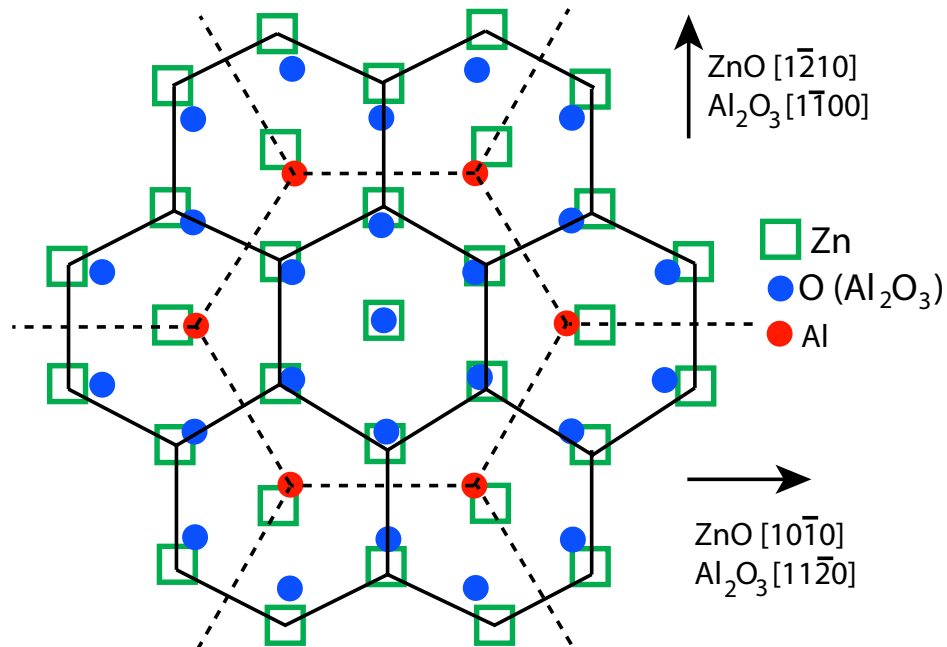


Abbildung 4.3: Orientierung in der Ebene der ZnO Filme auf Al₂O₃ Substraten. Die grünen Quadrate repräsentieren die Zn Atome, die blauen Kreise die Sauerstoffatome im Al₂O₃ Gitter. Die Linien zeigen die hexagonalen Gitter von ZnO (durchgezogen) und Al₂O₃ (gestrichelt) an. Die Orientierung der Gitterstrukturen ist um 30° gegeneinander verdreht. [25]

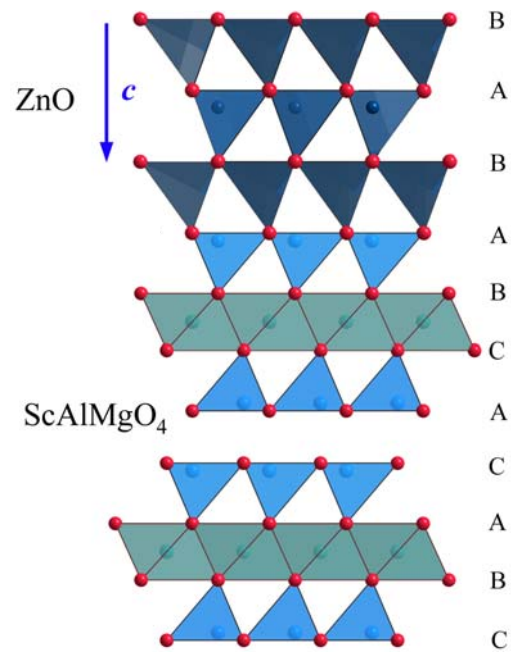


Abbildung 4.4: Schnitt durch die Kristallstruktur von ScAlMgO_4 , die aus drei gegeneinander versetzten Blöcken besteht, von denen hier zwei gezeigt sind. Zwischen den Blöcken sind die rot dargestellten Sauerstofflagen nur durch van-der-Waals Kräfte verbunden, wodurch sich das Material an diesen Stellen gut spalten lässt. Oben ist der Schnitt durch die ZnO Kristallstruktur gezeigt, das auf ScAlMgO_4 in $(000\bar{1})$ Orientierung aufwächst.

an der Oberfläche eine Terrassenstruktur entsteht. Dadurch wächst das Targetmaterial auf den einzelnen, gegeneinander isolierten, Bereichen getrennt auf. Da diese Bereiche gegeneinander verkippt sein können, führt dies bei der strukturellen Untersuchung vermehrt zu Doppelstrukturen auf den Reflexen. Außerdem musste bei der Strukturierung der Proben für den Magnettransport darauf geachtet werden, dass der Messsteg nicht über Terrassengrenzen verläuft, da sich an diesen Defekte, wie z. B. Korngrenzen ausbilden könnten. In Abb.4.4 ist ein Schnitt durch die Kristallstruktur von ScAlMgO_4 dargestellt, wobei die Gitterkonstanten $a = 0,3246 \text{ nm}$ und $c = 2,5195 \text{ nm}$ betragen. [71] Die Struktur besteht aus drei Blöcken, die gegeneinander versetzt sind, wobei jeder dieser Blöcke aus einer (111) orientierten ScO_y Lage, die in einer Kochsalzstruktur kristallisiert ist, und einer (0001) Wurtzit $(\text{Mg,Al})\text{O}_x$ Schicht besteht. Zwischen den Blöcken befindet sich die Orte, an denen das Material gespalten werden kann, da die Struktur hier nur durch Van-der-Waals Kräfte gebunden ist. ZnO wächst auf (0001) ScAlMgO_4 in (000 $\bar{1}$) Orientierung [72].

4.3 Probenwachstum

In dieser Arbeit wurden Co-dotierte ZnO Filme mit PLD gewachsen, deren Co Konzentration stets bei 5% lag. Das Wachstum fand in einer Ar Prozessatmosphäre statt, um die Ausbildung von Defekten zu fördern, die nach dem in Kapitel 2.1 beschriebenen Modell für Ferromagnetismus in Co-dotiertem ZnO notwendig sind. Die Wachstumsparameter sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. In Tabelle 4.2 ist eine tabellarische Übersicht über die für diese Arbeit verwendeten

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Wachstumsparameter der in dieser Arbeit verwendeten Proben.

Atmosphäre	Ar
Druck	$4 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$
Anzahl der Pulse	10000
Energiedichte	$2,0 \text{ J/cm}^2$
Pulsenergie	450 mJ
Pulsfrequenz	2 Hz
T_W	300°C, 320°C, 400°C, 500°C, 600°C

Proben gegeben. Aufgrund der großen Schichtdicke ($\gg 100 \text{ nm}$) konnte diese nicht mehr durch Röntgenreflektometrie bestimmt werden, weshalb ein Erfahrungswert verwendet wurde. Früher wurden Filme mit 3000 Pulsen abgeschlossen, deren Dicke sich zwischen 100 und 113 nm bewegte. [73] Daher werden Filme mit 10000 Pulsen mit einer Dicke von 350 nm abgeschätzt. Die einzige verfügbare Möglichkeit, Informationen über die Schichtdicke zu erhalten, sind RHEED Oszillationen. Aufgrund der Kristallstruktur von ZnO werden zwei Oszillationen pro Einheitszelle erwartet, da zwei ladungsneutrale Blöcke in dieser vorhanden sind. Allerdings wurden bei den Proben auf ZnO keine Oszillationen und auf Al_2O_3 und ScAlMgO_4 diese nur sporadisch beobachtet. Wurden Oszillationen gemessen, dann nur innerhalb der ersten 1000 Laserpulse.

Tabelle 4.2: Tabellarische Übersicht über die verwendeten Proben. Ein \checkmark markiert das Wachstum einer Probe mit dem entsprechenden T_W auf dem Substratmaterial.

T_W	Substrat		
	ZnO	Al ₂ O ₃	ScAlMgO ₄
300°C	\checkmark	\checkmark	\checkmark
320°C		\checkmark	\checkmark
400°C	\checkmark	\checkmark	\checkmark
500°C	\checkmark	\checkmark	\checkmark
600°C	\checkmark	\checkmark	
320°C (ZnO)		\checkmark	\checkmark

In Abb. 4.5 sind zwei Beispiele dargestellt, wie aus der Anzahl der Oszillationen die Schichtdicke abgeschätzt werden kann. In (a) ist die Intensität eines RHEED Reflexes einer Probe auf ScAlMgO₄ mit $T_W = 320^\circ\text{C}$ gezeigt. Innerhalb von 197 s wurden hier 45 Oszillationen beobachtet. Das entspricht 22,5 Einheitszellen und somit, bei einer Gitterkonstante $c = 0,521$ nm einer Schichtdicke von 11,72 nm. Wird dieser Wert auf 10000 Pulse bei 2 Hz, also auf 5000 s hochgerechnet, ergibt sich eine Gesamtschichtdicke $d = 297$ nm. In (b) ist die Messung für eine Probe auf ScAlMgO₄ mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ dargestellt. Hier wurden in 197,3 s 55 RHEED Oszillationen gemessen, wodurch sich ein $d = 363$ nm. Obwohl diese, abgesehen von T_W , beiden Proben unter nominell identischen Prozessbedingungen hergestellt wurden, unterscheiden sie sich ausgehend von den RHEED Oszillationen. Somit ist die Abschätzung der Schichtdicke mit 350 nm fehler-

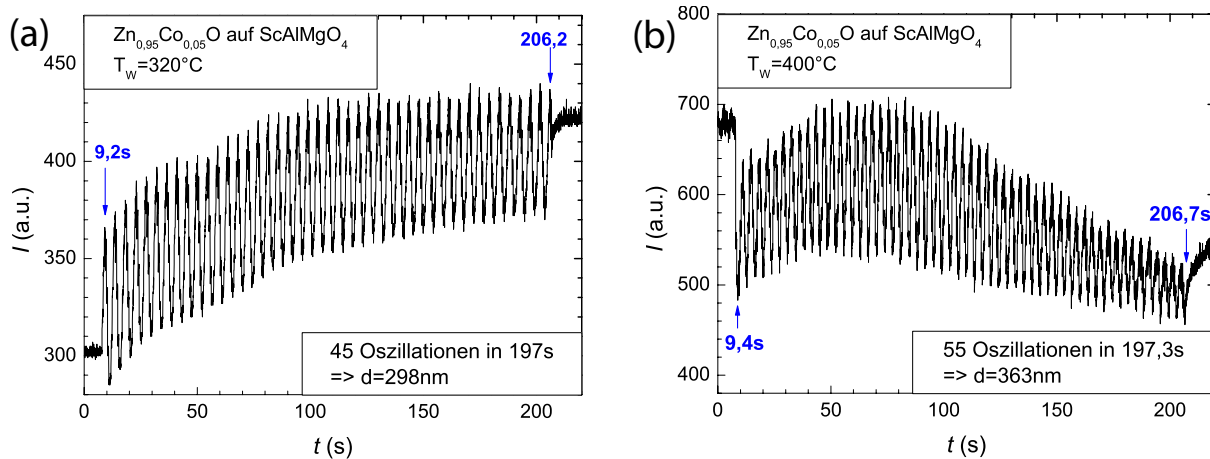


Abbildung 4.5: RHEED-Oszillationen von Filmen auf ScAlMgO₄ bei (a) $T_W = 320^\circ\text{C}$ und (b) $T_W = 400^\circ\text{C}$. Aus der Anzahl der Oszillationen innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls kann die Schichtdicke abgeschätzt werden.

behaftet. Da aber keine Möglichkeit bestand, die Schichtdicke der Proben exakt zu bestimmen, wird im weiteren Verlauf $d = 350$ nm verwendet. Die Unsicherheit führt allerdings dazu, dass

4 Probenherstellung

Absolutwerte von Größen, in die die Schichtdicke einfließt, schwer vergleichbar sind. Hier ist vor allem die Magnetisierung der Filme aus SQUID Magnetometrie Messungen zu nennen, die in μ_B pro Co Atom angegeben wird, aber auch in die Berechnung des spezifischen Widerstands geht die Filmdicke mit ein.

5 Röntgendiffraktometrie

Die Kristallstruktur und -qualität der gewachsenen Filme wurde mittels Röntgendiffraktometrie (engl.: x-ray diffractometry, XRD) untersucht. Eine ausführliche Beschreibung dieser Technik und der verwendeten Messmethoden ist in Kapitel 3.5 gegeben. Wie bereits in Kapitel 4 dargelegt, handelt es sich bei ZnO, Al₂O₃ und ScAlMgO₄ um hexagonale Systeme, in denen die Indizierung nach Miller mit vier Kristallachsen (hkl) stattfindet, um die Eindeutigkeit der Indizierung zu gewährleisten. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in [73]. Da zwei der in dieser Arbeit verwendeten Substrate eine relative große *c* Gitterkonstante besitzen, treten Werte für *l* größer als 10 auf. Um die Eindeutigkeit zu gewährleisten, wird in diesen Fällen zwischen *k* und *l* ein Abstand eingefügt. Für andere Gitterstrukturen, wie z. B. kubische Systeme, werden drei Indizes (hkl) verwendet.

5.1 ω - 2θ Messungen

Die erste und wesentlichste Frage, die sich nach dem Wachstum der Schichten stellt, ist, ob das gewünschte Material kristallin auf das Substrat aufgewachsen ist. Die nächste ist die Frage nach der Phasenreinheit der Proben. Beide Fragen können mit ω - 2θ Messungen beantwortet werden. In Abb. 5.1 sind Messungen der Filme auf ZnO dargestellt, die in einem Winkelbereich für 2θ von 10 bis 140° durchgeführt wurden. Abb. 5.1 (a) zeigt den kompletten Messbereich, wobei die drei intensitätsstarken Reflexe dem Substrat zugeordnet werden können. Diese sind der (0002) bei 34,4°, der (0004) bei 72,3 und der (0006) Reflex bei 125,6°. Der schwache Reflex bei 52,7° ist keine Fremdphase, sondern der (0003) Reflex der Substrats oder des Films und ist eigentlich aus Symmetriegründen verboten. Aber durch lokale Verzerrungen kann dieser dennoch mit schwacher Intensität beobachtet werden. Die Reflexe der Filme befinden sich, da sich die Gitterkonstanten aufgrund des quasi-homoepitaktischen Wachstums kaum unterschieden, dicht neben den Substratreflexen. Abb. 5.1 (b), (c) und (d) sind Vergrößerungen der Bereiche um die (0002), (0004) und (0006) Reflexe des Substrats. Die (0002) Reflexe der Filme befinden sich bei kleineren Winkeln als die des Substrats. Die Position des Reflexes schiebt mit steigendem T_W zu höheren Winkeln von 33,64° ($T_W = 300^\circ\text{C}$) zu 34,34° ($T_W = 600^\circ\text{C}$), wie in Abb. 5.1 (b) gezeigt. Bei dem Film mit $T_W = 300^\circ\text{C}$ scheint unter dem Substrat- und dem Filmreflex mit dem klaren Maximum ein zweiter breiter Reflex zu liegen, dessen Maximum aber aufgrund der Überlagerung mit den anderen nicht bestimmt werden konnte und wahrscheinlich von einer zweiten kristallinen Zn_{0,95}Co_{0,05}O-Phase verursacht wird. Bei den (0004) Filmreflexen liegt die Position zwischen 70,91° und 72,4° (Abb. 5.1 (c)). Bei höheren Winkeln sind nur noch die (0006) Reflexe der Proben mit $T_W = 500^\circ\text{C}$ und 600°C bei Winkeln von 124,12° und 124,8° beobachtbar. Eine Auflistung der gemessenen Positionen ist in Tabelle 5.1 gegeben. Die Berechnung der Git-

5 Röntgendiffraktometrie

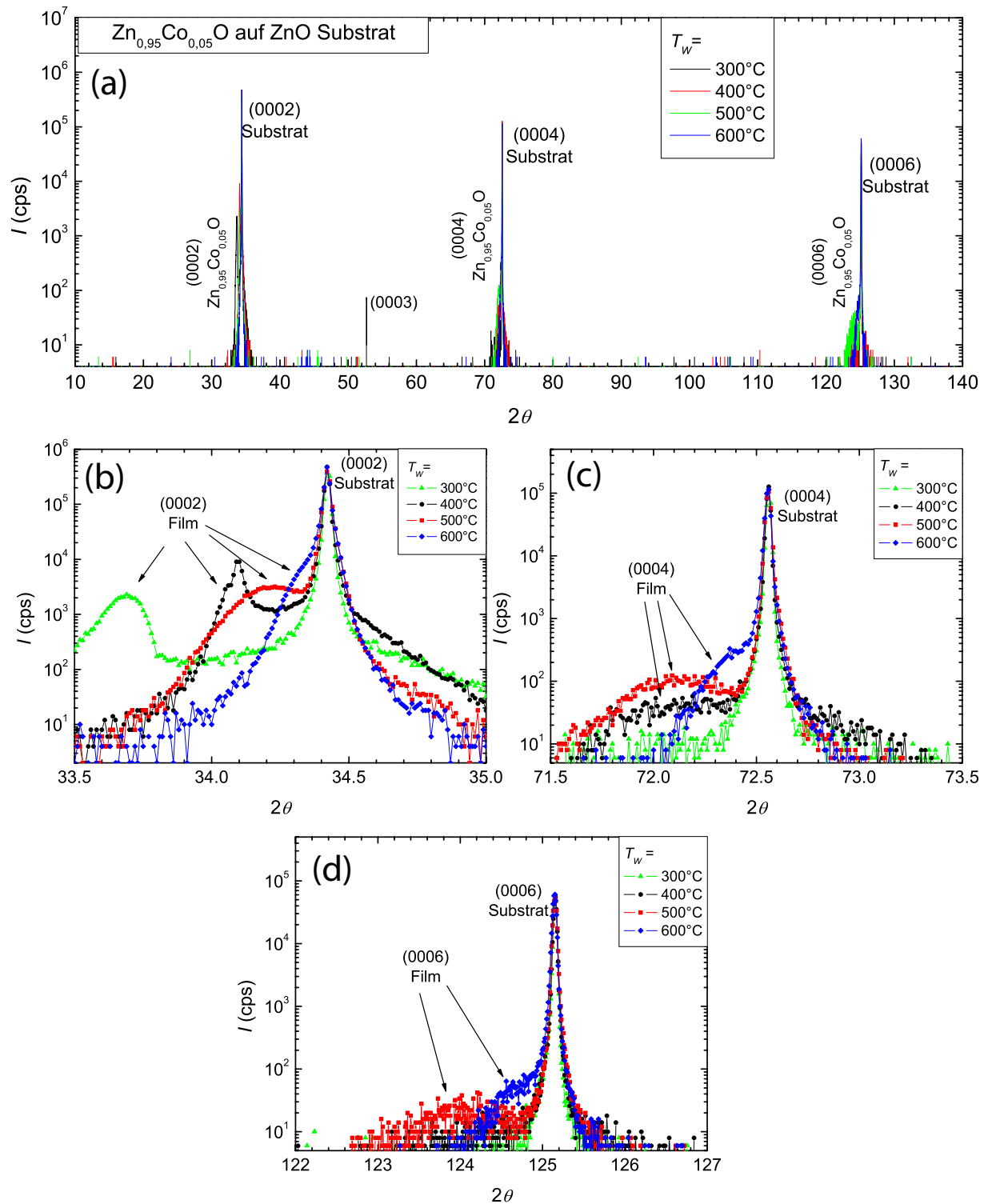


Abbildung 5.1: ω - 2θ Messungen der Filme auf ZnO . Im Teilgraph (a) ist der gesamte Winkelbereich der Messungen von 10 - 140° gezeigt. In (b), (c) und (d) sind Vergrößerungen der Bereiche um die (0002), (0004) und (0006) Reflexe dargestellt.

Tabelle 5.1: 2θ Positionen der XRD Reflexe der Proben auf ZnO.

T_W	(0002)	(0004)	(0006)
300°C	33,64°	70,91°	
400°C	34,09°	72,24°	
500°C	34,24°	72,13°	124,12°
600°C	34,4°	72,4°	124,8°

terkonstanten c erfolgt über die Bragg Bedingung, wie sie in Gleichung (3.1) vorgestellt wurde, allerdings sind die einzelnen Werte fehlerbehaftet. Eine bekannte Fehlerquelle ist die Kalibrierung der 2θ Achse. Um diesen möglichst gering zu halten, wird vor jedem Probeneinbau der Nullpunkt des 2θ Winkels auf das Maximum des Strahlprofils geeicht. Auch eine Abweichung der Probenposition von der ω Drehachse, die trotz sorgfältiger Eineichung aufreten kann, ist eine Unsicherheitsquelle. Aber nicht nur Eichungen führen zu Fehlern, sondern auch die Tatsache, dass die betrachteten Proben flach und nicht entlang der 2θ Achsen gekrümmt sind, und auch die Absorption der Proben ist nicht immer vernachlässigbar. Um nun c von diesen Fehlerquellen zu korrigieren, kann die so genannte Nelson-Riley Methode angewendet werden. Für diese müssen Reflexe verschiedener Ordnung gemessen werden, z. B. die (0002), (0004) und (0006). Dann werden aus den einzelnen Positionen der Reflexe die Gitterkonstanten nach der Braggbedingung berechnet und über den Funktionswert der Nelson-Riley Funktion $f(\theta)$ des zugehörigen Winkels θ aufgetragen. [74] Die Nelson-Riley Funktion lautet

$$f(\theta) = \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \quad (5.1)$$

Die Werte werden mit einer Gerade gefittet und nach $f(\theta) = 0$ extrapoliert. Um die Nelson-Riley Methode sinnvoll anwenden zu können, sollten mindestens drei Messwerte vorhanden sein, was sie bei den gemessenen Proben nur für jene mit $T_W = 500^\circ\text{C}$ und 600°C verwendbar macht. Bei den anderen werden die über die Braggbedingung berechneten Werte für c gemittelt und als Fehler die normale Standardabweichung angegeben. Die berechneten Werte sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. In allen Proben sind also Reflexe zu beobachten, die dem gewünschten Material

Tabelle 5.2: Gitterkonstanten c der Proben auf ZnO. Sofern drei Messwerte für c aus den (0002), (0004) und (0006) Reflexen bestimmt werden konnten ($T_W = 500^\circ\text{C}$ und 600°C), wurde das Nelson-Riley Verfahren verwendet. War dies nicht der Fall ($T_W = 300^\circ\text{C}$ und 400°C), wurden die Werte über die Bragg Bedingung berechnet und als Fehler die Standardabweichung angegeben.

T_W	c [nm]
300°C	$0,532 \pm 8,6 \cdot 10^{-4}$
400°C	$0,524 \pm 2,0 \cdot 10^{-3}$
500°C	$0,5232 \pm 1,2 \cdot 10^{-4}$
600°C	$0,5217 \pm 2,4 \cdot 10^{-4}$

$\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ zugeordnet werden können. In den in Abb. 5.1 gezeigten Messungen sind keine kristallinen Fremdphasen zu erkennen. Wird allerdings der Winkelbereich von 2θ zwischen 40° und 50° genauer betrachtet, also mit einer erhöhten Integrationszeit von bis zu 400 s pro Messpunkt, ist es möglich, in allen Proben eine schwache Fremdphase aufzulösen. Diese Messungen sind in Abb. 5.2 dargestellt. Die Intensität der Reflexe, gemessen über dem Rauschlevel, reicht dabei von 0,4 ($T_W = 400^\circ\text{C}$) bis zu 6,8 cps ($T_W = 600^\circ\text{C}$). Die Zuordnung dieser Fremdphase ist nicht eindeutig, da sich in diesem Bereich die Reflexe von (111) fcc Co ($44,216^\circ$), (0002) hcp Co ($44,484^\circ$), (400) ZnCo_2O_4 ($44,74^\circ$) und (400) Co_3O_4 ($44,81^\circ$) befinden. Die Werte für fcc und hcp Co wurden aus den Gitterkonstanten $a = 0,3545$ nm für fcc Co und $c = 0,4070$ nm und $a = 0,2507$ nm für hcp Co [75] berechnet. Die Werte für ZnCo_2O_4 und Co_3O_4 wurden [17] entnommen. In Abb. 5.2 sind die Positionen der aufgeführten Reflexe durch vertikale Linien gekennzeichnet. Zum Vergleich sind zwei $\omega - 2\theta$ Messungen des gleichen ZnO Substrats ohne Film gezeigt. Das Substrat wurde vor jeder Messung neu eingeeicht, es wurde also nicht zweimal der gleiche Ort beleuchtet. Außerdem wurde die Probe auch neu auf einem Probenträger montiert, so dass auch die Probenhintergründe voneinander abweichen. Beide Messungen verlaufen knapp unterhalb der Reflexe der Proben mit $T_W = 300^\circ\text{C}$ und 400°C . Allerdings weichen sie im Bereich von $2\theta = 43^\circ$ bis 45° voneinander ab. Die magentafarbene Kurve zeigt hier einen scharfen Reflex, der die Messung an der Probe mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ berührt. Somit kann ein Einfluss des Substrats oder andere externe Einflüsse, wie der Probenträger auf Reflexe mit geringer Intensität nicht ausgeschlossen werden, was die Existenz der Fremdphase in den Proben mit $T_W = 300^\circ\text{C}$ und 400°C in Frage stellt. Allerdings besitzen die vermeintlichen Fremdphasenreflexe eine große Linienbreite, während für das Substrat aufgrund seiner hohen kristallinen Qualität eher schmale, scharfe Linien erwartet werden, wie die in der magentafarbenen Substratkurve in Abb. 5.2.

Unter der Annahme, dass es sich um kristalline Nanopartikel handelt, kann aus der Halbwertsbreite (FWHM) B der Diffraktionslinie der Durchmesser d der Partikel über die Scherrerformel abgeschätzt werden. [74]

$$d = \frac{0,9\lambda_{Cu,K\alpha 1}}{B \cos \theta_B} \quad (5.2)$$

$2\theta_B$ ist dabei der Winkel des Maximums, B und $2\theta_B$ wurden mit einem Gaussfit der $\omega - 2\theta$ Messung bestimmt. Die Werte von $2\theta_B$, B , der Intensitäten I und die daraus resultierenden Durchmesser d sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Dabei ist zu beachten, dass B nicht nur durch die

Tabelle 5.3: Abschätzung der Partikelgrößen für die Fremdphase in Proben auf ZnO. Diese wurden über die Scherrerformel berechnet aus der Position des Reflexes und der Halbwertsbreite B . zusätzlich ist die Intensität I des Fremdphasenreflexes aufgeführt.

T_W	$2\theta_B$	B	I [cps]	d [nm]
300°C	$44,66^\circ$	$2,0^\circ$	0,5	4,3
400°C	$44,25^\circ$	$3,9^\circ$	0,4	2,2
500°C	$44,36^\circ$	$2,5^\circ$	3,6	3,4
600°C	$44,19^\circ$	$1,6^\circ$	6,8	5,4

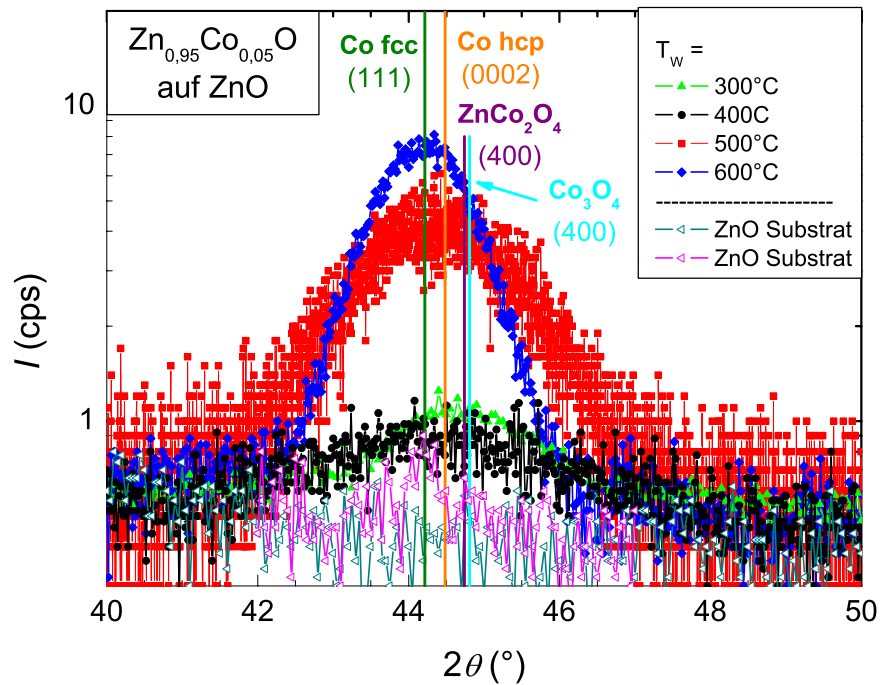


Abbildung 5.2: Reflex einer Fremdphase in den Filmen auf ZnO. Die Positionen in Frage kommender Materialien sind durch vertikale Linien angezeigt. Eine eindeutige Zuordnung kann aufgrund der Linienbreite nicht erfolgen. Zusätzlich zu den Messungen der Co-dotierten Proben, sind auch zwei Messungen eines ZnO Substrats dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass die intensitätsschwachen Reflexe der Proben mit $T_W = 300^\circ\text{C}$ und 400°C nur knapp über dem Substratniveau liegen. Eine der Substratmessungen zeigt sogar einen scharfen Reflex, der die Messkurve der 400°C Probe berührt, was die Existenz der Fremdphase in Frage stellt. Allerdings spricht die große Linienbreite für die Fremdphase.

5 Röntgendiffraktometrie

Partikelgröße verursacht wird, sondern auch apparative Einflüsse eine Rolle spielen und diese nicht getrennt werden können. Somit wird der Wert für B überschätzt, weshalb die Scherrerformel nur eine untere Abschätzung von d liefert. In Kapitel 6.1 wird gezeigt werden, dass sich die berechneten Durchmesser mit denen aus den $M(H)$ Messungen bestimmten, korrelieren lassen, was wiederum auf die Fremdphase als den Ursprung der in Abb. 5.2 gezeigten Kurven, auch für die mit $T_W = 300^\circ\text{C}$ und 400°C , hindeutet.

In Abb. 5.3 sind neben den ω - 2θ Messungen der $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ Proben auf Al_2O_3 auch noch die eines nicht Übergangsmetall dotierten ZnO Film mit $T_W = 320^\circ\text{C}$ gezeigt. In (a) ist der gesamte 2θ Winkelbereich von 10° bis 140° dargestellt. Die scharfen Reflexe bei $41,6^\circ$ und $90,7^\circ$ sind die (0006) bzw. (000 12) Reflexe des Al_2O_3 Substrats. Der schwache scharfe Peak bei $20,5^\circ$ gehört zu dem eigentlich verbotenen (0003) Reflex des Substrats und die schwachen Reflexe bei $44,3^\circ$, $77,6^\circ$ und $111,0^\circ$ sind auf den Proben selber zurückzuführen. In den Bereichen um 34° , 72° und 125° wurden die (0002), (0004) und (0006) Reflexe der Proben beobachtet, von denen in den Teilgraphen (b) bis (d) Vergrößerungen gezeigt sind. Eine Übersicht über Positionen der Filmreflexe ist in Tabelle 5.4 gegeben. Die Co-dotierten Proben mit $T_W \geq 400^\circ\text{C}$ haben annähernd

Tabelle 5.4: 2θ Positionen der XRD Reflexe der Filme auf Al_2O_3 . Bei den Filmen mit $T_W = 300^\circ\text{C}$ und 320°C wurde beim (0002) Reflex eine Doppelstruktur beobachtet, weshalb in diesen Fällen zwei Werte angegeben sind.

T_W	(0002)	(0004)	(0006)
300°C	$34,03^\circ / 34,5^\circ$	$71,79^\circ$	$123,25$
320°C	$34,21^\circ / 34,5^\circ$	$72,04^\circ$	$123,79$
400°C	$34,41^\circ$	$72,54^\circ$	$125,11$
500°C	$34,42^\circ$	$72,57^\circ$	$125,17^\circ$
600°C	$34,41^\circ$	$72,53^\circ$	$125,07^\circ$
320°C (ZnO)	$34,32^\circ$	$72,29^\circ$	$124,42^\circ$

Tabelle 5.5: Gitterkonstanten c der Proben auf Al_2O_3 Substrat. Die Bestimmung erfolgte über das Nelson-Riley Verfahren, mit Ausnahme des zweiten Reflexes, der bei den Co-dotierten Proben mit $T_W = 300^\circ\text{C}$ und 320°C beobachtet wurde. Hier wurde c aus der Bragg Bedingung bestimmt.

T_W	c [nm]
300°C	$0,5251 \pm 8,1 \cdot 10^{-5} / 0,520$
320°C	$0,5240 \pm 3,0 \cdot 10^{-5} / 0,520$
400°C	$0,5208 \pm 1,8 \cdot 10^{-5}$
500°C	$0,5206 \pm 1,2 \cdot 10^{-5}$
600°C	$0,5209 \pm 1,5 \cdot 10^{-5}$
320°C (ZnO)	$0,5225 \pm 2,3 \cdot 10^{-5}$

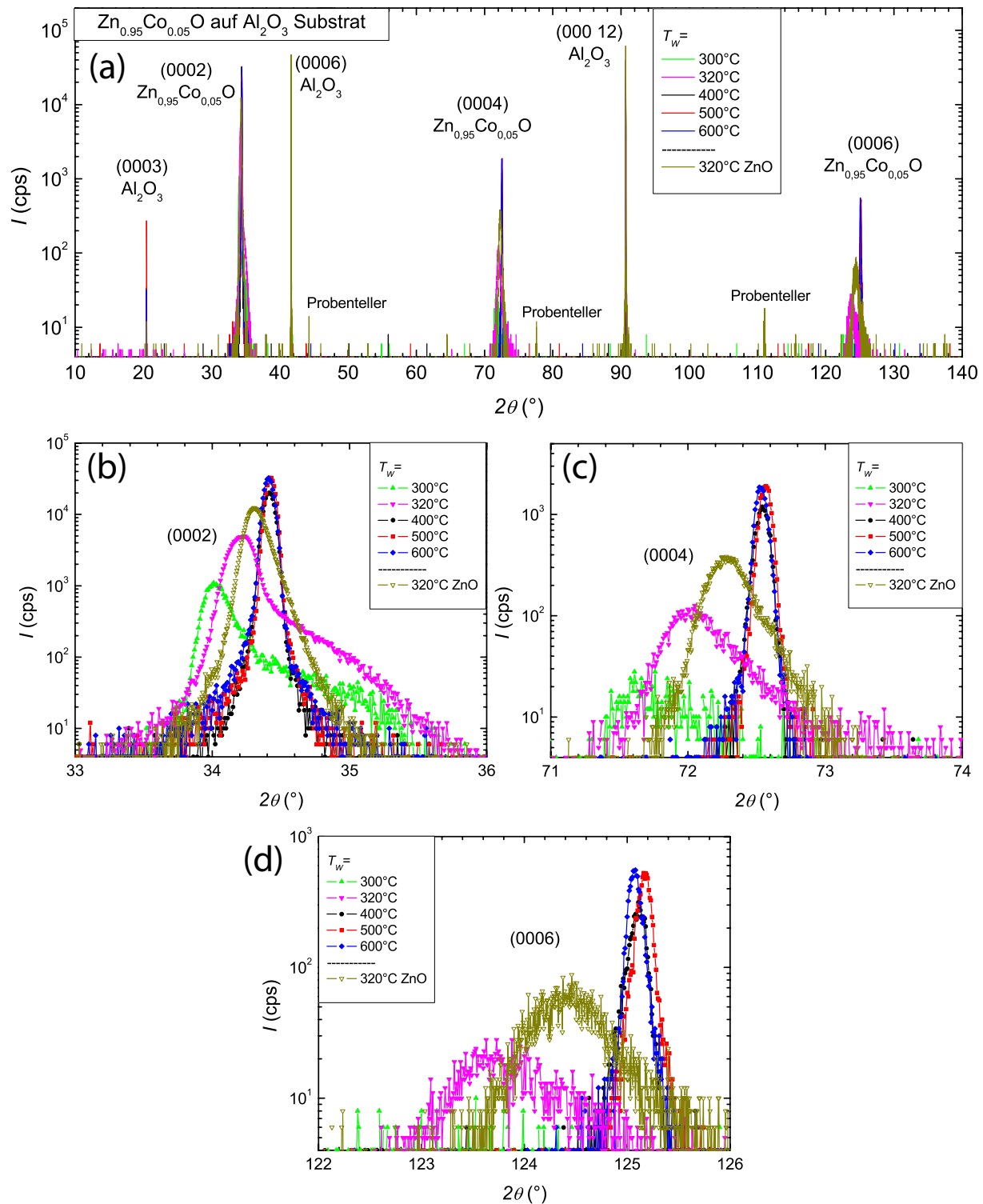


Abbildung 5.3: ω - 2θ Messungen der Proben auf Al_2O_3 . In (a) ist der gesamte Winkelbereich von 10 bis 140° gezeigt. Die Vergrößerungen der Bereiche um die (0002), (0004) und (0006) Filmreflexe sind in (b) bis (d) gegeben.

gleiche c Gitterkonstanten, die im Bereich des Literaturwerts für ZnO liegen. Für $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ Filme mit kleinerem T_W wurden größere Werte für c beobachtet. Auch die nicht Co-dotierte Probe zeigte ein im Vergleich zum Literaturwert erhöhtes c . Wie bei den Proben mit ZnO Substrat wurde bei den Co-dotierten Filmen mit $T_W \leq 400^\circ\text{C}$ ein Doppelpeak bei den (0002) Reflexen beobachtet. Die zweiten Reflexe liegen bei $34,5^\circ$ und entsprechen $c = 0,520$ nm. Bei der nicht Co-dotierten ZnO Probe ist keine Doppelstruktur zu erkennen. Die berechneten Werte für c sind in Tabelle 5.5 aufgelistet, wobei alle Werte, außer dem für die zweiten Reflexe der Doppelstrukturen, mit dem Nelson-Riley Verfahren berechnet wurden. Die Werte bewegen sich für die Co-dotierten Proben zwischen 0,5206 nm und 0,5251 nm. Für die nicht Übergangsmetall-dotierte Probe wurde ein c von 0,5225 nm bestimmt.

Nun stellt sich die Frage, ob die in den Proben auf ZnO aufgetretene Fremdphase auch auf

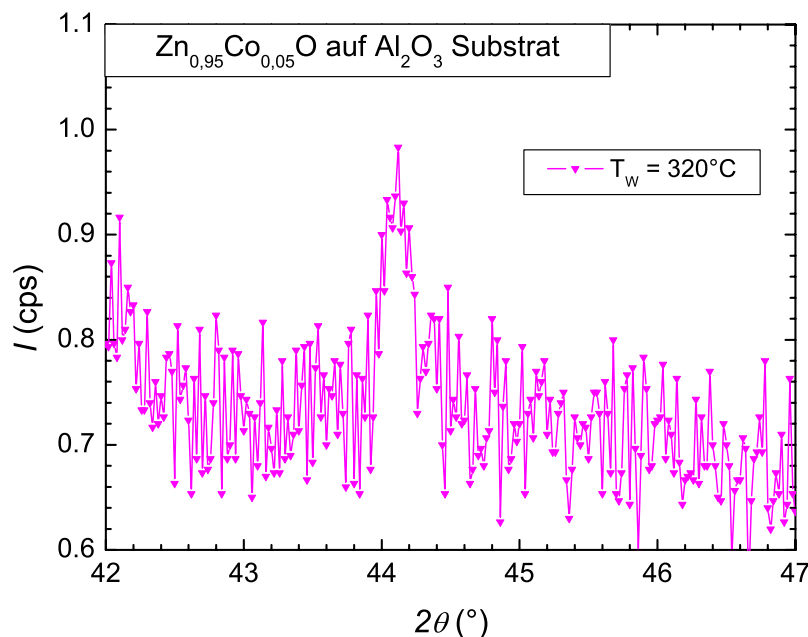


Abbildung 5.4: ω - 2θ Messungen einer eventuellen Fremdphase in der Probe auf Al_2O_3 mit $T_W = 320^\circ\text{C}$. Aufgrund der geringen Halbwertsbreite, ist die Zuordnung zu einer kristallinen Fremdphase fraglich.

Al_2O_3 beobachtet werden kann. Der einzige Reflex im Bereich zwischen 42° und 47° wurde in der $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ Probe mit $T_W = 320^\circ\text{C}$ gemessen und ist in Abb. 5.4 gezeigt. Seine Position ist $44,11^\circ$ und die Halbwertsbreite wurde zu $0,26^\circ$ bestimmt. Daraus ergibt sich aus der Scherrerformel (Gleichung (5.2)) eine Partikelgröße von 33 nm. Da dieser Wert um eine Größenordnung von dem aus der Magnetisierung bestimmten abweicht (unter der Annahme, dass es sich um metallisches Kobalt handelt), ist es fraglich, ob es sich hier wirklich um die gleiche Fremdphase handelt,

wie in den Proben auf ZnO. Aufgrund der hohen Schärfe des Reflexes ist ein Einfluss des Substrats oder wahrscheinlicher.

Die ω - 2θ Messungen der Proben auf ScAlMgO_4 sind in Abb. 5.5 gezeigt. In (a) ist der gesamte Winkelbereich von 10° bis 140° sichtbar. Neben den $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ Proben ist auch hier eine nicht Co-dotierte Probe mit $T_W = 320^\circ\text{C}$ gezeigt. Diese wurde in einem Winkelbereich von 30° - 80° gemessen. ScAlMgO_4 Substrate zeigen eine große Zahl an Reflexen, die in Abb. 5.5 mit der jeweiligen Ordnung beschriftet sind. Neben diesen sind auch hier wieder die (0002), (0004) und (0006) Reflexe der Proben sichtbar. Außerdem treten Reflexe bei z. B. 29° auf, die nicht eindeutig zugeordnet werden können. Es wird vermutet, dass diese durch eine Kombination aus Verzerrung und der Terrassenstruktur der Substrats zustande kommen. Dies wird durch die Schärfe der Reflexe mit Halbwertsbreiten $< 0,1^\circ$ unterstützt, die aufgrund der Scherrergleichung eine Zuordnung zu einer kristallinen Fremdphase unwahrscheinlich macht. In Abb. 5.5 (b), (c)

Tabelle 5.6: 2θ Positionen der (0002), (0004) und (0006) Reflexe für Proben auf ScAlMgO_4 . Bei den Filmen mit $T_W = 300^\circ\text{C}$, 320°C und 500°C wurde eine Doppelstruktur auf den Reflexen beobachtet, weshalb für diese zwei Werte angegeben sind.

T_W	(0002)	(0004)	(0006)
300°C	$34,17^\circ / 34,5^\circ$	$71,95^\circ$	$123,52^\circ$
320°C	$34,2^\circ / 34,34^\circ$	$72,1^\circ / 72,44^\circ$	$124,0^\circ / 124,85^\circ$
400°C	$34,37^\circ$	$72,42^\circ$	$124,80^\circ$
500°C	$34,33^\circ / 34,41^\circ$	$72,41^\circ / 72,50^\circ$	
320°C (ZnO)	$34,38^\circ$	$72,46^\circ$	

und (d) sind Vergrößerungen der Bereiche um die (0002), (0004) und (0006) Reflexe der Proben gezeigt. Die Probe mit $T_W = 300^\circ\text{C}$ scheint analog zu den Proben auf ZnO und Al_2O_3 wiederum eine Doppelstruktur zu besitzen, die allerdings nur beim (0002) Reflex beobachtet werden kann. Die Co-dotierte Probe mit $T_W = 320^\circ\text{C}$ zeigt eine klare Doppelstruktur für alle Ordnungen. Beim (0002) Reflex scheint diese sogar von einem breiten dritten Reflex überlagert, dessen Position aber nicht eindeutig bestimmt werden kann. Wie die Probe auf Al_2O_3 zeigt auch auf ScAlMgO_4 die nicht Übergangsmetall-dotierte Probe mit $T_W = 320^\circ\text{C}$ keinerlei Doppelstruktur auf den Reflexen. Die Probe mit $T_W = 500^\circ\text{C}$ zeigt ebenfalls eine Doppelstruktur, die allerdings hier im Gegensatz zu den vorher diskutierten Proben auch auf den Substratreflexen gemessen wurde. Dies ist zu beobachten, wenn der Strichfokus des Diffraktometers zwei Kristallite oder wie im Fall von ScAlMgO_4 ebenfalls möglich, über zwei Terrassen reicht. Generell ist analog zu den Proben auf Al_2O_3 auch hier zu beobachten, dass bei den Co-dotierten Proben mit $T_W < 400^\circ\text{C}$ die Reflexe im Gegensatz zu den anderen Proben zu kleineren Winkeln hin verschoben sind, während sich die Positionen der Reflexe bei den Proben mit $T_W \geq 400^\circ\text{C}$ nicht wesentlich unterscheidet. Allerdings stimmt diese Position nicht mit der überein, die bei den Proben mit Al_2O_3 Substraten beobachtet wurden. Im Vergleich zu diesen liegen die Reflexe auf ScAlMgO_4 bei kleineren Winkeln. Die bestimmten Positionen der Reflexe sind in Tabelle 5.6 aufgelistet, wogegen die daraus berechneten Gitterkonstanten c in Tabelle 5.7 zu finden sind. Dabei wurde für

5 Röntgendiffraktometrie

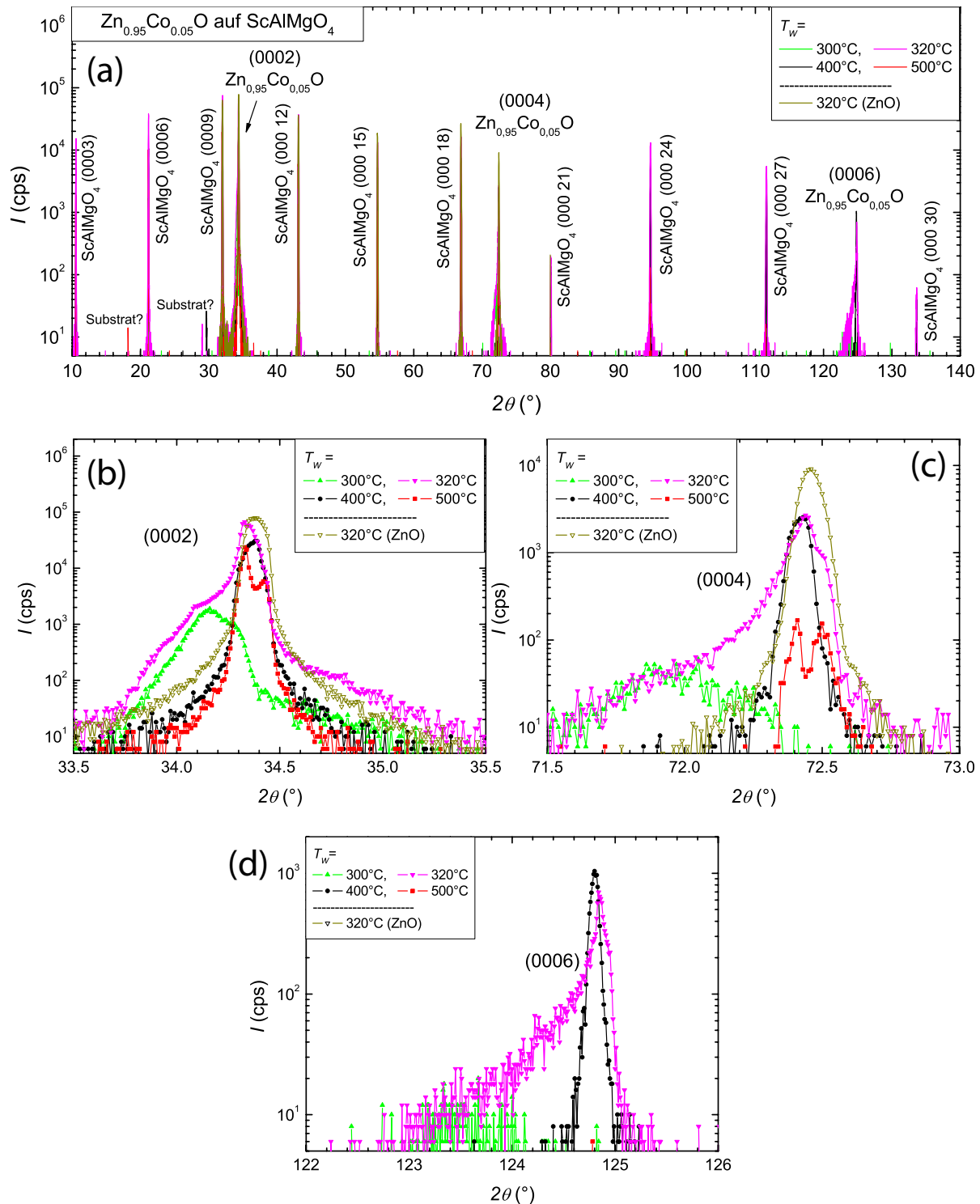


Abbildung 5.5: ω - 2θ Messungen der Proben auf ScAlMgO_4 . In (a) ist der gesamte Winkelbereich von $2\theta = 10 - 140^\circ$ dargestellt. Die Teilgraphen (b)-(d) zeigen Vergrößerungen der Messungen in den Bereichen um die (0002), (0004) und (0006) Reflexe der Filme.

Tabelle 5.7: Gitterkonstanten c der Proben auf ScAlMgO_4 . Soweit möglich, d. h. bei Vorhandensein von drei Messwerten, wurden die Werte über das Nelson-Riley Verfahren bestimmt. War dies nicht der Fall, wurde die Gitterkonstante über die Braggbedingung berechnet. Der angegebene Fehler entspricht der Standardabweichung.

T_W	c [nm]
300°C	$0,5246 \pm 2,5 \cdot 10^{-5} / 0,520$
320°C	$0,5234 \pm 1,5 \cdot 10^{-5} / 0,5213 \pm 6,7 \cdot 10^{-5}$
400°C	$0,5216 \pm 5,7 \cdot 10^{-5}$
500°C	$0,5218 \pm 2,7 \cdot 10^{-4} / 0,5210 \pm 1,7 \cdot 10^{-4}$
320°C (ZnO)	$0,5213 \pm 3,4 \cdot 10^{-5}$

die Proben, bei denen drei Reflexe auftreten, das Nelson-Riley Verfahren zur Bestimmung von c angewendet. In den anderen Fällen wurde wie bei den Filmen auf ZnO verfahren und der Mittelwert bestimmt und als Fehler die normale Standardabweichung angegeben. Die Messung der auf ZnO beobachteten Fremdphase im Bereich zwischen $2\theta = 40 - 50^\circ$ ist für Proben auf ScAlMgO_4 nicht möglich, da bei $43,1^\circ$ der (000 12) Reflex des Substrats liegt und die eventuell vorhandenen kleinen Reflexe der Fremdphase überlagert.

5.2 Reciprocal space mappings

Um auch die in der Filmebene liegende Gitterkonstante a bestimmen zu können, wurden reciprocal space mappings (rsm) gemessen. Aus der Position eines asymmetrischen Reflexes kann, wie in Kapitel 5 beschrieben, sowohl die a als auch die c Gitterkonstante bestimmt werden. Für die Filme auf ZnO wurde der $(\bar{1}014)$ Reflex verwendet. In Abb. 5.6 ist ein rsm des Films auf ZnO

Tabelle 5.8: Gitterkonstanten a und c der Proben mit ZnO Substraten aus reciprocal space mappings.

T_W	Film		Substrat	
	c [nm]	a [nm]	c [nm]	a [nm]
400°C	$0,5230 \pm 5,3 \cdot 10^{-4}$	$0,3249 \pm 6,5 \cdot 10^{-4}$	$0,5206 \pm 6,5 \cdot 10^{-5}$	$0,3249 \pm 1,6 \cdot 10^{-4}$
500°C	$0,5232 \pm 2,6 \cdot 10^{-4}$	$0,3235 \pm 6,5 \cdot 10^{-4}$	$0,5206 \pm 6,5 \cdot 10^{-5}$	$0,3251 \pm 1,6 \cdot 10^{-4}$
600°C	$0,5215 \pm 2,6 \cdot 10^{-4}$	$0,3236 \pm 6,5 \cdot 10^{-4}$	$0,5206 \pm 6,5 \cdot 10^{-5}$	$0,3247 \pm 1,6 \cdot 10^{-4}$

mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ dargestellt. Hier ist in (a) ein Konturplot und in (b) eine dreidimensionale Darstellung der $(\bar{1}014)$ Reflexe von Film und Substrat gegeben. Der Filmreflex liegt unterhalb von dem des Substrats, die Gitterkonstanten a von Substrat und Film sind mit $0,3249$ nm gleich. Bei c hingegen weichen die beiden voneinander ab, wobei für den Film ein c von $0,530$ nm und für das Substrat ein c von $0,5206$ nm bestimmt wurde. Das rsm des $(\bar{1}014)$ des Films mit $T_W = 500^\circ\text{C}$

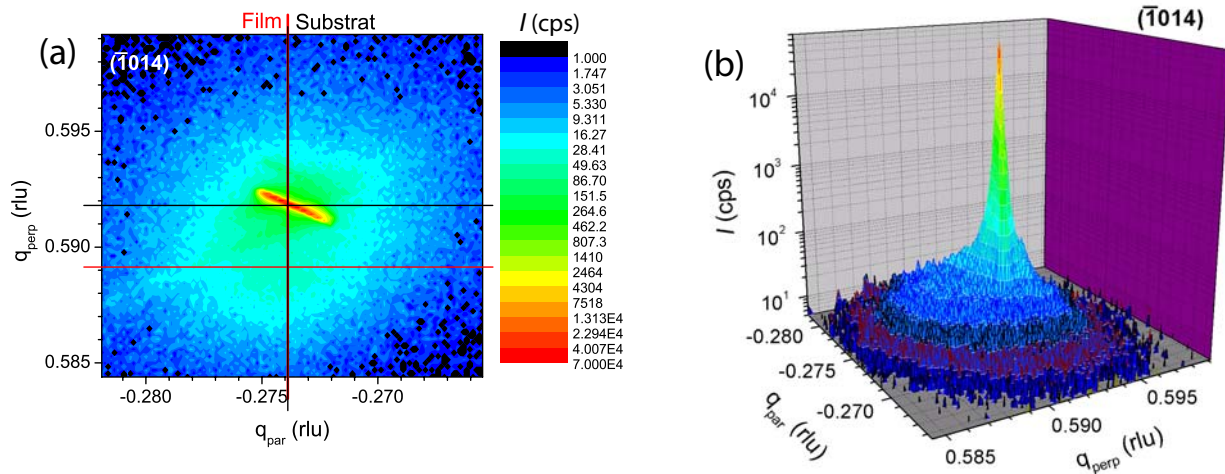


Abbildung 5.6: Reciprocal space mapping des Films auf ZnO mit $T_W = 400^\circ\text{C}$. (a) zeigt eine zweidimensionale und (b) eine dreidimensionale Darstellung der $(\bar{1}014)$ Reflexe von Film und Substrat. Die Positionen von q_{par} und q_{perp} von Substrat und Film sind in (a) durch schwarze bzw. rote Linien angedeutet.

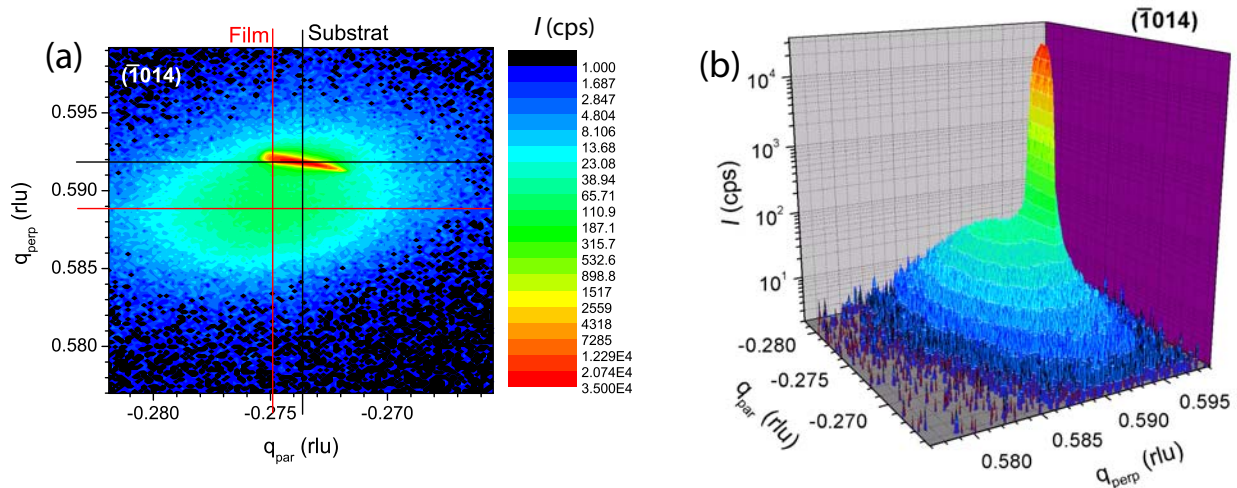


Abbildung 5.7: Reciprocal space mapping einer Probe auf ZnO mit $T_W = 500^\circ\text{C}$. Im Teilgraphen (a) ist eine zweidimensionale und in (b) eine dreidimensionale Darstellung der $(\bar{1}014)$ Reflexe von Film und Substrat zu sehen. Die schwarzen bzw. roten Linien zeigen die Positionen von q_{par} und q_{perp} von Substrat und Film an.

auf ZnO ist in Abb. 5.7 gezeigt. Die gemessenen Gitterkonstanten c betragen 0,5232 nm für den Film und 0,5206 nm für das ZnO Substrat. Die Werte der in-plane Gitterkonstante a wurden zu 0,3235 nm im Film und 0,3251 nm im Substrat bestimmt. Die Abweichung in den a Gitterkonstanten deutet auf eine Relaxation des Films hin. Für die Probe auf ZnO mit T_W 600°C ist das

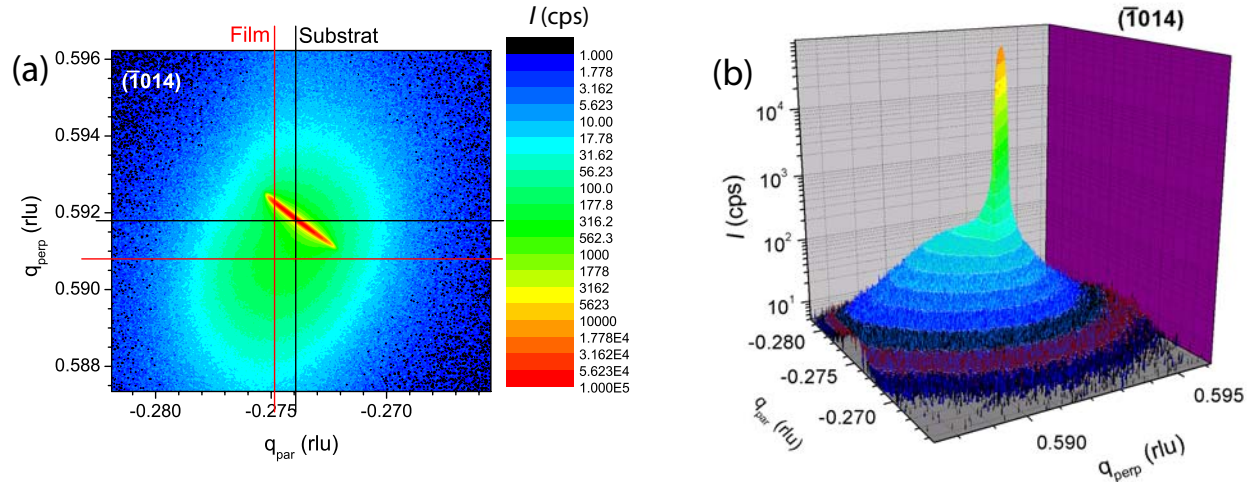


Abbildung 5.8: Reciprocal space mapping einer Probe auf ZnO mit $T_W = 600^\circ\text{C}$. (a) zeigt eine zweidimensionale und (b) eine dreidimensionale Darstellung der $(\bar{1}014)$ Reflexe von Film und Substrat. Die Positionen von q_{par} und q_{perp} von Substrat und Film sind in (a) durch schwarze bzw. rote Linien angedeutet.

rsm des $(\bar{1}014)$ Reflexes in Abb. 5.8 gezeigt. Wie bei der Probe mit $T_W = 500^\circ\text{C}$ weichen auch hier die Werte für a von Film (0,3236 nm) und Substrat (0,3247 nm) voneinander ab, was bedeutet, dass auch dieser Film während des Wachstums relaxiert. Als Werte für c wurden 0,5215 nm für den Film und 0,5206 nm für das Substrat gemessen. Eine Auflistung der aus den rsm bestimmten Gitterkonstanten für Filme und Substrate ist in Tabelle 5.8 gegeben.

Ein Vergleich der c aus den ω - 2θ -Messungen mit denen aus den rsm ist in Abb. 5.9 (a) dargestellt. Die Werte stimmen im Rahmen der Fehler gut überein. Zum Vergleich ist als blaue Linie der Literaturwert für ZnO eingezeichnet. Es ist deutlich zu sehen, dass die Werte der Filme darüber liegen. In Abb. 5.9 (b) ist a über T_W aufgetragen. Für die Probe mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ stimmt der Wert im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem Literaturwert für ZnO überein, während die Werte von a der Proben mit höherem T_W unter diesem liegen.

Abb. 5.10 und 5.11 zeigen rsm von $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ Filmen auf Al_2O_3 mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ bzw. 600°C . Dabei zeigen (a) und (b) eine 2- bzw 3-dimensionale Darstellung der $(\bar{2}11\ 12)$ Substratsreflexes und (c) und (d) die entsprechenden Darstellungen des $(\bar{1}014)$ Reflexes des Films. Die Tatsache, dass diese beiden Reflexe in einer Ebene gemessen werden können, zeigt, dass der $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ Film relativ zum Substrat um 30° verdreht aufwächst, wie in Kapitel 4 beschrieben. Somit muss, wie in Abb. 4.3 dargestellt, der Abstand, der für den Film gemessenen Streuebenen mit einem Faktor $2/\sqrt{3}$ multipliziert werden, um die Gitterkonstante a des Films zu erhalten. Die berech-

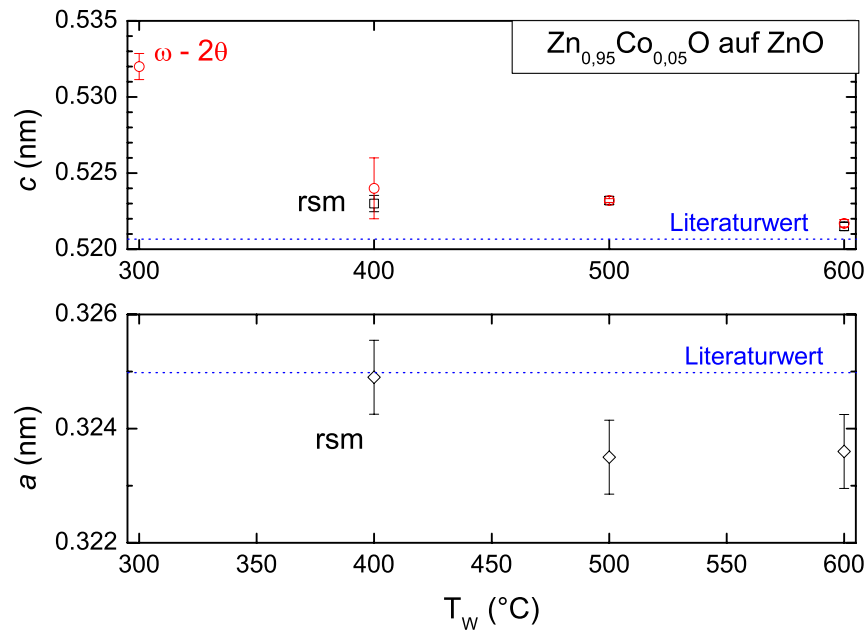


Abbildung 5.9: Vergleich der Werte für a und c aus ω - 2θ (rote Kreise) und rsm Messungen (schwarze Quadrate). In (a) ist der Vergleich der Werte für c , in (b) die Werte für a aus den rsm gezeigt. Zum Vergeich sind die Literaturwerte durch blaue Linien gekennzeichnet.

Tabelle 5.9: Gitterkonstanten a und c der Proben auf Al_2O_3 aus reciprocal space mappings.

T_w	Film		Substrat	
	c [nm]	a [nm]	c [nm]	a [nm]
400°C	$0,5210 \pm 5,2 \cdot 10^{-4}$	$0,3241 \pm 3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,3000 \pm 5,4 \cdot 10^{-5}$	$0,4751 \pm 2,4 \cdot 10^{-4}$
600°C	$0,5211 \pm 5,2 \cdot 10^{-4}$	$0,3245 \pm 1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,2999 \pm 5,4 \cdot 10^{-5}$	$0,4752 \pm 2,4 \cdot 10^{-4}$

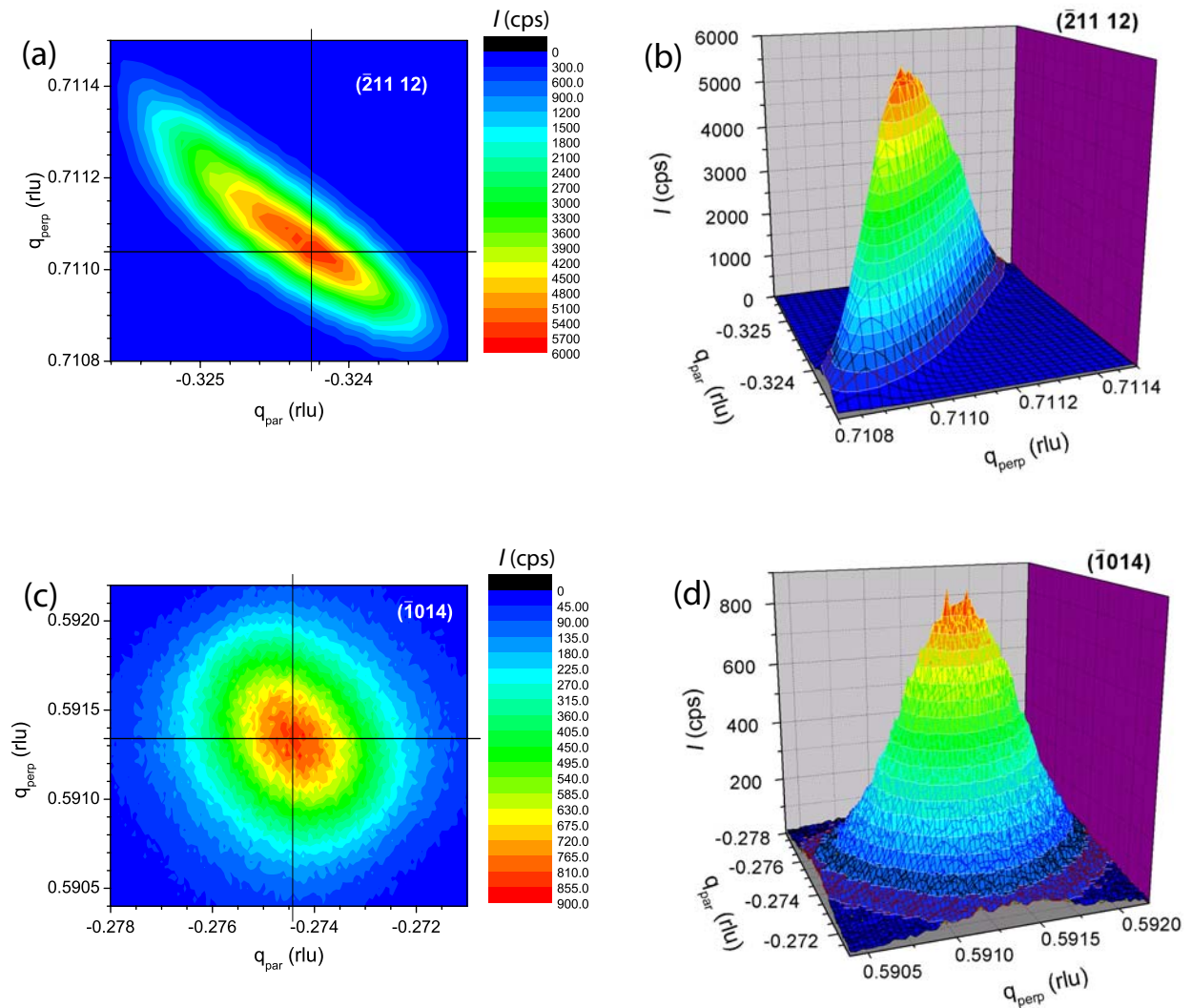


Abbildung 5.10: Reciprocal space mapping einer Probe auf Al_2O_3 mit $T_W = 400^\circ\text{C}$. In (a) und (b) sind zwei- und dreidimensionale Darstellungen des $(\bar{2}11\ 12)$ Substratreflexes gezeigt. In den Teilgraphen (c) und (d) ist der $(\bar{1}014)$ Reflex des Films dargestellt. Die Positionen der Maxima in (a) und (c) sind mit schwarzen Linien angezeigt.

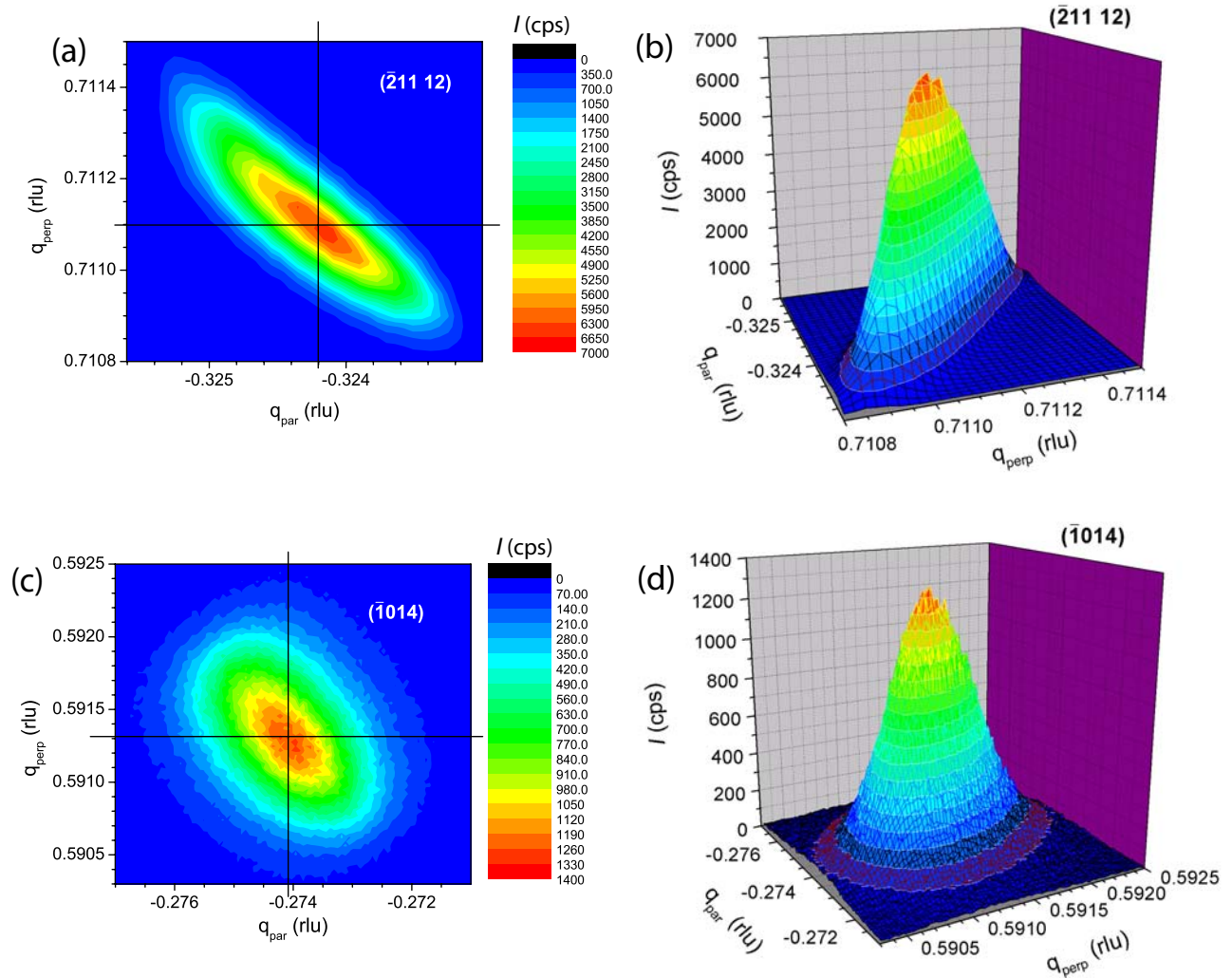


Abbildung 5.11: Reciprocal space mapping einer Probe auf Al₂O₃ mit T_W = 600°C. In den Teilgraphen (a) und (b) sind zwei- und dreidimensionale Darstellungen des (211 12) Substratreflexes zu sehen. (c) und (d) zeigen Messungen des (1014) Filmreflexes. Die Positionen der Maxima in (a) und (c) sind mit schwarzen Linien angezeigt.

neten Gitterkonstanten a und c von Substrat und Film können Tabelle 5.9 entnommen werden. Im Vergleich zu den ω - 2θ -Messungen sind die Werte mit 0,5210 bzw. 0,5211 nm für c leicht erhöht. Die a Gitterkonstanten liegen mit 0,3241 und 0,3245 nm knapp unter dem Literaturwert für ZnO. Die Werte für c der Substrate liegen im Rahmen des Literaturwerts, während die für a im Vergleich leicht reduziert sind.

5.3 Rocking curves

Tabelle 5.10: FWHM der rocking curves gemessen an den (0002) Reflexen der Filme.

T_W	Substrat		
	ZnO	Al ₂ O ₃	ScAlMgO ₄
300°C	0,042°	0,83°	0,016°
320°C		0,87°	0,028°
400°C	0,015°	0,21°	0,019°
500°C	0,51°	0,16°	0,016°
600°C		0,11°	
320°C (ZnO)	0,90°		0,07°

Wie in Kapitel 3.5 dargestellt, ist die Halbwertsbreite (FWHM) der rocking curves ein Maß für die Mosaizität der Schichten. In Tabelle 5.10 sind die Werte der FWHM der Schichten auf verschiedenen Substraten aufgelistet. Die Proben auf ZnO und ScAlMgO₄ Substraten zeigen eine hohe kristalline Qualität mit FWHM bis zu 0,015°. Die einzige Ausnahme stellt der Film auf ZnO mit $T_W = 500^\circ\text{C}$ dar, der eine Halbwertsbreite von 0,51° besitzt. Proben mit Al₂O₃ Substraten hingegen besitzen im Vergleich zu den Filmen auf ZnO und ScAlMgO₄ eine deutlich schlechtere kristalline Qualität, was durch $\text{FWHM} > 0,1^\circ$ angezeigt wird. Beispiele für rocking curves sind in Abb. 5.12 dargestellt. Proben auf ScAlMgO₄ besitzen aufgrund der Terrassenstruktur des Substrats mehrere Maxima, da die einzelnen Terrassen leicht gegeneinander verkippt sein können. In diesem Fall wurde zur Bestimmung der FWHM der intensivitätsstärkste Reflex verwendet. Für Filme auf ZnO und Al₂O₃ wurde hingegen, wie erwartet, nur ein Maximum beobachtet.

5.4 Zusammenfassung und Diskussion

Für die Proben auf ZnO, Al₂O₃ und ScAlMgO₄ Substraten mit verschiedenen T_W wurden ω - 2θ Messungen durchgeführt, wobei für alle Proben Filmreflexe beobachtet wurden, die bestätigen, dass das gewünschte Material aufgewachsen ist. Für die Zn_{0,95}Co_{0,05}O Proben auf ZnO wurde ein Schieben der c Gitterkonstante zu kleineren Werten mit wachsendem T_W beobachtet, wobei die Werte mit 0,5217 nm bis 0,532 nm über dem Literaturwert von ZnO lagen. Zusätzlich wird der Reflex bei $T_W = 300^\circ\text{C}$ durch einen breiten Untergrund überlagert, der von einer zweiten kristallinen Phase herrührt. Allerdings konnte für diese aufgrund der Überlagerung der zwei Film-

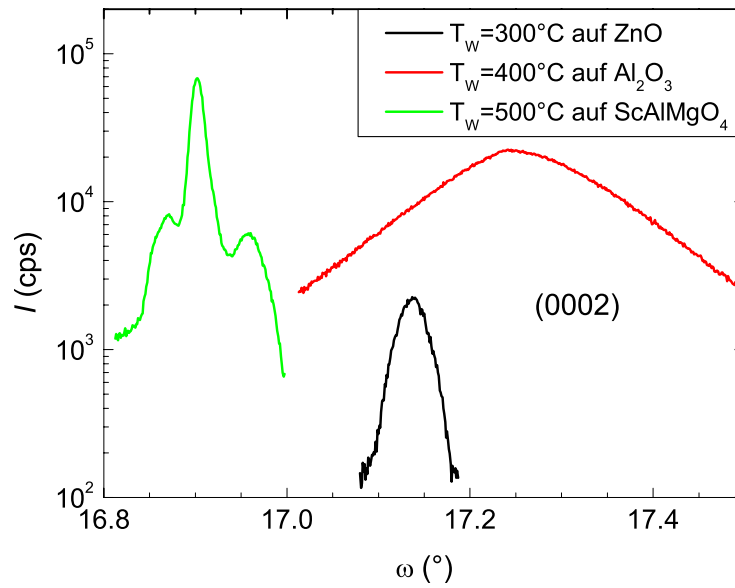


Abbildung 5.12: Beispiele für rocking curves von Filmen auf verschiedenen Substraten.

phasen und des ZnO Substrats kein Maximum in der Messung und somit auch kein c bestimmt werden. Bei den Filmen auf Al_2O_3 wurde für die mit $T_W = 300$ und 320°C eine im Vergleich zu den anderen Proben erhöhte c Gitterkonstante beobachtet. Außerdem wurde hier, wie auf ZnO, für den (0002) Reflex eine zweite kristalline Phasen beobachtet, während bei höheren Ordnungen nur noch ein Maximum gemessen wurde. Für Proben mit höheren T_W wurde nur ein Maximum beobachtet und die bestimmten c Gitterkonstanten liegen im Bereich des Literaturwerts für ZnO. Proben, die auf ScAlMgO_4 abgeschieden wurden, besitzen analog zu denen auf ZnO und Al_2O_3 , für $T_W < 400^\circ\text{C}$ einen Doppelstruktur auf dem (0002) Reflex, für die Probe mit $T_W = 320^\circ\text{C}$ wurden sogar drei Phasen beobachtet. Die Werte von c sind im Vergleich zum Literaturwert für ZnO erhöht, besitzen aber für Proben mit $T_W \geq 400^\circ\text{C}$ einen annähernd konstanten Wert. Für Proben mit niedrigeren T_W wurden höhere Werte für c bestimmt.

Für Co-dotierte Proben auf ZnO Substraten wurde neben den (0002), (0004) und (0006) Film Reflexen auch noch eine Fremdphase im Winkelbereich von 2θ zwischen 40 und 50° detektiert werden. Während die Intensität für Proben mit $T_W = 500^\circ\text{C}$ und 600°C sich deutlich vom Substratlevel abhebt, ist die Zuordnung bei niedrigeren T_W nicht ganz eindeutig. Allerdings spricht die spektrale Breite der Reflexe gegen einen Einfluss des Substrats. Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung kann eine untere Grenze der Partikelgröße abgeschätzt werden, die im Bereich zwischen $2,2$ und $5,4$ nm liegt. Eine eindeutige Identifizierung der Fremdphase konnte nicht durchgeführt werden, da im fraglichen Bereich Reflexe von hcp-Co, fcc-Co, Co_3O_4 und ZnCo_2O_4 möglich sind. Für Proben auf Al_2O_3 konnte diese Fremdphase nicht beobachtet werden. Zwar war für eine Probe auf Al_2O_3 mit $T_W = 320^\circ\text{C}$ ein Reflex in diesem Bereich sichtbar, aber aufgrund des-

sen Schärfe ist das Substrat oder der Probenträger als Ursache eher wahrscheinlich. Für Proben auf ScAlMgO₄ liegt bei 43,1° der (000 12) Reflex des Substrats und überlagert somit eventuell vorhandene Fremdphasenreflexe in diesem Bereich.

Reciprocal space mappings (rsm) für Proben auf ZnO zeigten, dass die Schichten auch in der Filmebene orientiert sind. Die bestimmte a Gitterkonstante des Films mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ ist im Bereich der des Substrats, was auf eine kohärente Verspannung schließen lassen könnte. Bei höheren T_W weicht das a des Films von dem des Substrats ab, d. h. die Filme sind relaxiert. Für Filme auf Al₂O₃ wurden rsms für Proben mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ und 600°C gemessen. Die Tatsache, dass der $(\bar{1}014)$ Reflex des Films und der $(\bar{2}11\ 12)$ Reflex des Substrats in einer Ebene des reziproken Raums gemessen wurden, bestätigt, dass der Zn_{0,95}Co_{0,05}O Film um 30° verdreht auf den Al₂O₃ Substrat aufgewachsen ist, wie es in Kapitel 4 beschrieben ist. Die Gitterkonstanten a sind mit 0,3241 nm (400°C) und 0,3245 nm (600°C) unter dem Literaturwert für ZnO.

Die Halbwertsbreite (FWHM) der rocking curves ist ein Maß für die Mosaizität der Schichten. Für die Proben auf ZnO und ScAlMgO₄ wurden Werte für FWHM von bis zu 0,015° bzw. 0,016° gemessen, was einer hohen kristallinen Qualität der Filme entspricht. Die Ausnahme ist der Film mit $T_W = 500^\circ\text{C}$, der eine FWHM von 0,51° besitzt. Für Proben auf Al₂O₃ wurde eine deutlich höhere FWHM von bis zu 0,11° gemessen. Wie erwartet ist das Wachstum auf den gitterangepassten Substraten ZnO und ScAlMgO₄ deutlich besser als auf Al₂O₃, das eine Gitterfehlانpassung von 18% besitzt.

6 Magnetisierung

6.1 $M(H)$ -Messungen

Um die Frage nach ferromagnetischer Kopplung bei Raumtemperatur in den Proben zu klären, wurden $M(H)$ Messungen bei 300 K mit H parallel zur Filmoberfläche durchgeführt. In Abb. 6.1

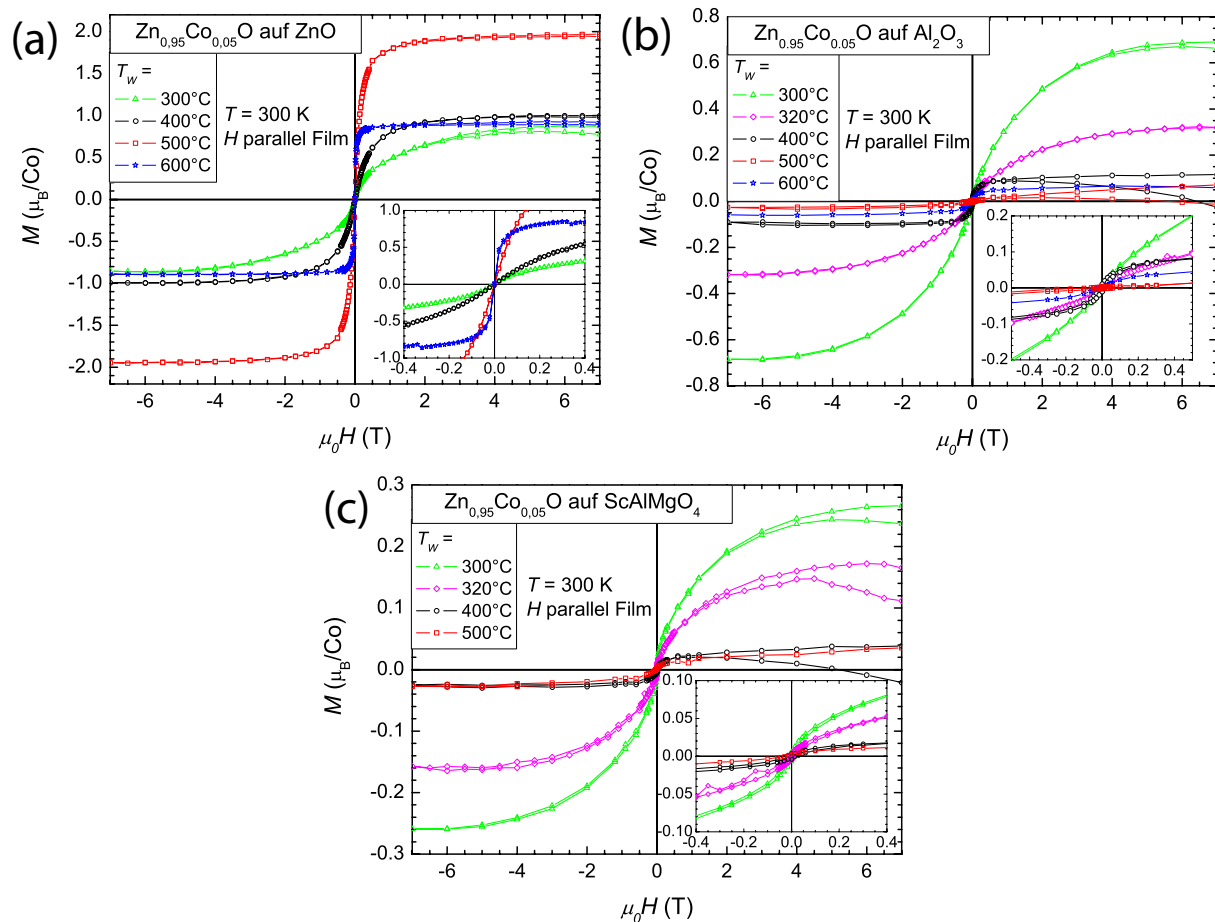


Abbildung 6.1: $M(H)$ Messungen bei $T = 300 K$ von $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ Filmen auf (a) ZnO , (b) Al_2O_3 und (c) $ScAlMgO_4$ Substraten. Die Einsätze zeigen jeweils eine Vergrößerung der Graphen.

sind die Graphen für Filme mit verschiedenen T_w auf den drei verwendeten Substraten gezeigt.

Die Magnetisierung wurde dabei um das diamagnetische Signal des Substrats und des Films durch Subtrahieren einer Gerade korrigiert. Dabei ist zu bemerken, dass M für die Filme mit $T_W \leq 400^\circ\text{C}$ nicht in Sättigung geht. In diesen Fällen wurde die Steigung der abgezogenen Gerade derart gewählt, dass M bei hohen Feldern horizontal verläuft. Neben dem Diamagnetismus werden bei dieser Korrektur allerdings auch die durch im Film und im Substrat vorhandene paramagnetische Atome verursachte Magnetisierung abgezogen, da die Brillouinfunktion für $S \leq 4$ im betrachteten Feldbereich von -7 bis 7 T annähernd linear verläuft. Das magnetische Moment der Proben ist in μ_B/Co angegeben, wobei die Dicke aller Proben, wie in Kapitel 4 diskutiert, mit 350 nm angenommen wurde.

In Abb. 6.1 (a) sind die Ergebnisse für Filme auf ZnO Substraten gezeigt. Alle Proben zeigen einen S-förmigen Verlauf, der $M(H)$ Kurven bei 300 K mit Sättigungsmagnetisierungen M_S von 0,86 bis 1,95 μ_B/Co , der nicht durch paramagnetische Co Atome, die sich in das ZnO Gitter eingebaut haben, erklärt werden kann. Dies deutet darauf hin, dass zumindest ein Teil der Co Atome untereinander ferromagnetisch gekoppelt sein muss. Der Verlauf der $M(H)$ Kurven um den Nullpunkt wird mit steigendem T_W steiler, worauf im späteren Verlauf dieses Abschnitts näher eingegangen wird. Im Einsatz von Abb. 6.1 (a) ist eine Vergrößerung der Kurven für kleine Felder gezeigt. Für keine der Proben wurde ein hysteretisches Verhalten beobachtet, d. h. alle Kurven verlaufen im Rahmen der Messgenauigkeit durch den Ursprung des Koordinatensystems. In Abb. 6.1 (b) sind $M(H)$ Kurven dünner Filme auf Al_2O_3 gezeigt. Die Filme, die bei 300 und 320°C gewachsen wurden, zeigen ein deutliches magnetisches Moment von 0,68 bzw. 0,32 μ_B/Co . Für $T_W = 400^\circ\text{C}$ existiert nur noch eine kleine M_S von 0,1 μ_B/Co , für höhere T_W liegt die Magnetisierung unterhalb der Auflösungsgrenze. Wie im Einsatz von Abb. 6.1 (b) zu

Tabelle 6.1: Tabellarische Übersicht über die M_S aus den $M(H)$ Messungen bei $T = 300$ K mit H parallel zur Filmebene für Filme auf ZnO, Al_2O_3 und ScAlMgO_4 .

T_W	M_S [μ_B/Co]		
	ZnO	Al_2O_3	ScAlMgO_4
300°C	0,86	0,68	0,26
320°C	—	0,32	0,16
400°C	1,02	0,1	—
500°C	1,95	—	—
600°C	0,87	—	—

sehen, wurde auch bei den Filmen auf Al_2O_3 keine Hysterese beobachtet. Die $M(H)$ Messungen der Proben auf ScAlMgO_4 sind in Abb. 6.1 (c) gezeigt. Hier besitzen lediglich die Proben mit $T_W = 300$ und 320°C ein magnetisches Moment oberhalb der Auflösungsgrenze. M_S beläuft sich dabei auf 0,26 bzw. 0,16 μ_B/Co und auch hier wurde kein hysteretisches Verhalten beobachtet. Tabelle 6.1 gibt eine Zusammenfassung der gemessenen M_S bei 300 K mit H parallel zur Filmebene.

Nun soll der Ursprung der ferromagnetischen Kopplung, speziell in Hinblick auf die in Kapitel 2.4 diskutierten magnetischen Nanopartikel, untersucht werden. Dazu wurden die $M(H)$

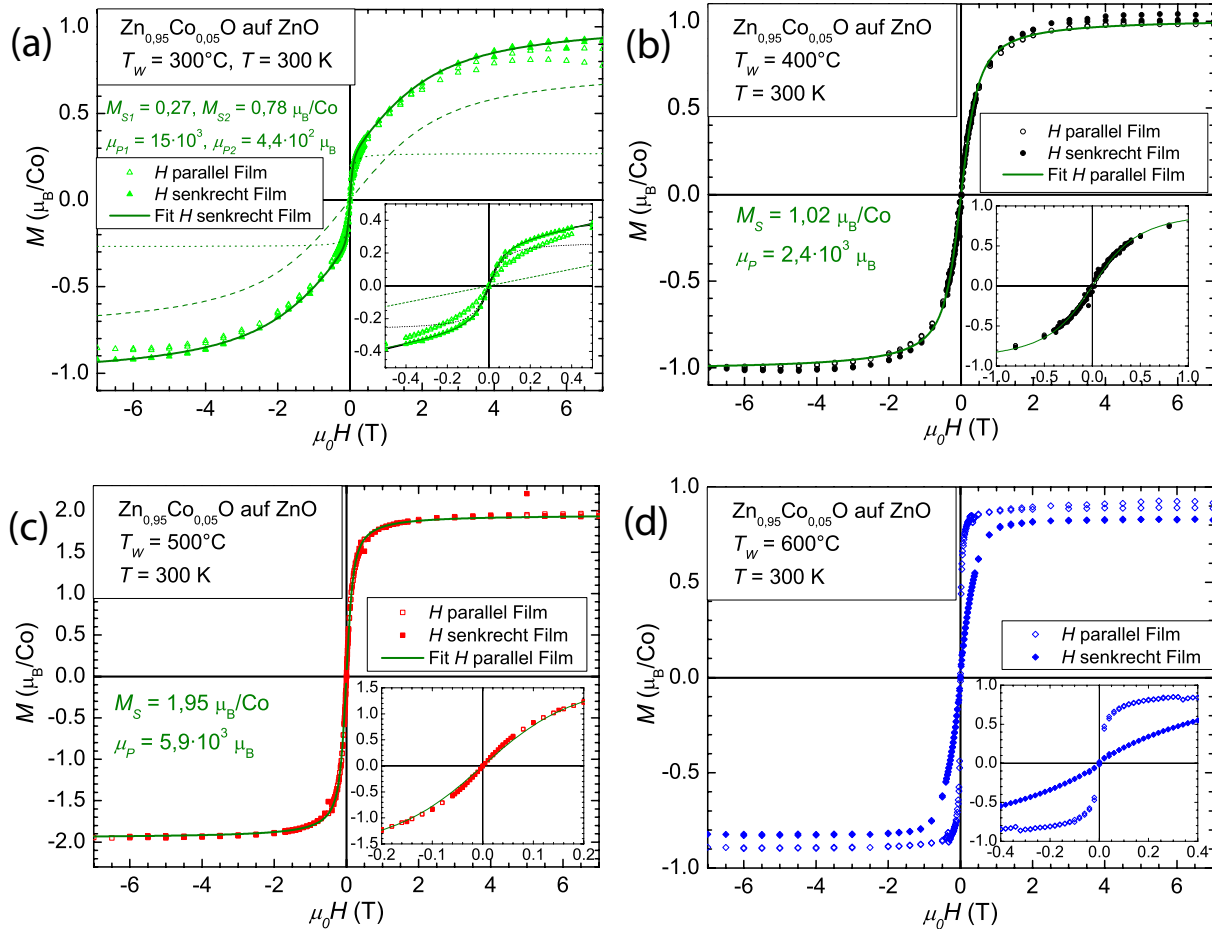


Abbildung 6.2: Die Teilgraphen zeigen $M(H)$ bei 300 K an den Co-dotierten Filmen auf ZnO mit $T_W =$ (a) $300^\circ C$, (b) $400^\circ C$, (c) $500^\circ C$ und (d) $600^\circ C$. Die offenen Symbole sind die Messungen mit H parallel und die geschlossenen die mit H senkrecht zur Filmebene. Die durchgezogenen Linien sind Langevinfits, wobei bei der Probe mit $T_W = 300^\circ C$ eine Superposition zweier Langevinfunktionen notwendig war, die einzeln als gestrichelte Linien dargestellt sind. Dabei wurde der Fit in (b) und (c) an der bei H parallel und die in (a) an der bei H senkrecht zur Filmoberfläche gemessenen Kurve durchgeführt. Für den Film mit $T_W = 600^\circ C$ ist der Fit nicht sinnvoll, da sich die Probe noch nicht vollständig im superparamagnetischen Bereich befindet. In den Einsätzen sind die Kurven im Bereich kleiner Magnetfelder dargestellt.

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der Fitparameter der $M(H)$ Messungen der Filme auf ZnO mit der Langevinfunktion. Diese wurden für $T_W \geq 400^\circ\text{C}$ mit H parallel und für $T_W = 300^\circ\text{C}$ mit H senkrecht zur Filmebene durchgeführt. Die Temperatur lag bei 300 K für die Proben mit $T_W \leq 500^\circ\text{C}$ und bei 375 K für die mit $T_W = 600^\circ\text{C}$.

T_W	$M_S [\mu_B/\text{Co}]$	$\mu_P [\mu_B]$
300°C	0,27/0,78	$15 \cdot 10^3 / 4,4 \cdot 10^2$
400°C	1,02	$2,4 \cdot 10^3$
500°C	1,95	$5,9 \cdot 10^3$
600°C	0,87	$43 \cdot 10^3$

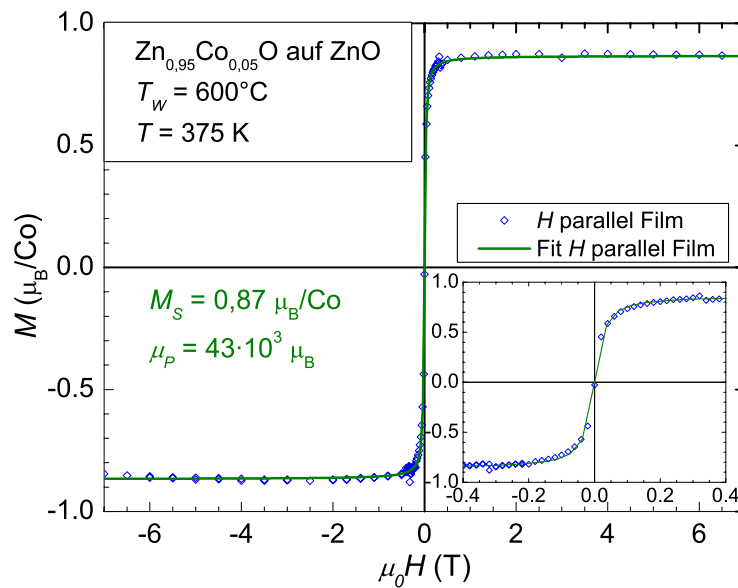


Abbildung 6.3: Die grüne Linie stellt einen Langevinfit an die $M(H)$ Messung der Probe auf ZnO mit $T_W = 600^\circ\text{C}$ dar, die bei $T = 375\text{ K}$ mit H parallel zur Filmoberfläche durchgeführt wurde (offene Symbole). Der Einsatz zeigt eine Vergrößerung der Kurve bei kleinen Feldern.

Kurven, die bei $T = 300\text{ K}$ gemessen wurden, mit der in Gleichung (2.22) beschriebenen Langevinfunktion gefittet. In Abb. 6.2 sind die $M(H)$ Messungen bei $T = 300\text{ K}$ für die Proben auf ZnO dargestellt. In jedem Teilgraphen sind zwei Kurven gezeigt, wobei die mit den offenen Symbolen mit H parallel zur Oberfläche und die mit geschlossenen Symbolen mit H senkrecht dazu gemessen wurden. Die Einsätze zeigen jeweils eine Vergrößerung des Graphen um das Nullfeld. Ein Vergleich zwischen Messungen mit H parallel und H senkrecht zeigt, dass die Proben mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ und 500°C , die in Abb. 6.2 (b) bzw. (c) gezeigt sind, keinen Unterschied zwischen den Feldrichtungen aufweisen. Der Fit mit der Langevinfunktion, der hier für die parallele Feldrichtung durchgeführt wurde, liefert eine exzellente Reproduktion der gemessenen Kurven. Dies deutet darauf hin, dass sich die Proben im superparamagnetischen Bereich befinden. Für $T_W = 400^\circ\text{C}$ wurde ein M_S von $1,02\ \mu_B/\text{Co}$ und ein Gesamtmoment μ_P des Nanopartikels von $2,4 \cdot 10^3\ \mu_B$ bestimmt. Der Fit für $T_W = 500^\circ\text{C}$ liefert $M_S = 1,95\ \mu_B/\text{Co}$ und $\mu_P = 5,9 \cdot 10^3\ \mu_B$. Die leichten Abweichungen des Fits von den gemessenen Kurven, wie sie in den Einsätzen zu sehen sind, lassen sich auf eine Größenverteilung der Nanopartikel zurückführen. [76]

Die Probe, die bei $T_W = 300^\circ\text{C}$ gewachsen wurde, zeigt eine Abhängigkeit ihres Magnetisierungsverhaltens von der Richtung des angelegten Magnetfeldes. Eine Erklärung für den Unter-

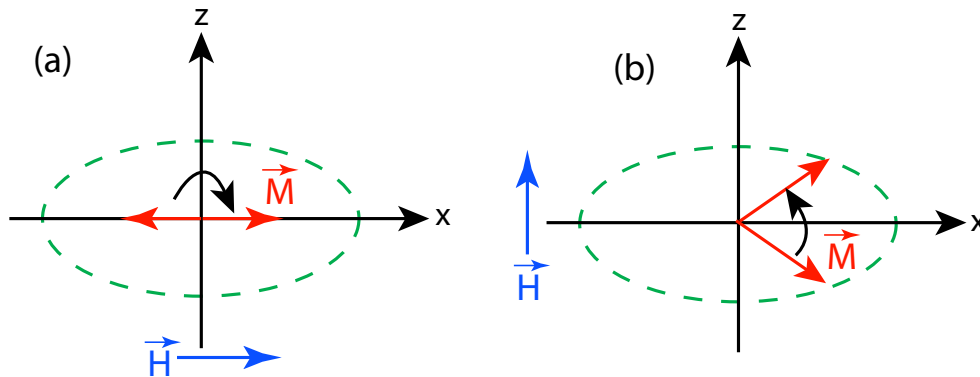


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung des Einflusses einer Anisotropie im superparamagnetischen Bereich. Die leichten Achsen liegen entlang der x-Achse. Die grüne Linie repräsentiert die Form eines Ellipsoids und der Magnetisierungsvektor ist als roter Pfeil gezeigt. (a) zeigt den Fall, dass H parallel zur leichten Achse angelegt ist, in (b) ist das Magnetfeld entlang der harten Achse orientiert.

schied zwischen den Feldrichtungen ist in Abb. 6.4 an Hand einer uniaxialen Anisotropie skizziert. Die grüne gestrichelte Linie stellt dabei die Form des Ellipsoids und der rote Pfeil den Magnetisierungsvektor dar. Die magnetisch leichten Achsen liegen in x-Richtung. Wird entlang dieser, wie in Abb. 6.4 (a) gezeigt, ein Magnetfeld H angelegt, zeigt M (roter Pfeil) in Richtung von H und wird das Feld umgepolt, so springt der Magnetisierungsvektor in das entgegengesetzt orientierte Minimum der freien Energie. In Abb. 6.4 (b) ist der Fall eines senkrecht zur leichten Achse angelegten H dargestellt. Für kleine Felder kann sich M aufgrund der Anisotropie nicht entlang des Magnetfeldes ausrichten, wobei der Winkel der Auslenkung zwischen M und der

leichten Achsen, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, von der Stärke des Magnetfeldes abhängt. Dabei ist zu bemerken, dass sich die Probe für beide Richtungen superparamagnetisch verhält, d. h., dass $\tau_r < \tau_m$ gilt. Mit dem verwendeten SQUID Magnetometer wird allerdings nur die Projektion der Magnetisierung in Richtung von H gemessen, was den unterschiedlichen Verlauf der Kurven bei kleinen Feldern erklärt.

Aufgrund dieser Modellvorstellung wurde in Fällen einer Abhängigkeit der Magnetisierung von der Richtung des angelegten Magnetfeldes der Langevinfit für die leichte Achse bestimmt, da hier der volle Betrag von M gemessen wird. Bei den Filmen mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ und 500°C ist bei 300 K kein Unterschied zwischen den verschiedenen Richtungen von H zu erkennen, weil hier die thermische Energie groß gegenüber der Energiebarriere zwischen den Minima der freien Energie ist und sich M somit frei in alle Richtungen bewegen kann. Für die Probe mit $T_W = 300^\circ\text{C}$ befindet sich die leichte Achse senkrecht zur Filmoberfläche. Allerdings lässt sich die $M(H)$ Kurve nicht mit einer Langevinfunktion allein fitten. Hier sind zwei nötig, was auf eine Größenverteilung der Nanopartikel mit zwei Maxima hindeutet. Der Fit liefert für die erste Größe $M_{S1} = 0,27 \mu_B/\text{Co}$ und $\mu_{P1} = 15 \cdot 10^3 \mu_B$ und für die zweite $M_{S2} = 0,78 \mu_B/\text{Co}$ und $\mu_{P2} = 4,4 \cdot 10^2 \mu_B$. Die Ursache für diese Aufteilung ist noch nicht eindeutig geklärt, es wird jedoch vermutet, dass dies mit der Existenz zweier kristalliner Phasen zusammenhängt, die in der XRD beobachtet wurden (siehe Kapitel 5.1).

Wie im weiteren Verlauf noch gezeigt wird, befindet sich die Probe mit $T_W = 600^\circ\text{C}$ für H parallel bei 300 K noch nicht im superparamagnetischen Bereich. Daher wurde eine $M(H)$ Messung bei 375 K durchgeführt und an diese eine Langevinfunktion angefitet. Diese ist in Abb. 6.3 gezeigt. Bei der Messung war H parallel zur Oberfläche angelegt, da sich hier die leichte Achse befindet. Der Fit ergab $M_S = 0,87 \mu_B/\text{Co}$ und $\mu_P = 43 \cdot 10^3 \mu_B$. Eine Übersicht über die Fitparameter der einzelnen Kurven ist in Tabelle 6.2 gegeben. Die Ergebnisse zeigen, dass das Gesamtmoment der Nanopartikel und damit deren Größe für $T_W \geq 400^\circ\text{C}$ mit steigendem T_W zunimmt. Für $T_W = 300^\circ\text{C}$ existieren, wie bereits diskutiert, zwei Werte, wovon einer in diesen Trend passt, während sich der andere zwischen $T_W = 500^\circ\text{C}$ und 600°C ansiedeln würde. Unter der Annahme, dass es sich bei den Nanopartikeln um metallische Kobalteinschlüsse handelt, kann durch die gefitteten Gesamtmomente auch deren Größe berechnet werden. Dazu wird die Anzahl der Atome bestimmt, indem μ_P durch das Moment eines metallischen Co Atoms, also $1,7 \mu_B$ [77, 78], geteilt wird. Über das Volumen der Co Einheitszelle wird das Gesamtvolumen des Partikels bestimmt. Dieses wird dann als Kugel behandelt und daraus der Radius berechnet. Da zwei metallische Co Phasen existieren, eine kubisch flächenzentrierte (fcc) und eine hexagonal dichteste Packung (hcp), und nicht bestimmt werden kann, welche hier vorliegt, wurde die Größe für beide bestimmt. Die Werte für r_{fcc} und r_{hcp} sind in Tabelle 6.3 aufgeführt, wobei diese im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen. Zum Vergleich sind auch nochmals die Partikelgrößen aufgelistet, die aus den XRD Messungen abgeschätzt wurden. r_{XRD} und die Radien, die aus den $M(H)$ Kurven berechnet wurden, liegen in der gleichen Größenordnung. In Abb. 6.5 ist r_{fcc} bzw. r_{hcp} in Abhängigkeit von r_{XRD} dargestellt, wobei für $T_W = 300^\circ\text{C}$ die größeren Partikel mit $r_{fcc,hcp} = 2,86 \text{ nm}$ ausgewählt wurden. Die kleinen Partikel mit einem Radius von $0,8 \text{ nm}$, müssten nach Scherrergleichung (5.2 in der XRD ein FWHM $> 5^\circ$ besitzen und können demnach nicht die Ursache für den in der XRD beobachteten Fremdphasenreflex sein. Die beiden Methoden, XRD und $M(H)$, liefern trotz Abweichungen in den Absolutwerten, die

Tabelle 6.3: Berechnete Größen der Nanopartikel für fcc- und hcp-Kobalt aus den Langevinfits der Proben auf ZnO Substraten. Zum Vergleich sind auch die aus der XRD bestimmten Werte r_{XRD} aufgeführt.

T_W	r_{fcc} [nm]	r_{hcp} [nm]	r_{XRD} [nm]
300°C	0,88 / 2,86	0,88 / 2,86	2,13
400°C	1,55	1,55	1,09
500°C	2,10	2,10	1,72
600°C	4,06	4,06	2,75

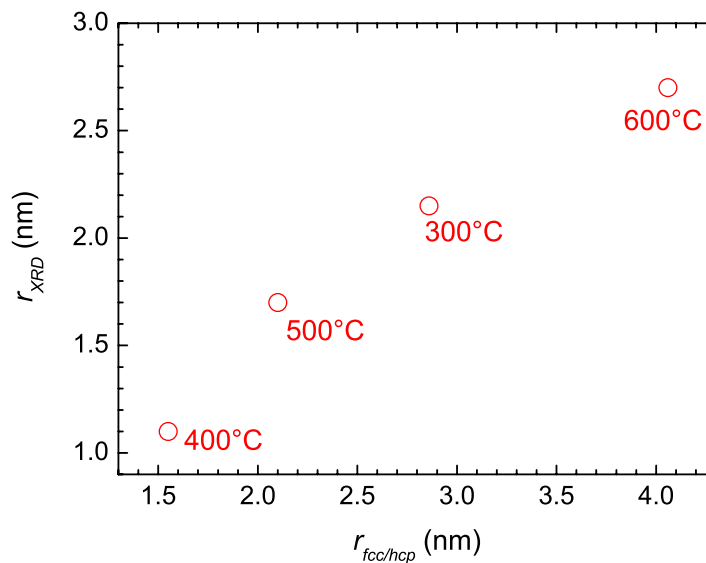


Abbildung 6.5: Vergleich der Partikelgrößen aus XRD und $M(H)$ für die $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ Filme auf ZnO. Beide Messmethoden liefern die gleiche Entwicklung der Partikelgröße mit T_W (rote Zahlen), was darauf hindeutet, dass die im XRD beobachtete Fremdphase das magnetische Verhalten der Proben dominiert.

gleiche Entwicklung mit T_W , was darauf hindeutet, dass die in der XRD beobachtete Fremdphase das magnetische Verhalten der Proben verursacht.

In Abb. 6.6 sind $M(H)$ Kurven des Films auf Al_2O_3 mit $T_W = 320^\circ\text{C}$ gezeigt, die bei $T = 300\text{ K}$

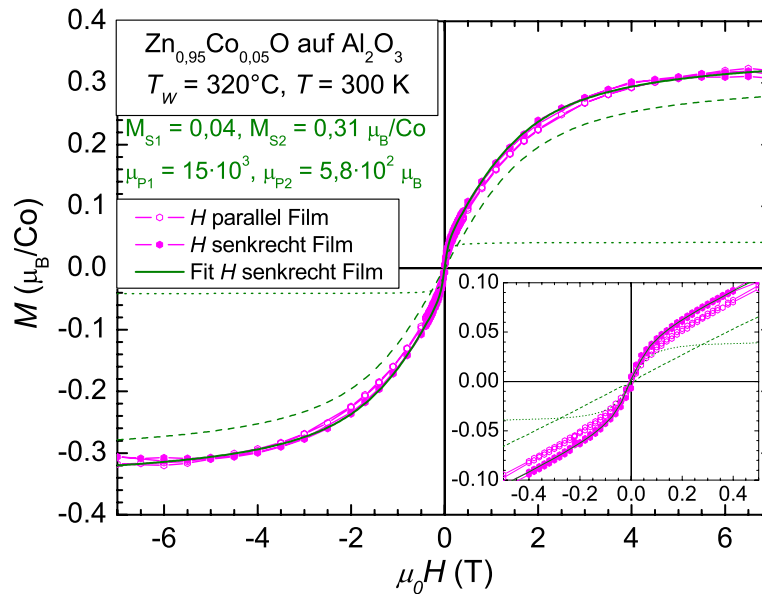


Abbildung 6.6: $M(H)$ der Co-dotierten Probe mit Al_2O_3 Substrat und $T_W = 320^\circ\text{C}$. Die Messung mit offenen Symbolen wurde mit H parallel und die mit den geschlossenen mit H senkrecht zur Oberfläche durchgeführt. Die durchgezogene grüne Linie ist ein Langevinfit, der hier aus einer Superposition von zwei Langevinfunktionen besteht, die als gestrichelte Linien eingezeichnet sind. Der Einsatz zeigt die Kurven bei kleinen Feldern.

gemessen wurden. Die durchgezogene grüne Linie stellt einen Fit mit zwei Langevinfunktionen dar, die einzeln als gestrichelte Linien gezeigt sind. Der Fit wurde für die leichte Achse, also H senkrecht, durchgeführt und ergab ein Gesamtmoment der beiden Clustersorten von $5,8 \cdot 10^2 \mu_B$ bzw. $15 \cdot 10^3 \mu_B$ und eine Berechnung der Partikelgrößen für metallisches Kobalt ergibt $r_1 = 0,97\text{ nm}$ und $r_2 = 2,86\text{ nm}$ (auch hier sowohl für fcc als auch hcp). M_S ist für die großen Partikel mit $0,04 \mu_B/\text{Co}$ im Vergleich zu der Probe auf ZnO ($0,27 \mu_B/\text{Co}$) gering. Genauso verhält es sich mit den kleineren mit $0,31 \mu_B/\text{Co}$ zu $0,78 \mu_B/\text{Co}$ auf ZnO .

In Abb. 6.7 sind $M(H)$ Messungen der Proben auf ZnO mit H senkrecht zur Oberfläche gezeigt. Es ist zu erkennen, dass sich bei tiefen Temperaturen ein hysteretisches Verhalten ausbildet, was darauf hindeutet, dass sich die magnetischen Nanopartikel im geblockten Regime befinden. Die Werte für die Remanenz M_R und das Koerzitivfeld H_C sind in Tabelle 6.4 aufgelistet. Die Werte der $M(H)$ Messungen der Probe mit $T_W = 300^\circ\text{C}$ zeigen keinen eindeutigen Trend mit der

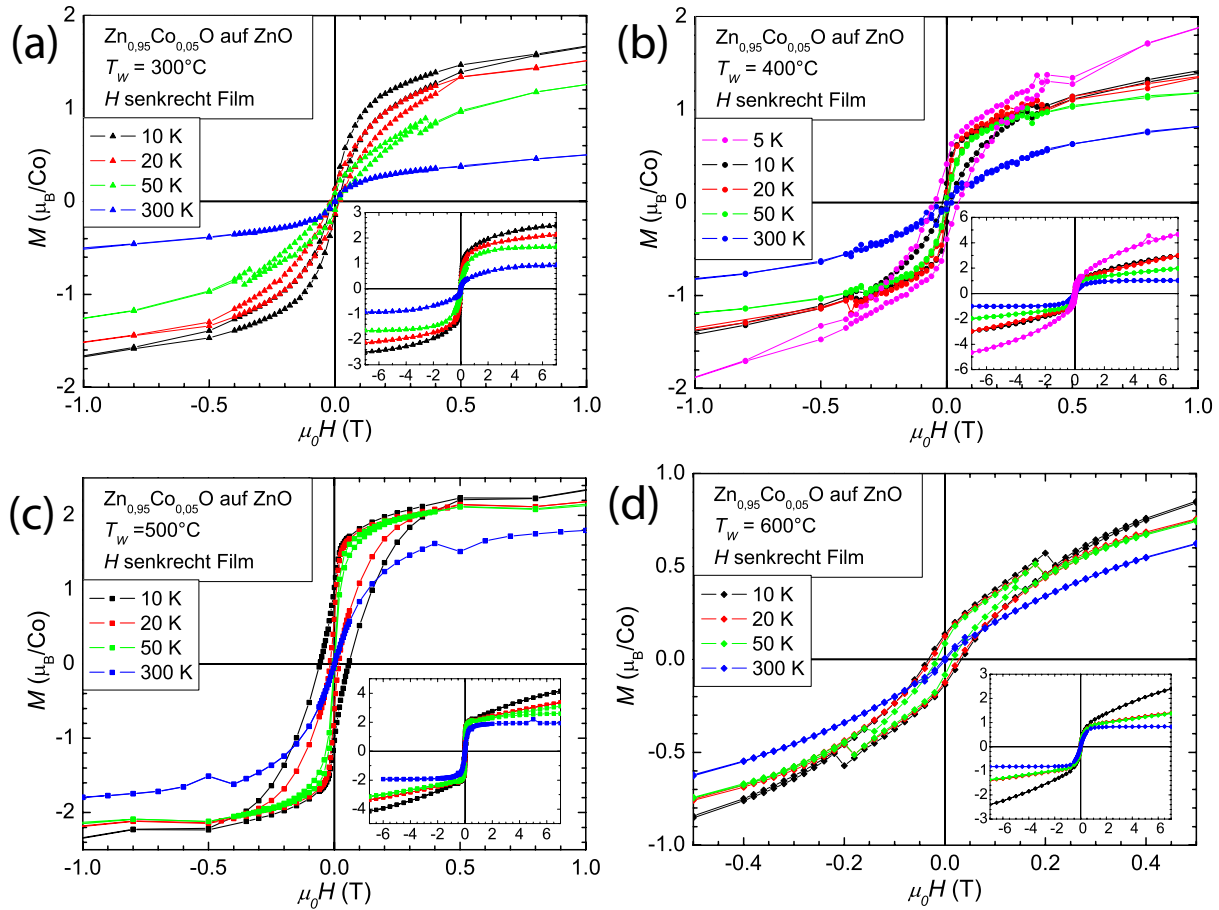


Abbildung 6.7: $M(H)$ Messungen mit H senkrecht zur Filmoberfläche bei verschiedenen Temperaturen für Filme auf ZnO mit $T_W =$ (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C und (d) 600°C. Die Graphen zeigen den Bereich kleinerer Felder, während die Einsätze den kompletten Messbereich darstellen. Bei tiefen T ist für alle Proben ein hysteretisches Verhalten zu beobachten, was darauf hindeutet, dass sich die Nanopartikel im geblockten Bereich befinden.

Tabelle 6.4: Auflistung der aus den $M(H)$ Messungen mit H senkrecht bestimmten Werte von M_R und H_C für die Filme auf ZnO Substraten.

	$M_R [\mu_B/Co] / \mu_0 H_C [\text{mT}]$			
	300°C	400°C	500°C	600°C
300 K	0/0	0/0	0/0	0/0
50 K	0,09/15	0/0	0,04/1	0,08/16
20 K	0,13/18	0,1/5	0,60/16	0,12/28
10 K	0,15/13	0,21/15	1,03/57	0,14/33

Temperatur. Als Ursache dafür wird die Überlagerung der beiden Partikelgrößen und deren unterschiedliche Temperaturabhängigkeit vermutet. Bei den Proben mit $T_W = 400, 500$ und 600°C sinken sowohl M_R als auch H_C mit steigender Temperatur. Für $T_W = 400^\circ\text{C}$ ist bei 50 K sogar gar keine Hysterese mehr sichtbar, was den Schluss nahelegt, dass sich die Probe hier bereits im superparamagnetischen Regime befindet. Um dies zu überprüfen, wurde mit den Parametern M_S und μ_P , die aus dem Fit der Langevinfunktion bei 300 K bestimmt wurden, die Magnetisierungskurve bei 50 K simuliert. Das Ergebnis ist in Abb. 6.8 gezeigt. Die Simulation liefert eine

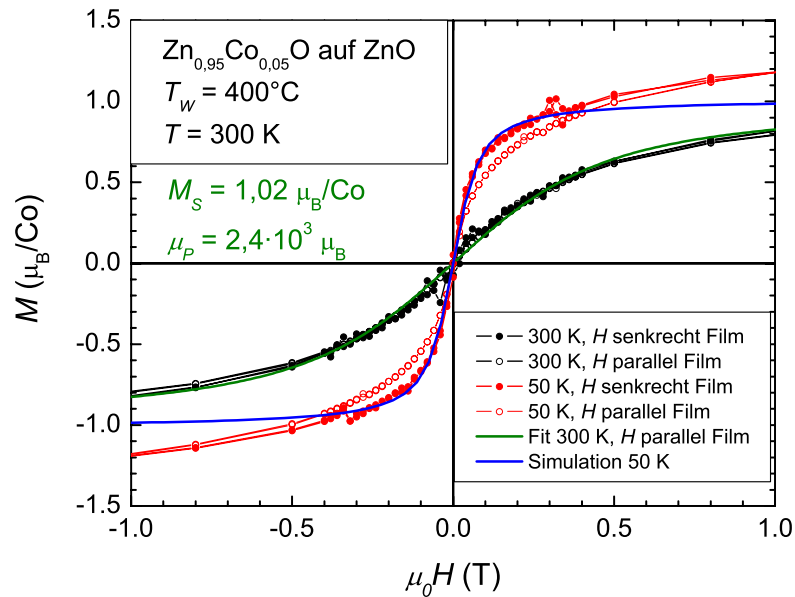


Abbildung 6.8: Langevin Simulation der $M(H)$ Messung der Probe auf ZnO mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ bei 50 K. Die schwarzen Linien zeigen die Messungen bei 300 K mit H parallel (offene Kreise) und H senkrecht (geschlossene Kreise) mit zugehörigem Langevinfit (grüne Linie). Die roten Linien sind $M(H)$ Messungen bei 50 K. Die blaue Kurve ist eine Simulation der Langevinfunktion bei 50 K mit den aus dem Fit bei 300 K erhaltenen Werten für $M_S = 1,02 \mu_B/\text{Co}$ und $\mu_P = 2,4 \cdot 10^3 \mu_B$. Diese passt für kleine Felder sehr gut zur Messung mit H senkrecht (geschlossene rote Kreise) und bestätigt damit das superparamagnetische Verhalten.

exzellente Reproduktion der Messkurve für H senkrecht in einem Feldbereich zwischen $-0,3$ und $+0,3$ T. Bei höheren Feldern weichen die Kurven voneinander ab, was auf paramagnetische Momente in Film und Substrat zurückgeführt werden kann. Die $M(H)$ Messung mit H parallel zur Oberfläche stimmt auch bei kleinen Feldern nicht mit der Simulation überein. Dies kann wiederum mit dem Einfluss der Anisotropie erklärt werden, wie er in Abb. 6.4 dargestellt ist. In Abb. 6.9 sind die $M(H)$ Messungen mit H parallel zur Oberfläche der Proben auf ZnO bei

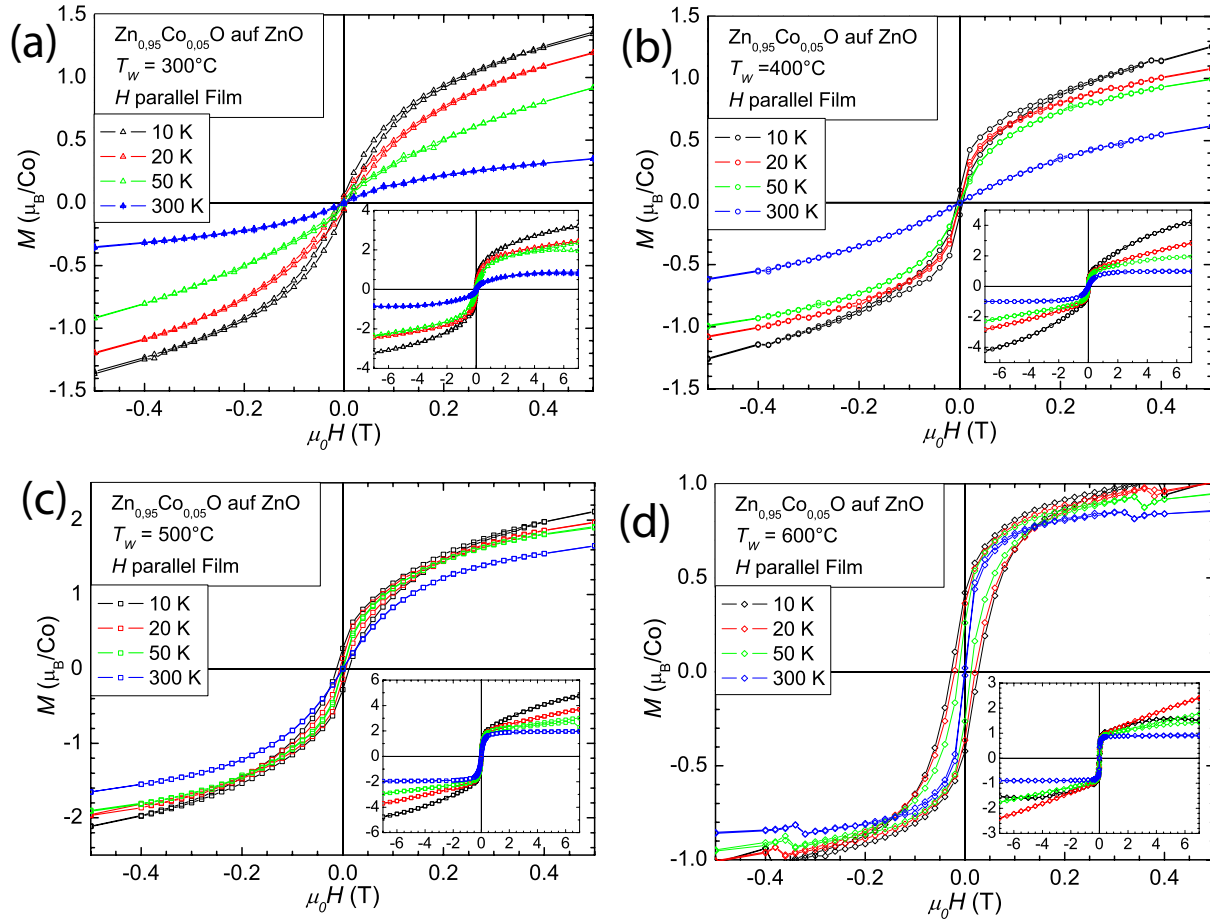


Abbildung 6.9: $M(H)$ Messungen mit H parallel bei verschiedenen Temperaturen für Filme auf ZnO mit $T_w =$ (a) 300°C , (b) 400°C , (c) 500°C und (d) 600° . In den Teilgraphen ist der Bereich kleiner Magnetfelder gezeigt, während die Einsätze den kompletten Messbereich darstellen. Für alle Proben bildet sich bei tiefen Temperaturen eine Hysterese aus, die das Verlassen des superparamagnetischen Bereichs bedeutet.

verschiedenen Temperaturen gezeigt. Auch hier tritt bei allen Proben bei tiefen Temperaturen ein hysteretisches Verhalten auf, das sich allerdings qualitativ und quantitativ von den Messungen mit H senkrecht unterscheiden. Tabelle 6.5 gibt die zugehörigen Werte für M_S und H_C wieder.

Tabelle 6.5: Zusammenfassung der Werte von M_R und H_C für Proben auf ZnO Substraten, die aus den $M(H)$ Messungen mit H parallel bestimmt wurden.

	$M_R [\mu_B/\text{Co}] / \mu_0 H_C [\text{mT}]$			
	300°C	400°C	500°C	600°C
300 K	0/0	0/0	0/0	0/0
50 K	0,02/3	0/0	0/0	0,26/12
20 K	0,05/7	0/0	0,14/6	0,36/21
10 K	0,06/7	0,10/6	0,28/12	0,42/27

Für $T_W = 300, 400$ und 500°C liegt die magnetisch leichte Achse senkrecht zur Filmoberfläche, während sie für $T_W = 600^\circ\text{C}$ parallel dazu liegt.

In Abb. 6.10 sind die $M(H)$ Messungen für Filme auf Al_2O_3 und ScAlMgO_4 mit $T_W = 320^\circ\text{C}$ bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Bei der Probe auf Al_2O_3 wurden beide Feldorientierungen gemessen, während für den Film auf ScAlMgO_4 H nur parallel angelegt war. Die leichte Achse der Probe auf Al_2O_3 liegt senkrecht zur Oberfläche. Eine Hysterese wurde nur bei 5 K und 10 K mit H senkrecht beobachtet. Dabei ist $M_R = 0,08$ bzw. $0,02 \mu_B/\text{Co}$ und $H_C = 12$ bzw. 4 mT . Für höhere Temperaturen und bei H parallel konnte keine Hysterese beobachtet werden. Da aber aus den Langevinfits ähnliche Partikelgrößen wie bei der Probe auf ZnO mit $T = 300^\circ\text{C}$ bestimmt wurden, würden hysteretische Effekte bis zu 50 K erwartet werden. Eine mögliche Ursache dafür kann das geringe Gesamtmoment der Probe sein, so dass diese unterhalb der Auflösungsgrenze liegen. Gleiches gilt für den Film auf ScAlMgO_4 , für die bei keiner Temperatur ein M_R oder H_C beobachtet wurde.

6.2 $M(T)$ -Messungen

Um die Blockingtemperatur T_B der Nanopartikel zu bestimmen, wurden $M(T)$ Messungen durchgeführt. Dabei wurden jeweils zwei Messungen für H parallel und senkrecht zwischen 4 und 375 K durchgeführt. Bei einer wurde die Probe im maximal möglichen Feld $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ (field cooled, FC) und bei der anderen im Nullfeld (zero field cooled, ZFC) abgekühlt. Das Messfeld betrug jeweils 10 mT. Die Ergebnisse für die Proben auf ZnO sind in Abb. 6.11 dargestellt. Bei allen Proben und Feldrichtungen existiert ein Unterschied zwischen FC und ZFC Messungen. Die FC Messungen fallen monoton mit steigender Temperatur, während die ZFC Kurven mit Ausnahme der der Probe mit $T_W = 300^\circ\text{C}$ bei tiefen Temperaturen erst ansteigen, dann ein Maximum durchlaufen und dann mit den FC Messungen abfallen. Im Gegensatz zu den in Abb. 2.8 gezeigten Beispielkurven ist der Berührungspunkt der beiden Kurven nicht identisch mit dem Maximum der ZFC Messung. Das liegt daran, dass es eine Größenverteilung der Partikel und somit auch eine Verteilung der T_B gibt. Somit entspricht die Temperatur des Maximums in der ZFC Messung

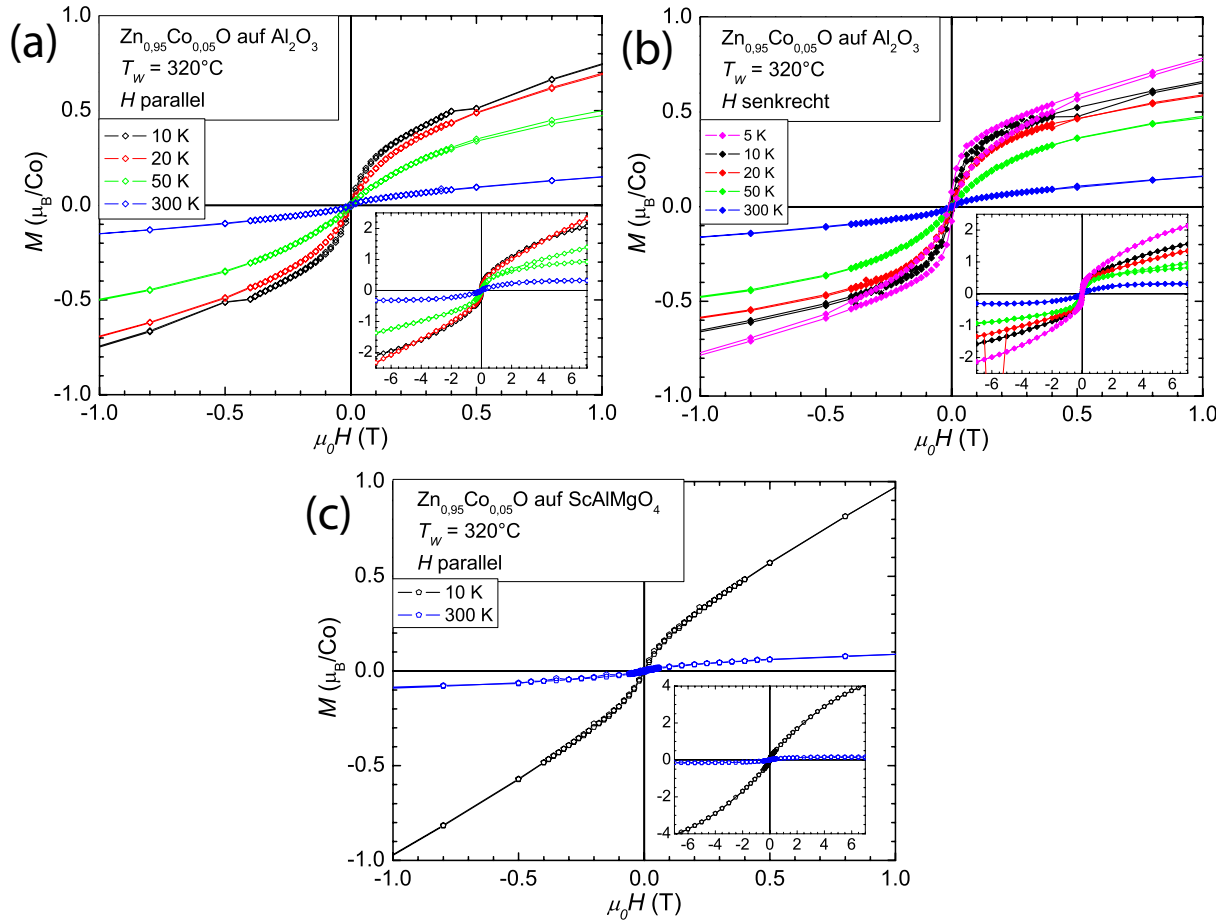


Abbildung 6.10: $M(H)$ Messungen für Proben mit $T_W = 320^\circ\text{C}$ auf Al_2O_3 mit (a) H parallel und (b) H senkrecht zur Filmebene und (c) $ScAlMgO_4$ mit parallel angelegtem H . Die Einsätze zeigen jeweils den gesamten Feldbereich der Messungen.

Tabelle 6.6: T_B der Proben auf ZnO aus FC und ZFC $M(T)$ Messungen für H parallel und H senkrecht zur Filmebene.

	T_B [K]	
	H parallel	H senkrecht
400°C	15	21
500°C	38	53
600°C	232	113

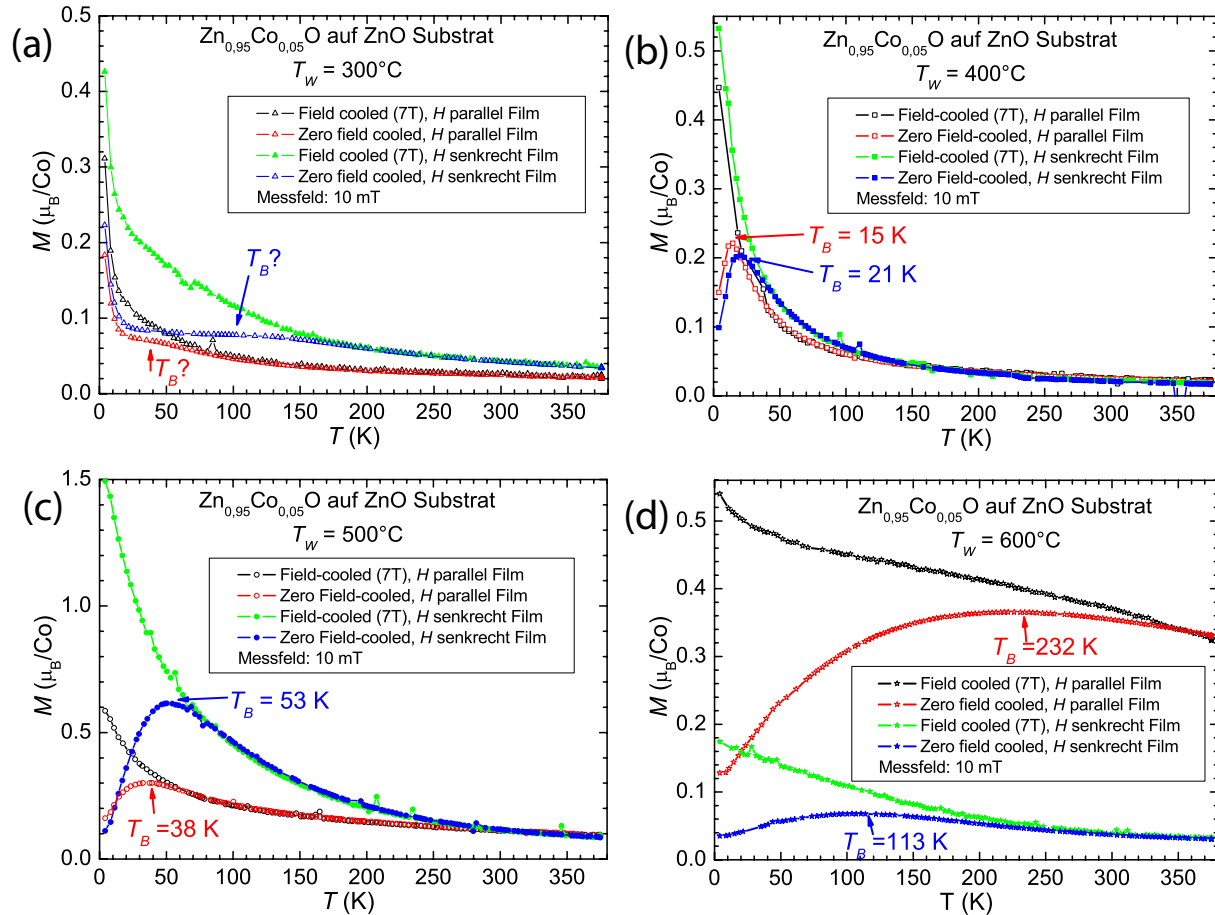


Abbildung 6.11: FC ZFC $M(T)$ Messungen der Proben auf ZnO mit $T_W =$ (a) $300^\circ C$, (b) $400^\circ C$, (c) $500^\circ C$ und (d) $600^\circ C$. Es wurden jeweils Messungen mit H parallel und H senkrecht zur Filmoberfläche durchgeführt. In allen Messungen wurde bei tiefen Temperaturen eine Abweichung zwischen FC und ZFC Messungen beobachtet. Bei Proben mit $T_W \geq 400^\circ C$ konnte aus den beobachteten Maxima in den ZFC Messungen die Blockingtemperaturen bestimmt werden.

dem Maximum der Größenverteilung, während der Berührungspunkt der $M(T)$ Messungen mit den größten Partikeln korreliert ist. Im Folgenden wird als T_B die Temperatur des Maximums in der ZFC Messung bezeichnet. Die Werte aller T_B der Proben auf ZnO sind in Tabelle 6.6 aufgeli-

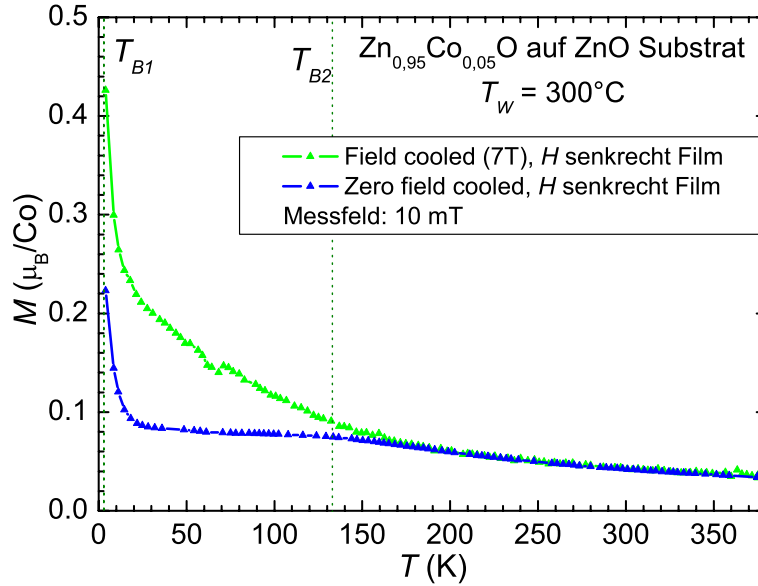


Abbildung 6.12: FC und ZFC $M(T)$ Messungen der Probe auf ZnO mit $T_W = 300^\circ\text{C}$. Die gestrichelten Linien markieren die aus den Clustergrößen berechneten Werte für T_B .

stet. Für $T_W \geq 400^\circ\text{C}$ sind die Maxima deutlich ausgeprägt. Hier fällt auf, dass die magnetisch leichte Achse jeweils eine höhere T_B besitzt als die harte. Dies ist wiederum auf die in Abb. 6.4 dargestellte Situation zurückzuführen. Die Energiebarriere, die ein Spin überwinden muss, um zwischen den leichten Achsen hin und her zu hüpfen ist größer als die für eine Auslenkung. Da T_B über Gleichung (2.23) mit dieser Energie verknüpft ist, wird daher auch für die leichte Achse die höhere T_B erwartet. Eine weitere Auswirkung dieser Anisotropie, wie sie bereits in Abb. 6.4 dargestellt wurde, ist, dass die Messungen mit H parallel und H senkrecht auch nach Überschreiten der T_B nicht übereinstimmen, sondern erst bei noch höheren Temperaturen zusammenlaufen. Erst bei dieser Temperatur ist es dem System möglich, die Magnetisierung vollständig in die harte Achse auszulenken. Aus den Werten für T_B kann die Anisotropiekonstante K über

$$25k_B T_B = KV \quad (6.1)$$

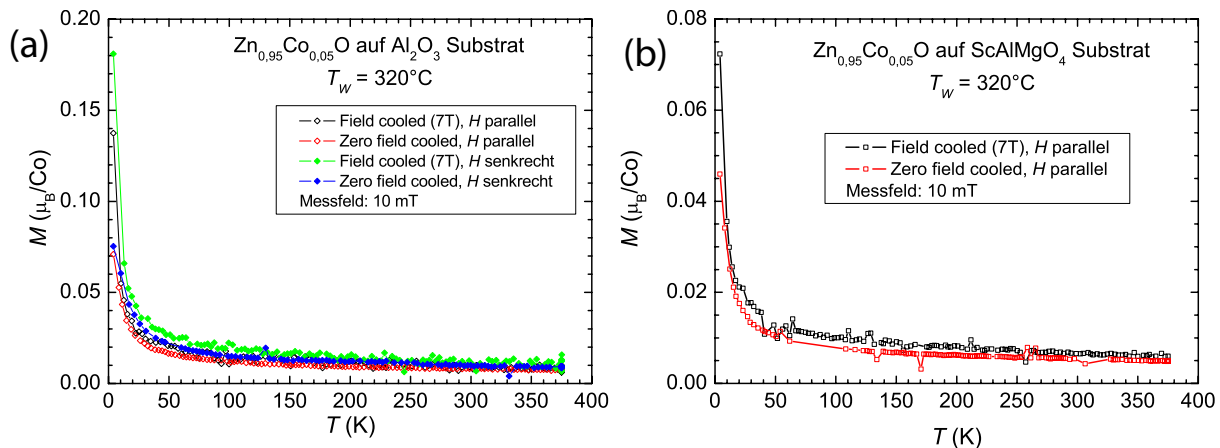
abgeschätzt werden [76, 79]. V ist dabei das Volumen der Nanopartikel. Tabelle 6.7 zeigt die berechneten Werte für die Proben auf ZnO. Für $T_W = 400$ und 500°C liefert Gleichung (6.1) für

Tabelle 6.7: Anisotropiekonstanten K aus FC ZFC Messungen.

T_W	K [J/m ³]	
	H parallel	H senkrecht
400°C	$3,3 \cdot 10^5$	$4,6 \cdot 10^5$
500°C	$2,0 \cdot 10^5$	$4,7 \cdot 10^5$
600°C	$2,9 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$

H senkrecht mit $4,6$ bzw $4,7 \cdot 10^5$ J/m³ die gleiche Anisotropiekonstante, die gut mit dem in der Literatur angegebenen $K = 4,9$ J/m³ für hcp Co übereinstimmt. [46] Für $T_W = 600^\circ\text{C}$ ergibt sich $K = 1,4 \cdot 10^5$ J/m³. Für H parallel wurden K zwischen $2,0$ und $3,3 \cdot 10^5$ J/m³ berechnet. Bei der Probe mit $T_W = 300^\circ\text{C}$ gestaltet sich die Ermittlung der T_B schwierig, da kein klares Maximum in der ZFC Messung zu erkennen ist. Da aus den Langevinfits in Kapitel 6.1 zwei Partikelgrößen bestimmt wurden, werden hier auch zwei T_B erwartet, welche sich mit Gleichung (6.1) unter der Annahme, dass die Partikel für H senkrecht das gleiche K besitzen wie die Proben mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ und 500°C , also $4,7 \cdot 10^5$ J/m³, abschätzen lassen. So wurde für die Partikel mit $r = 0,8$ nm ein T_B von 3 K und für die Cluster mit $r = 2,86$ nm ein T_B von 133 K berechnet. In Abb. 6.12 sind nochmals die $M(T)$ Messungen des Films mit $T_W = 300^\circ\text{C}$ bei H senkrecht zu sehen. Die gestrichelten Linien geben die Position der berechneten T_B an. Die erste ist mit 3 K unterhalb des Messbereiches und wurde daher nicht beobachtet. Die Position der zweiten liegt etwa 20 K vor dem Schnittpunkt der FC und ZFC Messungen und scheint daher eine gute Abschätzung zu sein.

In Abb. 6.13 sind FC ZFC Messungen von Proben auf Al_2O_3 und ScAlMgO_4 mit $T_W = 320^\circ\text{C}$ dargestellt. Beide zeigen bei tiefen Temperaturen eine deutliche Aufspaltung zwischen FC und ZFC. Bei höheren Temperaturen sind die Absolutwerte von M allerdings zu klein, um weitere Aussagen treffen zu können.

Abbildung 6.13: FC und ZFC $M(T)$ Messungen der Proben auf (a) Al_2O_3 und (b) ScAlMgO_4 mit $T_W = 320^\circ\text{C}$.

6.3 AC-Suszeptibilität

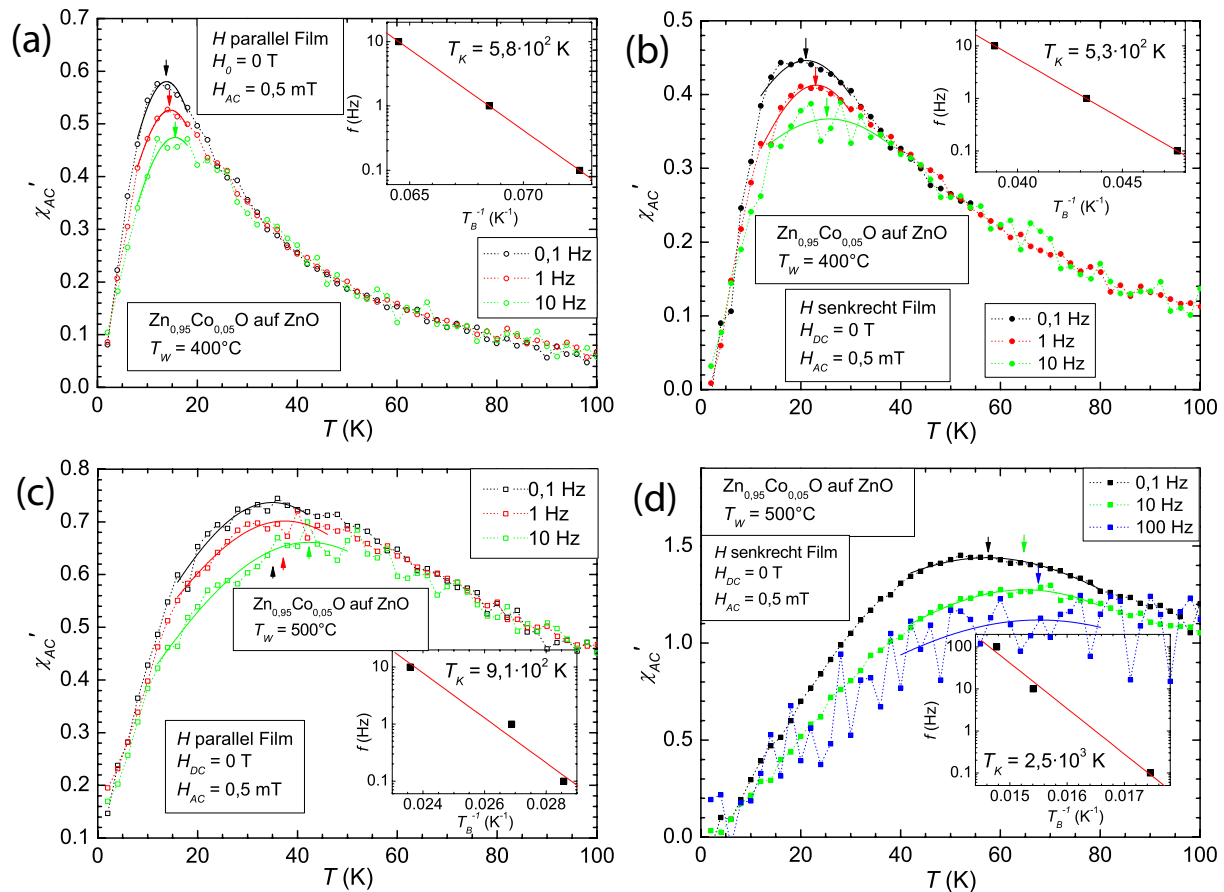


Abbildung 6.14: Messung von χ_{AC} der Proben auf ZnO mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ mit (a) H parallel und (b) H senkrecht und 500°C mit (c) H parallel und (d) H senkrecht. Die Messungen wurden bei jeweils drei Frequenzen f durchgeführt und die T_B aus dem jeweiligen Maximum bestimmt. Die Einsätze zeigen den Arrheniusplot für f über T_B^{-1} . Aus der Geradensteigung kann die Energiebarriere E_B berechnet werden. Siehe Gleichung (2.23).

Für die Messung der AC Suszeptibilität χ_{AC} wurde im Nullfeld ein kleines magnetisches Wechselfeld H_{AC} von 0,5 mT angelegt. χ_{AC} wurde in Abhängigkeit der Temperatur mit verschiedenen Frequenzen f von H_{AC} (0,1-100 Hz) gemessen. Für jede Probe wurden Messungen mit H_{AC} parallel und senkrecht zur Oberfläche durchgeführt. Die Blockingtemperatur $T_B(f)$ der Nanopartikel entspricht dem Maximum der jeweiligen Kurve. Nach Gleichung (2.23) wird für Nanopartikel eine Verschiebung von T_B mit f erwartet, da für die Messdauer $\tau_m = f^{-1}$ gilt. f kann bei χ_{AC} Messungen über mehrere Größenordnungen variiert werden, wobei nach Gleichung (2.23) die Blockingtemperatur T_B mit f^{-1} ansteigt.

6 Magnetisierung

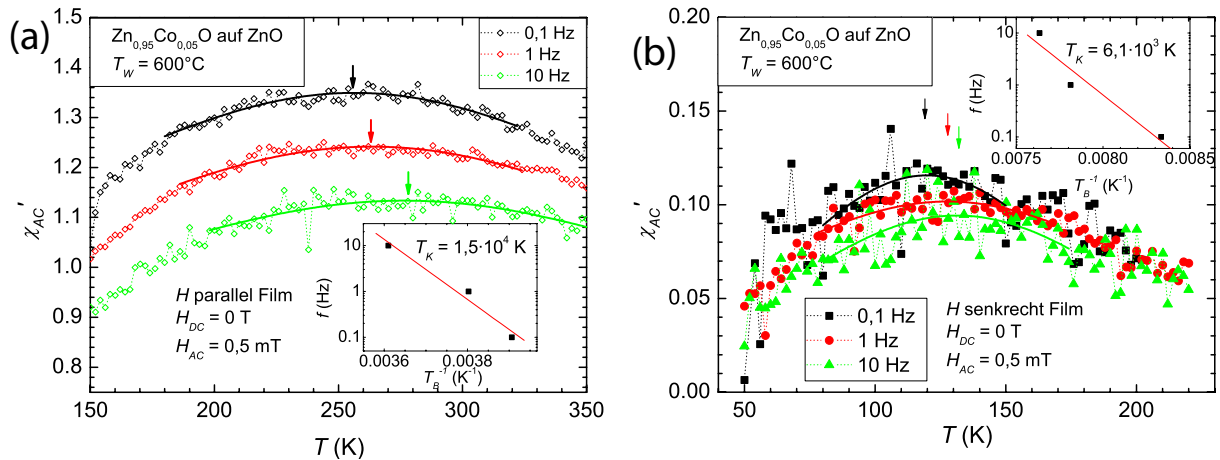


Abbildung 6.15: Messung von χ_{AC} der Proben auf ZnO mit $T_W = 600^\circ\text{C}$ mit (a) H parallel und (b) H senkrecht zur Oberfläche. Die Messungen wurden bei jeweils drei Frequenzen f durchgeführt und die T_B aus dem jeweiligen Maximum bestimmt. Die Einsätze zeigen den Arrheniusplot für f über T_B^{-1} . Aus der Geradensteigung kann die Energiebarriere E_B berechnet werden. Siehe Gleichung (2.23).

chung (2.23) gilt:

$$\ln f = -\frac{T_K}{T_B} + \ln f_0 \quad (6.2)$$

mit $T_K = E_B/k_B$. f_0 ist dabei die Anregungsfrequenz des Systems. Da $E_B = KV$ gilt, kann aus der Geradensteigung die Anisotropiekonstante K berechnet werden. In Abb. 6.14 sind die Ergebnisse für Proben auf ZnO mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ ((a) mit H parallel und (b) mit H senkrecht) und 500°C ((c) mit H parallel und (d) mit H senkrecht) gezeigt. χ_{AC} ist in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedenen Frequenzen von H_{AC} aufgetragen. Die Pfeile signalisieren die Position der Maxima, die durchgezogenen Linien sind Hilfslinien. In den Einsätzen der Graphen ist $\ln f$ über T_B^{-1} aufgetragen. Für $T_W = 400^\circ\text{C}$ ist sowohl für H parallel als auch für H senkrecht zur Film-

Tabelle 6.8: Zusammenfassung der Werte für T_B der Proben auf ZnO aus Messungen von χ_{AC} in Abhängigkeit von der Frequenz des Magnetfelds.

f	T_B [K]					
	$T_W = 400^\circ\text{C}$		$T_W = 500^\circ\text{C}$		$T_W = 600^\circ\text{C}$	
	H parallel	H senkrecht	H parallel	H senkrecht	H parallel	H senkrecht
0,1 Hz	13,8	21,0	35,0	57,3	256	120
1 Hz	14,6	23,1	37,5		263	128
10 Hz	15,5	25,7	42,4	64,9	277	131
100 Hz				67,7		

berfläche eine Verschiebung der T_B mit f zu erkennen. Die gemessenen Werte für T_B liegen für

H parallel zwischen 13,8 und 15,5 K, die für H senkrecht zum Film zwischen 21,0 und 25,7 K. Diese stimmen gut mit den Werten aus den FC und ZFC $M(T)$ Messungen überein. Die aus den Arrheniusplots errechneten K sind $4,7 \cdot 10^5$ für H senkrecht bzw. $5,1 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ für H parallel und stimmen im Rahmen der Fehler mit denen aus den $M(T)$ Messungen überein. Für die Probe mit $T_W = 500^\circ\text{C}$ liefern die χ_{AC} Messungen Werte von T_B zwischen 35,0 und 42,4 K (H parallel zum Film) und 57,3 bis 67,7 K (H senkrecht zum Film). Die entsprechenden Werte für K sind $3,2 \cdot 10^5$ bzw. $8,9 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$. Die T_B stimmen wiederum gut mit denen aus den $M(T)$ Messungen überein und auch die Werte für K sind mit denen aus den $M(T)$ Messungen vereinbar. Die Messungen der Probe mit $T_W = 600^\circ\text{C}$ sind in Abb. 6.15 für (a) H parallel und (b) H senkrecht dargestellt. Die Werte für T_B reichten bei H parallel von 256 bis 277 K und bei H senkrecht von 120 bis 131 K. Aus dem Arrheniusplot ergab sich bei parallelem Feld ein K von $7,4 \cdot 10^5$ und bei senkrechtem Feld ein K von $3,0 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ und auch diese Werte stimmen gut mit denen aus den $M(T)$ -Messungen überein. In Tabelle 6.8 ist ein Überblick über die bestimmten T_B bei den verschiedenen Frequenzen gegeben und in Tabelle 6.9 sind die Anisotropiekonstanten, die aus den AC Messungen berechnet wurden, aufgelistet.

Da $\ln f$ über T_B^{-1} für alle Proben und Feldorientierungen annähernd eine Gerade ergab, musste

Tabelle 6.9: Anisotropiekonstante K der Proben auf ZnO bestimmt aus Messungen von χ_{AC} .

	$K \text{ [J/m}^3\text{]}$	
	H parallel	H senkrecht
400°C	$5,1 \cdot 10^5 \pm 1,8 \cdot 10^5$	$4,7 \cdot 10^5 \pm 1,6 \cdot 10^5$
500°C	$3,2 \cdot 10^5 \pm 1,2 \cdot 10^5$	$8,9 \cdot 10^5 \pm 3,7 \cdot 10^5$
600°C	$7,4 \cdot 10^5 \pm 2,8 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5 \pm 1,4 \cdot 10^5$

kein zusätzlicher Parameter, wie im Vogel-Fulcher Gesetz (Gleichung (6.3)) beschrieben, eingeführt werden, was nach [49] darauf hindeutet, dass zwischen den Partikeln keine oder nur eine sehr schwache Wechselwirkung besteht.

6.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die vorgestellten Messungen dokumentieren die magnetischen Eigenschaften der $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ Filme auf ZnO, Al_2O_3 und ScAlMgO_4 Substraten. $M(H)$ Messungen bei $T = 300 \text{ K}$ der Proben auf ZnO bei allen T_W , sowie die Proben auf Al_2O_3 mit $T_W \leq 400^\circ\text{C}$ und auf ScAlMgO_4 mit $T_W \leq 320^\circ\text{C}$, zeigen ein magnetisches Moment über dem Substratniveau, wobei allerdings kein hysteretisches Verhalten beobachtet werden konnte. Dies macht eine Interpretation des Ferromagnetismus in Hinblick auf eine intrinsische Wechselwirkung zwischen Co^{2+} -Ionen in einer ZnO Matrix schwierig. Auffällig ist, dass Proben, die unter identischen Wachstumsbedingungen auf unterschiedlichen Substratmaterialien hergestellt wurden, drastisch abweichende magnetische Eigenschaften besitzen. Der Unterschied zwischen Proben mit ZnO und Al_2O_3 Substraten könnte durch unterschiedliche Wachstumsmodi erklärt werden. Während die $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$

Schichten auf ZnO einkristallin aufwachsen, ist bekannt, dass auf Al_2O_3 Substraten ein Säulenwachstum auftritt, das die magnetischen Eigenschaften beeinflussen kann. Dieses deutlich schlechtere Wachstum wurde auch in der XRD beobachtet. Der Unterschied zwischen Filmen auf ZnO und ScAlMgO_4 kann jedoch nicht damit erklärt werden, da beide Substrate eine sehr geringe Gitterfehlpassung besitzen und daher für beide ein einkristallines Wachstum erwartet wird. Die Messungen der rocking curves mit XRD (Kapitel 5.3) ergaben für Proben sowohl auf ZnO als auch auf ScAlMgO_4 eine vergleichbar hohe kristalline Qualität, was darauf hindeutet, dass diese keine ersichtliche Auswirkung auf die magnetischen Eigenschaften des Films besitzt. Einen besseren Ansatz liefert die Erklärung mit der im XRD beobachtete Fremdphase. Allerdings kann diese nicht eindeutig zugeordnet werden, was deren Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften unklar lässt. Vor allem metallische Co Nanopartikel müssen als Ursache in Betracht gezogen werden, für deren Existenz ein superparamagnetisches Verhalten erwartet wird. In diesem Fall kann der Verlauf der $M(H)$ Messungen mit einer Langevinfunktion gefittet werden, was bei den gemessenen Proben auch gezeigt wurde. Dabei waren für Proben mit $T_W < 400^\circ\text{C}$ zwei Langevinfunktionen notwendig, was auf das Vorhandensein zweier Partikelgrößen schließen lässt. Die Fits liefern neben der Sättigungsmagnetisierung M_S auch noch das Gesamtmoment μ_P der Partikel. Für metallisches Co kann aus diesem unter der Annahme, dass die Partikel eine Kugelform besitzen, der Radius berechnet werden, der in den betrachteten Proben Werte zwischen 0,88 und 4,06 nm annimmt. Ein Vergleich mit den aus der XRD bestimmten Werten zeigt, dass die Entwicklung der Radien mit T_W für beide Messmethoden gleich ist, was ein klares Indiz dafür ist, dass die in der XRD beobachtete Fremdphase die Ursache für die gemessene Magnetisierung darstellt. Die Werte für M_S der Proben reichte von 0,1 bis $1,95 \mu_B/\text{Co}$. Dabei liegt letzterer über dem Literaturwert für metallisches Co mit $1,7 \mu_B/\text{Co}$, was jedoch mit der in Kapitel 4 beschriebenen Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Filmdicke erklärt werden kann. Bei tiefen Temperaturen wurde in allen Proben ein hysteretisches Verhalten beobachtet, was durch den Übergang vom superparamagnetischen in den geblockten Temperaturbereich der Nanopartikel verursacht wird. Außerdem wurde ein anisotropes Verhalten beobachtet, wobei die magnetisch leichte Achse senkrecht zur Filmoberfläche lag. Einzige Ausnahme bildet die Probe auf ZnO mit $T_W = 600^\circ\text{C}$, hier lag die leichte Achse parallel zur Filmebene. Die Berechnung der Anisotropiekonstanten K aus Messungen von $M(T)$ und der AC Suszeptibilität χ_{AC} ergaben Werte in der Größenordnung 10^5 J/m^3 , was in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von $4,9 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ für hcp Co bei Raumtemperatur ist. [46]. Allerdings werden dabei sämtliche anderen Anisotropieeinflüsse, wie Form- oder Oberflächenanisotropie vernachlässigt. Für fcc-Co, das bei 300 K ein effektives K_{eff} von $6,5 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ besitzt, ist es bekannt, dass die Oberflächenanatomie einen erhöhten Beitrag zur Anisotropie liefern, was K_{eff} für kleine Partikel mit einem Durchmesser von etwa bis zu $2,6 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ anheben kann. [76] Somit kann aus den Magnetisierungsmessungen keine Aussage über die Phase des vorliegenden Co getroffen werden. Der Wechsel der Richtung der leichten Achse von H senkrecht zu H parallel zur Filmoberfläche für den Film auf ZnO mit $T_W = 600^\circ\text{C}$ kann ebenfalls mit Co Nanopartikeln erklärt werden. Ram [75] hat festgestellt, dass fcc Co Nanopartikel in Al_2O_3 zur Reduzierung der Oberflächenenergie als Kugel oder als Plättchen segregieren können. Kleine Partikel bilden Kugeln, während größere ($d \approx 10 \text{ nm}$) als Plättchen vorliegen. Im Vergleich zum Literaturwert für fcc Co, verändert sich die uniaxiale Anisotropiekonstante im Film mit $T_W = 600^\circ\text{C}$ um einen Betrag von $8,1 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$.

Ausgehend davon, dass die Nanopartikel als abgeplattete Ellipsoide vorliegen, ergibt sich ein Verhältnis von langer zur kurzen Achse von ca. 2,5:1, was gut mit den Ergebnissen von Ram vereinbar ist, die für Co Partikel mit einer ähnlichen Größe ein Verhältnis von etwa 5:1 beobachtet haben [75].

Die χ_{AC} Messungen zeigten außerdem, dass zwischen den Partikeln keine Wechselwirkung besteht, da sich die Blockingtemperatur T_B gemäß dem für nicht wechselwirkende Nanopartikel geltenden Néel-Brown Gesetz entwickelt. Um die Plausibilität dieses Ergebnisses zu veranschaulichen, wird im folgenden die Austauschenergie einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung abgeschätzt. Dazu wird zuerst der Abstand d_P zweier benachbarter Partikel berechnet, indem aus dem Gesamtmoment μ_P die Anzahl der Co Atome bestimmt wird. Dann wird das Volumen des ZnO Kristalls berechnet in dem sich diese bei einer homogenen Dotierung von 5% befinden würden. Dieses Volumen kann auch als Einzugsbereich der Partikel verstanden werden, aus dem sich die Co Atome zu einem Cluster zusammenschließen und wird als Kugel angenommen, wobei d_P der doppelte Radius ist. Die Austauschenergie E_{dd} der Dipol-Dipol-Wechselwirkung für zwei nebeneinander angeordnete Partikel ergibt sich zu

$$E_{dd} = -\frac{\mu_0 \mu_P^2}{2\pi d_P^3} \quad (6.3)$$

Die für die Co-dotierten Filme auf ZnO Substraten mit unterschiedlichen T_W erhaltenen Werte für μ_P , d_P und E_{dd} sind in Tabelle 6.10 aufgelistet, wobei die Werte für E_{dd} von 0,09 bis 9,1 meV reichen. Da der Einfluss der Dipol-Dipol-Wechselwirkung erst spürbar wird, wenn analog zu

Tabelle 6.10: Übersicht über die Stärke der Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen den Nanopartikeln in den Co-dotierten Filmen auf ZnO Substraten mit verschiedenen T_W . μ_P ist das magnetische Gesamtmoment eines Partikels, d_P der Abstand zwischen den Zentren zweier benachbarter Cluster und E_{dd} die Austauschenergie zwischen diesen.

	μ_P [μ_B]	d_P [nm]	E_{dd} [meV]
300°C	$15 \cdot 10^3 / 4,4 \cdot 10^2$	20/6,2	3,0/0,09
400°C	$2,4 \cdot 10^3$	11	0,5
500°C	$5,9 \cdot 10^3$	15	1,1
600°C	$43 \cdot 10^3$	28	9,1

Gleichung (6.1)

$$E_{dd} \approx 25k_B T \quad (6.4)$$

gilt, wird ein spürbarer Einfluss erst bei Temperaturen weit unterhalb von T_B erwartet.

Die Messungen der magnetischen Eigenschaften demonstrieren die Existenz superparamagnetischer Nanopartikel und deren dominanten Einfluss auf die Magnetisierung. Die Art dieser Nanopartikel kann allerdings nicht anhand dieser Messungen geklärt werden. Um zu beweisen, dass es sich dabei, wie bereits mehrfach angenommen, wirklich um metallisches Co handelt, sind

Messungen mit Röntgenzirkulardichroismus notwendig, da diese die magnetischen Eigenschaften nicht nur elementspezifisch misst, sondern zusätzlich Informationen über den Valenzzustand und die kristalline Umgebung des magnetisch gekoppelten Co liefert.

Als Vergleich existieren in der Literatur viele Veröffentlichungen zu magnetischen Eigenschaften von Co-dotiertem ZnO, deren Ergebnisse voneinander massiv abweichen. Venkatesan *et al.* [14] haben dünne Filme aus (Zn,Co)O auf Al₂O₃ mit Hilfe von PLD gewachsen. Proben mit unterschiedlicher Co Konzentration, die bei einem Sauerstoffdruck P_{O_2} von 10^{-4} mbar gewachsen wurden, zeigen ein abnehmendes magnetisches Moment pro Co Atom mit ansteigender Konzentration. Für niedrige Konzentrationen wurden Momente von ca. $5,5 \mu_B/\text{Co}$ erreicht, was sogar über dem theoretisch erwarteten Wert für Co²⁺ von $3 \mu_B/\text{Co}$ liegt. Bei höheren Konzentrationen lagen die Werte unter $1 \mu_B/\text{Co}$. Rode *et al.* [15] haben dünne Schichten aus Zn_{0,75}Co_{0,25}O auf Al₂O₃ bei 300°C und $P_{O_2} = 10^{-7}$ torr gewachsen und messen ein M_S von $1,3 \mu_B/\text{Co}$. Wesentlich kleinere Werte für M_S wurden von Tuan *et al.* [16] veröffentlicht. Hier wurden dünne (Zn,Co)O Schichten, teilweise zusätzlich mit Al dotiert, mit chemischer Dampfdeposition (engl.: chemical vapor deposition, CVD) hergestellt und Momente unter $1 \mu_B/\text{Co}$ gemessen. Ein Vergleich zwischen dünnen Filmen aus Zn_{0,95}Co_{0,05}O und Zn_{0,95}Co_{0,04}Al_{0,01}O auf Al₂O₃ Substraten ist in [80] gegeben. Hier wurde gezeigt, dass ein zusätzliches Dotieren mit Al die Sättigungsmagnetisierung deutlich erhöht, was auf eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte n zurückgeführt wird. Maximale Werte von M_S waren dabei $0,88 \mu_B/\text{Co}$ für Proben ohne und $1,69 \mu_B/\text{Co}$ für Proben mit Al. Song *et al.* [18] benutzten reaktives Magnetron Cosputtern, um Zn_{0,96}Co_{0,04}O auf LiNbO₃ Substraten abzuschneiden. Dabei wurde ein M_S von $6,1 \mu_B/\text{Co}$ gemessen, T_C lag bei 790 K. Schwartz *et al.* [42] stellten Nanopartikel mit einer Co Konzentration von 3,6 % her, deren M_S mit $0,3 \mu_B/\text{Co}$ angegeben wird. Kein ferromagnetisches Signal wurde von Jin *et al.* [23] gemessen, die dünne Schichten auf Al₂O₃ mit PLD herstellten. Aufgrund dieser Streuung ist ein Vergleich der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse mit der Literatur problematisch.

7 Magnetischer Röntgenzirkulardichroismus

Mit Hilfe des magnetischen Röntgenzirkulardichroismus' (x-ray magnetic circular dichroism, XMCD) kann die Magnetisierung elementspezifisch gemessen werden, wodurch die einzelnen Komponenten aus Verbindungen mehrerer magnetischer Atome getrennt betrachtet werden können. Des Weiteren kann untersucht werden, inwiefern magnetische Ionen ihre Gitternachbarn beeinflussen und dort induzierte Momente erzeugen, wie in komplexen Doppelperowskiten gezeigt wurde. [51] Außerdem können mit XMCD Informationen über die mikroskopische Natur der magnetisch gekoppelten Ionen erhalten werden, wozu die Multiplettstruktur des XMCD Signal analysiert wird. Eine Beschreibung der Technik ist in Kapitel 3.7 gegeben. Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen wurden an den Co L_2 und L_3 Kanten durchgeführt und der Winkel zwischen Probenoberfläche und den einfallenden Photonen betrug 15° . Die Energieskala von Messungen am Synchrotron ist nicht exakt festgelegt, was dazu führt, dass diese im Verlauf der Messzeit um bis zu 2 eV gedriftet ist. Daher sind die Energieskalen der gezeigten Spektren auf einen durch theoretische Berechnungen [81] bestimmten Punkt verschoben.

7.1 Datenauswertung

Jede Messung bestand aus acht Röntgenabsorptionsspektren (x-ray absorption spectrum, XAS), wobei zwei Arten von Messungen unterschieden wurden. Die erste ist der reguläre XMCD. Hierfür wurden vier Messungen bei positivem Magnetfeld durchgeführt, die bei verschiedenen Richtungen der zirkularen Polarisation durchgeführt wurden und zwar in der Reihenfolge rechts-links-links-rechts. Im Folgenden wird rechts- als rcp und linkszirkular polarisiert als lcp bezeichnet. Die Veränderung der Reihenfolge rcp-lcp nach lcp-rcp filtert den Einfluss zeitlich konstanter Drifts, z. B. durch Messgeräte, heraus. Die nächsten vier XAS Spektren wurden bei negativem Feld gemessen, wobei die Reihenfolge rcp-lcp-lcp-rcp beibehalten wurde. Wie aus dem Zwei Prozess Modell hervorgeht, haben das Wechseln der Polarisationsrichtung und das Umpolen des magnetischen Feldes die gleichen Auswirkungen auf die XAS Messungen (siehe Kapitel 3.7.1). Somit existieren in den Spektren jeweils zwei Kombinationen aus Feld- und Polarisationsrichtung, die das gleiche Ergebnis liefern. Ein korrespondierendes Paar ist lcp bei positiver Feldrichtung und rcp bei negativer Feldrichtung. Diese Konfigurationen werden als μ_+ bezeichnet und die restlichen beiden Möglichkeiten (rcp bei positivem Feld und lcp bei negativem Feld) heißen μ_- . In Tabelle 7.1 ist eine Übersicht der Einstellungen der XAS Spektren beim regulären XMCD Messung gegeben. Dabei ist P die Polarisation der einfallenden Photonen, wobei '+' hier lcp und '-' rcp bedeutet. Die Zeile, die mit H beschriftet ist, gibt die Magnetfeldrichtung an und die

Tabelle 7.1: Einstellungen der XAS Spektren bei regulären XMCD Messungen. P ist dabei die Polarisation der einfallenden Photonen, lcp (+) oder rcp (-). H ist die Richtung des Magnetfelds und die dritte Zeile gibt die Art der Kombination an.

P	-	+	+	-	-	+	+	-
H	+	+	+	+	-	-	-	-
μ	-	+	+	-	+	-	-	+

dritte Zeile zeigt an, um welche Art von Kombination es sich handelt, μ_+ oder μ_- .

Die zweite Art der XMCD Messungen sind so genannte Hysteresemessungen. Der Unterschied

Tabelle 7.2: Einstellungen der XAS Spektren bei XMCD Messungen für Hysteresen. Im Unterschied zu regulären XMCD Messungen finden diese bei konstanter Feldrichtung statt. P ist dabei die Polarisation der einfallenden Photonen, lcp (+) oder rcp (-). Die dritte Zeile gibt die Art der Kombination an.

P	-	+	+	-	+	-	-	+
H	+	+	+	+	+	+	+	+
μ	-	+	+	-	+	-	-	+

zu den regulären Messungen besteht darin, dass innerhalb der acht Spektren die Magnetfeldrichtung nicht verändert wird, so dass eventuell vorhandene hysteretische Effekte durch das Umpolen nicht unterdrückt werden. Die Messungen wurden hauptsächlich in der Reihenfolge rcp-lcp-lcp-rcp-lcp-rcp-rcp-lcp durchgeführt, allerdings gab es auch Messungen mit rcp-lcp-lcp-rcp-rcp-lcp-lcp-rcp. Die beiden Konfigurationen sind absolut gleichwertig, weshalb im Weiteren auch nicht mehr zwischen diesen unterschieden wird. In Tabelle 7.2 sind die Einstellungen für Hysterese XMCD Messungen für die erste Konfiguration zusammengefasst.

An der Co Kante wurden die XAS Spektren in einem Energiebereich zwischen 765 und 815 eV gemessen. In diesem befinden sich die L_3 und L_2 Kanten, die klar getrennt werden können, was für die Auswertung notwendig ist. In Abb. 7.1 ist ein Beispiel einer Messung an den Co L_3 und L_2 Kanten bestehend aus acht XAS Spektren, gemessen im (a) fluorescence yield (FY) und (b) im total electron yield (TEY) Modus, dargestellt. Der Verlauf der jeweils acht Kurven ist ähnlich, in den Einsätzen ist jedoch zu sehen, dass bei einer Vergrößerung um die Spitze der L_3 Kante eine Aufspaltung der Kurven in zwei Gruppen beobachtet wird, die den jeweiligen μ_+ oder μ_- Konfigurationen entsprechen, wobei die Differenz das XMCD Signal darstellt.

Diese unnormierten Spektren sind nicht ausreichend, um aus ihnen das magnetische Spin- und Bahnmoment zu berechnen. Dies liegt daran, dass zusätzlich zu der Absorption durch Kobalt auch noch Prozesse an den anderen Atomen (Zn,O) in den Spektren enthalten sind, was daran zu erkennen ist, dass vor der L_3 Kante bereits eine Absorption messbar ist. Um diesen Hintergrund zu korrigieren, wurde von den Messungen ein konstanter Wert abgezogen, der durch Mittelung des Bereichs um 772 eV bestimmt wurde. Da es sich für Co-Messungen um einen kleinen Energiebereich handelt, wird der Untergrund hier als konstant angenommen. Des weiteren werden

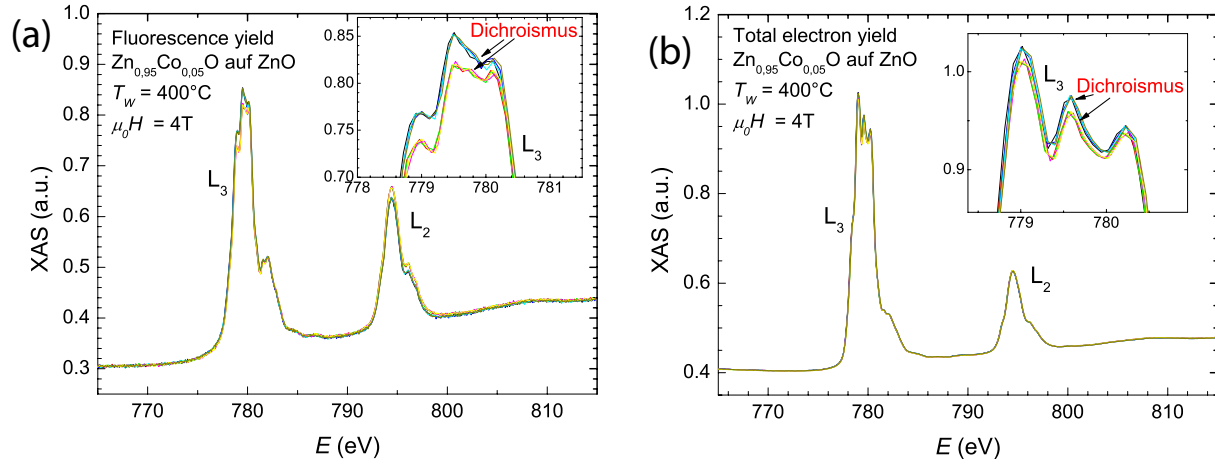


Abbildung 7.1: Darstellung einer unnormierten XMCD Messung im (a) FY und (b) TEY Modus an den Co L_2 und L_3 Kanten. Sie besteht aus jeweils acht XAS Spektren, von denen für jeweils vier das gleiche Resultat erwartet wird. In den Einsätzen ist eine Vergrößerung der L_3 Kanten dargestellt. Hier ist eine Aufspaltung zwischen zwei Gruppen sichtbar, die dem XMCD Signal entspricht.

die Spektren nach der L_2 Kante bei 810 eV auf 1 normiert, es wird also in den Spektren die Intensität relativ zur nichtresonanten Absorption betrachtet. Ein Beispiel für solche Spektren ist in Abb. 7.2 für (a) FY und (b) TEY dargestellt.

Die in Kapitel 3.7.2 vorgestellten Summenregeln ergeben sich für Übergänge aus der $2p$ in die $3d$ Schale zu

$$m_l = -\frac{4 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) d\omega}{3 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) d\omega} (10 - n_{3d}) \quad (7.1)$$

$$m_{S,eff} = -\frac{6 \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) d\omega - 4 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) d\omega}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) d\omega} (10 - n_{3d}) \quad (7.2)$$

Dabei wurde $\mu_0 = \frac{1}{2}(\mu_+ + \mu_-)$ verwendet, [82, 81] n_{3d} sind die besetzten Zustände im $3d$ Orbital des Co Atoms. Da Co eine $3d^7$ Konfiguration besitzt, gilt im folgenden $n_{3d} = 7$. In Gleichung (7.1) und (7.2) kommen nur Integrale vor, deren Werte direkt aus den XAS Messungen gewonnen werden können und im folgenden als

$$q = \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) d\omega \quad (7.3)$$

$$p = \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) d\omega \quad (7.4)$$

$$r = \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) d\omega \quad (7.5)$$

7 Magnetischer Röntgenzirkulardichroismus

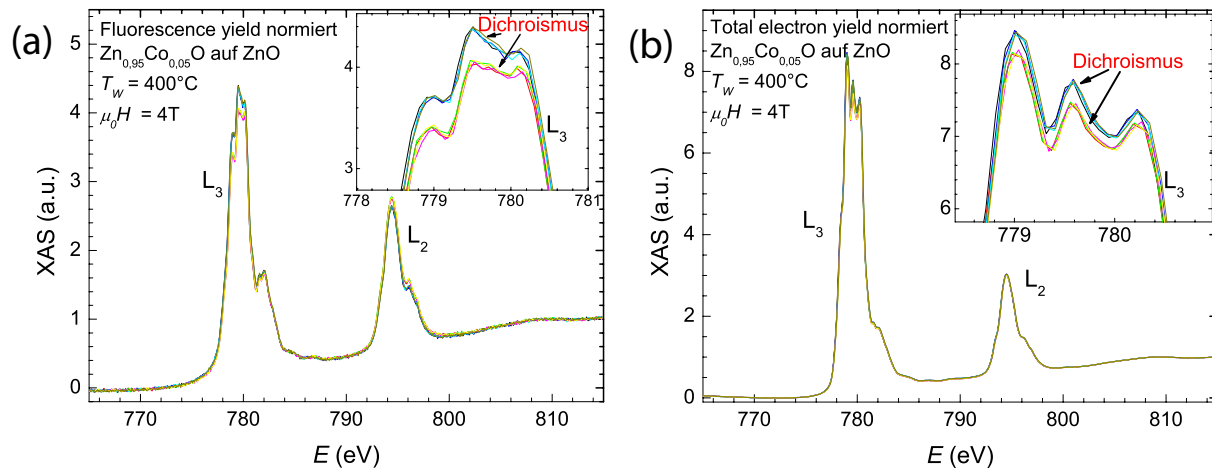


Abbildung 7.2: Beispiel einer normierten XMCD Messung im (a) FY und (b) TEY Modus an den L_2 und L_3 Kanten. In den Einsätzen ist wieder die Aufspaltung zwischen den einzelnen Gruppen an der L_3 -Kante dargestellt.

bezeichnet werden.

Zuerst soll sich dem Integral r gewidmet werden. Dazu werden die acht normierten XAS Spektren gemittelt, was $(\mu_+ + \mu_-)/2$ liefert, was in Abb. 7.3 (a) dargestellt ist (rote Kurve). Zusätzlich zu den gewünschten resonanten Absorptionslinien, existiert ein Untergrund, der durch nichtresonante Streuprozesse an den Co Zuständen verursacht werden, die nach dem Durchlaufen der Absorptionskante zur Verfügung stehen. Um nun aus dem gemittelten XAS Spektrum diesen nichtresonanten Anteil abzuziehen, der nicht zur Bestimmung von $m_{S,eff}$ und m_l benötigt wird, wird wie in [82] beschrieben, eine Zwei Stufen Funktion abgezogen, wobei die Höhe der ersten Stufe $2/3$ und die der zweiten $1/3$ beträgt. Die Lage der Stufen entspricht dem Zentrum der L_3 bzw. L_2 Kante, das in erster Näherung durch einen Fit mit einer Gaussfunktion bestimmt wurde. Das Verhältnis der Stufenhöhen von 2:1 ergibt sich aus der Zahl der Zustände, die in diesem Moment für nichtresonante Prozesse zur Verfügung stehen, da in den $2p$ Zuständen vier $2p_{3/2}$, aber nur zwei $2p_{1/2}$ Zustände existieren. Die Stufenfunktion ist als blau gepunktete Linie eingezeichnet. In [82] ist diese bei jedem Anstieg mit einer Voigtfunktion verrechnet, um die Linienbreite eines Übergangs zu simulieren. Allerdings ist der Einfluss dieser gering, weshalb im weiteren darauf verzichtet wird und diskrete Übergänge verwendet werden. Die grüne Linie ist das subtrahierte Signal, aus dem nun das Integral r durch Integration bestimmt werden kann, wie in Abb. 7.3 (b) dargestellt. Die rote Linie stellt die Entwicklung des Integrals in Abhängigkeit der Energie dar. Auffällig ist, dass die korrigierte gemittelte XAS Kurve zwischen der L_3 und der L_2 Kante einen negativen Wert annimmt. Die Ursache dafür ist noch nicht geklärt, da eine negative Absorption physikalisch nicht sinnvoll ist, aber auch die Wahl einer anderen Korrekturfunktion nicht motiviert werden konnte. Deshalb wurde diese Bestimmung von r beibehalten, allerdings muss klar sein, dass die durch die magnetooptischen Summenregeln bestimmten Werte für $m_{S,eff}$ und m_l aufgrund dessen zu hoch sein können, da r jeweils im Nenner steht.

Das XMCD Signal wird bestimmt, indem aus den Spektren mit μ_+ Konfiguration und den nega-

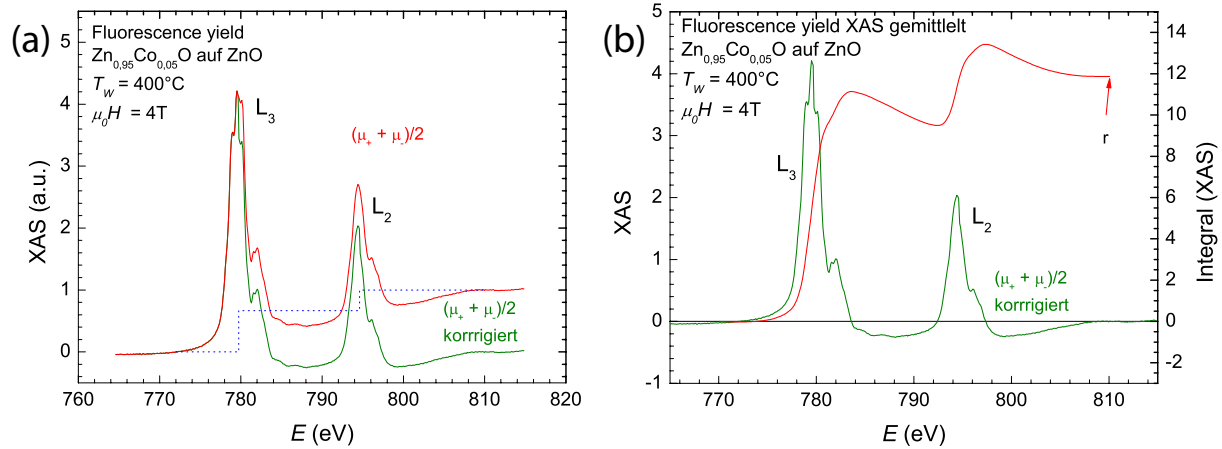


Abbildung 7.3: In (a) ist rot das gemittelte XAS Spektrum dargestellt. Die blaue gepunktete Linie ist die Stufenfunktion, die abgezogen werden muss, um das XAS Spektrum um den nichtresonanten Anteil zu korrigieren, wodurch sich die grüne Kurve ergibt, die auch in (b) gezeigt ist. Die rote Kurve hier zeigt die Entwicklung des Integrals über das gemittelte XAS Spektrum an, wobei der für die Summenregeln verwendete Wert r bei 810 eV abgelesen wird.

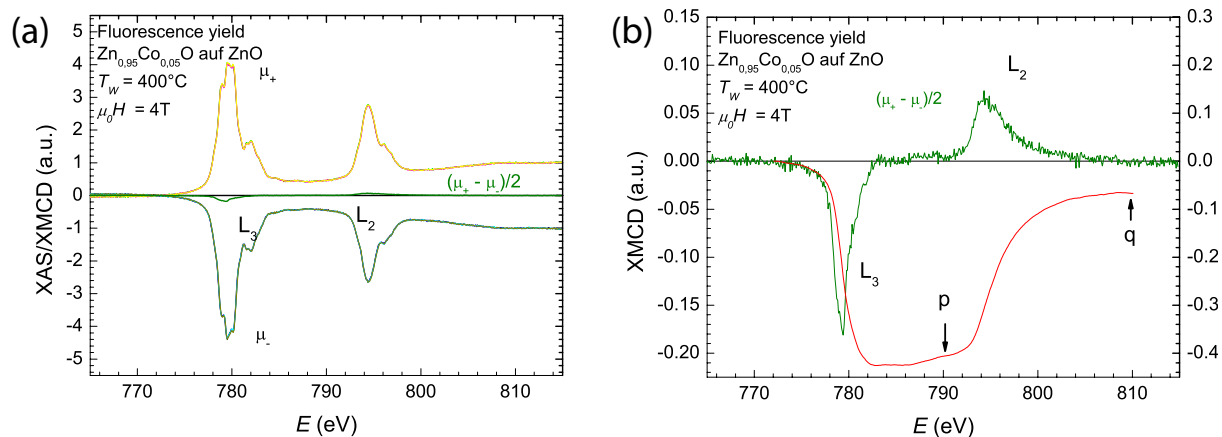


Abbildung 7.4: (a) zeigt, wie das XMCD Signal (grüne Kurve) bestimmt wird. Dazu werden die XAS Spektren, die eine μ_- Konfiguration besitzen, invertiert und dann aus allen Spektren der Durchschnitt gebildet. In (b) ist das XMCD Signal gezeigt und die rote Kurve gibt die Entwicklung des Integrals wieder. Die Werte für p und q , die in die magnetooptischen Summenregeln eingehen, werden bei 790 bzw. 810 eV abgelesen.

tiven μ_- Messungen der Durchschnitt gebildet wird. Die daraus resultierende Kurve entspricht $(\mu_+ - \mu_-)/2$ und ist in in Abb. 7.4 (a) grün dargestellt. Wie nun daraus die Werte für p und q bestimmt werden können, ist in (b) gezeigt, wobei die rote Linie wieder die Entwicklung des Integrals mit der Energie anzeigt. Der Wert für p wird vor der L_2 Kante bei 790 eV abgelesen, der für q nach dieser bei 810 eV.

Die Messungen wurden simultan im total electron yield (TEY) und fluorescence yield (FY) aufgenommen. Wie bereits in Kapitel 3.7.1 beschrieben, werden mit TEY nur die Oberflächeneigenschaften gemessen, während die Photonen, die für den FY Modus verwendet werden, auch in tieferen Lagen erzeugt werden können. Nach [83] beträgt die Eindringtiefe von Röntgenstrahlung, die in einem Winkel von 15° auf ZnO trifft im betrachteten Energiebereich etwa 150 nm, d.h. dass der Film also nicht komplett durchdrungen wird. Allerdings ist es beim FY nicht si-

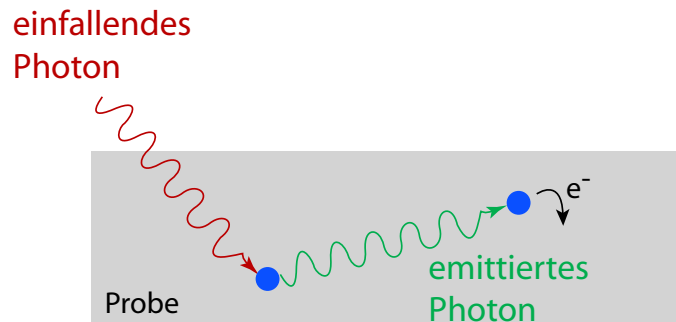


Abbildung 7.5: Darstellung der Selbstabsorptionseffekte bei der Messung des FY. Die rote Wellenlinie stellt ein einfallendes Photon dar und die roten Punkte Orte, an denen ein Photon absorbiert wird. Die grüne Wellenlinien repräsentiert das beim ersten Ereignis emittierte Photon. Dieses wird auf seinem Weg durch die Probe erneut absorbiert, wobei die Energie mit einer Wahrscheinlichkeit von 99% als Elektron emittiert wird. Somit ist die im Photodetektor gemessene Intensität nicht proportional zum Absorptionskoeffizienten.

chergestellt, dass das gemessene Signal proportional zum Absorptionskoeffizienten ist, da das Zurückfallen des angeregten Elektrons über Zwischenzustände erfolgen kann. [84, 85] Van Veenendaal *et al.* zeigten aber, dass der FY bei Anwesenheit eines Kristallfeldes oder einer starken Spin-Bahn Kopplung zur Bestimmung der Eigenschaften des Grundzustands verwendet werden kann. Im Fall von Co kann aus dem FY sowohl $m_{S,eff}$ als auch m_l berechnet werden. [86] Außerdem treten beim FY Selbstabsorptionseffekte auf, die die Proportionalität des Messsignals zum Absorptionskoeffizienten beeinträchtigen. Da die emittierten Photonen die gleiche Energie wie die eingestrahlt besitzen, können diese auf dem Weg, den sie durch die Probe zurücklegen müssen, um diese zu verlassen, reabsorbiert werden, was dazu führt, dass die gemessene Intensität nicht mehr der Absorption der ursprünglich eingestrahlt Photonen entspricht. Der Mechanismus der Selbstabsorption ist in Abb. 7.5 skizziert. Da bei jedem Ereignis 99% Elektronen und nur 1% Photonen erzeugt wird, kann das Ergebnis durch Selbstabsorption erheblich beeinträchtigt werden, bis hin zur Auslöschung einzelner Absorptionslinien [87]. Um nun aus den

gemessenen Spektren Werte für $m_{S,eff}$ und m_l berechnen zu können, mussten die Selbstabsorptionseffekte berücksichtigt werden, wozu ein phänomenologischer Ansatz gewählt wurde. Da in die magnetooptischen Summenregeln nur Integrale über komplette Absorptionskanten eingehen und zudem auch noch das Verhältnis zwischen XMCD und XAS Signal gebildet wird, ist es in erster Näherung nur wichtig, dass das Intensitätsverhältnis zwischen L_3 und L_2 Kante stimmt. Ausgehend davon, dass TEY Messungen den wahren Absorptionskoeffizienten widerspiegeln und diese somit das reale Intensitätsverhältnis der Kanten liefern, können die FY Messungen korrigiert werden. Dazu werden bei kleinen Magnetfeldern ($\mu_0 H \leq 0,1$ T) die Integrale über die L_2 und L_3 Kante der gemittelten XAS Messungen aus FY und TEY gebildet, aus denen dann eine Konstante

$$c = \frac{\int_{XAS,TEY} L_3}{\int_{XAS,TEY} L_2} \cdot \frac{\int_{XAS,FY} L_2}{\int_{XAS,FY} L_3} \quad (7.6)$$

bestimmt wird. Diese wird auf den Wert der Integrale über die L_3 Kante aus XAS und XMCD Messungen multipliziert, wobei die Integrale q und r in separate Integrale über die L_3 bzw. L_2 Kante aufgespalten werden müssen. Mit diesen modifizierten p , q und r können dann aus den magnetooptischen Summenregeln $m_{S,eff}$ und m_l bestimmt werden. In diese Korrektur fließt die Annahme ein, dass die Selbstabsorption für alle im Material vorhandenen Valenzzustände von Co gleich ist.

7.2 Magnetisierung

7.2.1 Hysterese

In diesem Abschnitt werden die aus den Hysteresemessungen erhaltenen Ergebnisse vorgestellt. In Abb. 7.6 sind XMCD Spektren gezeigt, die bei verschiedenen Magnetfeldern in FY (a) und TEY (b) bei 300 K für die Probe mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ gemessen wurden. Die FY Kurven besitzen insbesondere bei hohen Feldern ein deutliches Signal, das sich bei negativen Feldern invertiert, wie es von einem XMCD Signal erwartet wird. Die TEY Messungen, die in (b) dargestellt sind, hingegen sind deformiert. So wechselt das Vorzeichen des XMCD Signals an der L_3 Kante nicht mit dem des Magnetfeldes und auch an der L_2 Kante zeigt das Signal in die gleiche Richtung wie das an der L_3 Kante. Dies wäre weiter nicht erstaunlich, da dieses Verhalten bereits z. B. in [88, 89] beobachtet wurde, aber im Vergleich zu den TEY Messungen bei $T = 10$ K und den FY Messungen ist es verwunderlich. Da es sich bei den XMCD Signalen, die im TEY Modus gemessen wurden, um kleine Effekte handelt, könnten die Deformationen der Spektren auf ein Messartefakt zurückgeführt werden. Somit sind die Werte für $m_{S,eff}$ und m_l aus den Summenregeln stark fehlerbehaftet und geben lediglich einen Trend mit dem Magnetfeld wieder.

In Abb. 7.7 sind die aus den magnetooptischen Summenregeln berechneten Werte für $m_{S,eff}$ (Quadrate) und m_l (Kreise) für die Probe mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ bei einer Messtemperatur von 300 K im FY Modus gezeigt. Bei hohen Magnetfeldern wurden Werte für $m_{S,eff}$ von bis zu $0,43 \mu_B/\text{Co}$ berechnet, außerdem besitzen die Co Atome bei großen $\mu_0 H$ ein kleines m_l . Die Werte sind sowohl für metallisches Co ($1,7 \mu_B/\text{Co}$), als auch für gekoppeltes Co^{2+} ($3 \mu_B/\text{Co}$) zu niedrig, was daran liegt, dass in den magnetischen Summenregeln durch das Integral über die gemittelten

7 Magnetischer Röntgenzirkulardichroismus

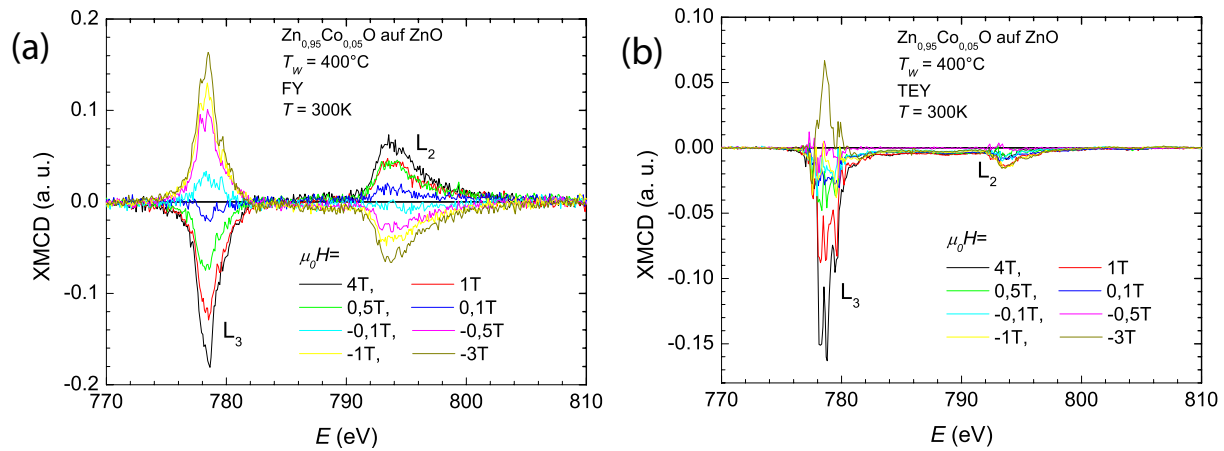


Abbildung 7.6: XMCD Spektren der $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ Probe auf ZnO mit $T_W = 400^\circ C$ bei $T = 300 K$ bei verschiedenen angelegten Magnetfeldern. (a) zeigt die im FY und (b) die im TEY aufgenommenen Messungen.

XAS Messungen die Werte auf das gesamte in der Probe vorhandene Co normiert wird. Somit liefern nicht magnetisch gekoppelte Co Atome zwar einen Beitrag zur Röntgenabsorption, verursachen aber nur ein schwaches paramagnetisches XMCD Signal, was dazu führt, dass $m_{S,eff}$ und m_l des gekoppelten Co unterschätzt werden. Somit kann wie bei der SQUID Magnetometrie keine quantitative Aussage getroffen werden kann. Ein Vergleich der mit FY gemessenen $M(H)$ Kurve mit der aus SQUID Magnetometrie mit H parallel (schwarze Linie) zum Film zeigt, dass die Form der beiden Kurven im Rahmen der Fehler übereinstimmen. Dies deutet darauf hin, dass die Ursache der beobachteten Momente für beide Messmethoden die gleiche ist und dass somit die mit SQUID Magnetometrie gemessene Magnetisierung bei Raumtemperatur nur durch das Co verursacht wird. Der Unterschied in den Absolutwerten von einem Faktor 2,4 kann auf die Unsicherheit in der Schichtdicke und der magnetooptischen Summenregeln zurückgeführt werden.

In Abb. 7.8 ist ein Vergleich der Werte für $m_{S,eff}$ aus FY und TEY gezeigt. Die Momente, die im TEY Modus gemessen wurden, sind deutlich kleiner als die aus dem FY und es ist auch keine S-Form erkennbar, die auf eine ferromagnetische Kopplung zwischen den Co Atomen hindeuten würde. Vielmehr liegen die Werte annähernd auf einer Geraden, deren Steigung, wie im Einsatz gezeigt, gut mit einer Brillouinfunktion für paramagnetisches Co^{2+} übereinstimmt. Allerdings ist aufgrund der Deformation der Spektren der Fehler auf den TEY Werten sehr groß. Nichtsdestotrotz kann geschlossen werden, dass an der Oberfläche eine magnetisch inaktive Schicht vorliegt, die bereits in $(Zn,Co)O$ [81] und in $(Ga,Mn)As$ [90] beobachtet wurde.

In Abb. 7.9 sind die XMCD Spektren, die bei $T = 10 K$ mit (a) FY und (b) TEY gemessen wurden, der $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ Probe auf ZnO mit $T_W = 400^\circ C$ gezeigt. Anders als bei 300 K, verhalten sich hier sowohl die FY als auch die TEY Spektren normal, was bedeutet, dass sie ein deutliches Signal zeigen und auch bei Verändern der Magnetfeldrichtung ihr Vorzeichen ändern. Die aus den magnetooptischen Summenregeln bestimmten Werte für $m_{S,eff}$ (Quadrate) und m_l (Kreise)

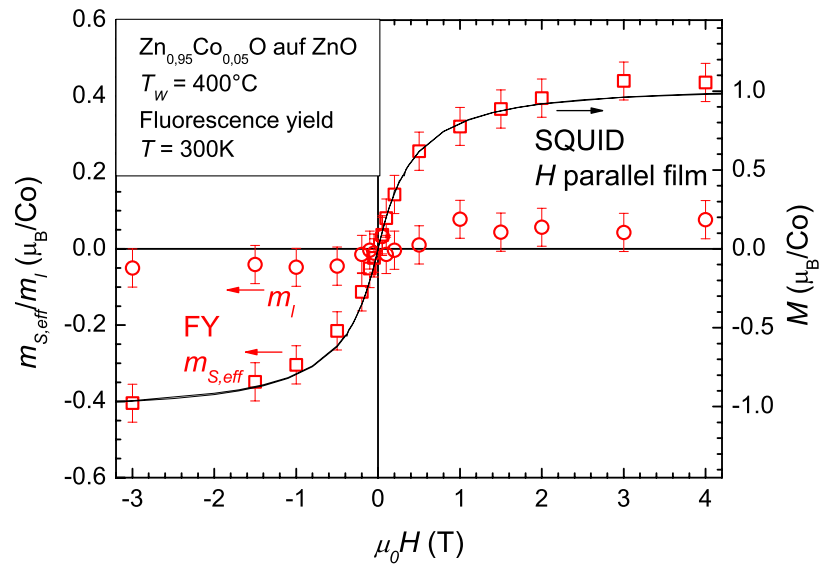


Abbildung 7.7: Vergleich zwischen FY XMCD und SQUID Magnetometrie der $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ Probe auf ZnO mit $T_W = 400^\circ C$ bei $T = 300 K$. Die roten Quadrate repräsentieren die Werte für $m_{S,eff}$ und die roten Kreise die für m_I . Die schwarze Linie stellt eine $M(H)$ Messung mit SQUID Magnetometrie der Probe bei 300 K dar. Die linke Skala gehört zu den Werten aus den XMCD Messungen, die rechte zur $M(H)$ Kurve, wobei deren Werte um einen Faktor 2,4 höher sind. Die Form der Messungen ist im Rahmen der Fehler identisch, was darauf schließen lässt, dass die Magnetisierung in beiden Fällen die gleiche Ursache besitzen.

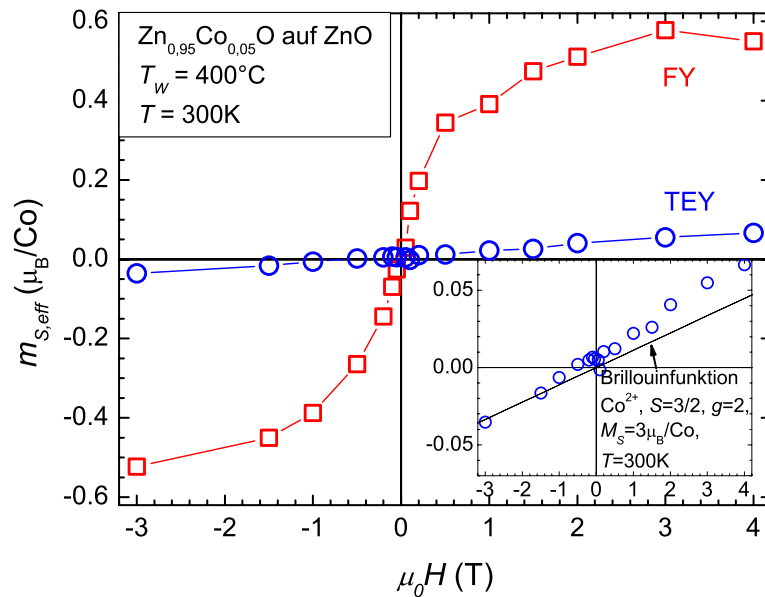


Abbildung 7.8: Vergleich der $m_{S,eff}$ aus FY und TEY der $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ Probe auf ZnO mit $T_W = 400^\circ C$ bei 300 K. Die roten Quadrate sind die $m_{S,eff}$ aus den FY, die blauen Kreise die aus den TEY Messungen. Im Vergleich zu den Werten aus dem FY zeigen sich im TEY nur sehr kleine effektive Spinmomente, was auf eine magnetisch inaktive Schicht an der Oberfläche der Probe hindeutet. Im Einsatz sind die TEY Werte vergrößert dargestellt, wobei die schwarze Linie eine Brillouinfunktion für paramagnetisches Co^{2+} ($S=3/2$, $g=2$, $T=300K$, $M_S=3\mu_B/Co$) darstellt. Die aus den TEY Messungen erhaltenen Werte sind mit paramagnetischen Co^{2+} Atomen vereinbar.

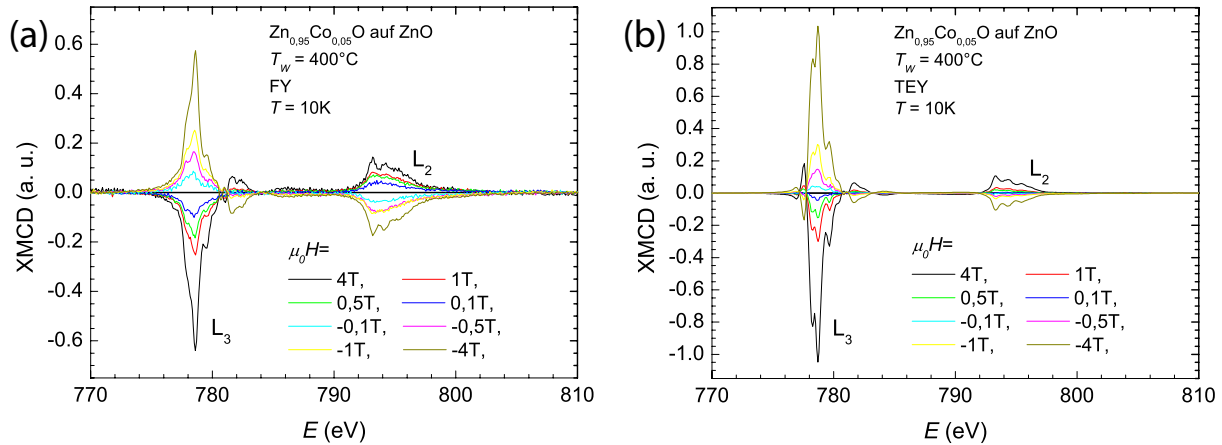


Abbildung 7.9: XMCD Spektren der $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ Probe auf ZnO mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ bei $T = 10\text{ K}$ gemessen mit (a) FY und (b) TEY bei verschiedenen angelegten Magnetfeldern.

sind in Abb. 7.10 dargestellt. Für $m_{S,eff}$ wurden Werte von bis zu $-1,1 \mu_B/\text{Co}$ bei -4 T gemessen und die Form der $m_{S,eff}$ Kurve in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes ist wie bei 300 K deutlich S-förmig, geht allerdings hier nicht in Sättigung, was auf die Anwesenheit zusätzlicher paramagnetischer Co-Atome in den Proben zurückgeführt werden kann. Außerdem wurde ein m_l von bis zu $0,2 \mu_B/\text{Co}$ bei 4 T beobachtet und das aus den Magnetfeldpunkten mit $|\mu_0 H| \geq 0,5\text{ T}$ gemittelte Verhältnis $m_l/m_{S,eff}$ beläuft sich zu $0,10$. Zum Vergleich ist wie schon bei 300 K auch hier eine $M(H)$ Messung mit SQUID Magnetometrie bei $T = 10\text{ K}$ mit H parallel zum Film gezeigt. Da allerdings bei den XMCD Messungen die Filmoberfläche und die Magnetfeldrichtung einen Winkel von 15° einschließen und die Messtemperatur mit 10 K in einem Bereich liegt, in dem in dieser Probe in der SQUID Magnetometrie eine magnetische Anisotropie beobachtet wurde, ist dieser Vergleich nur als Näherung zu sehen. Die Skala der SQUID Magnetometrie Messung (rechts) ist mit dem gleichen Faktor $2,4$ skaliert wie die bei $T = 300\text{ K}$. Bei Magnetfeldern $|\mu_0 H| < 1\text{ T}$ stimmen die Messungen gut überein, bei höheren Feldern besitzt die Messung mit SQUID Magnetometrie ein höheres magnetisches Moment. Dies kann auf einen zusätzlichen, durch magnetische Verunreinigung im Substrat verursachten, Paramagnetismus, zurückgeführt werden, der im elementspezifischen XMCD nicht beobachtbar ist.

Der Vergleich der $m_{S,eff}$ gemessen mit FY (rote Quadrate) und TEY (blaue offene Kreise) ist in Abb. 7.11 gegeben. Auch hier besitzen die oberflächennahen Atome, die im TEY beobachtet werden, ein deutlich geringeres Moment als die tiefer im Film liegenden. Der Verlauf der $m_{S,eff}$ aus dem TEY ist linear über den gesamten gemessenen Magnetfeldbereich hinweg mit maximalen Beträgen von $-0,5 \mu_B/\text{Co}$ bei -4 T . Zudem wurde ein parallel zu $m_{S,eff}$ ausgerichtetes Bahnmoment (blaue gefüllte Kreise) beobachtet, das ebenfalls ein lineares Verhalten zeigt mit Werten bis zu $0,17 \mu_B/\text{Co}$. Für hohe Magnetfelder $|\mu_0 H| \geq 1\text{ T}$ ergibt sich ein gemitteltes Verhältnis $m_l/m_{S,eff}$ von $0,36$. Die schwarze Linie ist die Brillouinfunktion für paramagnetisches Co^{2+} bei $T = 10\text{ K}$. Im betrachteten Feldbereich ist diese wiederum annähernd linear, woraus geschlossen werden kann, dass sich die im TEY gemessenen Co Atome an der Oberfläche der

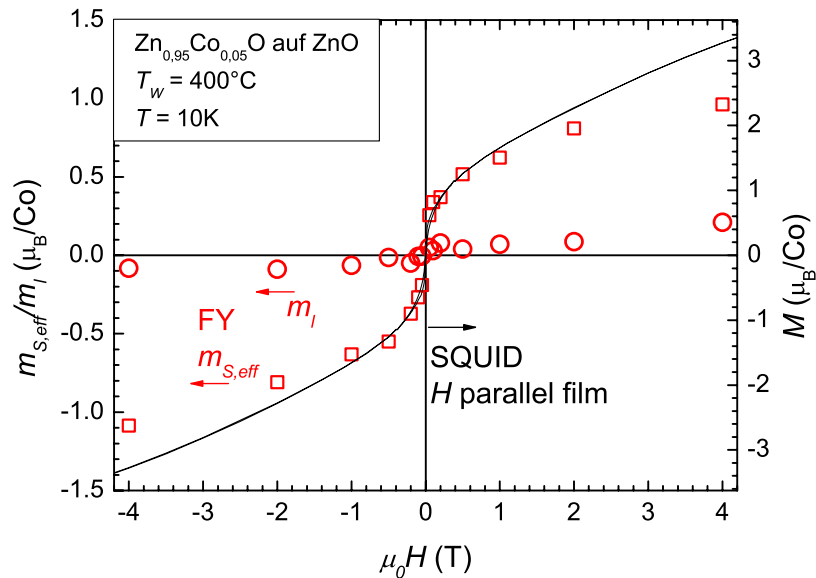


Abbildung 7.10: Vergleich zwischen FY XMCD und SQUID Magnetometrie der $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ Probe auf ZnO mit $T_W = 400^\circ C$ bei $T = 10 K$. Die Werte für $m_{S,eff}$ sind durch rote Quadrate und die für m_l durch rote Kreise dargestellt. Zum Vergleich ist eine $M(H)$ Messung mit SQUID Magnetometrie bei 10 K und H parallel zum Film gezeigt. Die linke Skala gehört zu den Werten aus den XMCD Messungen, die rechte, die mit dem gleichen Faktor 2,4 wie die bei $T = 300 K$ skaliert wurde, zeigt die Werte der $M(H)$ Messung an. Bei niedrigen Feldern stimmen die Formen der beiden Messmethoden gut überein. Bei hohen Feldern besitzt die $M(H)$ Messung höhere Momente, die durch paramagnetische Verunreinigungen des Substrats erklärt werden können, die in den elementspezifischen XMCD Messungen nicht beobachtbar sind.

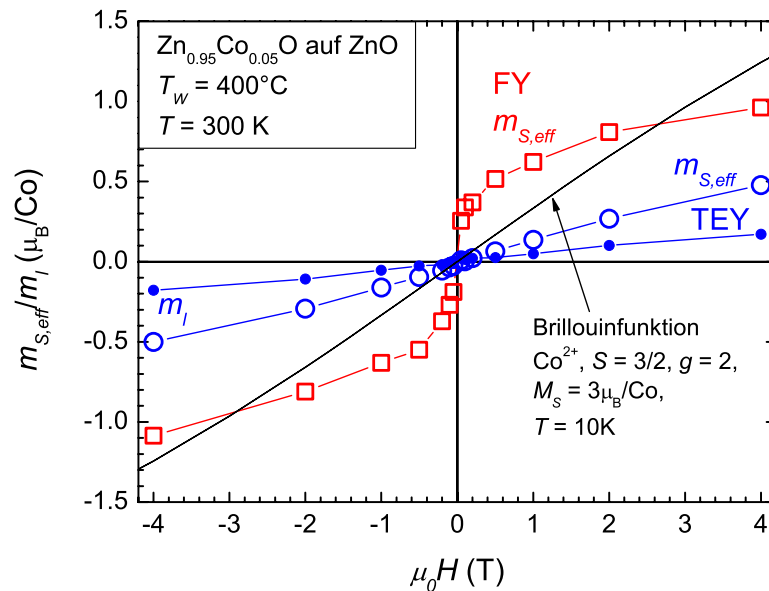


Abbildung 7.11: Vergleich der Werte für $m_{S,eff}$ der $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ Probe auf ZnO mit $T_w = 400^\circ C$ bei $T = 10 K$ aus FY (rote Quadrate) und TEY (blaue offene Kreise) Messungen. Die blauen geschlossenen Kreise stellen die Werte für m_l aus TEY dar. Die Werte für $m_{S,eff}$ aus dem FY sind deutlich größer als die aus TEY und des weiteren ist der Verlauf der TEY Werte für $m_{S,eff}$ und m_l über das Magnetfeld linear, während das der $m_{S,eff}$ Werte aus FY Messungen S-förmig ist. Zum Vergleich ist eine Brillouinfunktion für Co^{2+} ($S = 3/2$, $g = 2$, $T = 10 K$, $M_S = 3 \mu_B/Co$) gezeigt (schwarze Linie).

7 Magnetischer Röntgenzirkulardichroismus

Probe auch bei tiefen Temperaturen paramagnetisch verhalten, obwohl die Werte, die im TEY Modus gemessen wurden, deutlich kleiner sind als die aus der Brillouinfunktion vorhergesagten. Die zweite Probe, an der Hysteresemessungen durchgeführt wurden, ist der $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ Film

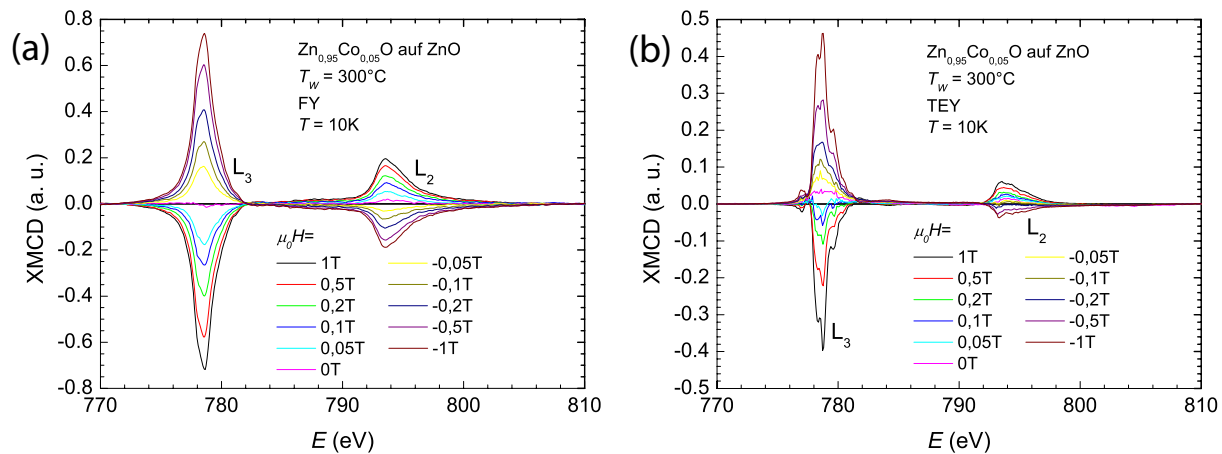


Abbildung 7.12: XMCD Spektren der $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ Probe auf ZnO mit $T_W = 300^\circ\text{C}$ bei $T = 10\text{K}$ bei verschiedenen Magnetfeldern. (a) zeigt die im FY und (b) die im TEY aufgenommenen Messungen.

auf ZnO mit $T_W = 300^\circ\text{C}$, wobei nur Messungen bei 10K in einem Magnetfeldbereich zwischen 1 und -1T durchgeführt wurden. Die aufgenommenen XMCD Spektren sind in Abb. 7.12 zu sehen. Die FY Messungen (a) besitzen auch hier ein deutliches Signal und zeigen das erwartete Verhalten mit dem Magnetfeld, während bei den TEY Spektren (b) bei kleinen Feldern eine geringe Deformation zu erkennen ist, die aber bei der Bestimmung von $m_{S,eff}$ und m_l besonders bei hohen Feldern vernachlässigbar wird. Die Werte für $m_{S,eff}$ (Quadrate) und m_l (Kreise), gemessen im FY Modus, sind in Abb. 7.13 gezeigt. Auch in dieser Probe wurde eine ferromagnetische Kopplung der Spinmomente mit maximalen Werten von $-1,65 \mu_B/\text{Co}$ bei -1T und ein parallel zum effektiven Spinmoment ausgerichtetes m_l beobachtet. Für $m_l/m_{S,eff}$ wurde bei $|\mu_0 H| \geq 0,5\text{T}$ ein gemittelter Wert von $0,23$ berechnet. Um nun einen Vergleich zu SQUID Magnetometrie anstellen zu können, ist es hier aufgrund des spürbaren Einflusses von m_l nicht ausreichend, nur $m_{S,eff}$ zu betrachten. Deshalb ist die Summe m_{ges} der beiden als grüne Dreiecke dargestellt. Bei der Probe mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ war dies aufgrund der kleinen Werte von m_l nicht notwendig. Die schwarze Linie stellt eine SQUID Magnetometrie Messung bei 10K mit H parallel zum Film dar, wobei der Skalierungsfaktor $0,78$ beträgt. Auch hier stimmt die Form der beiden Messungen gut überein, obwohl sie auch hier nicht bei gleichem Winkel zwischen H und Film aufgenommen wurden und deshalb die SQUID Magnetometrie Messung nur als Näherung angesehen werden kann.

Abb. 7.14 zeigt einen Vergleich der $m_{S,eff}$ (blaue offene Kreise) und m_l (blaue geschlossene Kreise), die mit TEY gemessen wurden, und den $m_{S,eff}$ (rote Quadrate) aus dem FY. Die Spinmomente aus dem FY zeigen eine S-förmige Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld und sind deutlich größer als die aus dem TEY. Allerdings besitzt diese im Gegensatz zu der Probe mit

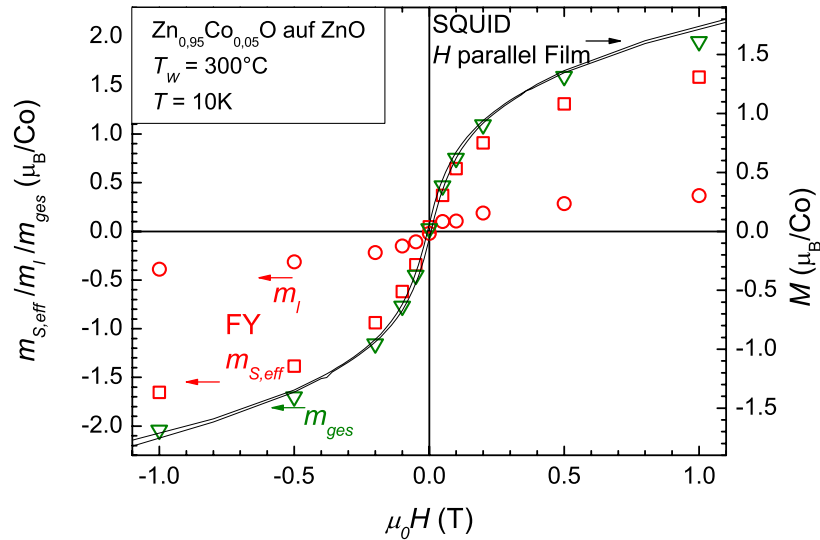


Abbildung 7.13: Vergleich zwischen FY XMCD und SQUID Magnetometrie der $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ Probe auf ZnO mit $T_W = 300^\circ C$ bei $T = 10 K$. Die roten Quadrate repräsentieren die $m_{S,eff}$, die Kreise die m_l , die beide einen S-förmigen Verlauf zeigen. Die grünen Dreiecke sind die Gesamtmomente m_{ges} der Probe. Die schwarze Linie zeigt eine $M(H)$ Kurve, die mit SQUID Magnetometrie bei 10 K und H parallel gemessen wurde. Der Vergleich mit m_{ges} zeigt, dass die beiden Kurven die gleiche Form besitzen. Die linke Skala gehört zu den Werten aus den XMCD Messungen und die rechte zu der Messung mit SQUID Magnetometrie, die ist mit einem Faktor 0,78 skaliert ist.

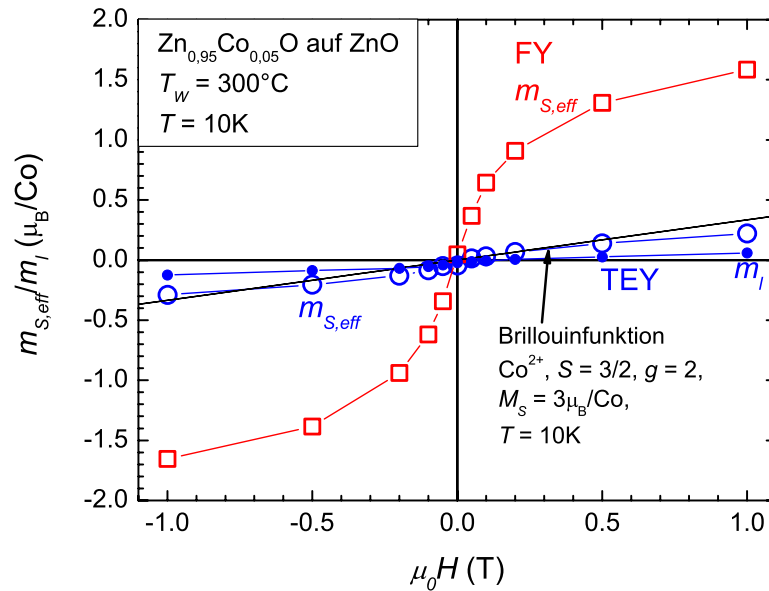


Abbildung 7.14: Vergleich der Werte für $m_{S,eff}$ der $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ Probe auf ZnO mit $T_W = 300^\circ C$ bei $T = 10 K$ aus FY (rote Quadrate) und TEY (blaue offene Kreise) Messungen, wobei die Werte aus den FY Messungen deutlich höher sind als die aus dem TEY erhaltenen. Die $m_{S,eff}$ aus dem FY zeigen eine deutliche S-Form, aber auch bei denen aus dem TEY bestimmten ist eine leichte Krümmung zu erkennen. Die Werte für $m_{S,eff}$ aus dem TEY liegen im Bereich der als schwarze Linie dargestellten Brillouinfunktion für Co^{2+} ($S = 3/2$, $g = 2$, $T = 10 K$, $M_S = 3 \mu_B/Co$), allerdings ist die Form der Kurven unterschiedlich, da die Brillouinfunktion im betrachteten Magnetfeldbereich annähernd linear verläuft. Die geschlossenen Kreise repräsentieren die m_l aus den TEY Messungen.

$T_W = 400^\circ\text{C}$ ebenfalls eine S-förmige Magnetfeldabhängigkeit, die nicht mit paramagnetischen Co^{2+} erklärt werden kann, wie aus dem Vergleich mit der Brillouinfunktion (schwarze Linie) hervorgeht. Die Absolutwerte von $m_{S,eff}$ aus den TEY Messungen liegen zwar in dem Bereich, der für paramagnetisches Co^{2+} erwartet wird, aber der Verlauf der Brillouinfunktion ist im betrachteten Feldbereich annähernd linear.

7.2.2 XMCD

Die Messung des regulären XMCD Signals wurde an den Co-dotierten Proben auf ZnO mit $T_W = 300^\circ\text{C}$ und 600°C sowie an denen auf Al_2O_3 und ScAlMgO_4 mit $T_W = 300^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Spektren wurden bei 300 K und 10 K bei verschiedenen angelegten Magnetfeldern (4 T, 1 T und 0,5 T) im FY und TEY aufgenommen. Bei den Messungen der Probe auf ScAlMgO_4 konnte der TEY bei 300 K nicht verwertet werden, deshalb wurde zur Korrektur des FY als Näherung der Skalierungsfaktor der Messungen bei 10 K verwendet. In Tabelle 7.3 sind die aus den magnetooptischen Summenregeln bestimmten Werte für $m_{S,eff}$ und m_l aufgelistet. Wie schon bei

Tabelle 7.3: Übersicht über die aus den Summenregeln berechneten Werte für $m_{S,eff}$ und m_l aus Messungen des regulären XMCD bei 300 K. Die TEY Messungen des Films auf ScAlMgO_4 und des auf Al_2O_3 bei 4 T konnte aufgrund der Deformation der Spektren nicht ausgewertet werden.

T_W		$m_{S,eff}; m_l [\mu_B/\text{Co}]$		
		$\mu_0 H = 4 \text{ T}$	$\mu_0 H = 1 \text{ T}$	$\mu_0 H = 0,5 \text{ T}$
300°C auf ZnO	TEY	0,089; 0,076	0,012; 0,055	-0,034; 0,032
	FY	0,69; 0,066	0,18; 0,068	0,17; 0,028
600°C auf ZnO	TEY	0,052; 0,017		
	FY	0,31; 0,035		
300°C auf Al_2O_3	TEY		0,041; 0,023	0,022; 0,007
	FY	0,64; -0,073	0,32; -0,002	0,15; 0,032
300°C auf ScAlMgO_4	TEY			
	FY	0,30; 0,036	0,042; 0,042	0,039; 0,016

den Hysteresemessungen sind die im FY erhaltenen $m_{S,eff}$ Werte für alle Proben deutlich höher als die im TEY Modus gemessenen, was auch hier für die Existenz einer magnetisch inaktiven Schicht an der Oberfläche spricht. Aufgrund der kleinen Signale sind die TEY Spektren, wie schon bei der Hysterese bei 300 K, deformiert, weshalb sie stark fehlerbehaftet sind, wobei der Fehler durchaus $0,1 \mu_B/\text{Co}$ betragen kann. Dieser Umstand kann sogar dazu führen, dass wie im Fall der Probe auf ZnO mit $T_W = 300^\circ\text{C}$ bei 0,5 T ein negatives $m_{S,eff}$ bestimmt wird. Da die berechneten Werte im Rahmen des Fehlers liegen, kann auch hier keine quantitative Aussage getroffen werden. Allerdings ist aufgrund der Größenordnung eine Erklärung der Momente aus dem TEY mit Paramagnetismus möglich, während die magnetischen Momente aus den FY Messungen aufgrund ihrer Größe durch magnetisch gekoppelte Co Atome verursacht sein müs-

7 Magnetischer Röntgenzirkulardichroismus

sen. Der qualitative Vergleich zwischen FY und TEY und die damit verbundene Aussage der magnetisch inaktiven Schicht an der Oberfläche bleibt bestehen. Die Ergebnisse bei 10 K sind in

Tabelle 7.4: Zusammenfassung der berechneten $m_{S,eff}$ und m_l aus den Messungen des regulären XMCD bei 10 K.

T_W		$m_{S,eff}; m_l [\mu_B/Co]$		
		$\mu_0 H = 4 \text{ T}$	$\mu_0 H = 1 \text{ T}$	$\mu_0 H = 0,5 \text{ T}$
300°C auf ZnO	TEY	0,60; 0,24	0,24; 0,084	0,17; 0,059
	FY	2,39; 0,46	1,79; 0,35	1,46; 0,26
600°C auf ZnO	TEY	0,66; 0,25	0,17; 0,070	
	FY	1,04; 0,13	0,44; 0,041	
300°C auf Al ₂ O ₃	TEY	0,63; 0,22	0,24; 0,080	0,15; 0,047
	FY	1,91; 0,30	1,31; 0,20	1,05; 0,18
300°C auf ScAlMgO ₄	TEY	0,57; 0,21	0,20; 0,092	0,080; 0,024
	FY	0,78; 0,13	0,38; 0,063	0,27; 0,060

Tabelle 7.4 zusammengefasst. Auch hier sind die Werte für $m_{S,eff}$ aus dem FY größer als mit TEY gemessenen und die gemessenen Bahnmomente m_l sind in allen Proben parallel zu den $m_{S,eff}$ ausgerichtet.

Die gemittelten Verhältnisse $m_l/m_{S,eff}$ bei $T = 10 \text{ K}$ aller Proben inklusive derer, an denen Hy-

Tabelle 7.5: Überblick der Werte für $m_l/m_{S,eff}$ bei $T = 10 \text{ K}$ sowohl aus den regulären XMCD als auch aus den Hysteresemessungen. Die Werte für TEY sind klar größer als die für den FY, was auf eine unterschiedliche mikroskopische Natur schließen lässt.

		$m_l/m_{S,eff}$
300°C auf ZnO	TEY	0,37
	FY	0,19
600°C auf ZnO	TEY	0,40
	FY	0,11
300°C auf Al ₂ O ₃	TEY	0,33
	FY	0,16
300°C auf ScAlMgO ₄	TEY	0,38
	FY	0,18
300°C auf ZnO Hysterese	TEY	0,33
	FY	0,23
400°C auf ZnO Hysterese	TEY	0,36
	FY	0,10

stereemessungen durchgeführt wurden, sind in Tabelle 7.5 aufgelistet. Der Wert für die TEY Messungen liegt mit 0,33 bis 0,40 höher als die im FY gemessenen Werte mit 0,10 bis 0,23.

Ein Vergleich der Werte mit den Messungen bei 300 K ist aufgrund der kleinen Signale und der damit verbunden Fehler nicht sinnvoll. Der Unterschied der Quotienten für FY und TEY deutet darauf hin, dass sich die mikroskopische Natur der Co Atome in den einzelnen Messmethoden unterscheidet.

7.3 Multiplettstruktur

Neben den effektiven Spinmomenten und Bahnmomenten können mit XMCD auch Informationen über den Valenzzustand und die Umgebung des Co gewonnen werden. Dabei sprechen XAS Spektren auf alle in der Probe vorhandenen Co Atome an, während im XMCD Signal nur die, die einen Beitrag zum magnetischen Moment liefern, beobachtet werden. Abb.7.15 zeigt einen

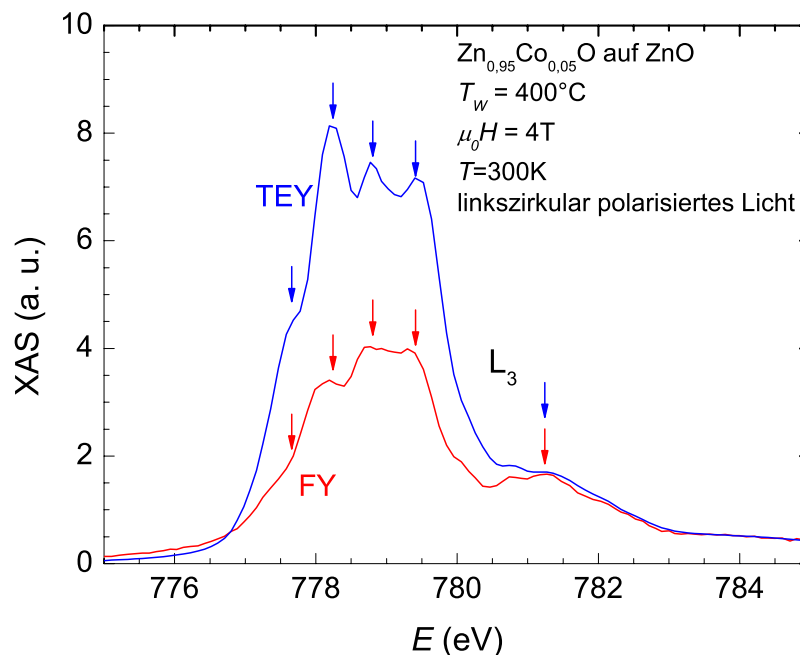


Abbildung 7.15: Vergleich der Multiplettstruktur auf XAS Spektren aus TEY und FY der Probe auf ZnO mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ bei $\mu_0 H = 4\text{T}$. Die Pfeile zeigen die Positionen der beobachteten Maxima ab, die bei beiden Messungen an der gleichen Stelle liegen. Ein Vergleich mit Berechnungen [81] verschiedener Valenzen und Umgebungen zeigt eine gute Übereinstimmung mit tetragonal gebundenem Co^{2+} , was für Co-dotiertes ZnO erwartet wird.

Vergleich zwischen XAS Spektren, die mit FY (rote Kurve) und TEY (blaue Kurve) gemessen wurden, wobei exemplarisch zwei Spektren ausgewählt wurden, die an der Probe auf ZnO mit

$T_W = 400^\circ\text{C}$ bei 300 K bei $\mu_0 H = 4\text{ T}$ mit linkszirkular polarisiertem Licht aufgenommen wurden. Auf der TEY Messung ist klar eine Multiplettstruktur zu erkennen, deren Reflexe mit Pfeilen gekennzeichnet sind. Ein Vergleich mit theoretischen Berechnungen für verschiedene Valenzen und Umgebungen des Co [81] zeigt, dass die beste Übereinstimmung für tetragonal gebundenes Co^{2+} vorliegt, wie es für Co auf einem Zn Platz in ZnO erwartet wird. Das mit FY gemessene XMCD Signal zeigt ebenfalls alle charakteristischen Reflexe, allerdings sind diese im Vergleich zum TEY Spektrum deutlich schwächer ausgeprägt. Das kann damit erklärt werden, dass deren Intensität stärker durch Selbstabsorption reduziert wird, als der Rest des Spektrums. Eine andere Erklärung ist, dass das Vorhandensein einer zweiten Co Valenz zu einer Überlagerung zweier XAS Spektren führt. Da keine zusätzliche Multiplettstruktur auftritt, kann das zweite Spektrum keine Reflexe besitzen, was auf metallisches Co hindeuten würde.

In Abb. 7.16 werden die Multiplettstrukturen auf den XMCD Signalen aus TEY und FY betrachtet, wozu auch hier die Probe auf ZnO mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ bei einem angelegten Magnetfeld von 4 T ausgewählt wurde, deren Spektren zur besseren Vergleichbarkeit normiert wurden. Zum Vergleich sind jeweils eine theoretische Berechnung der Multiplettstruktur für tetragonal gebundenes Co^{2+} mit einem Kristallfeldparameter $10Dq = -0,7\text{ eV}$ aus [81] (schwarze Linie) und ein experimentelles Spektrum von metallischem Co aus [91] (grüne Kurve) gezeigt. Im Teilgraphen (a) ist das XMCD Signal aus den TEY Messungen bei 300 K dargestellt (blaue Kurve). Dieses ist, wie bereits in Kapitel 7.2.1 diskutiert, aufgrund des kleinen Signals deformiert, zeigt aber im Ansatz eine leichte Struktur, deren Reflexe gut mit denen der theoretischen Berechnung übereinstimmen würden. Der Vergleich mit metallischem Co zeigt, dass die spektrale Breite des XMCD Signals gut mit dieser vereinbar wäre. In (b) ist das aus dem FY erhaltene XMCD Spektrum (rote Linie) dargestellt, auf dem keine erkennbare Struktur vorhanden ist. Der Vergleich der Messung mit Co^{2+} und metallischem Co zeigt, dass das Signal gut mit metallischem Co erklärt werden kann, woraus geschlossen werden, dass das magnetische Moment bei 300 K durch Co Nanopartikel verursacht wird und keine Anzeichen auf eine zweite Austauschwechselwirkung, an der Co^{2+} Atome beteiligt sind, beobachtbar sind. Abb. 7.16 (c) zeigt ein mit TEY bei 10 K aufgenommenes XMCD Spektrum (blaue Kurve). Der Vergleich mit der theoretischen Berechnung zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, was darauf hindeutet, dass im Bereich der Oberfläche paramagnetische Co^{2+} Atome vorhanden sind, wobei das Co Atom den Zn Platz in der ZnO Kristallstruktur einnimmt. In (d) ist das bei 10 K aus dem FY gewonnene XMCD Signal (rote Linie) zu sehen, das im Gegensatz zu der Messung bei 300 K auch eine klare Struktur auf dem Spektrum besitzt, deren Reflexe gut mit denen aus der Theorie für Co^{2+} übereinstimmen. Dies kann durch neben den metallischen Nanopartikeln ebenfalls vorhandene paramagnetische Co^{2+} Atome zurückgeführt werden, wie sie auch im TEY beobachtet wurden.

In Abb. 7.17 sind die XMCD Spektren an der Co L_3 Kante bei 300 K und einem Magnetfeld von 4 T aller gemessenen Proben gezeigt. Zum Vergleich sind wiederum die theoretische Berechnung für Co^{2+} (schwarze Linie) und das experimentelle Spektrum für metallisches Co (grüne Linie) gezeigt. Der Vergleich zeigt, dass in allen Proben das magnetische Moment bei 300 K durch metallisches Co verursacht wird, da die spektrale Breite der XMCD Spektren gut mit der für metallisches Co vereinbar ist. Allein das Spektrum der Probe auf Al_2O_3 weicht von diesem Trend ab. Die Ursache dafür ist allerdings bei einem Messartefakt zu suchen, da die Intensität des XMCD Signals nach der L_3 Kante nicht auf 0 zurückgeht. Außerdem besitzt die Kurve auch keine

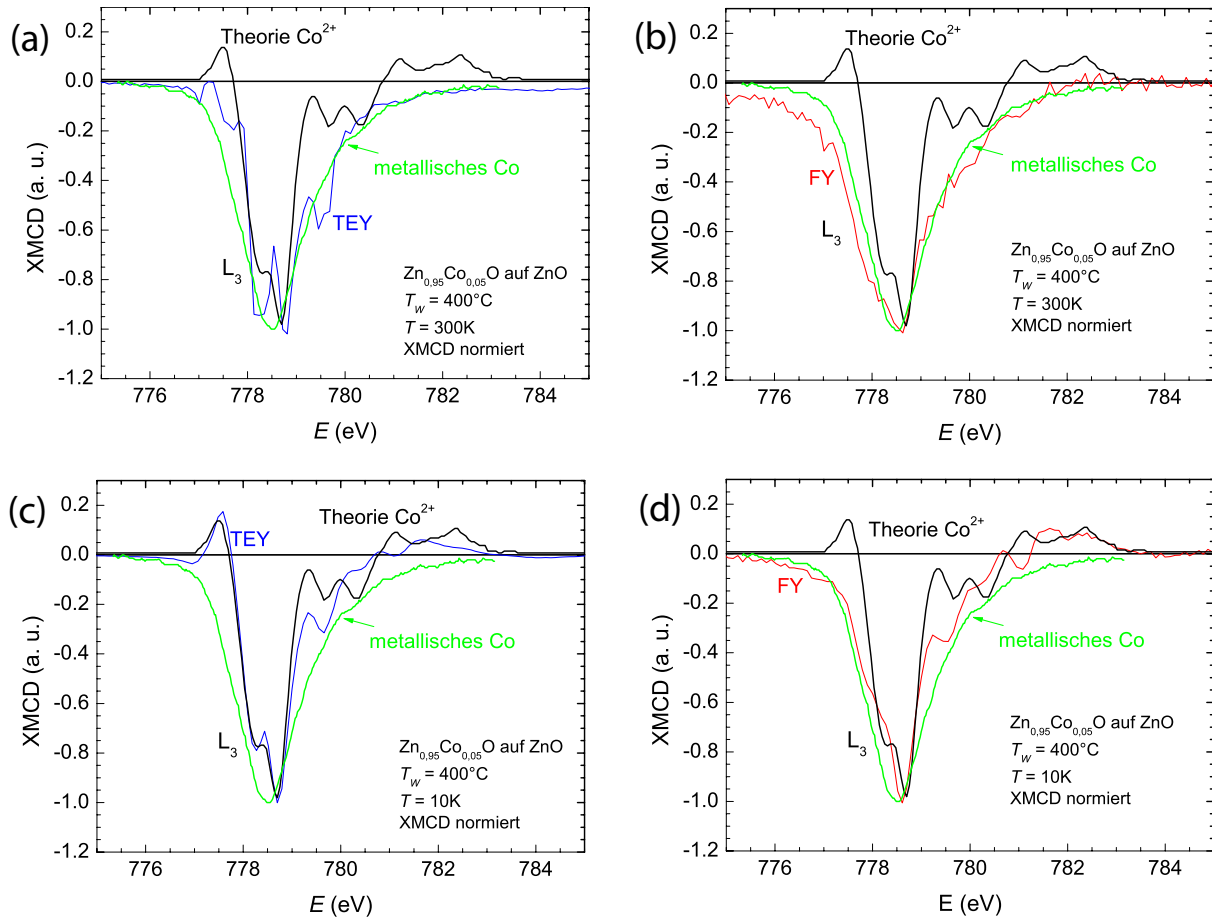


Abbildung 7.16: Vergleich der XMCD Signale aus FY und TEY der Probe auf ZnO mit $T_W = 400^\circ\text{C}$ bei $\mu_0 H = 4\text{ T}$ mit einer theoretischen Berechnung für tetragonal gebundenes Co^{2+} (schwarze Linien) (aus [81]) und einer Messung von metallischem Co (grüne Linien) aus [91]. In (a) ist das mit TEY bei 300 K gemessene XMCD Signal dargestellt. Das Signal ist deformiert, aber der Vergleich zeigt, dass es eine Struktur besitzt, die für das tetragonal gebundene Co^{2+} spricht. Die FY Messung bei 300 K hingegen (b) zeigt keinerlei erkennbare Struktur und auch die Linienbreite der Messung spricht hier eindeutig für metallisches Co als Ursache des magnetischen Signals. In (c) und (d) sind die XMCD Signale aus TEY bzw. FY bei 10 K dargestellt. Das TEY Spektrum zeigt eine hervorragende Übereinstimmung mit der theoretischen Berechnung, was das Vorhandensein von paramagnetischen Co^{2+} Atomen an der Filmoberfläche bestätigt. Bei 10 K besitzt auch das FY Signal eine Struktur, die durch zusätzlich zu den metallischen Nanopartikeln vorhandene paramagnetische Co^{2+} Momente verursacht wird.

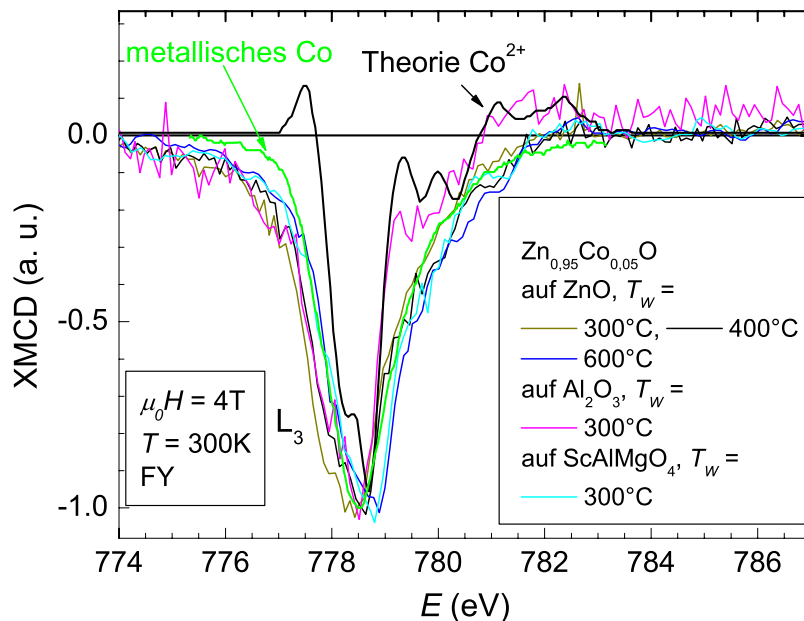


Abbildung 7.17: Vergleich der XMCD Signale von verschiedenen Proben bei 300 K aus FY an der L_3 Kante mit einer Messung von metallischem Co (grüne Linie) [91] und einer theoretischen Berechnung für tetragonal gebundenes Co^{2+} [81]. Es zeigt sich, dass das magnetische Moment in allen gemessenen Proben durch metallische Einschlüsse verursacht wird.

Struktur, wie sie für Co^{2+} aus der Theorie erwartet wird, woraus geschlossen werden kann, dass auch in dieser Probe ausschließlich metallisches Co zur Magnetisierung beiträgt.

7.4 Zusammenfassung und Diskussion

Für $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ Proben auf verschiedenen Substraten (ZnO , Al_2O_3 und ScAlMgO_4) wurden Messungen des magnetischen Röntgenzirkulardichroismus' (XMCD) an den Co L_2 und L_3 Absorptionskanten bei 300 K und 10 K durchgeführt. Die Röntgenabsorptionsspektren (XAS) wurden simultan im total electron yield (TEY) und fluorescence yield (FY) gemessen, wobei der TEY oberflächensensitiv ist, während im FY Modus auch tiefer liegende Co Atome zur Absorption beitragen. Dabei wurde beobachtet, dass die im FY gemessenen Werte für das effektive Spinmoment $m_{S,eff}$ im Vergleich zu den TEY Messungen erhöht ist, was darauf hindeutet, dass sich an der Oberfläche eine magnetische inaktive Schicht befindet. Dieses Verhalten wurde auch schon in [81, 92] für Co dotiertes ZnO und in [90] für (Ga,Mn)As beobachtet. Hysteresemessungen der Probe auf ZnO mit $T_W = 400^\circ\text{C}$, bei denen XAS Messungen bei mehreren Magnetfeldpunkten mit konstanter Feldrichtung durchgeführt werden, zeigten, dass im FY bei 300 K eine S-förmige Abhängigkeit der $m_{S,eff}$ von $\mu_0 H$ zu beobachten ist, während der Verlauf im TEY annähernd linear ist und mit paramagnetischen Co Atomen erklärt werden kann. Bei 10 K zeigte der FY noch immer eine S-Form, geht allerdings bei hohen Magnetfeldern nicht in Sättigung, sondern steigt linear an, was für einen zusätzlichen Beitrag paramagnetischer Co Atome spricht, da die Brillouinfunktion für Co^{2+} , im betrachteten Feldbereich annähernd eine Gerade ist. Somit sind neben den metallischen Nanopartikeln auch noch paramagnetische Co Atome in der Probe vorhanden. Der TEY zeigte wiederum ein paramagnetisches Verhalten. Bei 10 K wurde zudem eine Hysteresemessung der Probe auf ZnO mit $T_W = 300^\circ\text{C}$ durchgeführt, wobei erneut eine S-förmige Abhängigkeit von $m_{S,eff}$ im FY beobachtet wurde und die magnetischen Momente höher als im TEY waren. Allerdings wurde auch hier eine leichte Krümmung in der Magnetfeldabhängigkeit beobachtet, die nicht mit Paramagnetismus vereinbar ist. Ein Vergleich SQUID Magnetometrie Messungen zeigt zudem, dass der Verlauf der Magnetisierung mit H bei beiden Methoden bei 300 K bis auf einen Skalierungsfaktor übereinstimmen. Bei den Messungen bei 10 K ist die Übereinstimmung noch bei kleinen Feldern gegeben, bei höheren Magnetfeldern spielen bei der SQUID Magnetometrie zunehmend paramagnetische Fremdatome des Substrats eine Rolle, die im XMCD aufgrund der Elementsensitivität nicht beobachtet werden können. Die identischen Abhängigkeiten von $\mu_0 H$ zeigen, dass die gesamte in der SQUID Magnetometrie gemessene Magnetisierung durch das in der Probe vorhandene Co verursacht wird. Dies ist in Oxiden nicht selbstverständlich, da auch in nicht Übergangsmetall dotierten Systemen ein magnetisches Moment beobachtet wurde. So wurde in HfO_2 [93] eine unerwartete magnetische Wechselwirkung gemessen, die nicht auf Verunreinigungen zurückgeführt werden konnte und auch in ZnO wurde eine ferromagnetische Kopplung beobachtet [94], die auf Defekte am Zn Platz zurückgeführt wird. Zudem zeigen auch theoretische Berechnungen [95], dass sich in den obersten Schichten bestimmter Oxide wie ZrO_2 und Al_2O_3 magnetische Momente von bis zu $1,56 \mu_B$ ausbilden können. Dies alles machte das Co als alleinige Ursache der in den Proben gemessenen Magnetisierung zumindest anzweifelbar.

Reguläre XMCD Messungen an Proben auf ZnO mit $T_W = 300^\circ\text{C}$ und 600°C und auf Al_2O_3 und ScAlMgO_4 mit $T_W = 300^\circ\text{C}$, bei denen nicht nur die Polarisationsrichtung der einfallenden Photonen, sondern auch die Magnetfeldrichtung verändert wird, bestätigen den Unterschied zwischen FY und TEY.

Das gemessene m_l ist parallel zu $m_{S,eff}$ ausgerichtet, wie es nach den Hundschen Regeln für mehr als halb gefüllte Schalen erwartet wird, wobei in diesem Fall Co eine $3d^7$ Konfiguration besitzt. [96]. Das Verhältnis $m_l/m_{S,eff}$ bei 10 K lag im TEY zwischen 0,33 und 0,40 und im FY zwischen 0,10 und 0,23, wobei allerdings angemerkt werden muss, dass bei tiefen Temperaturen im FY auch ein Anteil an paramagnetischem Co^{2+} gemessen wurde, das zu m_l beiträgt, wodurch der Beitrag des metallischen Co zu m_l in diesen Messungen nicht getrennt werden kann. In der Literatur sind für $m_l/m_{S,eff}$ Werte von 0,099 [82] und 0,095 [58] für metallisches hcp-Co und für Co^{2+} in ZnO 0,26 bei einer Temperatur von 28 K [92] und 0,2 bei 20 K [81] angegeben. Allerdings ist bei den Werten für Co^{2+} das Spinmoment bereits um den Dipolterm korrigiert, was dazu führt, dass die Werte mit denen in dieser Arbeit gemessenen schwer vergleichbar sind. Die aus dem FY erhaltenen Werte sind im Vergleich zu metallischem Co erhöht, was gut mit einem Anteil an paramagnetischen Co^{2+} Atomen, die ebenfalls in die Messung einfließen, erklärt werden kann. Die aus dem TEY gewonnenen Werte für rein paramagnetische Co^{2+} Atome sind im Vergleich zu den Literaturwerten ebenfalls erhöht. Ein möglicher Erklärungsansatz hierfür ist die bereits erwähnte fehlende Korrektur des Dipolterms.

Eine qualitative Analyse der Multiplettstruktur auf der Co L_3 Absorptionskante der XAS Messungen und der XMCD Signale gibt Aufschluss über den Valenzzustand und die Umgebung der gemessenen Co Atome. Die Struktur auf den XAS Spektren wird dabei durch alles in der Probe vorhandene Co verursacht, da alle Arten von Co Atomen die einfallende Strahlung absorbieren, wobei das XMCD Signal hingegen nur durch die magnetisch gekoppelten Co Atome erzeugt wird, was dazu führt, dass durch dessen Multiplettstruktur unterschieden werden kann, ob es sich bei der beobachteten magnetischen Wechselwirkung ausschließlich um metallische Nanopartikel handelt oder ob auch eine intrinsische DMS Phase existiert. Auf den mit TEY gemessenen XAS Kurven ist eine klare Struktur zu erkennen und ein Vergleich mit Berechnungen aus der Literatur [81, 97] zeigt, dass diese Struktur am besten mit tetragonal gebundenen Co^{2+} übereinstimmt, wie es für Co Atome, die den Zn Platz in der ZnO Gitterstruktur einnehmen, erwartet wird. Auf den FY Messungen ist ebenfalls eine Struktur zu erkennen, allerdings sind die Reflexe deutlich schwächer ausgebildet. Dies deutet darauf hin, dass in den tieferen Lagen ebenfalls Co^{2+} Atome vorhanden sind. Die Abschwächung kann durch die Coexistenz metallischen Co erklärt werden, aber auch Selbstabsorptionseffekte können zu einer Deformation der Kurven führen. Die Multiplettstruktur auf den im TEY gemessenen XMCD Signalen zeigt bei 10 K eine gute Übereinstimmung mit Berechnungen für tetragonal gebundenes Co^{2+} [81]. Bei 300 K ist die Struktur ansatzweise zu erkennen, allerdings aufgrund des kleinen Signals deformiert. Im FY ist bei 300 K keine Struktur auf dem XMCD Signal zu erkennen und die spektrale Breite ist in guter Übereinstimmung mit metallischem Co [91]. Aufgrund der fehlenden Struktur ist die Ursache für die Magnetisierung bei 300 K allein bei metallischen Co Einschlüssen zu suchen. Anzeichen für eine zweite intrinsische Phase konnten nicht beobachtet werden. Bei 10 K ist auf dem FY XMCD eine Struktur zu erkennen, die durch paramagnetisches tetragonal gebundenes Co^{2+} erklärt werden kann.

Die gefundene Coexistenz von Co^{2+} und metallischen Einschlüssen zeigt ein Problem bei dem Nachweis von intrinsischem Ferromagnetismus auf. Es ist also nicht ausreichend, die Existenz von Co^{2+} nachzuweisen, kombiniert mit einer ferromagnetischen $M(H)$ Messung. Vielmehr muss die Existenz der Nanopartikel widerlegt werden, was sich als schwierige Aufgabe erweisen kann, da die Eigenschaften der beiden Co Sorten sehr ähnlich sind und sich gegenseitig überlagern. [17] Von daher bietet XMCD eine gute Möglichkeit, den Magnetismus nicht nur einzelnen Elementen, sondern auch einzelnen Valenzzuständen zuzuordnen.

8 Transmissionselektronenmikroskopie

Mit der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) ist es möglich, die Schichten in einer atomaren Auflösung zu betrachten. In Abb. 8.1 (a) ist eine HRTEM Aufnahme des $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ Films auf ZnO mit $T_W = 500^\circ\text{C}$ gezeigt, das in der $(\bar{2}110)$ Richtung aufgenommen wurde. Es sind die einzelnen Atomreihen erkennbar, die von oben links schräg nach unten verlaufen und von der (Zn,Co)O Schicht stammen. Diese verlaufen parallel zueinander und wei-

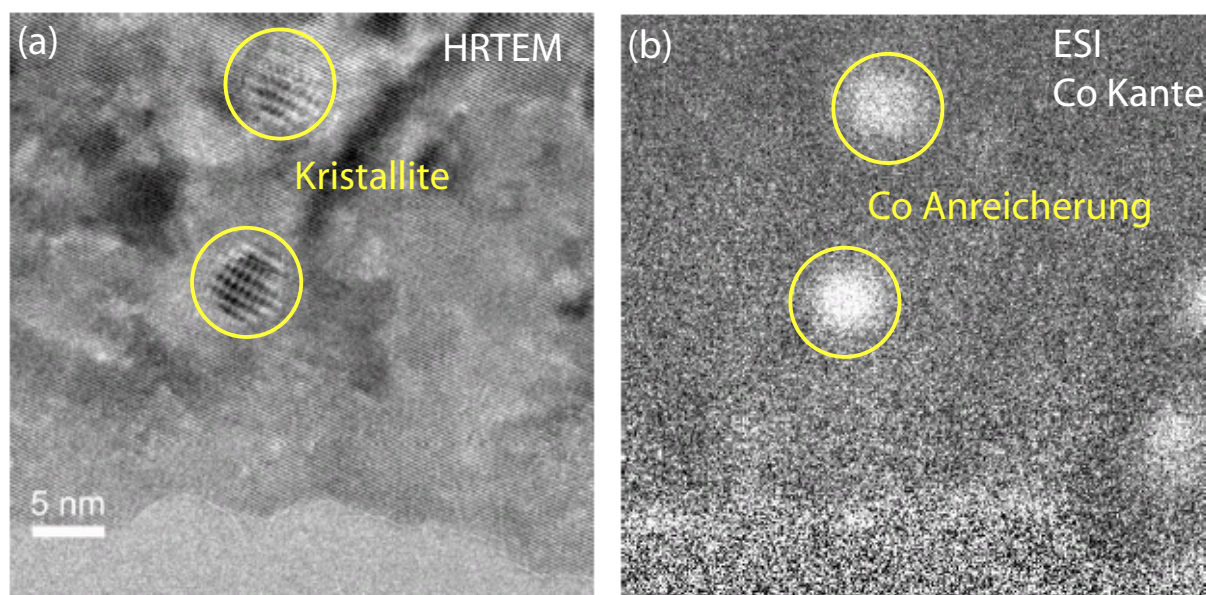


Abbildung 8.1: In (a) ist ein HRTEM Bild des $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ Films auf ZnO Substrat mit $T_W = 500^\circ\text{C}$ in $(\bar{2}110)$ Richtung gezeigt. Die parallel verlaufenden Netzebenen sind ein Zeichen für gutes Wachstum, allerdings ist es an einigen Stellen durch Kristallite unterbrochen. In (b) ist ein electron spectroscopic image (ESI) des gleichen Ausschnitts an der Co Kante dargestellt, in dem helle Bereiche eine Anreicherung von Co andeuten. Es ist klar ersichtlich, dass die Kristallite den Bereichen, in denen eine Co-Anreicherung vorhanden ist entsprechen.

sen kaum Defekte auf, was für ein sehr gutes Wachstum der spricht. Allerdings ist die Schicht an einigen Stellen durch kleine Kristallite unterbrochen, die eine andere Kristallstruktur besitzen. In (b) ist ein ESI Bild des gleichen Ausschnitts zu sehen, das an der Co Kante aufgenommen wurde und in dem helle Bereiche eine Co Anreicherung bedeuten. Es ist klar ersichtlich, dass die Bereiche in denen sich die Kristallite befinden mit denen einer Co Anreicherung zusammenfallen,

was die aus den bisher vorgestellten Messungen gewonnene Erkenntnis, dass in den Filmen Co Nanopartikel vorhanden sind, bestätigt. Auch der Durchmesser der Partikel, der aus den Magnetisierungsmessungen mit 4,2 nm abgeschätzt wurde, stimmt exzellent mit den Beobachtungen im HRTEM überein.

Um nun Informationen über die Struktur dieser Nanopartikel zu gewinnen, wurde das Beugungs-

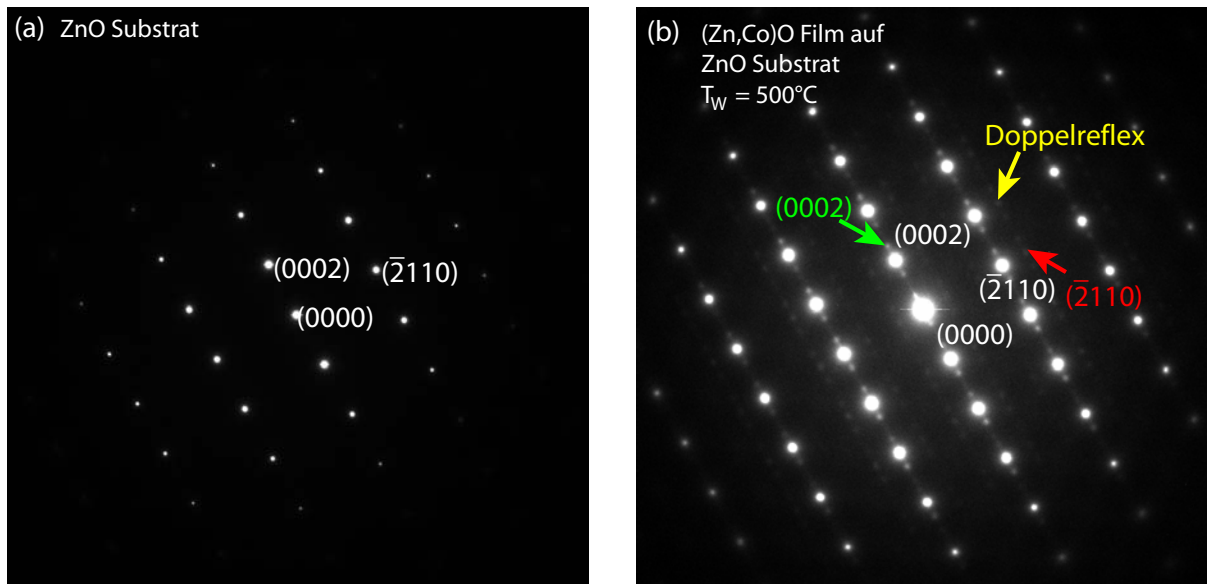


Abbildung 8.2: (a) zeigt ein Beugungsbild eines ZnO Substrats in $(\bar{2}110)$ Richtung, während in (b) das eines $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ Films auf diesem ZnO Substrat mit $T_W = 500^\circ\text{C}$ gezeigt ist. Hier sind neben den in (a) sichtbaren Reflexen des ZnO auch Fremdphasenreflexe zu sehen, die von der beobachteten Fremdphase stammen, wobei im Folgenden angenommen wird, dass es sich bei dieser um hcp Co handelt. Der grüne Pfeil deutet die Position des (0002) und der rote die des $(\bar{2}110)$ Reflexes von hcp Co an. Außer diesen sind zudem um alle ZnO Reflexe acht schwache Punkte zu sehen, die von Mehrfachreflexen her stammen, also von Elektronen, die sowohl an der Struktur des ZnO als auch des Co gebeugt wurden. So entsteht der mit dem gelben Pfeil gekennzeichnete Reflex unter anderem durch eine Beugung an der (0002) Ebene des $(\text{Zn,Co})\text{O}$ Films und der $(\bar{2}110)$ Ebene des Co.

bild betrachtet. In 8.2 (a) ist das eines ZnO Substrats und in (b) das des $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ Films auf ZnO mit $T_W = 500^\circ\text{C}$ dargestellt. In dem Beugungsbild der Co-dotierten Probe befinden sich um die aus (a) bekannten ZnO Reflexe mehrere schwache Reflexe, die dann folglich vom Co verursacht sein müssen. Ausgehend von hcp Co wird der erste Fremdphasenreflex, der sich auf der Achse (0000) - (0002) des ZnO hinter dem (0002) Reflex der $(\text{Zn,Co})\text{O}$ Schicht befindet (grüner Pfeil) dem (0002) Reflex des Co zugeordnet. Dies ist dadurch motiviert, dass hcp Co eine kleinere Gitterkonstante c besitzt als ZnO und außerdem ist dies der Fremdphasenreflex mit der größten Intensität. Analog wird der $(\bar{2}110)$ Reflex des Co bestimmt, der durch den roten Pfeil

gekennzeichnet ist. Reflexe höherer Ordnung, wie der (0004) oder ($\bar{4}220$), können aufgrund der schwachen Intensität nicht beobachtet werden. Die übrigen Reflexe, die sich um die des ZnO bilden entstehen durch Mehrfachbeugungen der Elektronen sowohl am ZnO als auch an den Co Nanopartikeln. So entsteht der gelb markierte Reflex durch Elektronen, die einmal an der (0002) Ebene des ZnO und einmal an der ($\bar{2}110$) des hcp Co gebeugt wurde. Eine Auswertung der Gitterkonstanten innerhalb der Nanopartikel liefert $a = 0,253$ nm und $c = 0,420$ nm, was ziemlich gut mit den Literaturwerten ($a = 0,2507$ nm, $c = 0,4070$ nm [75]) übereinstimmt.

In Abb. 8.3 ist ein HRTEM Bild derselben Probe in ($\bar{1}010$) Richtung dargestellt. Auch hier wird

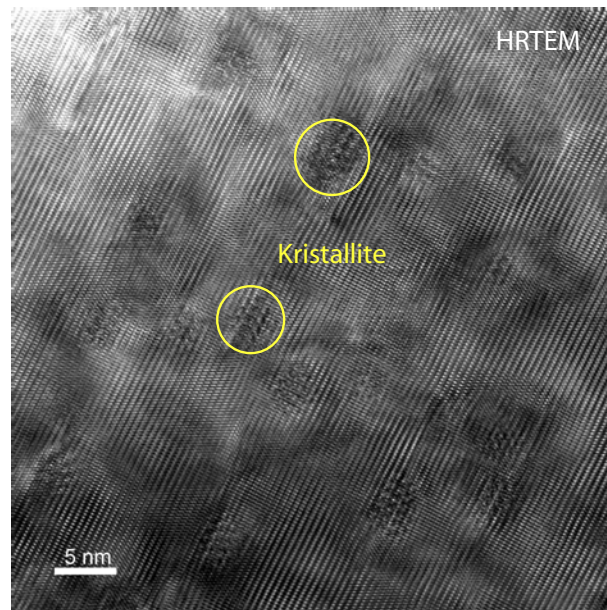


Abbildung 8.3: Darstellung eines HRTEM Bildes der Co-dotierten ZnO Schicht auf ZnO mit $T_W = 500^\circ\text{C}$ entlang der ($\bar{1}010$) Richtung. Auch hier ist ein gutes Kristallwachstum zu erkennen, dass durch Kristallite unterbrochen ist.

ein sehr gutes kristallines Wachstum der (Zn,Co)O Schicht beobachtet und auch die Kristallite sind erkennbar.

Die TEM Ergebnisse bestätigen die bisherigen Messergebnisse in Hinblick auf das gute Wachstum der (Zn,Co)O Schichten, sowie dem Vorhandensein und der Größe von Co Nanopartikeln. Des weiteren wurden Beugungsbilder aufgenommen, an Hand derer die Gitterkonstanten innerhalb der Nanopartikel bestimmt wurden. Allerdings konnte auch hier nicht geklärt werden, ob es sich um hcp- oder fcc-Co handelt.

9 Magnetotransport

Messungen des elektrischen Transports wurden an Proben auf ScAlMgO_4 und Al_2O_3 mit $T_W = 320^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die auf ZnO Substraten gewachsenen Filme waren dafür ungeeignet, da die Substrate bereits leitfähig waren und somit einen undefinierten Einfluss auf das Transportverhalten besaßen. Es wurde der Längswiderstand in Abhängigkeit der Temperatur und des Magnetfelds und auch der Halleffekt bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Messungen fanden in einem Magnetfeldbereich von -14 bis $+14$ T statt, wobei H stets senkrecht zur Probenoberfläche angelegt war. Die Temperatur wurde zwischen 5 K und 300 K variiert.

9.1 $\rho(T)$ -Messungen

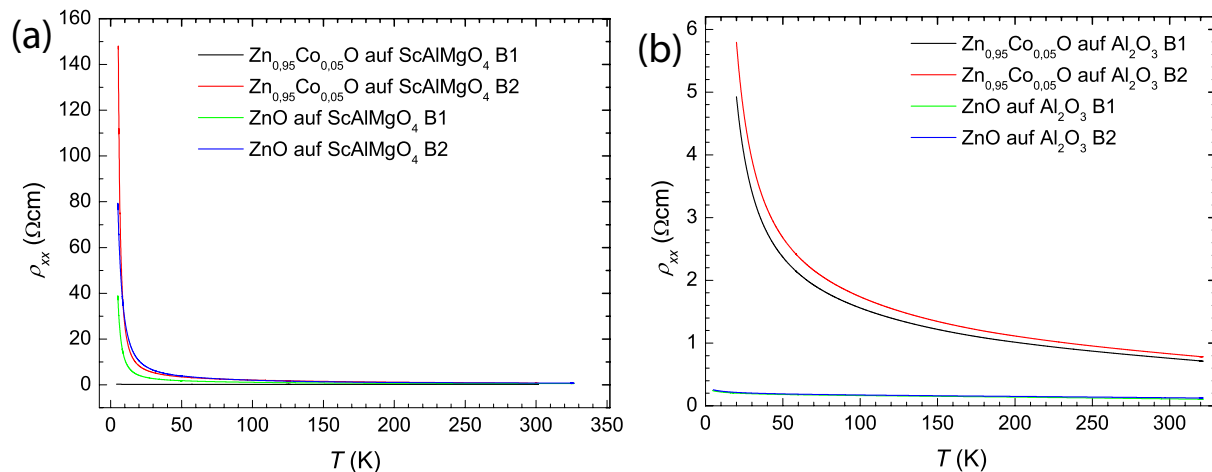


Abbildung 9.1: Messungen von ρ_{xx} der Proben auf (a) ScAlMgO_4 und (b) Al_2O_3 in Abhängigkeit von T . Auf allen Proben wurden zwei Messtrukturen (B1 und B2) gemessen und alle zeigen einen Anstieg in ρ_{xx} zu tiefen T .

Abb. 9.1 zeigt den spezifischen Längswiderstand ρ_{xx} der untersuchten Proben, wobei in (a) die Proben auf ScAlMgO_4 , in (b) die auf Al_2O_3 dargestellt sind. Jede Probe wurde an zwei Stellen mit den in Kapitel 3.8 vorgestellten Messtrukturen untersucht, die im folgenden als B1 bzw. B2 bezeichnet werden. Der Vergleich zwischen den beiden der einzelnen Proben zeigt, dass sie jeweils ein vergleichbares ρ_{xx} besitzen. Die Ausnahme bildet die Co-dotierte Probe auf ScAlMgO_4 . Hier liegt der Unterschied zwischen den einzelnen Strukturen bei tiefen Temperaturen im Bereich zweier Größenordnungen, was für eine räumliche Inhomogenität der Proben

spricht, wie sie auch schon in anderen Materialsystemen beobachtet wurde [51]. In allen Proben nimmt ρ_{xx} mit sinkendem T zu.

Im folgenden soll nun der Transportmechanismus und die damit verbundene Temperaturabhän-

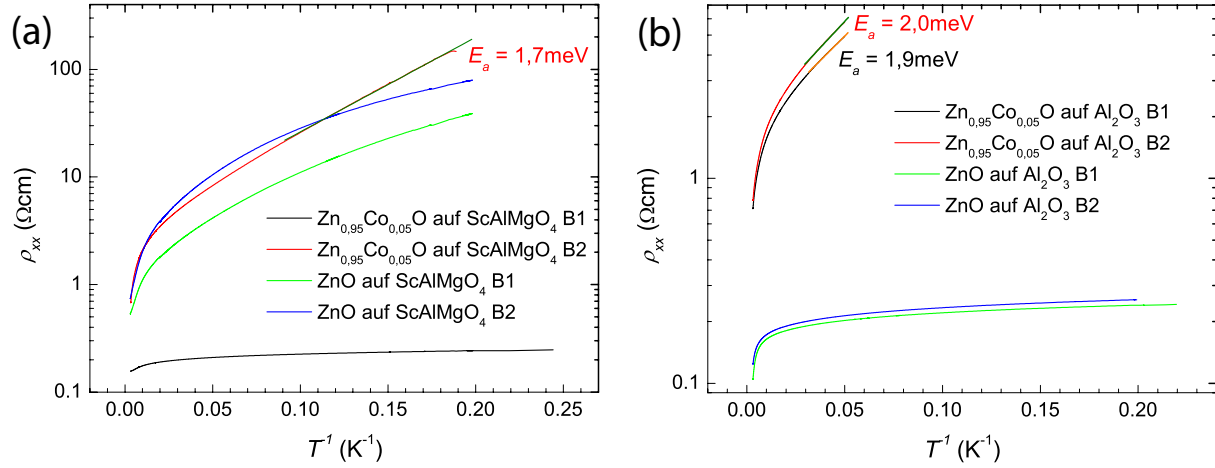


Abbildung 9.2: Darstellung von $\ln \rho_{xx}$ über T^{-1} der Proben auf (a) ScAlMgO₄ und (b) Al₂O₃. Die grünen bzw orangen Linien sind lineare Fits, wobei lediglich die B2 des Co-dotierten Films auf ScAlMgO₄ und die Co-dotierte Probe auf Al₂O₃ Substrat einen linearen Bereich besitzen.

gigkeit von ρ_{xx} der einzelnen Proben diskutiert werden. In einem Halbleiter wird in der Regel ein aktivierter Transport erwartet, für den

$$\rho_{xx} \propto \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (9.1)$$

gilt, wobei E_a die Aktivierungsenergie ist. Bei diesem Transportmechanismus werden Elektronen aus dem Valenz- oder einem Störstellenband über eine Bandlücke $E_g = 2E_a$ in das Leitungsband angehoben, wobei die Ladungsträgerdichte n aufgrund der Boltzmannstatistik proportional zu $\exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$ ist. Einflüsse der Streuzeit τ der Elektronen durch z. B. Phononen werden in Gleichung (9.1) vernachlässigt. [98] Ein weiterer Transportmechanismus, der der in Gleichung (9.1) beschriebenen Gesetzmäßigkeit folgt, ist das Hüpfen über nächste Nachbarn (engl.: nearst neighbor hopping, NNH). In diesem hüpfen die Ladungsträger aufgrund eines geringen Überlapps der Wellenfunktionen direkt zwischen benachbarten Störstellen, ohne dabei in das Leitungsband angehoben worden zu sein. Dieser Prozess kann in Konkurrenz zum aktivierten Transport stehen und vor allem bei tiefen Temperaturen ρ_{xx} dominieren. In einem Arrheniusplot sind in einem solchen Fall zwei lineare Steigungen zu beobachten.

In Abb. 9.2 sind die ρ_{xx} Messungen in einem Arrheniusplot aufgetragen. Bei den Proben auf ScAlMgO₄, die im Teilgraphen (a) gezeigt sind, besitzt lediglich die B2 der Co-dotierten Probe bei tiefen Temperaturen unterhalb von 10 K eine lineare Abhängigkeit mit $E_a = 1,7 \text{ meV}$. Alle anderen Kurven sind über den ganzen Temperaturbereich gekrümmt. Im Teilgraphen (b) sind die

Messungen für die Proben auf Al_2O_3 zu sehen. Die nicht Übergangsmetall dotierte Probe zeigt keinen linearen Bereich, während die Co dotierte bei $T < 30 \text{ K}$ auf beiden Strukturen eine Linearität besitzt mit $E_a = 1,9 \text{ meV}$ (B1) und $2,0 \text{ meV}$ (B2). Die Größe der gemessenen E_a deutet hier auf ein NNH hin.

Ein weiterer Transportmechanismus, der hier betrachtet werden soll, ist das Hüpfen über varia-

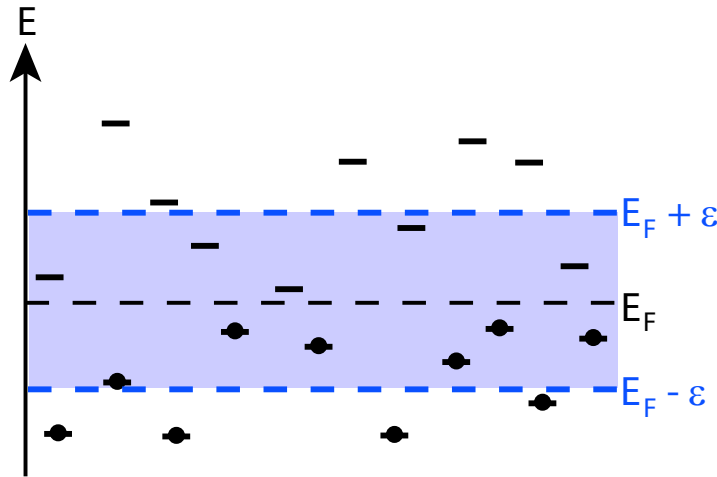


Abbildung 9.3: Schematische Darstellung des Hüpfens über variable Distanzen. Der Transport findet hier nur über die Zustände statt, die sich in den blauen Energieintervall ϵ um E_F befinden, da dies für die Elektronen günstiger ist als zum nächsten Nachbarn zu hüpfen.

ble Distanzen (engl.: Variable range hopping, VRH). Bei tiefen Temperaturen kann es passieren, dass es für ein Elektron günstiger ist, statt zum nächsten Nachbarn, über eine weitere Strecke hinweg zu einer näher an der Fermienergie gelegenen Störstelle zu hüpfen. Die Temperaturabhängigkeit des VRH ergibt sich zu

$$\rho_{xx} \propto \exp\left(\left(\frac{T_0}{T}\right)^{0,25}\right) \quad (9.2)$$

mit

$$T_0 = \frac{\beta_0}{k_B g(E_F) a^3} \quad (9.3)$$

β_0 ist ein numerischer Koeffizient, $g(E_F)$ die Zustandsdichte an der Fermienergie E_F und a der Lokalisierungsradius der Zustände. Abb. 9.3 zeigt eine schematische Darstellung des VRH. Der Transport findet nur über Zustände statt, die in einem Energieintervall mit der Breite ϵ um die Fermikante liegen (blauer Bereich), wobei die Zustandsdichte in diesem Bereich als konstant betrachtet werden kann. [99] Eine genauere Diskussion des VRH findet sich in [98, 99]

In Abb. 9.4 ist $\ln \rho_{xx}$ über $T^{-0,25}$ aufgetragen, wobei sich für jede der gemessenen Strukturen ein linearer Bereich ergibt. In (a) sind die Messungen der Proben auf ScAlMgO_4 und in (b) die

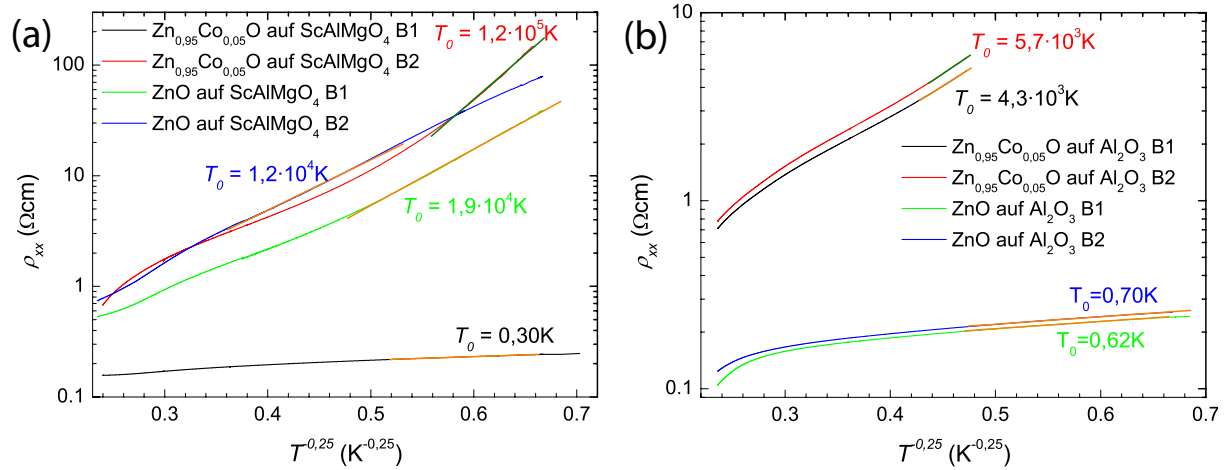


Abbildung 9.4: In (a) ist $\ln \rho_{xx}$ über $T^{-0,25}$ für die Filme auf ScAlMgO_4 und in (b) für die auf Al_2O_3 zu sehen. Alle Proben besitzen im betrachteten Temperaturbereich lineare Bereich, in denen die Kurven mit einer Gerade gefittet wurden, aus denen dann T_0 bestimmt werden konnte.

der Proben auf Al_2O_3 zu sehen, die grünen bzw. orangen Linien sind Fits mit einer Geradengleichung. Die aus der jeweiligen Steigung bestimmten Werte für T_0 sind in Tabelle 9.1 aufgelistet, wobei diese von 0,30 K bis zu $1,2 \cdot 10^5$ K reichen.

Wird beim VRH zusätzlich die Coulombwechselwirkung betrachtet, so bildet sich in einem

Tabelle 9.1: Werte für T_0 der verschiedenen Proben aus den Geradenfits von $\ln \rho_{xx}$ über $T^{-0,25}$.

	T_0 [K]	
	B1	B2
(Zn,Co)O auf ScAlMgO_4	0,30	$1,2 \cdot 10^5$
ZnO auf ScAlMgO_4	$4,3 \cdot 10^3$	$5,7 \cdot 10^3$
(Zn,Co)O auf Al_2O_3	$1,9 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$
ZnO auf Al_2O_3	0,62	0,70

schmalen Bereich der Breite E_C um E_F eine so genannte Coulomb Lücke aus, in der die Zustandsdichte nicht mehr konstant ist. [99] Die neue Situation ist in Abb. 9.5 dargestellt. Der blaue Bereich ist der, in dem der Transport stattfindet, und der gelbe der der Coulomb Lücke. Bei hohen Temperaturen ist $\epsilon \gg E_C$, woraus folgt, dass der Einfluss der Coulomb Lücke vernachlässigt werden kann. Bei sinkender Temperatur jedoch gewinnt diese an Bedeutung bis hin zu dem Fall, in dem $\epsilon < E_C$ gilt, der Transport also nur noch in der Coulomb Lücke stattfindet. Nach [99] gilt hier

$$\rho_{xx} \propto \exp\left(\left(\frac{T_1}{T}\right)^{0,5}\right) \quad (9.4)$$

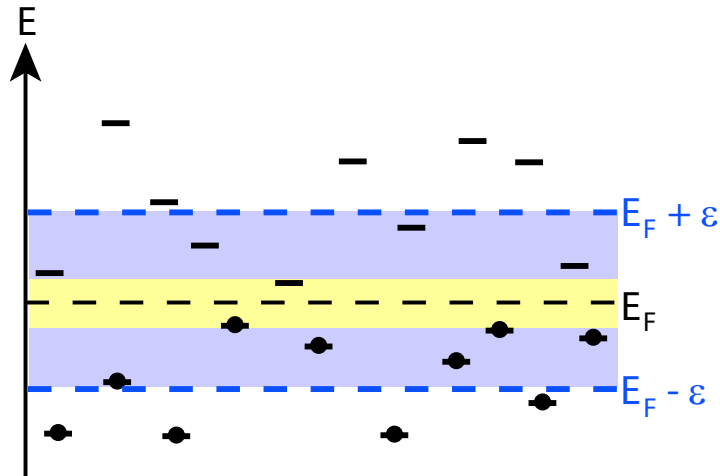


Abbildung 9.5: In einem Bereich um E_F bildet sich aufgrund der Coulombwechselwirkung ein Bereich, hier gelb dargestellt, in dem die Zustandsdichte nicht mehr als konstant angenommen werden darf. Dieser Bereich wird bei tiefen T wichtig, wenn ϵ kleiner und der gelbe Bereich im Vergleich zum blauen nicht mehr vernachlässigbar ist.

mit

$$T_1 = \frac{\beta_1 e^2}{\kappa a} \quad (9.5)$$

β_1 ist eine Konstante, e die Elementarladung und κ die Dielektrizitätskonstante des Materials.

Abb. 9.6 zeigt die ρ_{xx} Messungen in Abhängigkeit von $T^{-0,5}$. An die Proben, bei denen sich ein linearer Bereich ergab, wurden Geraden angefitet und über Gleichung (9.4) Werte für T_1 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.2 aufgelistet, wobei die Werte zwischen 0,32 K und

Tabelle 9.2: Übersicht über die aus den Geradenfits von $\ln \rho_{xx}$ über $T^{-0,5}$ berechneten Werte.

	T_1 [K]	
	B1	B2
(Zn,Co)O auf ScAlMgO ₄	0,32	$2,3 \cdot 10^2$
ZnO auf ScAlMgO ₄	$1,1 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^2$
(Zn,Co)O auf Al ₂ O ₃	79	87
ZnO auf Al ₂ O ₃		

$2,3 \cdot 10^2$ K variieren.

Die Messungen von ρ_{xx} in Abhängigkeit der Temperatur zeigen, dass sich bei tiefen Temperaturen in allen Proben ein Hoppingtransport ausbildet. Allerdings ist es nicht möglich, zwischen den einzelnen Transportmechanismen (NNH, VRH und VRH mit Coulomb Lücke) eindeutig zu unterscheiden, da es bei einigen Proben möglich war, für die einzelnen T -Abhängigkeiten linea-

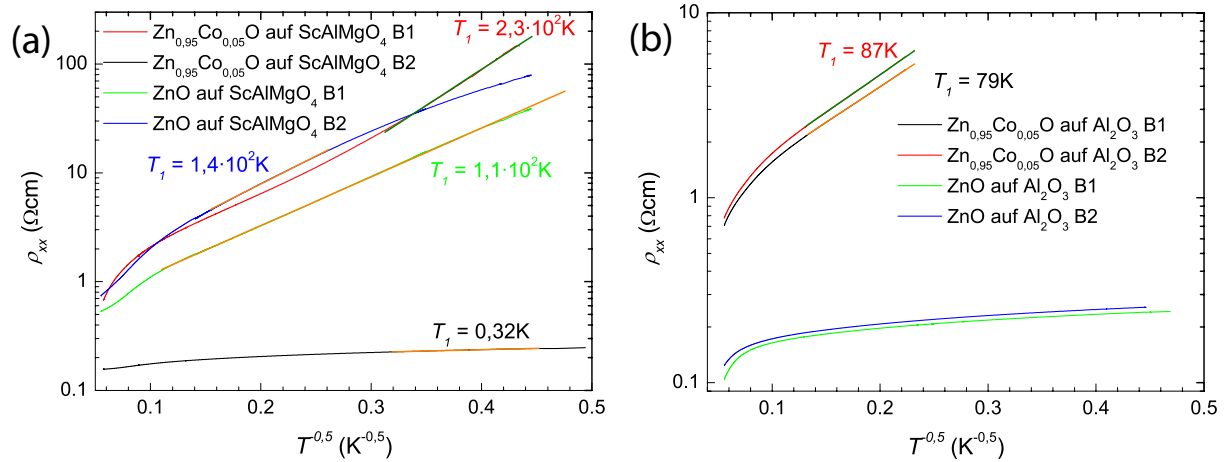


Abbildung 9.6: Messungen von ρ_{xx} in Abhängigkeit von $T^{-0,5}$ der Filme auf (a) ScAlMgO_4 und (b) Al_2O_3 . An die Kurven, für die sich ein linearer Bereich ergab, wurden eine Gerade angefitet und daraus T_1 berechnet.

re Bereiche zu bestimmen, deren Temperaturbereiche sich überlappen. Das liegt an der geringen Steigung der Messkurven, so dass geringe Krümmungen nicht aufgelöst werden können. Bei hohen T weichen die ρ_{xx} Messungen von den Hoppingprozessen ab, was auf das Vorhandensein eines zweiten Transportkanals hindeutet, dessen Natur aus den Daten leider nicht geklärt werden konnte.

9.2 Magnetwiderstand

In diesem Abschnitt soll das Verhalten von ρ_{xx} in Abhängigkeit des Magnetfeldes untersucht werden. Der so genannte Magnetwiderstand (MR) ist folgendermaßen definiert

$$MR = \frac{\rho_{xx}(H) - \rho_{xx}(0)}{\rho_{xx}(0)} \quad (9.6)$$

In Abb. 9.7 sind die MR der Proben auf ScAlMgO_4 gezeigt, wobei in (a) und (b) die Messungen an den Strukturen des $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ Films und in den Teilgraphen (c) und (d) die der ZnO Probe dargestellt sind. Wie schon bei den temperaturabhängigen Messungen zeigt die Co dotierte Probe einen signifikanten Unterschied zwischen den einzelnen Messstrukturen. B1 zeigt über den gesamten Temperaturbereich einen negativen MR, der mit steigender T abnimmt, wobei maximale Werte von -11% beobachtet wurden. Bei B2 hingegen wurde bei tiefen T ein großer positiver MR von bis zu 70% beobachtet, dessen Verlauf bei hohen Feldern flacher wird. Bei 20 K beginnt sich bei kleinen Feldern ein negativer MR auszubilden, der dann bei hohen Feldern wieder positiv wird. Mit steigender T wird der negative MR dominanter, so dass ab 40 K der MR über den gesamten Feldbereich negativ ist, aber immer noch einen leichten Anstieg bei hohen Feldern zeigt. Ab 75 K ist kein Anzeichen einer positiven Komponente mehr zu erkennen und der Betrag

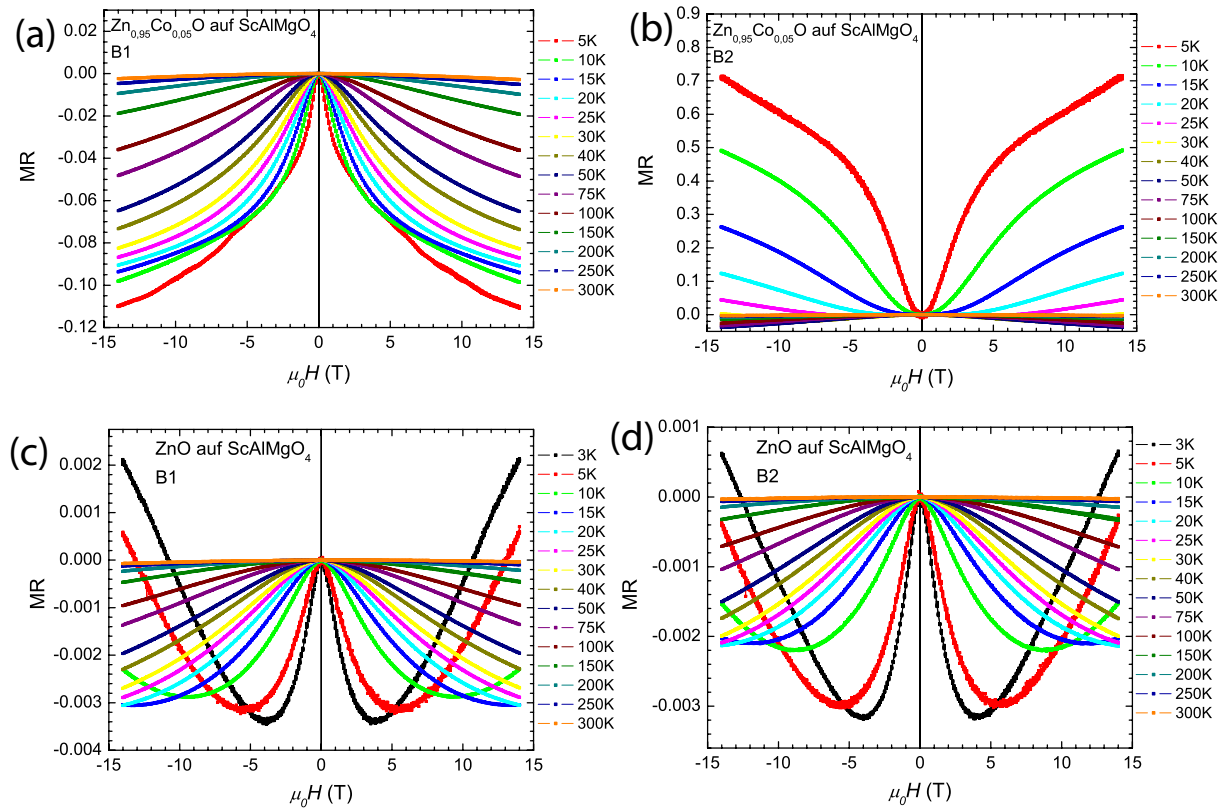


Abbildung 9.7: In (a) und (b) sind die Messungen des MR der Co-dotierten Probe auf ScAlMgO_4 an den Messstrukturen B1 bzw. B2 bei verschiedenen T gezeigt. Für die B1 wurde über den gesamten Temperaturbereich ein negativer MR beobachtet, während an der B2 bei tiefen T ein positiver MR gemessen wurde, der mit zunehmender T schwächer wird und in einen negativen MR übergeht. (c) und (d) zeigen die entsprechenden Messungen an der ZnO Probe. Hier wurde bei beiden Messbrücken bei tiefen T eine Überlagerung eines positiven und eines negativen MR beobachtet, wobei der Einfluss des positiven mit steigender Temperatur abnimmt.

des negativen MR nimmt mit steigender T ab.

Bei der ZnO Probe auf ScAlMgO_4 zeigen die beiden Strukturen ein vergleichbares Verhalten. Bei tiefen Temperaturen überlagern sich auch hier ein positiver und ein negativer MR, allerdings ist hier keiner der beiden dominant, sondern bewegen sich in der gleichen Größenordnung. Wie schon bei der Co dotierten Probe nimmt auch hier der Einfluss der positiven Komponente mit steigender T ab und ist bei T oberhalb 20 K nicht mehr erkennbar. Die maximalen negativen MR lagen bei 0,34% für B1 und 0,31% für B2.

Abb. 9.8 zeigt die ρ_{xx} Messungen in Abhängigkeit des Magnetfeldes für die Proben auf Al_2O_3

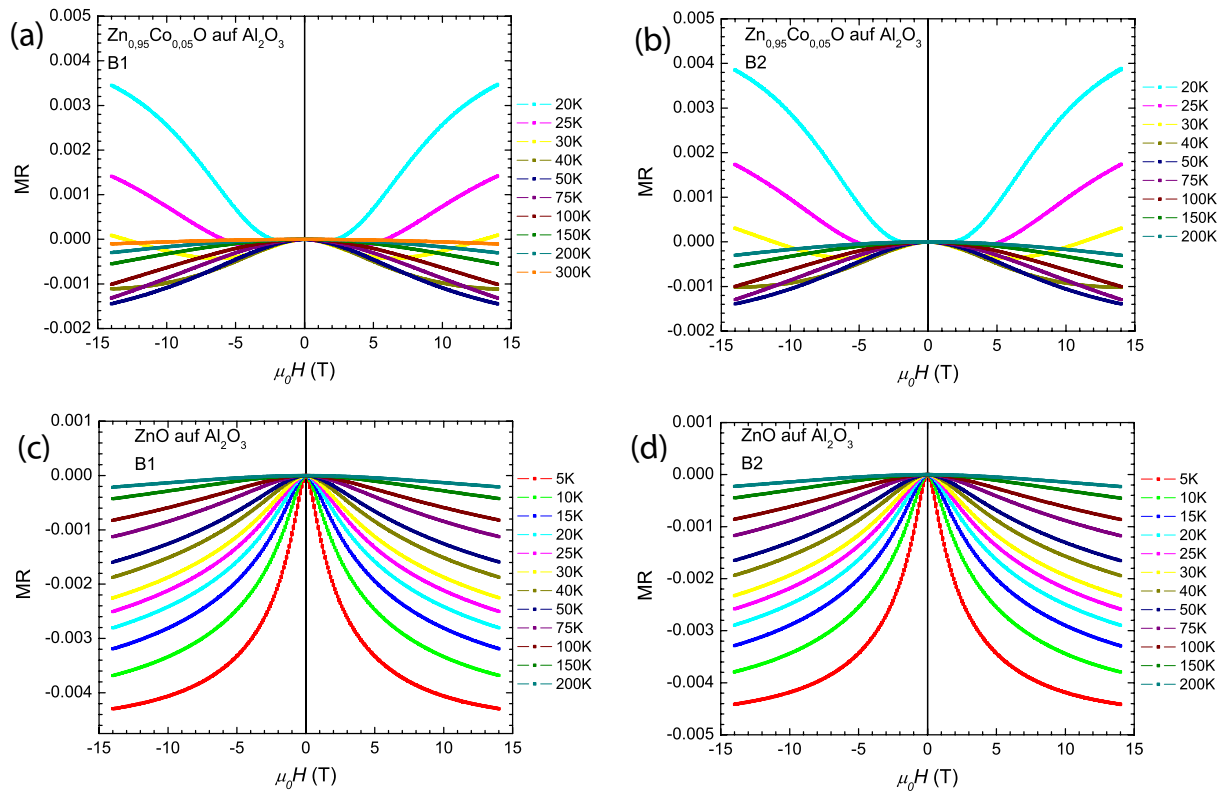


Abbildung 9.8: Die MR Messungen an den Messtrukturen auf der Co-dotierten Probe mit Al_2O_3 Substrat sind in (a) bzw. (b) gezeigt. Auf beiden Messbrücken wurde bei tiefen T eine Coexistenz eines positiven und eines negativen MR gemessen, wobei mit zunehmender T der negative MR dominiert. An der ZnO Probe, deren Ergebnisse in (c) und (d) dargestellt sind, wurde nur ein negativer MR beobachtet, dessen Größe mit wachsender Temperatur abnimmt.

bei verschiedenen T . Die Teilgraphen (a) und (b) zeigen die Co dotierte Probe, (c) und (d) den ZnO Film. Bei der $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ Probe ist bei tiefen Temperaturen wieder eine Coexistenz von positiven und negativen MR zu erkennen, wobei auch hier der positive Anteil mit steigender T verschwindet. Der maximale positive MR lag bei 0,34% für B1 und 0,38% für B2. Die Strukturen auf der ZnO Probe zeigen eine Dominanz des negativen MR über den gesamten Temperaturbe-

reich mit maximal gemessenen Beträgen des MR von 0,43% auf B1 und 0,44% auf B2.

Der Vergleich zwischen den Proben auf ScAlMgO_4 und Al_2O_3 bringt keinen Aufschluss auf den Einfluss des Substrats oder der Co Dotierung auf die Transporteigenschaften. Insbesondere das Auftreten der positiven MR Komponente bei tiefen Temperaturen scheint nicht von diesen Einflüssen abzuhängen. So fehlt der positive Anteil auf Al_2O_3 bei der ZnO Probe, während er auf ScAlMgO_4 bei einer Struktur der Co-dotierten Probe nicht beobachtet wurde. Der Betrag des maximalen MR ist außer bei der $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ Probe auf ScAlMgO_4 unter 0,1%, während er bei der besagten Probe maximale Werte von -11% (B1) und 70% (B2) erreicht.

Im Folgenden sollen nun die Ursachen für die einzelnen Beiträge zum MR diskutiert werden. Begonnen wird dabei mit dem negativen MR an Hand des Beispiels von B1 der Co-dotierten Probe auf ScAlMgO_4 , da hier über den gesamten Temperaturbereich nur ein negativer MR beobachtet wurde und der Einfluss des positiven, soweit vorhanden, als klein betrachtet werden kann. Sind in einem Material magnetische Störstellen vorhanden, so werden die Elektronen an diesen gestreut. Yosida [100] berechnete für diesen Fall eine Abhängigkeit von ρ_{xx} von der Ausrichtung der Magnetisierung M der Störstellen. Dabei wurde von folgendem Hamiltonoperator ausgegangen.

$$H = \sum_i \sum_n V(\vec{r}_i - \vec{R}_n) - 2 \sum_i \sum_n J(\vec{r}_i - \vec{R}_n)(\vec{s}_i \cdot \vec{S}_n) \quad (9.7)$$

\vec{r}_i und \vec{R}_n sind die Ortsvektoren der Elektronen bzw. Störstellen und \vec{s}_i und \vec{S}_n ihre Spinoperatoren, $V(\vec{r}_i - \vec{R}_n)$ ist die Abweichung vom spinunabhängigen Potenzial, die der Einbau der magnetischen Störstelle verursacht und J ist das effektive Austauschintegral. Mit Hilfe der Störungstheorie zweiter Ordnung wurde die Abhängigkeit

$$MR \propto -\langle M^2 \rangle \quad (9.8)$$

berechnet, wobei M die Magnetisierung des Streuzentrums ist.

Die Frage nach der Art der magnetischen Störstellen in den gemessenen Proben ist schwierig. In den Co-dotierten Proben kann aufgrund der XMCD Ergebnisse davon ausgegangen werden, dass sich ein Teil des Co auf einem Zn Platz befindet und somit magnetische Störstellen mit $S = 3/2$ bildet. Da in den nicht Übergangsmetall dotierten Proben ebenfalls ein negativer MR beobachtet wurde, müssen die Störstellen dort eine andere Ursache haben. Nach Toyozawa [101] ist es möglich, dass in einer metallischen Umgebung bei Vorhandensein zufällig verteilter Störstellen, Elektronen an diese gebunden werden und so ein lokalisiertes magnetisches Moment ausbilden. Somit ist auch hier eine Anwendung des Modells nach Yosida denkbar.

Ausgehend von paramagnetischen Momenten in den Proben ist M proportional zur Brillouinfunktion B_J , die folgendermaßen lautet:

$$B_J = \frac{2J + 1}{2J} \coth\left(\frac{2J + 1}{2J} \frac{g\mu_B JB}{k_B T}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} \frac{g\mu_B JB}{k_B T}\right) \quad (9.9)$$

J ist der Gesamtspin des magnetischen Moments und B die magnetische Flussdichte. Wird B_J für kleine Felder entwickelt, so ergibt für M sich eine lineare Abhängigkeit von B . Für den MR

gilt dann

$$MR = \gamma B^2 \quad (9.10)$$

Dabei wird für den Proportionalitätsfaktor γ aus Gleichung (9.9) für kleine Felder eine $1/T^2$ Abhängigkeit erwartet.

In Abb. 9.9 (a) sind die MR Messungen des $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ Film auf ScAlMgO_4 für verschiedene T bei kleinen Feldern dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind Fits mit der Gleichung (9.10) und in (b) sind die erhaltenen Werte für γ über $1/T^2$ aufgetragen. Für T oberhalb von 20 K

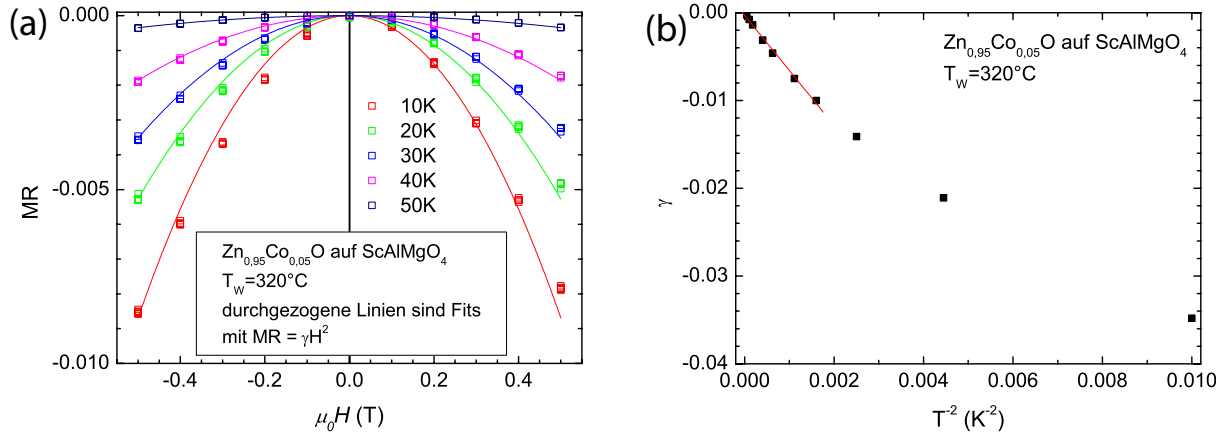


Abbildung 9.9: In (a) sind MR Messungen an der B1 der Co-dotierten Probe auf ScAlMgO_4 bei verschiedenen T gezeigt (offene Quadrate). Die durchgezogenen Linien sind Fits mit $MR = \gamma B^2$. Die erhaltenen Werte für γ sind in (b) über T^{-2} aufgetragen, wobei sich für $T > 20$ K eine Gerade ergibt.

wird die erwartete Abhängigkeit beobachtet, bei tieferen T hingegen weichen diese zu kleineren negativen Werten hin ab. Das kann dadurch erklärt werden, dass die Annahme, dass keine positive MR Komponente vorhanden ist, nicht zutreffend ist und wie im Verlauf des Kapitels noch diskutiert wird, besitzt der positive MR ebenfalls bei kleinen Magnetfeldern eine quadratische Abhängigkeit, die das bestimmte γ beeinflusst.

Das von Yosida vorgeschlagene Modell passt gut zu den Daten bei kleinen Magnetfeldern, werden allerdings höhere Felder angelegt, weichen die Kurven allerdings deutlich ab, d. h. der Verlauf kann nicht mit B_J^2 beschrieben werden. Das bedeutet, dass die Störungstheorie in zweiter Ordnung nicht zur Erklärung ausreicht. Daher schlagen Khosla und Fischer [102] vor, auch noch die dritte Ordnung zu berücksichtigen. Daraus ergeben sich drei Terme für den MR, von denen sich einer bei höheren Konzentrationen an Störstellen als dominant herausstellt. Dieser lautet:

$$MR = -a^2 \ln\left(1 + \frac{b^2}{T^2} B^2\right) \quad (9.11)$$

mit

$$a^2 = A_1 J_{KF} \rho_F (S(S + 1) + \langle M^2 \rangle) \quad (9.12)$$

und

$$b^2 = (1 + 4S^2\pi^2(\frac{2J_{KF}\rho_F}{g})^4) \frac{g^2\mu^2}{(\alpha k)^2} \quad (9.13)$$

A_1 ist ein Maß für die Spinstreuung, J_{KF} ist das Austauschintegral, S der Spin der magnetischen Störstelle und ρ_F die Zustandsdichte an der Fermikante.

In Gleichung (9.12) steht der Term $\langle M^2 \rangle$, der als einziger Faktor nicht konstant über das Magnetfeld und der Temperatur ist. Weird allerdings für paramagnetische Störstellen $S = 1/2$ angenommen, so dominiert $S(S + 1)$ über $\langle M^2 \rangle$ außer bei kleinen T im Bereich unter 10 K bei hohen Magnetfeldern. Für $S = 3/2$ ist der Einfluss von $\langle M^2 \rangle$ bei hohen Feldern bis zu 25 K nicht vernachlässigbar. Da vor allem in den Co-dotierten Proben angenommen werden muss, dass nicht nur eine Art von Streuzentren vorhanden ist, nämlich die Co^{2+} Atome und die auch in nicht Übergangsmetall-dotierten Proben vorhandenen magnetischen Störstellen, die unterschiedliche S besitzen können, ist eine Berücksichtigung von $\langle M^2 \rangle$ in Form von B_J^2 nicht möglich. Daher wird im folgenden die T und B -Abhängigkeit von a vernachlässigt und die Fits mit konstantem a durchgeführt, was im Bereich tiefer T und hoher Magnetfelder zu leichten Abweichungen führen kann.

In Abb. 9.10 sind die Messungen des MR des Co dotierten Films auf ScAlMgO_4 gezeigt, wobei die durchgezogenen Linien Fits mit Gleichung (9.11) sind. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Messkurven, die Fitparameter sind in Tabelle 9.4 zusammengefasst. Die Werte

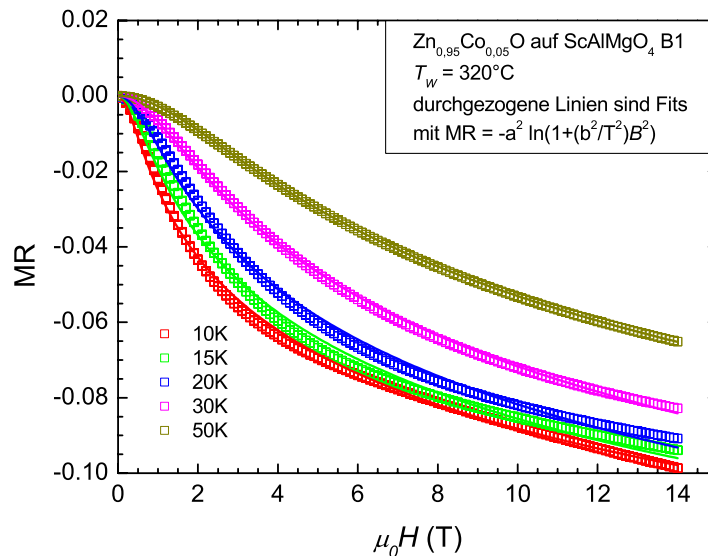


Abbildung 9.10: Die offenen Symbole stellen MR Messungen der Co-dotierten Filme an B1 bei verschiedenen T dar und die durchgezogenen Linien sind Fits mit Gleichung (9.11), die gut mit den Messungen übereinstimmen.

Tabelle 9.3: Übersicht über die Fitparameter aus den Fits der MR Messungen der Co-dotierten Probe auf ScAlMgO₄ an B1 mit der Gleichung (9.11).

T	a	b [K/T]
10 K	0,1198	21,600
15 K	0,1247	23,417
20 K	0,1307	21,769
25 K	0,1348	20,626
30 K	0,1373	19,878
40 K	0,1385	19,516
50 K	0,1378	19,681
75 K	0,1322	20,616

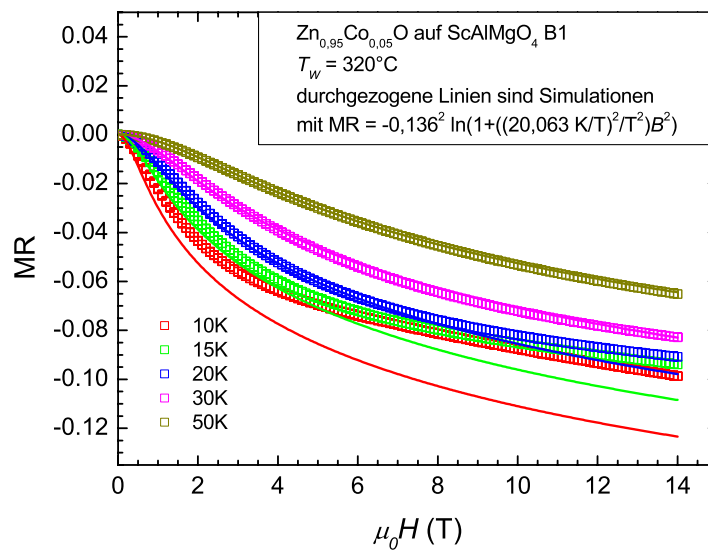


Abbildung 9.11: Vergleich der MR Messungen an der B1 des Zn_{0,95}Co_{0,05}O Films auf ScAlMgO₄ mit Simulationen mit der Gleichung $-0,136^2 \ln(1 + ((20,063 \text{ K/T})^2/T^2)B^2)$.

für a und b sind für Temperaturen über 20 K annähernd konstant, bei tieferen T erscheint a niedriger und b leicht erhöht. Um die Abweichung bei tiefen T zu untersuchen, wird zuerst aus den Parametern der Fits bei $T \geq 25$ K der negative MR bestimmt, dessen Parameter a und b nach Gleichungen (9.12) und (9.13) über den gesamten Temperaturbereich hinweg konstant sein müssen. Dazu wird aus den Werten die Durchschnitte \bar{a} und \bar{b} bestimmt, die sich zu 0,136 bzw. 20,063 K/T ergeben. Abb. 9.11 zeigt den Vergleich der $\rho_{xx}(H)$ Messungen (Symbole) mit den Simulationen (durchgezogene Linien) mit der Gleichung

$$MR = -0,136^2 \ln(1 + ((20,063 \text{ K/T})^2 / T^2) B^2) \quad (9.14)$$

Bei $T \geq 30$ K stimmen die Simulationen gut mit den Messungen überein, bei tieferen Temperaturen verlaufen diese jedoch deutlich unterhalb der Messungen. Das deutet darauf hin, dass eine zusätzliche positive Komponente vorhanden ist, die bisher noch nicht berücksichtigt wurde. Ein Einfluss von $\langle M^2 \rangle$ kann ausgeschlossen werden, da dieser nach Gleichung (9.12) den Parameter a vergrößert und die Abweichung demnach zu negativen Werten erfolgen müsste.

Um den positiven MR zu untersuchen, wird von dem normalen ausgegangen, der aus dem Zweibandmodell hervorgeht. Dieser lautet nach [103]

$$MR = \frac{c^2 B^2}{1 + (d^2 B^2) B^2} \quad (9.15)$$

mit

$$c^2 = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \left(\frac{e\tau_1}{m_1} - \frac{e\tau_2}{m_2} \right)^2 \quad (9.16)$$

und

$$d^2 = \frac{\left(\frac{e\tau_1}{m_1} \sigma_1 + \frac{e\tau_2}{m_2} \sigma_2 \right)^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \quad (9.17)$$

$\sigma_{1,2}$, $m_{1,2}$ und $\tau_{1,2}$ sind die Leitfähigkeiten, effektiven Massen und Streuzeiten der einzelnen Transportkanäle. Um diese Parameter nun in die Fits implementieren zu können, muss die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Komponenten verstanden werden. Da in die Parameter c und d aus Gleichung (9.15) die Eigenschaften der einzelnen Transportkanäle eingehen, die nicht vollständig bekannt sind, ist dies kompliziert. In den behandelten Proben ist lediglich ein Kanal bekannt, das Hopping bei tiefen Temperaturen. Hier gilt:

$$\sigma_1 \propto \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\nu\right) \quad (9.18)$$

ν ist der Exponent, der je nach Art des Hoppings auftritt. Als weitere Näherung wird angenommen, dass bei tiefen T der Hoppingtransport aufgrund der beobachteten Abhängigkeiten dominiert, es gilt also:

$$\sigma_1 \gg \sigma_2 \quad (9.19)$$

Dadurch vereinfacht sich Gleichung (9.16) zu:

$$c^2 = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \left(\frac{e\tau_1}{m_1} - \frac{e\tau_2}{m_2} \right)^2 \quad (9.20)$$

Des weiteren wird angenommen, dass in diesem Bereich die Temperaturabhängigkeit von σ_1 dominiert wird, weshalb im folgenden σ_2 und der Term in der Klammer als temperaturunabhängig behandelt wird. Somit gilt:

$$c^2 = c'^2 \exp\left(\left(\frac{T_0}{T}\right)^\nu\right) \quad (9.21)$$

c' ist der temperaturunabhängige Anteil von c .

Auch die Temperaturabhängigkeit von d kann aus den Messdaten gewonnen werden. Nach [103] gilt für den Hallkoeffizienten R_H im Zweibandmodell

$$R_H = \frac{\sigma_1 \frac{e\tau_1}{m_1} + \sigma_2 \frac{e\tau_2}{m_2}}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \quad (9.22)$$

Mit $\rho_{xx} = 1/(\sigma_1 + \sigma_2)$ vereinfacht sich Gleichung (9.17) zu

$$d^2 = \rho_{xx}^{-2} R_H^2 \quad (9.23)$$

Da bei tiefen Temperaturen der Hoppingtransport dominiert, gilt:

$$\rho_{xx} \propto \exp\left(\left(\frac{T_0}{T}\right)^\nu\right) \quad (9.24)$$

Somit ergibt sich als Gesamtfunktion für den MR

$$MR = -a^2 \ln\left(1 + \frac{b^2}{T^2} B^2\right) + \frac{c'^2 \exp\left(\left(\frac{T_0}{T}\right)^\nu\right) B^2}{1 + d'^2 (R_H \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\nu\right))^2 B^2} \quad (9.25)$$

a , b , c , und d sind dabei näherungsweise temperatur- und magnetfeldunabhängige Fitparameter. Bei den Messungen an der B1 des Co-dotierten Films auf ScAlMgO_4 ist der positive Anteil des MR klein. Somit kann Gleichung (9.25) zu

$$MR \approx -a^2 \ln\left(1 + \frac{b^2}{T^2} B^2\right) + c'^2 \exp\left(\left(\frac{T_0}{T}\right)^\nu\right) B^2 \quad (9.26)$$

vereinfacht werden. Aus den ρ_{xx} Messungen ergibt sich $T_0 = 0,30$ K und $\nu = 0,25$. Im folgenden wird für alle Messstrukturen $\nu = 0,25$ angenommen, da sich hier für $\ln \rho_{xx}(T)$ überall ein linearer Bereich ergab. In Abb. 9.12 sind die $\rho_{xx}(H)$ Messungen (Symbole) und Fits mit Gleichung (9.26) (durchgezogene Linien) zu sehen. Der Vergleich zeigt, dass die Fits sehr gut die Messdaten reproduzieren. Die Fitparameter sind in Tabelle 9.4 zusammengefasst. Allerdings ist auffällig, dass ab 30 K der Parameter c kleiner und schließlich bei 75 K vernachlässigbar wird, während gleichzeitig b ansteigt. Das legt die Vermutung nahe, dass aufgrund der Breite der Messkurve eine Korrektur mit dem positiven MR nicht mehr notwendig ist, obwohl dieser immer noch existiert.

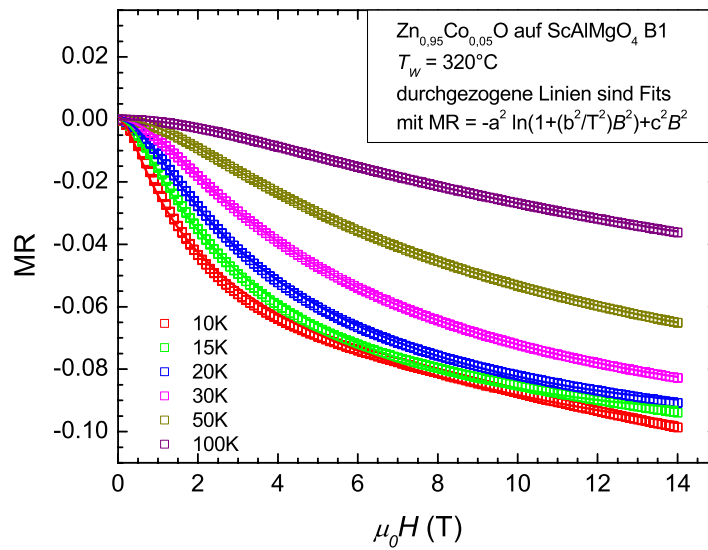


Abbildung 9.12: Die durchgezogenen Linien sind Fits der MR Messungen an B1 des $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ Films auf $ScAlMgO_4$ mit Gleichung (9.26).

Tabelle 9.4: Fitparameter aus Fits der MR Messungen an der B1 der Co-dotierten Probe auf $ScAlMgO_4$ mit Gleichung (9.26).

T	a	b [K/T]	c' [T^{-1}]
10 K	0,1220	20,321	0,003
15 K	0,1362	18,217	0,00677
20 K	0,1434	17,301	0,00684
25 K	0,1460	17,250	0,00618
30 K	0,1462	17,479	0,00528
40 K	0,1431	18,405	0,00357
50 K	0,1389	19,366	0,0018
75 K	0,1323	20,553	$1,52 \cdot 10^{-8}$
100 K	0,1252	21,2922	$3,37 \cdot 10^{-7}$

Um dies zu überprüfen, wurde c bei $0,0065 \text{ T}^{-1}$ konstant gehalten und die Kurve mit a und b gefittet. Die Resultate, die in Abb. 9.13 gezeigt sind, zeigen auch für diesen Fall eine exzellen-

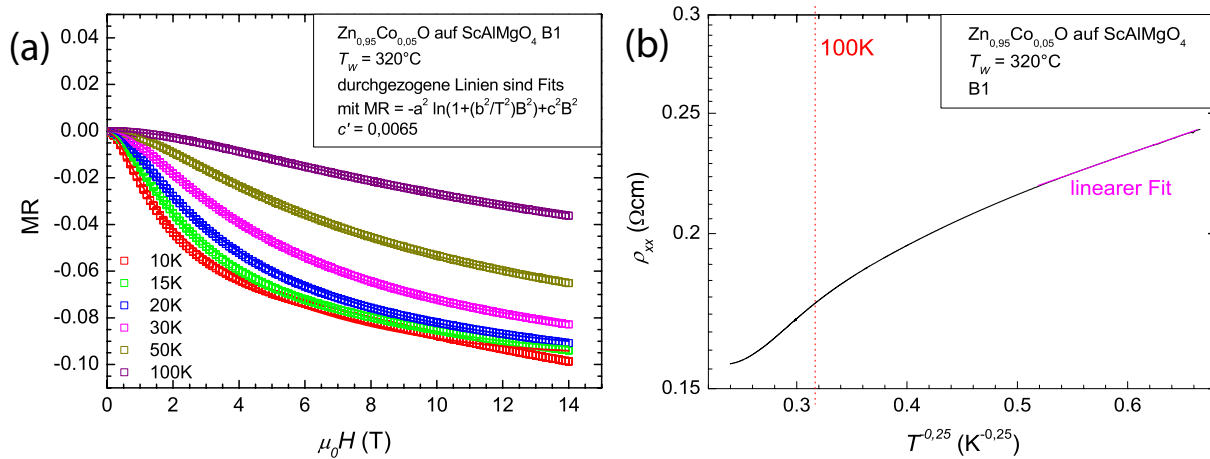


Abbildung 9.13: In (a) sind MR Messungen an der B1 des $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ Films auf ScAlMgO_4 (offene Symbole) und Fits mit Gleichung (9.26), wobei $c' = 0,0065 \text{ T}^{-1}$ ist, gezeigt. In (b) ist $\ln \rho_{xx}$ über $T^{-0,25}$ aufgetragen. Die magentafarbene Linie deutet den linearen Bereich an und die gestrichelte rote Linie die Position von 100 K, bis wohin die Fits annähernd konstante Werte für a und b liefern.

te Übereinstimmung zwischen Messung und Fit. Einzig bei tiefen T und hohen Magnetfeldern zeigt sich eine Abweichung, die auf den Einfluss von $\langle M^2 \rangle$ zurückgeführt werden kann. Die in Tabelle 9.5 aufgelisteten Fitparameter zeigen, dass diese bis zu einer 100 K annähernd konstant sind, was für die Anwendbarkeit des Khosla-Fischer Modells spricht. Bei höheren T ist die in Gleichung (9.20) gemachte Näherung aufgrund des wachsenden Einflusses des zweiten Transportkanals nicht mehr zulässig, was c verändert. Da aber, wie aus dem Vergleich mit variablem und konstantem c hervorgeht, dieser einen erheblichen Einfluss auf a und b hat, ändern sich diese, wenn c , wie in Tabelle 9.5 der Fall, konstant gehalten wird. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der $\rho_{xx}(T)$ Messung, bei der die Kurve bis etwa 100 K flach verläuft, auch wenn der lineare Bereich nur bis etwa 20 K reicht. Bei höheren T knickt die $\rho_{xx}(T)$ Messung zu kleineren Werten hin ab, und auch die Werte für b sinken. Allerdings zeigt die Tatsache, dass bei höheren T verschiedene Parametersätze die gleiche Messkurve beschreiben können, auch, dass diese Fits mit Vorsicht behandelt werden müssen, da sie nicht mehr eindeutig sind.

In Abb. 9.14 (a) sind MR Messungen (Symbole) des nicht Übergangsmetall-dotierten ZnO Films auf ScAlMgO_4 an der Messstruktur B1 gezeigt. Die durchgezogenen Linien sind Fits mit Gleichung (9.26), wobei $c' = 0,0013 \text{ T}^{-1}$ ist. Die erhaltenen Fitparameter für a und b sind in Tabelle 9.6 zusammengefasst. Bei tiefen T bis 25 K liefern die Fits annähernd konstante Werte, das im Vergleich zu der $\rho_{xx}(T)$ Messung, die in Abb. 9.14 (b) in Abhängigkeit von $T^{-0,25}$ gezeigt ist, durchaus sinnvoll erscheint. Die rote gestrichelte Linie entspricht einer T von 25 K und liegt in dem Temperaturbereich, bei dem die Messkurve beginnt, deutlich von dem linearen Bereich abzuweichen, der durch die magenta farbene Kurve angedeutet wird. Für die zweite Messstruk-

Tabelle 9.5: Zusammenfassung der Fitparameter der MR Messungen an der B1 der Co-dotierten Probe auf ScAlMgO_4 mit Gleichung (9.26), wobei $c' = 0,0065 \text{ T}^{-1}$ gilt.

T	a	b [K/T]
10 K	0,1307	16,215
15 K	0,1352	18,578
20 K	0,1420	17,711
25 K	0,1472	16,941
30 K	0,1509	16,388
40 K	0,1547	16,054
50 K	0,1562	16,080
75 K	0,1570	16,445
100 K	0,1575	16,440
150 K	0,1623	15,071
200 K	0,1832	12,633

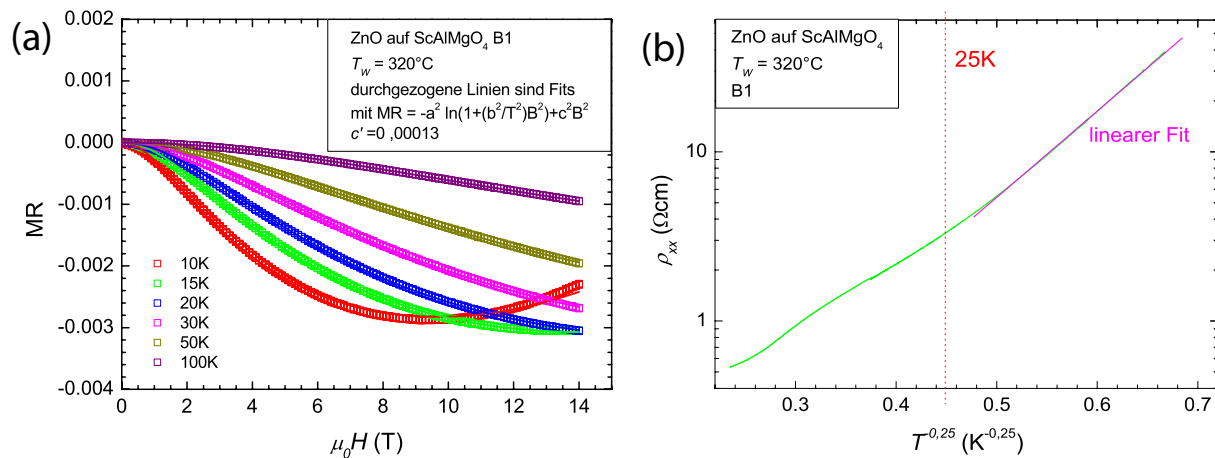


Abbildung 9.14: Die offenen Symbole in (a) sind MR Messungen des ZnO Films auf ScAlMgO_4 an der B1 und die durchgezogenen Linien Fits mit Gleichung (9.26) mit $c' = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ T}^{-1}$. In (b) ist die Messung von ρ_{xx} in Abhängigkeit von $T^{-0,25}$ gezeigt, wobei die magenta farbene Linie ein linearer Fit ist. Die Fits liefern bis zu 25 K konstante Werte, was gut mit dem linearen Bereich der Messung übereinstimmt.

Tabelle 9.6: Zusammenfassung der Fitparameter der MR Messungen an der B1 des ZnO Films auf ScAlMgO₄ mit Gleichung (9.26) mit $c' = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ T}^{-1}$.

T	a	b [K/T]
10 K	0,0348	5,286
15 K	0,0369	5,206
20 K	0,0377	5,433
25 K	0,0380	5,734
30 K	0,0380	6,050
40 K	0,0376	6,646
50 K	0,0370	7,196
75 K	0,0352	8,361
100 K	0,0332	9,230
150 K	0,0295	10,084
200 K	0,0273	9,992

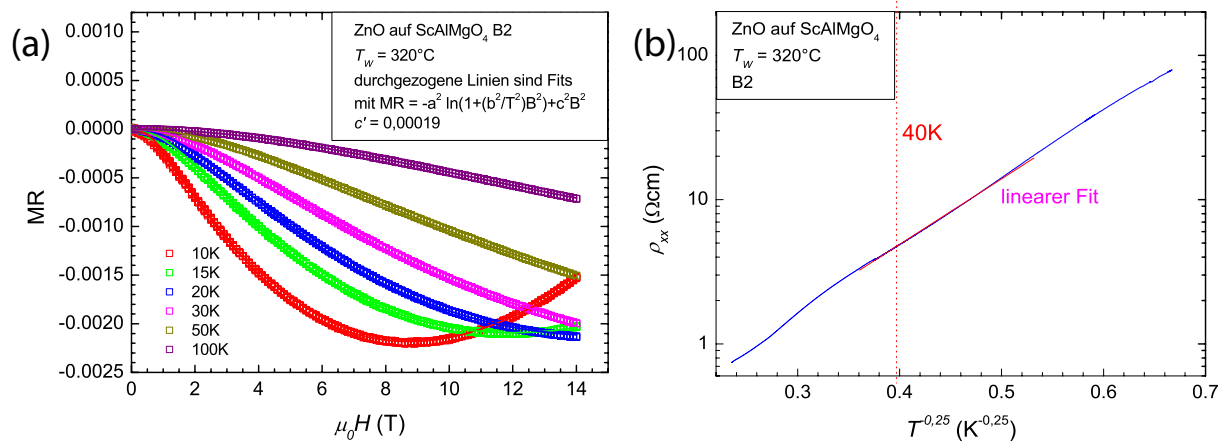


Abbildung 9.15: Die offenen Symbole in (a) stellen MR Messungen an B2 der ZnO Probe auf ScAlMgO₄ dar und die Linien sind Fits mit Gleichung (9.26), wobei $c' = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ T}^{-1}$ ist. In (b) ist das entsprechende $\ln \rho_{xx}$ über $T^{-0,25}$ gezeigt. Die magentafarbene Linie ist ein Geradenfit an die Messung und zeigt den linearen Bereich an. Die gestrichelte rote Linie zeigt die Position von 40 K an bis zu der die Fits konstante Werte liefern.

tur B2 dieser Probe, sind die Messungen und die entsprechenden Fits mit Gleichung (9.26) in Abb. 9.15 (a) dargestellt. Wie bei den Fits für B1 wurde auch hier c' bei $0,0019\text{T}^{-1}$ konstant gehalten und $T_0 = 1,2 \cdot 10^4\text{ K}$ gesetzt. Die Fitparameter sind in Tabelle 9.7 aufgelistet, wobei bis etwa 40 K annähernd konstante Werte erhalten wurden. In Abb. 9.15 (b) ist $\ln \rho_{xx}$ über $T^{-0,25}$ aufgetragen und die gestrichelte rote Linie markiert die Position von 40 K. Die magenta farbene Linie stellt einen linearen Fit dar, wobei deutlich wird, dass die Messungen gut mit dem Khosla Fischer Modell vereinbar sind.

In Abb. 9.16 (a) repräsentieren die offenen Symbole die MR Messungen an der B1 des nicht

Tabelle 9.7: Fitparameter aus den Fits der MR Messungen an der B2 des ZnO Films auf ScAlMgO_4 mit Gleichung (9.26), wobei $c' = 1,9 \cdot 10^{-4}\text{ T}^{-1}$ ist.

T	a	b [K/T]
10 K	0,0331	4,848
15 K	0,0336	4,883
20 K	0,0350	4,893
25 K	0,0359	5,032
30 K	0,0365	5,244
40 K	0,0371	5,621
50 K	0,0369	6,064
75 K	0,0359	6,993
100 K	0,0345	7,602
150 K	0,0308	8,513

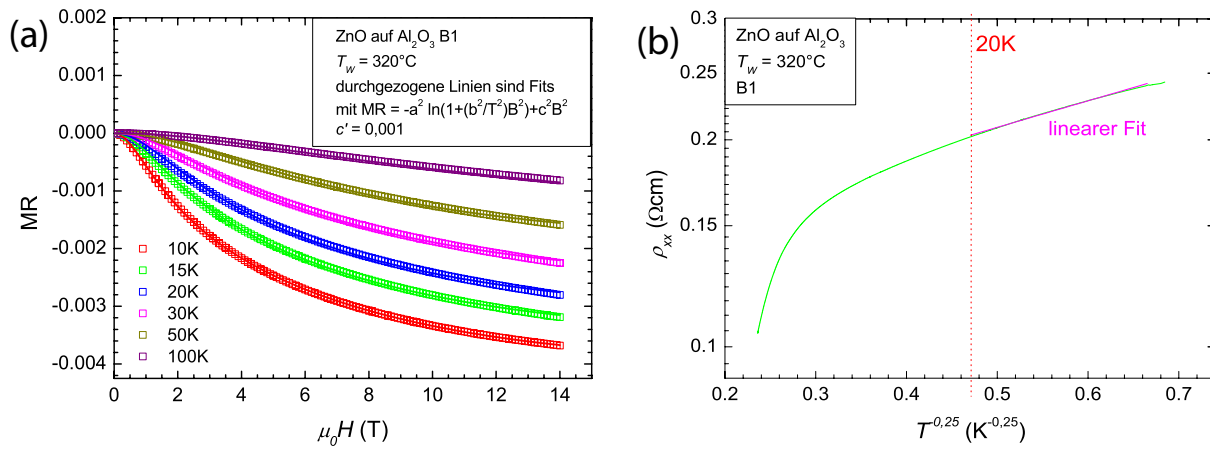


Abbildung 9.16: Die durchgezogenen Linien in (a) sind Fits der MR Messungen an der B1 des ZnO Films auf Al_2O_3 mit Gleichung (9.26) mit $c' = 1 \cdot 10^{-3}\text{ T}^{-1}$.

Übergangsmetall-dotierten Films auf Al_2O_3 bei verschiedenen T , während die durchgezogenen Linien Fits mit Gleichung (9.26) darstellen. Bei diesen war $c' = 0,001\text{ T}^{-1}$ und $T_0 = 0,62\text{ K}$. Die

Werte für die Parameter a und b bei verschiedenen T sind in Tabelle 9.8 zusammengefasst, wobei a über den gesamten Temperaturbereich annähernd konstant ist, b hingegen bei tiefen T bis 20 K konstant scheint und dann zu höheren T hin kontinuierlich ansteigt. Abb. 9.16 (b) zeigt die Messung von $\ln \rho_{xx}$ in Abhängigkeit von $T^{-0,25}$. Der durch die magenta farbene Linie angezeigte lineare Bereich der Messung endet bei etwa 20 K, was durch die gestrichelte rote Linie gekennzeichnet ist. Bei höheren T fällt ρ_{xx} nur flach ab und auch die Änderung von b ist nur gering, woraus geschlossen werden kann, dass das vorgeschlagene Modell auch hier anwendbar ist.

MR Messungen (Symbole) und die entsprechenden Fits für die zweite Messbrücke B2 der nicht

Tabelle 9.8: Überblick über die Parameter aus den Fits der MR Messungen des ZnO Films auf Al_2O_3 an B1 mit Gleichung (9.26), wobei $c' = 1 \cdot 10^{-3} \text{ T}^{-1}$ gilt.

T	a	b [K/T]
5 K	0,0263	10,710
10 K	0,0271	10,847
15 K	0,0271	11,289
20 K	0,0269	11,692
25 K	0,0267	12,066
30 K	0,0266	12,351
40 K	0,0262	12,883
50 K	0,0261	13,196
75 K	0,0258	14,002
100 K	0,0255	14,463
150 K	0,0264	13,616
200 K	0,0299	11,655

Übergangsmetall dotierten Probe mit Al_2O_3 Substraten sind in Abb. 9.17 zu sehen. c' wurde hier gleich $0,001 \text{ T}^{-1}$ gesetzt und $T_0 = 0,70 \text{ K}$. In Tabelle 9.9 sind die Werte der Parameter a und b zusammengefasst. Wie bei Messbrücke B1 sind die Werte für kleine T bis 20 K konstant, während bei höheren T b ansteigt. Im Teilgraphen (b) von Abb. 9.17 ist $\ln \rho_{xx}$ über $T^{-0,25}$ gezeigt, der lineare Bereich ist durch die magenta farbene Linie angedeutet, während die gestrichelte rote Linie die Position von 20 K signalisiert. Wie schon bei B1 fällt ρ_{xx} ab 20 K leicht ab, während b auch nur leicht ansteigt, was auch hier für das Khosla Fischer Modell spricht.

Für die Co-dotierte Probe mit Al_2O_3 Substrat war es nicht ausreichend, den positiven Anteil des MR als quadratisch im Feld zu betrachten. Daher kommt hier anstatt, wie bei den bisher diskutierten Proben nicht Gleichung (9.26), sondern (9.25) als Fitfunktion zum Einsatz. Die Symbole in Abb. 9.18 repräsentieren die MR Messungen an der Messstruktur B1 des Co-dotierten Films auf Al_2O_3 , während die durchgezogenen Linien die entsprechenden Fits darstellen mit $T_0 = 4,3 \cdot 10^3 \text{ K}$. Die bestimmten Fitparameter für a , b , c' und d' sind in Tabelle 9.10 aufgelistet, wobei kein Parameter fixiert wurde, da bei tiefen T die Fitkurven bei festem c' und d' nicht mit den Messkurven vereinbar waren. Die Werte für den Hallkoeffizienten R_H wurde aus den Messungen der Querspannung bestimmt, die in Kapitel 9.3 diskutiert werden. Bei tiefen $T \leq 30 \text{ K}$

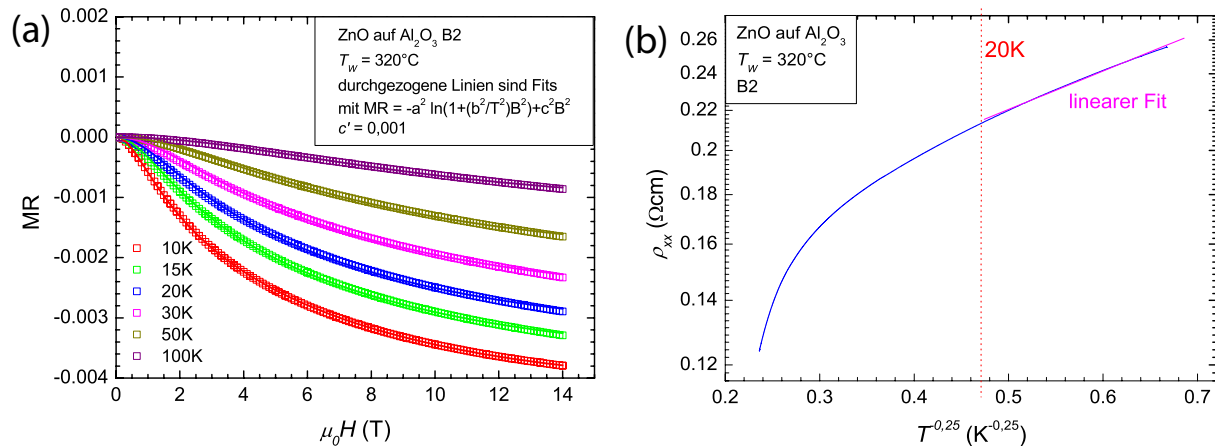


Abbildung 9.17: (a) zeigt MR Messungen an B2 des ZnO Films auf Al_2O_3 (offene Symbole) und die dazugehörigen Fits mit Gleichung (9.26), wobei $c' = 1 \cdot 10^{-3} \text{ T}^{-1}$ ist. $\ln \rho_{xx}$ über $T^{-0,25}$ ist in (b) dargestellt, wobei die magenta farbene Linie den Geradenfit repräsentiert. Die Fit liefern konstante Wert bis zu 20 K, was mit der ρ_{xx} Messung gut vereinbar ist.

Tabelle 9.9: Übersicht über die Parameter aus den Fits der MR Messungen des ZnO Films auf Al_2O_3 an B1 mit Gleichung (9.26) mit $c' = 1 \cdot 10^{-3} \text{ T}^{-1}$.

T	a	b [K/T]
5 K	0,0267	10,829
10 K	0,0275	10,852
15 K	0,0275	11,284
20 K	0,0273	11,697
25 K	0,0271	12,084
30 K	0,0269	12,390
40 K	0,0266	12,963
50 K	0,0263	13,439
75 K	0,0259	14,332
100 K	0,0258	14,702
150 K	0,0265	13,392
200 K	0,0297	12,053

9 Magnetotransport

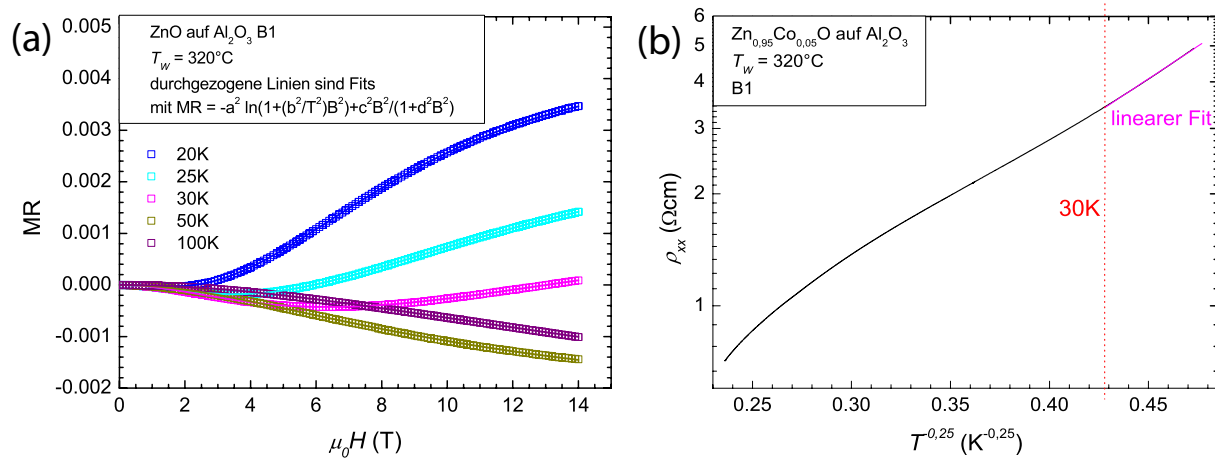


Abbildung 9.18: Die offenen Symbole in (a) repräsentieren die MR Messungen an der B1 der Co-dotierten Probe auf Al_2O_3 Substraten und die durchgezogenen Linien Fits mit der Gleichung $-a^2 \ln(1 + (b^2/T^2)B^2) + c^2 B^2 / (1 + d^2 B^2)$. (b) zeigt $\ln \rho_{xx}$ in Abhängigkeit von $T^{-0,25}$. Der lineare Bereich ist mit der magenta farbigen Linie gekennzeichnet, während die rote Linie den Temperaturbereich anzeigt, in dem die Fits für a und b konstante Werte liefern.

Tabelle 9.10: Fitparameter aus Fits an den MR Messungen an der B1 des Co-dotierten Films auf Al_2O_3 mit Gleichung (9.25).

T	a	b [K/T]	c' [T^{-1}]	d' [$(\text{C}/\text{cm}^3)^{0,5} \cdot \text{T}^{-1}$]	R_H [cm^3/C]
20 K	0,0329	7,434	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,135	36,97
25 K	0,0305	7,702	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,104	28,36
30 K	0,0296	7,843	$8,0 \cdot 10^{-4}$	0,062	29,87
40 K	0,0276	8,559	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,0088	27,05
50 K	0,0295	8,579	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0	
75 K	0,0308	9,245	0	0	
100 K	0,0312	9,625	0	0	

sind die Parameter a und b annähernd konstant, während c' und d' deutlich variieren. Bei höheren T wird erst d' und dann c' vernachlässigbar, was, wie bereits diskutiert, auf den zu kleinen betrachteten Feldbereich zurückgeführt werden kann. In Abb. 9.18 (b) ist $\ln \rho_{xx}$ in Abhängigkeit von $T^{-0,25}$ aufgetragen. Die magenta farbene Linie stellt einen linearen Fit dar und die gestrichelte rote Linie markiert die Position von 30 K, da bis dorthin zumindest a und b annähernd konstant sind.

MR Messungen an der zweiten Messbrücke bei verschiedenen T sind in Abb. 9.19 (a) als Sym-

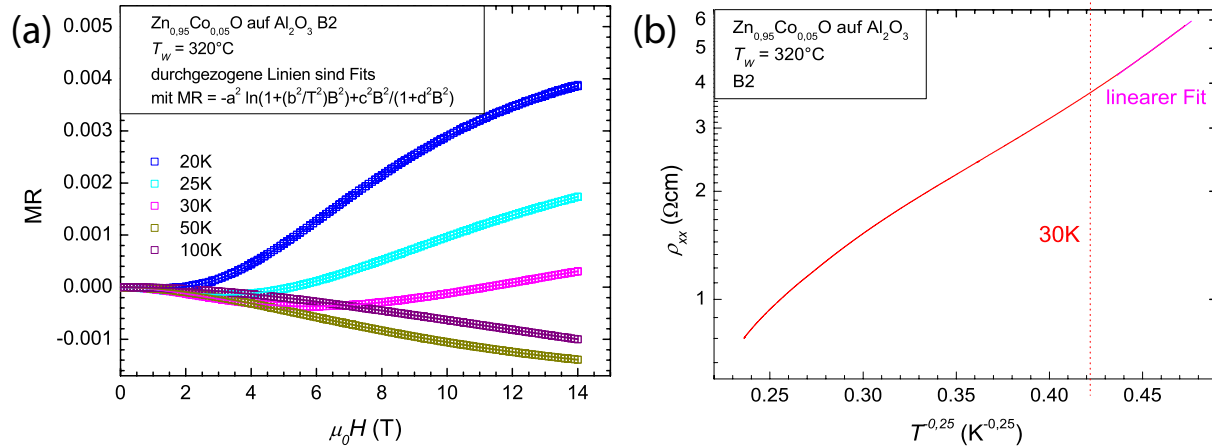


Abbildung 9.19: In (a) sind MR Messungen an B2 der Co-dotierten Probe auf Al_2O_3 als offene Symbole dargestellt, während Fits mit Gleichung (9.25) als durchgezogene Linien gezeigt sind. $\ln \rho_{xx}$ über $T^{-0,25}$ ist in (b) zu sehen, wobei der lineare Bereich durch die magenta farbene Linie angezeigt wird. Die rote gestrichelte Linie zeigt den Temperaturbereich an, in dem die Fits zumindest für a und b konstante Werte liefern.

bole dargestellt und die entsprechenden Fits mit Gleichung (9.25) als durchgezogene Linien, wobei diese mit den Messungen gut übereinstimmen. In Tabelle 9.11 sind die Parameter aufgelistet. Bei 20 K konnte R_H nicht bestimmt werden, weshalb als Näherung das von 25 K verwendet wurde, was angesichts der nur leichten Variation von R_H vertretbar erscheint. Bei $T \leq 30$ K sind wie schon bei den Messungen an B1 die Parameter a und b annähernd konstant, wohingegen dies für c' und d' nicht der Fall ist. Der Vergleich mit der in Abb. 9.19 (b) gezeigten ρ_{xx} Messung, zeigt, dass diese bei T bis zu 30 K annähernd linear ist, was durch den magenta farbigen linearen Fit angedeutet wird.

Messungen bei verschiedenen T an der Messbrücke B2 der Co-dotierten Probe mit ScAlMgO_4 Substrat sind in Abb. 9.20 (a) als Symbole, Fits mit Gleichung (9.25) als durchgezogene Linien dargestellt, die gut mit den Messungen übereinstimmen. Die Tabelle 9.12 zeigt die bestimmten Fitparameter, wobei hier keine Parameter als konstant angenommen wurden. Die einzige Ausnahme bilden a und b bei Temperaturen unter 20 K. Hier wurden die Werte des Fits bei 20 K verwendet, da der MR um den Nullpunkt keinen Abfall zeigt, der für die Bestimmung von a und b notwendig ist, da der positive MR bei diesen T dominiert. Da R_H bei tiefen T nicht bestimmt

Tabelle 9.11: Parameter aus Fits der MR Messungen an B2 des $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ Films auf Al_2O_3 mit Gleichung (9.25). Für R_H bei 20 K wurde näherungsweise der Wert bei 25 K verwendet.

T	a	b [K/T]	c' [T^{-1}]	d' [$(\text{C}/\text{cm}^3)^{0,5} \cdot \text{T}^{-1}$]	R_H [cm^3/C]
20 K	0,0330	7,454	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,249	(26,73)
25 K	0,0308	7,752	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,145	26,73
30 K	0,0302	7,778	$7,6 \cdot 10^{-4}$	0,087	29,87
40 K	0,0293	8,166	$4,1 \cdot 10^{-4}$	0,036	26,63
50 K	0,0300	8,407	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0	0
75 K	0,0310	9,054	0	0	0
100 K	0,0310	9,641	0	0	0

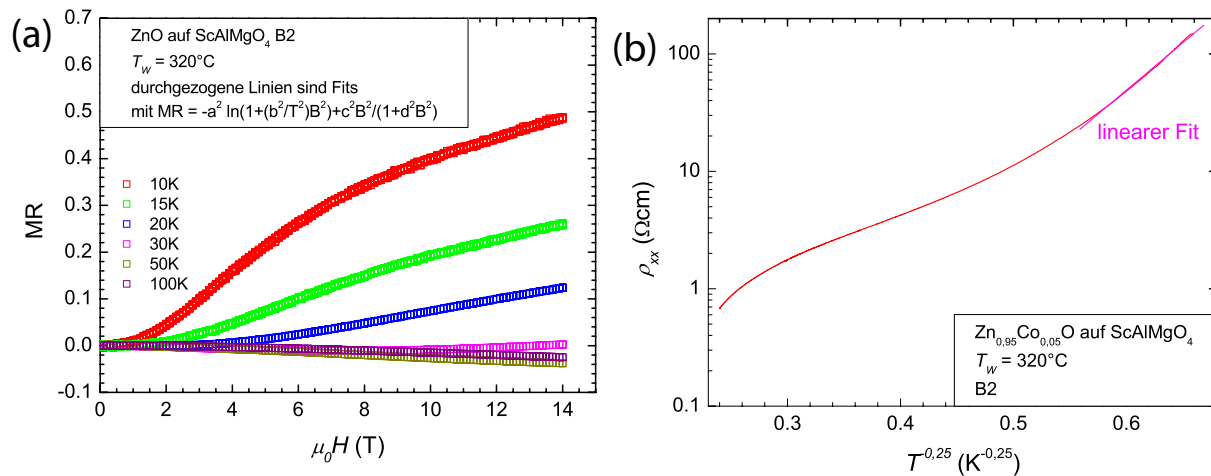


Abbildung 9.20: In (a) sind MR Messungen an B2 der Co-dotierten Probe auf ScAlMgO_4 als offene Symbole und die Fits mit Gleichung (9.25) als durchgezogene Linien dargestellt. Die entsprechende ρ_{xx} Messung in Abhängigkeit von $T^{-0,25}$ ist in (b) gezeigt, wobei die magenta farbene Linie den linearen Bereich markiert.

Tabelle 9.12: Zusammenfassung der Fitparameter aus Fits der MR Messungen an B2 der Co-dotierten Probe auf ScAlMgO₄ mit Gleichung (9.25). Die in Klammern gesetzten Werte wurden bei den Fits als konstant angenommen.

T	a	b [K/T]	c' [T ⁻¹]	d' [(C/cm ³) ^{0,5} · T ⁻¹]	R_H [cm ³ /C]
10 K	(0,123)	(7,745)	$6,8 \cdot 10^{-4}$	145,20	(38,34)
15 K	(0,123)	(7,745)	$6,4 \cdot 10^{-4}$	36,21	(38,34)
20 K	0,123	7,745	$5,0 \cdot 10^{-4}$	11,60	38,34
25 K	0,140	6,996	$4,2 \cdot 10^{-4}$	6,79	29,38
30 K	0,146	6,832	$3,4 \cdot 10^{-4}$	3,06	31,11
40 K	0,156	6,756	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	30,89
50 K	0,167	6,800	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0	0
75 K	0,175	7,422	0	0	0
100 K	0,174	8,092	0	0	0

werden konnte, wurde hier der Wert bei 20 K verwendet. Die Fits liefern im betrachteten Bereich keine konstanten Werte. Bei höheren Temperaturen verschwindet, wie bei den Co dotierten Filmen auf Al₂O₃, erst d' und dann c' aufgrund des betrachteten Feldbereichs. In Abb. 9.20 (b) ist zum Vergleich $\ln \rho_{xx}$ über $T^{-0,25}$ aufgetragen, wobei der lineare Bereich durch die magenta farbene Linie gekennzeichnet ist. Es werden nur im Bereich bis ca. 10 K konstante Werte erwartet, da aber in diesem Bereich keine Werte für a und b bestimmt werden konnten, ist es nicht möglich, eine Aussage über die Gültigkeit des Modells zu treffen.

Die Messungen des MR lassen sich gut mit dem Modell nach Khosla und Fischer beschreiben, solange die in Gleichung (9.26) gemachte Näherung verwendet werden kann. Ist dies nicht der Fall, so kann der positive Anteil nicht mehr hinreichend gut beschrieben werden, was an der Näherung für den Parameter d (Gleichung (9.23)) liegen kann.

9.3 Halleffekt

Zusätzlich zu ρ_{xx} wurde auch die Quer- oder Hallspannung U_H gemessen. In Metallen kann mit dem Einbandmodell aus dieser die Ladungsträgerdichte n über

$$U_H = \frac{R_H B I}{d} = \frac{\rho_{xy} I}{d} \quad (9.27)$$

berechnet werden. [103] I ist dabei der Strom, d die Filmdicke, ρ_{xy} der spezifische Querwiderstand und $R_H = 1/ne$ der so genannte Hallkoeffizient. Wird ρ_{xy} in Abhängigkeit von B betrachtet, so entspricht R_H der Steigung der Geraden, aus der dann Informationen über n und die Art der Ladungsträger (Elektronen oder Löcher) gewonnen werden können. Findet der Transport in der Probe über einen Hoppingmechanismus statt, so ist R_H nicht mehr proportional zu n , sondern wird vielmehr durch einen Überlapp von Hoppingamplituden verursacht [104, 105]. Da dies auch

in den betrachteten Proben der Fall ist, kann keine Information über n gewonnen werden.

In Abb. 9.21 sind ρ_{xy} Messungen der Filme auf ScAlMgO_4 in Abhängigkeit von $\mu_0 H$ bei

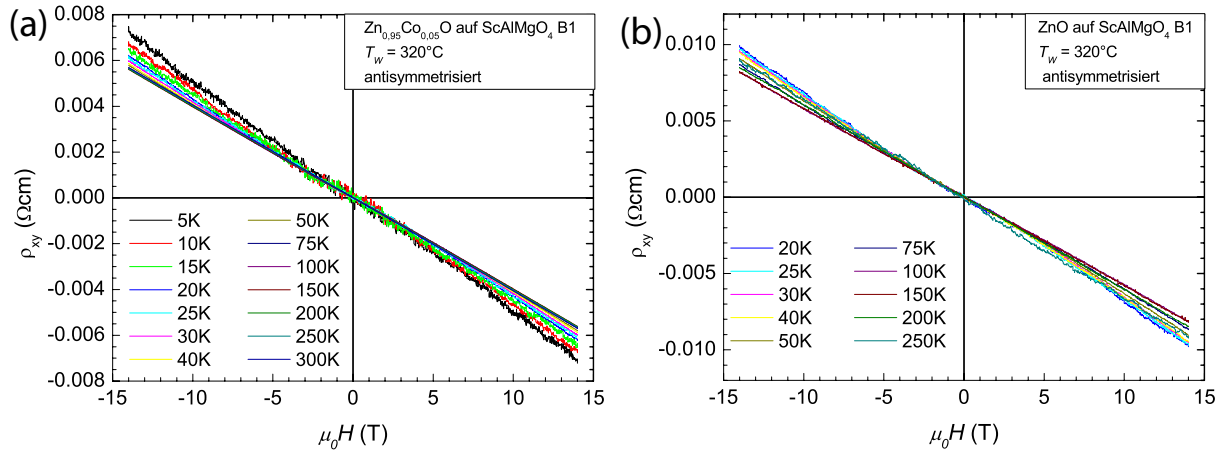


Abbildung 9.21: In (a) sind Hallmessungen der B1 der Co-dotierten und in (b) die der nicht Übergangsmetall-dotierten Probe auf ScAlMgO_4 . Die Kurve wurden antisymmetrisiert um einen eventuell vorhandenen Längsanteil herauszurechnen.

verschiedenen T dargestellt. Die in (a) gezeigten Kurven wurden an der Messbrücke B1 der Co-dotierten Probe gemessen und die in (b) an B1 des ZnO Films. Die Kurven sind antisymmetrisiert, um eventuell vorhandene Anteile des Längswiderstands, die durch einen Versatz der Kontakte auftreten können, abzuziehen. Dazu wird folgende Formel verwendet:

$$\rho_{xy}^A = \frac{\rho_{xy}(H) - \rho_{xy}(-H)}{2} \quad (9.28)$$

ρ_{xy}^A ist dabei der antisymmetrisierte spezifische Hallwiderstand. Bei beiden Proben verändert sich die Steigung der Kurven über den Temperaturbereich kaum, allerdings besitzen die Messungen vor allem bei tiefen T eine Krümmung.

Um diese genauer zu betrachten, wurde von den einzelnen Messungen jeweils eine Gerade abgezogen, deren Steigung so gewählt wurde, dass die resultierende Kurve bei hohen Feldern in Sättigung geht. Die Ergebnisse sind in Abb.9.22 (a) für den $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ und in (b) für den ZnO Film dargestellt. Beim Co-dotierten Film nimmt die Krümmung, abgesehen von der Messkurve bei 25 K, stetig ab, während bei der ZnO Probe bei Temperaturen unter 100 K kein eindeutiger Trend erkennbar ist, bei höheren T die Krümmung aber dann deutlich abnimmt.

Im in Gleichung (9.28) beschriebenen Einbandmodell entspricht die Krümmung einer Änderung von R_H und somit einer sinkenden Ladungsträgerkonzentration, was im Bild eines thermisch aktivierten Transports mit einem Leitungsband nicht erklärt werden kann. Im Zweibandmodell gilt für den Hallkoeffizienten R_H

$$R_H = \frac{\sigma_1^2 R_1 + \sigma_2^2 R_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \quad (9.29)$$

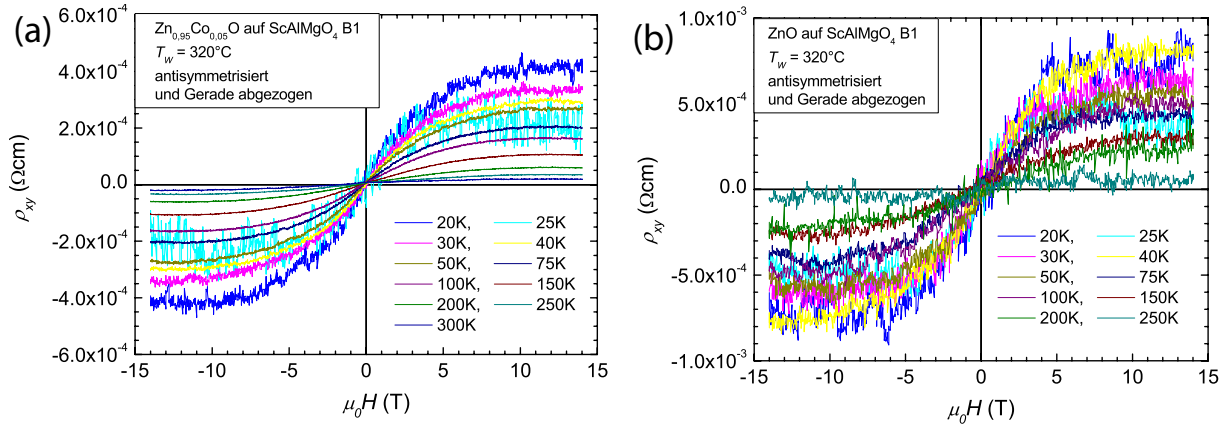


Abbildung 9.22: Darstellung der Nichtlinearität der Hallmessungen der Proben auf ScAlMgO_4 . Von den antisymmetrisierten Hallmessungen von sowohl der $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ (a) als auch der ZnO Flm (b) wurde eine Gerade abgezogen, so dass die Kurve bei hohen Feldern in Sättigung geht.

wobei $R_{1,2}$ die Hallkoeffizienten der einzelnen Transportkanäle sind. [103] Nach dem Modell von Khosla und Fischer [102] geht der positive Anteil des in Kapitel 9.2 diskutierten MR mit einer Umverteilung der Ladungsträger zwischen den beiden Transportkanälen bei angelegtem Magnetfeld einher. Dies führt zu einer Änderung von R_H und somit zu einer Krümmung der ρ_{xy} Kurve. Nach Straub *et al.* [106] gilt

$$\frac{\Delta\rho_{xx}^p(H)/\rho_{xx}^p(0)}{\Delta R_H(H)/R_H(0)} \approx 2 \quad (9.30)$$

wobei $\Delta\rho_{xx}^p(H)/\rho_{xx}^p(0)$ der positive Anteil des MR darstellt. Dieses Verhalten wurde für As-dotiertes Si [106] und CdS [102] bestätigt.

In Abb. 9.23 ist $\Delta\rho_{xx}^p(14\text{ T})/\rho_{xx}^p(0)$ über $\Delta R_H(14\text{ T})/R_H(0)$ für (a) den $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ und (b) den ZnO Film aufgetragen. Der Wert des positiven MR wurde mit den in Kapitel 9.2 bestimmten Werten simuliert. In beiden Fällen ergibt sich ein lineares Verhalten, dessen Steigungen allerdings mit $6 \cdot 10^{-3}$ bzw. $1,7 \cdot 10^{-3}$ weit unter dem erwarteten Wert von 2 liegt. Des weiteren verläuft die Gerade für die Co-dotierte Probe nicht durch den Ursprung, was eine Erklärung mit dem Modell in Frage stellt.

Ein Zusammenhang der Krümmung mit einem anomalen Halleffekt, der durch die Ausrichtung der in der Probe vorhandenen magnetischen Momente entsteht, ist aufgrund der Tatsache, dass das Auftreten der Krümmung nicht von der Co Dotierung abhängt, unwahrscheinlich.

9.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die elektrischen Transporteigenschaften wurden sowohl für $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ als auch für nicht Übergangsmetall-dotierte ZnO Filme auf Al_2O_3 und ScAlMgO_4 , die bei einer Temperatur von

9 Magnetotransport

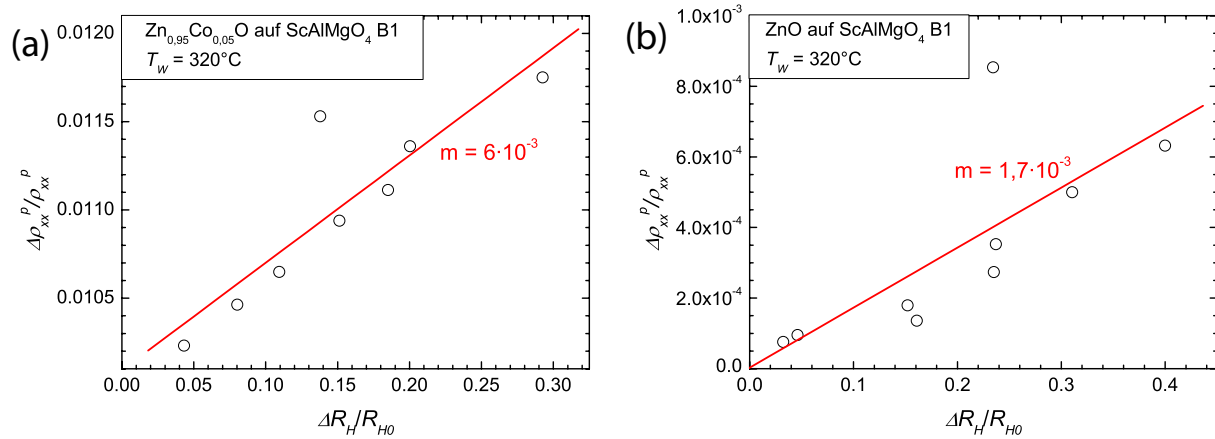


Abbildung 9.23: In (a) und (b) ist der positive MR über der relativen Änderung $\Delta R_H/R_{H0}$ bei jeweils 14 T aufgetragen. Der positive Anteil am MR wurde aus den Fitparametern mit dem Khosla-Fischer Modell simuliert. Bei beiden Proben ergibt sich ein lineares Verhalten, wobei die Gerade für die Co-dotierte Probe nicht wie erwartet durch den Ursprung verläuft.

320°C gewachsen wurden, bestimmt. Die Messung von ρ_{xx} in Abhängigkeit der Temperatur bei $\mu_0 H = 0$ T ergab, dass in allen Proben bei tiefen T ein Hoppingtransport vorliegt. Dabei wurde versucht, die Kurven mit drei verschiedenen Hoppingmechanismen, die unterschiedliche Abhängigkeiten von der T zeigen, zu erklären. Diese sind das Hopping über nächste Nachbarn (NNH, $\rho_{xx} \propto \exp(E_a/kT)$), das über variable Distanzen (VRH, $\rho_{xx} \propto \exp((T_0/T)^{0,25})$) und das VRH mit Coulombblöcke (CG, $\rho_{xx} \propto \exp((T_0/T)^{0,5})$). Bei einigen Proben war es möglich, die Kurven mit allen drei Mechanismen zu erklären, da sich bei der Darstellung von $\ln \rho_{xx}$ über $T^{-\nu}$ ($\nu = 1, 0,5, 0,25$) jeweils ein linearer Bereich ergab. Bei vielen jedoch beschränkten sich die Möglichkeiten auf das VRH, für das sich für alle Messstrukturen ein linearer Bereich finden ließ.

Die Untersuchung des Magnetwiderstands (MR) ergab, dass sich dieser für alle Proben aus einem positiven und einem negativen Anteil zusammensetzt. Fits mit einem von Khosla und Fischer vorgeschlagenen Modell sind in der Lage, die Messkurven gut zu reproduzieren. Sie liefern zudem im Rahmen der Messgenauigkeit sinnvolle Werte, was die Entwicklung der Kurven mit der Temperatur betrifft, wenn die positive Komponente als klein angenommen werden kann.

Dabei liegt dem negativen Anteil des MR eine Streuung der Ladungsträger an magnetischen Störstellen zugrunde, die allerdings nicht nur durch magnetische Atome, sondern auch durch an Störstellen gebundene Elektronen gebildet werden können. Dadurch kann das Modell sowohl für die Co-dotierte als auch für die nicht Übergangsmetall-dotierte Probe angewendet werden. Theoretisch geht der negative Anteil auf die $s - d$ Wechselwirkung zurück, wobei hier die dritte Ordnung aus der Störungstheorie verwendet wird. Die positive Komponente folgt aus dem Zweibandmodell. Die Messungen des Halleffekts der Filme auf ScAlMgO_4 zeigten eine Nichtlinearität vor allem bei tiefen T , die durch eine Umverteilung der Ladungsträger zwischen den beiden Bändern verursacht sein könnte. Nach dem Khosla-Fischer Modell muss die Änderung des Hall-

koeffizienten R_H mit dem positiven Anteil des MR gekoppelt sein. Hier ergab sich zwar eine lineare Abhängigkeit zwischen den beiden, allerdings lag die Steigung in der Größenordnung 10^{-3} und somit deutlich unterhalb des theoretischen Werts 2. Diese Abweichung könnte dabei möglicherweise darin begründet sein, dass in den untersuchten Proben kein aktivierter Transport, sondern ein Hoppingmechanismus vorliegt.

In der Literatur existieren mehrere Berichte zu Transporteigenschaften von ZnO mit unterschiedlicher Dotierung. Budhani *et al.* [107] haben Messungen an degenerierten ZnO Filmen mit unterschiedlicher Co-Dotierung, von 0 bis 30 %, durchgeführt. Die Proben zeigten metallisches Verhalten, wobei bei denen mit einem Co Gehalt über 10 % ρ_{xx} bei tiefen Temperaturen wieder leicht ansteigt, was auf den Einfluss der $s - d$ Streuung der Elektronen mit dem Co Atomen zurückgeführt wird. Im Magnetotransport wurde bei der nicht Co-dotierten Probe über den gesamten Temperaturbereich ein negativer Magnetwiderstand beobachtet, während sich bei zunehmender Co Dotierung bei tiefen T ein zusätzlicher positiver Anteil ausbildet. Bei kleinen magnetischen Feldern wurde für den negativen Anteil eine H^n Abhängigkeit mit n zwischen 0,6 und 1,3 gefunden, während für hohe Magnetfelder ein $\log H$ Verhalten dominierte, was mit dem Modell von Khosla und Fischer vereinbar ist. In [108] wurden ebenfalls Messungen an ZnO Filmen mit unterschiedlichem Co-Gehalt durchgeführt, allerdings sind diese zusätzlich mit Al dotiert. Hier wurde eine Überlagerung von einem positiven und zwei verschiedenen negativen Anteilen zum MR gefunden, wobei der positive Anteil mit wachsender Co Dotierung zunimmt. Die Autoren erklären die negativen Anteile des MR durch schwache Lokalisierung bei kleinen und durch Streuung an Spinunordnung bei hohen Magnetfeldern. Xu *et al.* [109] haben die Transporteigenschaften von $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$ Filmen unterschiedlicher Dicke gemessen und herausgefunden, dass der positive MR mit zunehmender Schichtdicke stärker wird. Zudem wurde bei einer Probe ein nichtlinearer Halleffekt gemessen, von dem vermutet wird, dass er auf einen anomalen Halleffekt (AHE) zurückgeht. In [110] wird der in Co-dotierten ZnO gemessene negative MR durch ein spinabhängiges Hopping und eine Veränderung der Lokalisierungslänge erklärt. Stamenov *et al.* [111] behaupten, dass der von ihnen an Co-dotiertem ZnO gemessene MR hauptsächlich durch einen negativen, auf Spinflipprozesse beruhenden Anteil und einen positiven Anteil, der aus dem Zweibandmodell folgt, verursacht wird. Transportmessungen von ZnO Filmen mit und ohne Co-Dotierung wurden von Gacic *et al.* [92] durchgeführt. Die Autoren verwendeten zur Erklärung ihrer Daten das in Kapitel 9.2 vorgestellte Modell von Khosla und Fischer, mit dem die Daten gut reproduziert werden konnten. Des weiteren wurden unabhängig von der Co-Dotierung Nichtlinearitäten des Halleffekts gemessen, die im Rahmen des Modells mit einer Umverteilung der Ladungsträger zwischen den beiden Transportbändern erklärt werden. Das Khosla-Fischer Modell findet aber nicht nur in Übergangsmetall-dotiertem ZnO Anwendung. In [112] werden Messungen an Ga-dotiertem und in [113] an Al-dotiertem ZnO mit diesem erklärt. MR Messungen an Mn-dotierten ZnO und nicht Übergangsmetall-dotierten ZnO Filmen zeigen [114], dass auch hier die positive Komponente in den dotierten Proben deutlich stärker ausgeprägt ist. Jin *et al.* [23] zeigten, dass dies nicht nur für Mn oder Co-, sondern auch für Cr- und Fe-Dotierung gilt. Andrearczyk *et al.* [115] führten Transportmessungen an ZnO:Al mit und ohne Mn-Dotierung durch. In den Mn-freien Filmen wurde ein negativer MR gemessen, der auf schwache Lokalisierungseffekte zurückgeführt wird. In der Mn-dotierten Proben wurde bei tiefen Temperaturen und kleinen Feldern ein positiver MR gemessen, während bei höheren Magnetfeldern eine negative

MR Komponente auftritt. Bei höheren Temperaturen verschwindet der positive MR und geht in einen negativen über, wobei für den positiven Anteil die durch das Mn auftretende Spinaufspaltung verantwortlich gemacht wird. Ein Vergleich mit Berechnungen der MR Kurven zeigt, dass diese für kleine Felder in guter Übereinstimmung mit den Messungen sind, der Abfall des MR zu hohen Feldern hin dagegen in diesem Modell nicht erklärt werden kann. Es wird vermutet, dass dies durch die Entstehung gebundener magnetischer Polaronen verursacht wird.

Der Vergleich der Transportmessungen mit der Literatur zeigt, dass in ZnO mit unterschiedlicher Dotierung vergleichbare Ergebnisse erzielt wurden, deren Interpretation allerdings voneinander abweicht. Laut Literatur scheint die Dotierung mit Übergangsmetallionen den positiven Anteil zu verstärken, was in guter Übereinstimmung mit den Messungen der Filme auf Al_2O_3 ist, bei denen auf ScAlMgO_4 jedoch nicht der Fall ist. Hier weicht die Messstruktur B1 der Co-dotierten Probe von diesem Trend ab. Des weiteren unterscheiden sich die Absolutwerte des MR der Filme auf Al_2O_3 mit oder ohne Co kaum, bei denen auf ScAlMgO_4 ist der MR der Probe mit Co erhöht. Deshalb kann allein aufgrund der Transportmessungen nicht unterschieden werden, ob in der Probe Co enthalten ist. In dieser Arbeit wurde als Erklärungsansatz das Khosla-Fischer Modell gewählt, das in den meisten Fällen in guter Übereinstimmung mit den MR Messungen ist. Allerdings sind auch andere Erklärungsansätze nicht auszuschließen.

10 Zusammenfassung

Ziel dieser Doktorarbeit war es zum einen, Co-dotierte ZnO Filme herzustellen, die ein ferromagnetisches Signal zeigen und zum anderen auch die Ursache der magnetischen Kopplung zu erforschen. Zu diesem Zweck wurden $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ Filme mit gepulster Laserdeposition hergestellt, wobei Ar als Prozessgas diente, um die Ausbildung von Defekten zu fördern, die laut Literatur notwendig sind, um einen ferromagnetischen Halbleiter (DMS) zu erhalten. Es wurden drei verschiedene Substratmaterialien ((0001) ZnO, (0001) Al_2O_3 und (0001) ScAlMgO_4) verwendet und die Wachstumstemperatur T_W zwischen 300°C und 600°C variiert. Außerdem wurden auch nicht Übergangsmetall-dotierte Filme auf Al_2O_3 und ScAlMgO_4 bei $T_W = 320^\circ\text{C}$ gewachsen. Aufgrund der im RHEED (reflection high energy electron diffraction) beobachteten Oszillationen, die bei einigen Filmen zu Beginn des Wachstums beobachtet wurden, wurde die Schichtdicke mit 350 nm abgeschätzt. Dieser Wert ist fehlerbehaftet, aber da keine Möglichkeit zur Verfügung stand, die Schichtdicke aller Proben exakt zu bestimmen, wurde dieser im weiteren Verlauf der Arbeit für alle Schichten verwendet.

Mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie wurden die Proben hinsichtlich ihrer Struktur, Phasenreinheit und Mosaizität untersucht. In ω - 2θ Messungen wurden für alle Filme Reflexe beobachtet, die Co-dotiertem bzw. nicht Übergangsmetall-dotiertem ZnO zugeordnet werden konnten. Bei den $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ Proben auf ZnO traten diese bei kleineren Winkeln auf, als es für ZnO erwartet wird. Außerdem schob die Position der Reflexe mit steigendem T_W in Richtung des ZnO Substratreflexes, d. h. dass die Gitterkonstante c abnahm, wobei die Werte von 0,5217 nm bis 0,532 nm reichten. Zusätzlich wurde beim (0002) Reflex ein breiter Untergrund beobachtet, der von einer zweiten $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ verursacht wurde. Außerdem wurde in den Filmen auf ZnO eine Fremdphase detektiert, die nicht genau zugeordnet, aber durch metallische Co Einschlüsse erklärt werden kann. Eine Abschätzung der Partikelgrößen mit Hilfe der Scherrergleichung lieferte Durchmesser zwischen 2,2 nm und 5,4 nm. Im Gegensatz zu den Proben auf ZnO ist die Gitterkonstante für Co-dotierte Proben auf Al_2O_3 und ScAlMgO_4 mit $T_W \geq 400^\circ\text{C}$ annähernd konstant. Die Co-dotierten Proben mit niedrigeren T_W besitzen wie der Film auf ZnO eine Doppelstruktur auf dem (0002) Reflex, was auch hier auf zwei Phasen schließen lässt. Die in den Filmen auf ZnO beobachtete Fremdphase wurde in den Proben auf Al_2O_3 nicht detektiert. Eine Untersuchung der Mosaizität an Hand von rocking curves ergab, dass die Schichten auf den gitterangepassten Substraten ZnO und ScAlMgO_4 eine hohe Kristallqualität besitzen, während die auf Al_2O_3 mit einer Gitterfehlانpassung von 18 % deutlich schlechter ist.

Mit SQUID Magnetometrie wurden Messungen der Magnetisierung M in Abhängigkeit des Magnetfeldes H und der Temperatur T durchgeführt. Bei 300 K wurde in allen Co-dotierten Proben auf ZnO und in Proben auf Al_2O_3 und ScAlMgO_4 mit $T_W < 400^\circ\text{C}$ in den $M(H)$ Kurven mit parallel zur Filmoberfläche angelegtem Magnetfeld ein deutliches magnetisches Moment beobachtet, das nicht mit paramagnetischem Co^{2+} erklärt werden kann. Die Filme mit $T_W \geq 400^\circ\text{C}$

konnten mit einer Langevinfunktion gefittet werden, was für die Existenz superparamagnetischer Nanopartikel spricht. Bei den Proben mit niedrigerem T_W reichte eine Langevinfunktion nicht aus, stattdessen mussten zwei verwendet werden. Die ist in guter Übereinstimmung mit den XRD Daten, bei denen in diesen Filmen die Doppelstruktur in den ω - 2θ Messungen beobachtet wurde. Ausgehend von metallischem Co konnte aus den mit den Fits bestimmten Partikelmomenten ihre Durchmesser abgeschätzt werden, die zwischen 1,72 nm und 8,12 nm lagen. Ein Vergleich der Werte mit den aus dem XRD erhaltenen zeigt, dass die Entwicklung der Partikelgröße mit T_W bei beiden Messmethoden gleich ist. Dies ist ein klarer Hinweis, dass das Auftauchen der Fremdphase mit der Magnetisierung korreliert ist. Bei tiefen Temperaturen trat bei den $M(H)$ Messungen eine Hysterese auf, die mit einem geblockten Verhalten der Nanopartikel erklärt werden kann. Außerdem wurden field-cooled (FC) und zero field-cooled (ZFC) $M(T)$ Messungen durchgeführt, zwischen denen bei tiefen Temperaturen eine Aufspaltung beobachtet wurde, die ebenfalls auf das geblockte Verhalten zurückzuführen ist. Aus diesen kann die Blockingtemperatur T_B bestimmt werden, oberhalb der die Partikel superparamagnetisch sind. Hieraus ergaben sich Anisotropiekonstanten K , deren Werte im Bereich des Literaturwerts $4,9 \text{ J/m}^3$ für hcp Co lagen. Außerdem wurde die AC-Suszeptibilität χ_{AC} gemessen, bei der, wie für superparamagnetische Systeme erwartet, ein Schieben von T_B mit der Anregungsfrequenz beobachtet wurde. Aus den Werten für T_B kann ebenfalls K bestimmt werden, wobei die Werte gut mit denen aus den $M(T)$ Messungen übereinstimmen.

Die Magnetisierungsmessungen mit SQUID Magnetometrie beweisen die Existenz superparamagnetischer Nanopartikel. Allerdings kann nicht eindeutig nachgewiesen werden, dass es sich dabei um metallisches Co handelt. Des weiteren kann eine zweite ferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen im ZnO Gitter eingebauten Co^{2+} Atomen nicht ausgeschlossen werden. Um dies zu klären, wurden Messungen des magnetischen Röntgenzirkulardichroismus' (XMCD) durchgeführt. Hiermit kann zum einen die Magnetisierung sowohl elementspezifisch bestimmt werden, zum anderen können auch Informationen über den Valenzzustand und die kristalline Umgebung des magnetisch gekoppelten Co gewonnen werden. Die Messungen wurden simultan im oberflächensensitiven total electron yield (TEY) und dem fluorescent yield (FY) gemessen, mit dem auch tiefer liegende Schichten untersucht werden können. Der Vergleich zwischen $M(H)$ Messungen mit FY XMCD und SQUID Magnetometrie zeigt, dass diese bis auf einen Skalierungsfaktor den gleichen Verlauf besitzen, was darauf hindeutet, dass das magnetische Moment in beiden Messmethoden den gleichen Ursprung besitzt. Im Vergleich zu den FY Messungen, in denen eine deutliche magnetische Kopplung beobachtet wurde, werden im TEY nur kleine Werte für das magnetische Moment detektiert. Dies kann mit paramagnetischem Co^{2+} erklärt werden was die Existenz einer magnetisch inaktiven Schicht an der Oberfläche belegt.

An Hand der Multiplettstruktur auf dem XMCD Signal kann unterschieden werden, durch welche Art von Co das beobachtete magnetische Moment verursacht wird. Auf dem TEY Signal wurde sowohl bei 300 K als auch bei 10 K eine deutliche Struktur beobachtet, die laut theoretischen Berechnungen [81] gut zu tetragonal gebundenen Co^{2+} passt, wie es in Co-dotiertem ZnO erwartet wird. Hingegen ist beim FY XMCD Signal bei 300 K keine Struktur erkennbar, was beweist, dass hier das gesamte Moment durch metallisches Co verursacht wird. Bei 10 K ist eine Multiplettstruktur zu erkennen, die durch ebenfalls in der Probe vorhandene paramagnetische Co^{2+} Atome verursacht wird. Deren magnetisches Moment ist bei 300 K im Vergleich

zu den metallischen Nanopartikeln klein, weshalb ihre Multiplettstruktur nicht aufgelöst werden konnte. Die XMCD Messungen zeigen, dass die in der SQUID Magnetometrie beobachtete magnetische Kopplung allein durch metallische Co Nanopartikel verursacht wurde. Anzeichen für eine zweite ferromagnetische Austauschwechselwirkung, speziell in Hinblick auf einen DMS, wurden nicht gefunden.

Mit Hilfe der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) war es möglich, die Co Einschlüsse in dem Co-dotierten Film auf ZnO mit $T_W = 500^\circ\text{C}$ nachzuweisen. Mit electron spectroscopic imaging (ESI) konnte in den Bereichen der Nanopartikel eine klare Co Anreicherung detektiert werden, was die bisherigen Ergebnisse unterstützt.

Von den Co- und den nicht Übergangsmetall-dotierten Proben auf Al_2O_3 und ScAlMgO_4 mit $T_W = 320^\circ\text{C}$ wurden die elektrischen Transporteigenschaften in Abhängigkeit von H und T bestimmt. Die Messung des spezifischen Längswiderstandes $\rho_{xx}(T)$ zeigten, dass bei tiefen Temperaturen in allen Proben ein Hoppingmechanismus dominiert. Bei höheren T weicht das Transportverhalten von diesem ab und es bildet sich ein zweiter Transportkanal aus, dessen Natur nicht bestimmt werden konnte. Messungen von ρ_{xx} in Abhängigkeit des Magnetfeldes zeigen, dass sich in allen Proben der Magnetwiderstand (MR) aus einer positiven und einer negativen Komponente zusammensetzt. In dieser Arbeit wurde dieses Verhalten an Hand des Khosla-Fischer Modells [102] untersucht, das den negativen MR mit einer Streuung an magnetischen Störstellen und den positiven mit dem Zweibandmodell erklärt. Die magnetischen Streuzentren können neben den Co Atomen auch noch durch an Störstellen lokalisierte Elektronen gebildet werden, was das Modell auch für die nicht Übergangsmetall-dotierten Proben interessant macht. Mit diesem Modell wurden Fits der MR Kurven durchgeführt, die für den Fall, dass der positive MR als kleine angesehen werden kann, sinnvolle Werte liefern.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zeigen, dass es nicht ausreichend ist, einen Co-dotierten ZnO Film zu wachsen und nachzuweisen, dass dieser ferromagnetisch ist, um einen diluted magnetic semiconductor (DMS) zu erhalten. Vielmehr muss die Ursache der magnetischen Kopplung genau untersucht werden, um den Einfluss eventuell vorhandener magnetischer Fremdphasen ausschließen zu können oder diesen von einer eventuell vorhandenen zweiten Austauschwechselwirkung trennen zu können. So kann aus dem superparamagnetischen Verhalten der Proben noch nicht geschlossen werden, dass es sich dabei ausschließlich um Einschlüsse im Material handelt, da auch lokale Ansammlungen von im ZnO Gitter eingebauten Co Atomen vorhanden sein können, die sich ebenfalls superparamagnetisch verhalten. Dies wurde bereits für Mn-dotiertes Ge [116, 117] und Cr-dotiertes ZnTe beobachtet [118]. Um dies zu klären, müssen Messungen durchgeführt werden, die eine Untersuchung der mikroskopischen Natur des gekoppelten Co erlauben. Für die in dieser Arbeit behandelten Proben können solche Anreicherungen innerhalb des ZnO Gitters ausgeschlossen werden, da diese aufgrund des Kristallfeldes im XMCD eine Multiplettstruktur besitzen müssten, der aber nicht beobachtet wurde. Auch für die Existenz einer intrinsischen ferromagnetischen Kopplung, wie sie in einem DMS nach den in Kapitel 2 vorgestellten Modellen erwartet wird, wurden keine Anzeichen gefunden. Somit können die beobachteten magnetischen Eigenschaften eindeutig und vollständig metallischen Einschlüssen unterschiedlicher Größen zugeordnet werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass Co-dotiertes ZnO durch Wachstum in einer sauerstoffarmen Atmosphäre nicht zu einem DMS wird, da sich metallische Co Nanopartikel ausbilden.

10 Zusammenfassung

Somit muss nach neuen Ansätzen gesucht werden, dieses Problem zu umgehen. Eine Möglichkeit bietet hier das Dotieren mit Atomen wie Al, die in ZnO flache Donatoren bilden, die laut Theorie für die Austauschwechselwirkung notwendig sind. Eine weitere denkbare Lösung ist, anstatt Co andere Übergangsmetalle zu verwenden, wobei Cu den Vorteil besitzt, dass es in der metallischen Phase diamagnetisch ist und somit die Magnetisierungsmessungen nicht beeinflusst.

Literaturverzeichnis

- [1] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova und D. M. Treger
Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future
Science **294**, 1488–1495, (2001).
- [2] I. Žutić, J. Fabian und S. Das Sarma
Spintronics: Fundamentals and applications
Review of Modern Physics **76**, 323–410, (2004).
- [3] H. Ohno, H. Munekata, S. von Molnár und L. L. Chang
New III-V diluted magnetic semiconductors (invited)
Journal of Applied Physics **69**, 6103–6108, (1991).
- [4] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukara, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno und K. Ohtani
Electric field control of ferromagnetism
Nature **408**, 944–946, (2000).
- [5] T. Dietl, H. Ohno und F. Matsukara
Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors
Physical Review B **63**, 195205, (2001).
- [6] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukara, J. Cibert und D. Ferrand
Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors
Science **287**, 1019–1022, (2000).
- [7] T. Dietl, M. Sawicki L. van Khoi, J. Jaroszyński, P. Kossacki, J. Cibert, D. Ferrand, S. Tarenko und A. Wasiela
Ferromagnetism in ii-vi compounds
physica status solidi (b) **229**, 665–672, (2002).
- [8] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma und M. Kawasaki
Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO
Nature Materials **4**, 42–46, (2004).

- [9] K. Nielsen, J. B. Philipp, M. Opel, A. Erb, J. Simon, L-Alff und R. Gross
Ferromagnetism in Mn-doped ZnO due to impurity bands
Superlattices and Microstructures **37**, 327–332, (2006).
- [10] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owen, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. O. Guillen,
B. Johansson und G. A. Gehring
Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped
ZnO
Nature Materials **2**, 673–677, (2003).
- [11] S. Sato und H. Katayama-Yoshida
First-principles materials design for semiconductor spintronics
Semiconductor Science and Technology **17**, 367–376, (2000).
- [12] K. Ueda, H. Tabata und T. Kawai
Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films
Applied Physics Letters **79**, 988–990, (2001).
- [13] K. Nielsen, S. Bauer, M. Lübbe, S. T. B. Goennenwein, M. Opel, J. Simon, W.Mader und
R. Gross
Ferromagnetism in epitaxial $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ films grown on ZnO and Al_2O_3
physica status solidi (a) **203**, 3581–3596, (2006).
- [14] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, J. G. Lunney und J. M. D. Coey
Anisotropic Ferromagnetism in Substituted Zinc Oxide
Physical Review Letters **93**, 177206, (2004).
- [15] K. Rode, A. Anane, R. Mattana, J.-P. Contour, O. Durand und R. LeBourgeois
Magnetic Semiconductors based on cobalt substituted ZnO
Journal of Applied Physics **93**, 7676–7678, (2003).
- [16] A. C. Tuan, J. D. Bryan, A. B. Pakhomov, V. Shutthanadan, S. Thevuthasan, D. E. Mc-
Cready, D. Gaspar, M. H. Engelhard, Jr. J. W. Rogers, K. Krishnan, D. R. Gamelin und
S. A. Chambers
Epitaxial growth and properties of cobalt-doped ZnO on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ single-crystal substra-
tes
Physical Review B **70**, 054424, (2004).
- [17] M. Tay, Y. Wu, G. C. Han, T. C. Chong, Y. K. Zheng, S. J. Wang, Y.Chen und X. Pan
Ferromagnetism in inhomogeneous $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ thin films
Journal of Applied Physics **100**, 063910, (2006).
- [18] C. Song, K. W. Geng, F. Zeng, X. B. Wang, Y. X. Shen, F. Pan, Y. N. Xie, T. Liu, H. T.
Zhou und Z. Fan
Giant magnetic moment in an anomalous ferromagnetic insulator: Co-doped ZnO
Physical Review B **73**, 024405, (2006).

- [19] A. Dinia, G. Schmerber, C. Mény, V. Pierron-Bohnes und E. Beaurepaire
Room-temperature ferromagnetism in $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ magnetic semiconductors prepared by sputtering
Journal of Applied Physics **97**, 123908, (2005).
- [20] K. R. Kittilstved, N. S. Norberg und D. R. Gamelin
Chemical Manipulation of High- T_C Ferromagnetism in ZnO Diluted Magnetic Semiconductors
Physical Review Letters **94**, 147209, (2005).
- [21] S. Ramachandran, A. Tiwari und J. Narayan
 $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$ -based diluted magnetic semiconducting thin films
Applied Physics Letters **84**, 5255–5257, (2004).
- [22] A. S. Risbud, N. A. Spaldin, Z. Q. Chen, S. Stemmer und R. Seshadri
Magnetism in polycrystalline cobalt-substituted zinc oxide
Physical Review B **68**, 205202, (2003).
- [23] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa und H. Koinuma
High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: A series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties
Applied Physics Letters **78**, 3824–3826, (2001).
- [24] W. Pacuski, D. Ferrand, J. Cibert, C. Deparis, J. A. Gaj, P. Kossacki und C. Morhain
Effect of the s,p-d exchange interaction on the excitons in $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ epilayers
Physical Review B **73**, 035214, (2006).
- [25] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho und H. Morkoç
A comprehensive review of ZnO materials and devices
Journal of Applied Physics **69**, 6103–6108, (2005).
- [26] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen und T. Goto
Optically pumped lasing of ZnO at room temperature
Applied Physics Letters **70**, 2230–2232, (1997).
- [27] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M. Y. Shen und T. Goto
High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers
Applied Physics Letters **73**, 1038–1040, (1998).
- [28] A. Ohtomo, R. Shiroki, I. Ohkubo, H. Koinuma und M. Kawasaki
Thermal stability of supersaturated $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloy films and $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ heterointerfaces
Applied Physics Letters **75**, 4088–4090, (1999).

- [29] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda und H. Koinuma
Band gap engineering based on $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ and $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ternary alloy films
Applied Physics Letters **78**, 1237–1239, (2001).
- [30] J. M. D. Coey, M. Venkatesan und C. B. Fitzgerald
Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides
Nature Materials **4**, 173–179, (2005).
- [31] A. Kaminsli und S. Das Sarma
Polaron Percolation in Diluted Magnetic Semiconductors
Physical Review Letters **88**, 155201, (2002).
- [32] A. C. Durst, R. N. Bhatt und P. A. Wolff
Bound magnetic polaron interactions in insulating doped diluted magnetic semiconductors
Physical Review B **65**, 235205, (2002).
- [33] D. E. Angelescu und R. N. Bhatt
Effective interaction hamiltonian of polaron pairs in diluted manetic semiconductors
Physical Review B **65**, 075211, (2002).
- [34] T. Fließbach
Quantenmechanik, 3. auflage
Spektrum Akademischer Verlag (2000).
- [35] K. R. Kittilstved, W. K. Liu und D. R. Gamelin
Electronic structure origins of polarity-dependent T_C ferromagnetism in oxide-diluted magnetic semiconductors
Nature Materials **5**, 291–297, (2006).
- [36] H. Lee, S. Jeong, C. R. Cho und C. H. Park
Study of diluted magnetic semiconductor: Co-doped ZnO
Applied Physics Letters **81**, 4020–4022, (2002).
- [37] Z. Yin, N. Chen, C. Chai und F. Yang
Structural and magnetic properties of insulating $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ thin films
Journal of Applied Physics **96**, 5093–5096, (2004).
- [38] R. Heitz, A. Hoffmann und I. Broser
Magneto-optics of Ni-bound shallow states in ZnS and CdS
Physical Review B **48**, 8672–8682, (1993).
- [39] B. Müller, G. Roussos und H.-J. Schulz
Photoluminescence and excitation spectroscopy of Ni^{2+} and Ni^+ centres in ZnS crystals
Journal of Crystal Growth **72**, 360–363, (1985).

- [40] V. N. Fleurov und K. A. Kikoin
Amphoteric exciton trapping by $3d$ -impurities in A_2B_6 semiconductors
Solid State Communications **42**, 353–357, (1982).
- [41] S. G. Bishop, D. J. Robbins und P. J. Dean
Evidence for exciton binding at Ni impurity sites in ZnSe
Solid State Communications **33**, 119–122, (1980).
- [42] D. A. Schwartz, N. S. Norberg, Q. P. Nguyen, J. M. Parker und D. R. Gamelin
Magnetic Quantum Dots: Synthesis, Spectroscopy, and Magnetism of Co^{2+} - and Ni^{2+} -Doped ZnO Nanocrystals
Journal of the American Chemical Society **125**, 13205–13218, (2003).
- [43] W. K. Liu, G. M. Salley und D. R. Gamelin
Spectroscopy of Photovoltaic and Photoconductive Nanocrystalline Co^{2+} -Doped ZnO electrodes
Journal of Physical Chemistry **109**, 14486–14495, (2005).
- [44] K. C. Jørgensen
Electron transfer spectra
Progress in Inorganic Chemistry **12**, 101–158, (1970).
- [45] J. L. Dormann, D. Fiorani und E. Tronc
Magnetic relaxation in fine-particle systems
Advances in Chemical Physics **98**, 283–494, (1997).
- [46] R. C. O’Handley
Modern Magnetic Materials
John Wiley & Sons, Inc. (2000).
- [47] A. H. Morrish
The physical principles of magnetism
John Wiley & Sons, Inc. (1965).
- [48] J. A. Mydosh
Spin glasses: an experimental introduction
Taylor & Francis (1993).
- [49] S. Shtrikman und E. P. Wohlfahrth
The theory of the Vogel-Fulcher law of spin glasses
Physica Letters **85A**, 467–470, (1981).
- [50] D. Reisner, B. Blass, J. Klein, J. B. Philipp, M. Schonecke, A. Erb, L. Alff und R. Gross
Sub-unit cell layer-by-layer growth of Fe_3O_4 , MgO, and Sr_2RuO_4 thin films
Applied Physics A **77**, 619–621, (2003).

- [51] P. Majewski
Magnetischer Austauschmechanismus und Magnetotransport in ferromagnetischen
Doppelperowskiten $A_2BB'O_6$
Dissertation an der TU München (2006).
- [52] D. Reisinger
Magnetit in ultradünnen, epitaktischen Schichtsystemen für die Spinelektronik
Dissertation an der TU München (2003).
- [53] J. Klein, C. Höfener, L. Alff und R. Gross
In-situ monitoring of the growth of oxide thin films at high oxygen pressure
Superconductor Science and Technology **12**, 1023–1026, (1999).
- [54] J. Klein, C. Höfener, L. Alff und R. Gross
Laser ablation of manganite thin films monitored by in-situ RHEED
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **211**, 9–15, (2000).
- [55] K. Klein
Epitaktische Heterostrukturen aus dotierten Manganaten
Dissertation an der Universität Köln (2001).
- [56] W. Braun
Applied RHEED
Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1999).
- [57] Anleitung für das SQUID Magnetometer MPMS XL-7
Quantum Design.
- [58] F. Wilhelm
Magnetic Properties of Ultrathin Films, Coupled Trilayers and $3d/5d$ Multilayers studied
by X-ray Magnetic Circular Dichroism
Dissertation an der FU Berlin (2000).
- [59] T. Funk, A. Deb., S. J. George, H. Wang und S. P. Cramer
X-ray magnetic circular dichroism - a high energy probe of magnetic properties
Coordination Chemistry Reviews **259**, 3–30, (2005).
- [60] W. Kuch
Abbildende magnetische Mikrospektroskopie
Habilitation an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2002).
- [61] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette und G. van der Laan
X-Ray Circular Dichroism as a Probe of Orbital Magnetization
Physical Review Letters **68**, 1943–1946, (1992).

- [62] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli und X. Wang
X-Ray Circular Dichroism and Local Magnetic Fields
Physical Review Letters **70**, 694–697, (1993).
- [63] J. Stöhr und H. König
Determination of Spin- and Orbital-Moment Anisotropies in Transition Metals by Angle-Dependent X-Ray Magnetic Circular Dichroism
Physical Review Letters **75**, 3748–3751, (1995).
- [64] F. de Groot
Multiplet effects in X-ray spectroscopy
Coordination Chemistry Reviews **249**, 31–63, (2005).
- [65] M. Opel
Skript zur Vorlesung Magnetismus
TU München (2005).
- [66] www.esrf.fr
Homepage der European Synchrotron Radiation Facility.
- [67] A. Dal Corso, M. Posternak, R. Resta und A. Baldereschi
Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides
Physical Review B **50**, 10715–10721, (1994).
- [68] www.crystec.de
Homepage der CrysTec GmbH.
- [69] S. Franzka
Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen zur Reibung von Silicium- und Al_2O_3 -Einkristalloberflächen im Kontakt mit Silicium
Dissertation an der Universität Karlsruhe (1999).
- [70] Y. Chen, D. M. Bagnall, H. Koh, K. Park, K. Hiraga, Z. Zhu und T. Yao
Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization
Journal of Applied Physics **84**, 3912–3918, (1998).
- [71] A. Ohtomo, K. Tamura, K. Saikusa, K. Takahashi, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma und M. Kawasaki
Single crystalline ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO_4 substrates
Applied Physics Letters **75**, 2635–2637, (1999).
- [72] B. Wessler, A. Steinecker und W. Mader
Epitaxial growth of ZnO on thin films on ScAlMgO_4 (0001) by chemical solution deposition
Journal of Crystal Growth **242**, 283–292, (2003).

- [73] S. Bauer
Raumtemperatur-ferromagnetismus in cobalt-dotiertem zno
Diplomarbeit an der TU München (2006).
- [74] B. D. Cullity und S. R. Stock
Elements of x-ray diffraction, third edition
Prentice Hall (2001).
- [75] S. Ram
Allotropic phase transformations in HCP, FCC, and BCC metastable structures in Co-nanoparticles
Materials Science and Engineering A **304-306**, 923–927, (2001).
- [76] F. Luis, J. M. Torres, L. M. García, J. Bartolomé, J. Stankiewicz, F. Petroff, F. Fettar, J.-L. Maurice und A. Vaurès
Enhancement of the magnetic anisotropy of nanometer-sized Co clusters: Influence of the surface and of interparticle interactions
Physical Review B **65**, 094409, (2002).
- [77] J. P. Bucher, D. C. Douglass und L. A. Bloomfield
Magnetic Properties of Free Cobalt Clusters
Physical Review Letters **66**, 3052–3055, (1991).
- [78] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde und G. C. Hadjipanayis
Enhanced magnetization of nanoscale colloidal cobalt particles
Physical Review B **51**, 11527–11533, (1995).
- [79] S. R. Shinde, S B. Ogale, J. S. Higgins, H. Zheng, A. J. Millis, V. N. Kulkarni, R. Ramesh, R. L. Greene und T. Venkatesan
Co-occurrence of Superparamagnetism and Anomalous Hall Effect in Highly Reduced Cobalt-Doped Rutile $\text{TiO}_{2-\delta}$ Films
Physical Review Letters **92**, 166601, (2004).
- [80] X. H. Xu, H. J. Blythe, M. Ziese, A. J. Behan, J. R. Neal, A. Mokhtari, R. M. Ibrahim, A. M. Fox und G. A. Gehring
Carrier-induced ferromagnetism in n-type ZnMnAlO and ZnCoAlO thin films at room temperature
New Journal of Physics **8**, 135, (2006).
- [81] M. Kobayashi, Y. Ishida, J. I. Hwang, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Mamiya, J. Okamoto, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, Y. Muramatsu, A. Tanaka, H. Saeki, H. Tabata und T. Kawai
Characterization of magnetic components in the diluted magnetic semiconductor $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ by x-ray magnetic circular dichroism
Physical Review B **72**, 201201(R), (2006).

- [82] C. T. Chen, Y. U. Iderza, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin und F. Sette
Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt
Physical Review Letters **75**, 152–155, (1995).
- [83] E. Gullikson
X-ray interaction with matter
www-cxro.lbl.gov (2006).
- [84] J. B. Goedkoop, N. B. Brookes, M. van Veenendaal und B. T. Thole
Soft X-ray fluorescence yield XMCD sum rules
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **86**, 143–150, (1997).
- [85] F. M. F. de Groot, M. A. Arrio, Ph. Saintavit, Ch. Cartier und C. T. Chen
Fluorescence yield detection: Why it does not measure the x-ray absorption cross section
Solid State Communications **92**, 991–995, (1994).
- [86] M. Van Veenendaal, J. B. Goedkoop und B. T. Thole
Polarized X-ray Fluorescence as a Probe of Ground State Properties
Physical Review Letters **77**, 1508–1511, (1996).
- [87] M. Pompa, A. M. Flank, P. Lagarde, J. C. Rife, I. Stekhin, M. Nakazawa, H. Ogasawara und A. Kotani
Experimental and theoretical comparison between absorption, total electron yield, and fluorescence spectra of rare-earth M_5 edges
Physical Review B **56**, 2267–2272, (1997).
- [88] G. van der Laan und B. T Thole
Strong magnetic x-ray dichroism in 2p absorption spectra of 3d transition-metal ions
Physical Review B **43**, 13401–13411, (1991).
- [89] J. F. Hochepped, Ph. Saintavit und M. P.Pileni
X-ray absorption spectra and X-ray magnetic circular dichroism studies at Fe and Co $L_{2,3}$ edges of mixed cobalt–zinc ferrite nanoparticles: cationic repartition, magnetic structure and hysteresis cycles
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **231**, 315–322, (2001).
- [90] F. Kronast
Magnetic coupling in (Ga,Mn)As ferromagnetic semiconductors - studied by soft x-ray spectroscopy
Dissertation an der Technischen Universität Berlin (2006).
- [91] K. Mamiya, T. Koide, A. Fujimori, H. Tokano, H. Manaka, A. Tanaka, H. Toyosaki, T. Fukumura und M. Kawasaki
Indication of intrinsic room-temperature ferromagnetism in $Ti_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ thin film: An

- x-ray magnetic circular dichroism study
Applied Physics Letters **89**, 062506, (2006).
- [92] M. Gacic, G. Jakob, C. Herbort, H. Adrian, T. Tietze, S. Brück und E. Goering
Magnetism of Co-doped ZnO films
Physical Review B **75**, 205206, (2007).
- [93] J. M. D. Coey
 d^0 ferromagnetism
Solid State Communications **7**, 660–667, (2005).
- [94] N. H. Hong, J. Sakai und V. Brizé
Observation of ferromagnetism at room-temperature ZnO thin films
Journal of Physics: Condensed Matter **19**, 036219, (2007).
- [95] S. Gallego, J. I. Bertrán, J. Cerdá und M. C. Muñoz
Magnetism and half-metallicity at the O surfaces of ceramic oxides
Journal of Physics: Condensed Matter **17**, L451–L457, (2005).
- [96] K. Kopitzki
Einführung in die Festkörperphysik, 3. Auflage
Teubner (1993).
- [97] J. Okabayashi, K. Ohno, M. Mizuguchi, M. Oshima, S. S. Gupta, D. D. Sarma, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Yuri, C. T. Chen, T. Fukumura, M. Kawasaki und H. Koinuma
X-ray absorption spectroscopy of transition-metal doped diluted magnetic semiconductors $Zn_{1-x}M_xO$
Journal of Applied Physics **95**, 3573–3575, (2004).
- [98] N. F. Mott
Metal-insulator transitions, 2. Auflage
Taylor & Francis (2005).
- [99] B. I. Shklovskii und A. L. Efros
Electronic Properties of Doped Semiconductors
Springer Verlag (1984).
- [100] K. Yosida
Anomalous Electrical Resistivity and Magnetoresistance Due to s-d Interaction in Cu-Mn Alloys
Physical Review **107**, 396–403, (1957).
- [101] Y. Toyozawa
Theory of Localized Spins and Negative Magnetoresistance in the Metallic Impurity Conduction
Journal of the Physical Society of Japan **17**, 986–1004, (1962).

- [102] R. P. Khosla und J. R. Fischer
Magnetoresistance in Degenerate CdS: Localized Magnetic Moments
Physical Review B **2**, 4084–4097, (1970).
- [103] R. Gross und A. Marx
Skript zur Vorlesung Spinelektronik
TU München (2005).
- [104] T. Holstein
Hall Effect in Impurity Conduction
Physical Review **124**, 1329–1347, (1961).
- [105] D. W. Koon und T. G. Castner
Variable-range hopping and the Hall coefficient in Si:As
Solid State Communications **64**, 11–14, (1987).
- [106] W. D. Straub, H. Roth, W. Bernard, S. Goldstein und J. E. Mulhern Jr.
Galvanomagnetic investigation of the metal-nonmetal transition in silicon
Physical Review Letters **21**, 752–756, (1968).
- [107] R. C. Budhani, P. Pant, R. K. Rakshit, K. Senapati, S. Mandal, N. K. Pandey und J. Kumar
Magnetotransport in epitaxial films of the degenerate semiconductor $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$
Journal of Physics: Condensed Matter **75**, 75–86, (2005).
- [108] J. H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm und W. K. Choo
Magnetoresistance in laser-deposited $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ thin films
Physica B **327**, 304–306, (2003).
- [109] Q. Xu, L. Hartmann, H. Schmidt, H. Hochmuth, M. Lorenz, R. Schmidt-Grund, D. Spemann und M. Grundmann
Magnetoresistance effects in $\text{Zn}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}$ films
Applied Physics Letters **100**, 013904, (2006).
- [110] S. Yan, C. Ren, X. Wang, Y. Xin, Z. X. Zhou, L. M. Mei, M. J. Ren, Y. X. Chen, Y. H. Liu und H. Garmestani
Ferromagnetism and magnetoresistance of Co-ZnO inhomogeneous magnetic semiconductors
Applied Physics Letters **84**, 1376–1378, (2004).
- [111] P. Stamenov, M. Venkatesan, L. S. Domeles, D. Maude und J. M. D. Coey
Magnetoresistance of Co-doped ZnO thin films
Journal of Applied Physics **69**, 6103–6108, (2006).
- [112] F. Reuss, S. Frank, C. Kirchner, R. Kling, Th. Gruber und A. Waag
Magnetoresistance in epitaxially grown degenerate ZnO thin films
Applied Physics Letters **87**, 112104, (2005).

- [113] X. D. Liu und E. Y. Jiang
Low temperature magnetoresistance of Al-doped ZnO films
Solid State Communications **141**, 394–397, (2006).
- [114] T. Fukumura, Z. Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma und M. Kawasaki
High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: A series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties
Applied Physics Letters **75**, 3366–3368, (1999).
- [115] T. Andrearczyk, J. Jaroszyński, G. Grabecki, T. Dietl, T. Fukumura und M. Kawasaki
Spin-related magnetoresistance of n-type ZnO:Al and Zn_{1-x}Mn_xO:Al thin films
Physical Review B **72**, 121209(R), (2005).
- [116] S. Ahlers, D. Bougeard, N. Sircar, G. Abstreiter, A. Trampert, M. Opel und R. Gross
Magnetic and structural properties of Ge_xMn_{1-x} films: Precipitation of intermetallic nanomagnets
Physical Review B **74**, 214411, (2006).
- [117] D. Bougeard, S. Ahlers, A. Trampert, N. Sircar und G. Abstreiter
Clustering in a Precipitate-free GeMn Magnetic Semiconductor
Physical Review Letters **97**, 237202, (2006).
- [118] S. Kuroda, N. Nishizawa, K. Takita, M. Mitome, Y. Bando, K. Osuch und T. Dietl
Origin and control of high-temperature ferromagnetism in semiconductors
Nature Materials **6**, 440–446, (2007).

Danksagung

Während meiner Doktorarbeit wurde ich von vielen Personen unterstützt, denen hier gedankt werden soll.

Als erstes möchte ich **Herrn Prof. Dr. Rudolf Gross** meinen besonderen Dank aussprechen, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, am Walther-Meißner Institut für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu promovieren. Seine Anregungen und die Diskussionen mit ihm waren immer sehr hilfreich.

Großer Dank gebührt meinem Bürogenossen und Freund **Herrn Prof. Dr. B. S. Chandrasekhar** für hilfreiche Anregungen und Diskussionen. Außerdem danke ich ihm für die hochinteressanten Erzählungen aus der Geschichte der Physik.

Bei meinen Diplomanden **Frau Dipl.-Phys. Maike Lübbe**, **Herrn Dipl.-Phys. Sebastian Bauer**, **Herrn Dipl.-Phys. Amilcar Bedoya Pinto** und **Herrn Dipl.-Phys. Konrad Senn** möchte ich mich sehr für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Herrn Dr. habil Andreas Erb danke ich für die Herstellung der Targets für die PLD.

Bei **Herrn Prof. Dr. Werner Mader** und **Herrn Dipl.-Phys. Jürgen Simon** möchte ich mich für die sehr gute Zusammenarbeit und die TEM und ESI Messungen bedanken.

Herrn Prof Dr. Dieter Schmeißer und **Herrn Dr. Júlio Criginski Cezar** danke ich für die Unterstützung bei den XMCD Messungen und deren Auswertung.

Herrn Dipl.-Ing. Thomas Brenninger möchte ich für die Zusammenarbeit beim Umbau und der Automatisierung der PLD-Anlage danken, wo er vor allem die Konstruktion der neuen Bauelemente durchgeführt hat. Außerdem sei ihm für die tatkräftige Unterstützung bei diversen Reparaturen und die lustige Zeit dabei gedankt.

Ich danke der Mannschaft der Mechanikwerkstatt für die Fertigung der neuen PLD Komponenten und für die stets schnelle Hilfe.

Der Besatzung des Heliumverflüssigers danke ich für die sehr gute Versorgung.

Danksagung

Frau Gabrielle Görblich danke ich für die sehr gute Versorgung mit Verbrauchsmaterialien und besonders für die Expresspolitur von Substraten vor den XMCD Messungen.

Bei **Frau Sybilla Plöderl** möchte ich mich für die meist gewissenhafte Pflege meiner Zimmerpflanzen während meiner Abwesenheit bedanken. Die Paprika sei ihr verziehen.

Allen anderen Mitarbeitern des WMI danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Besonders danken möchte ich meiner Lebensgefährtin **Frau Dipl.-Phys. Andrea Boger** für ihre unendliche Geduld und Vertrauen.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie dafür bedanken, dass sie immer an mich geglaubt und mich in allem unterstützt haben.