

# Cobalt dotiertes ZnO als verdünnter magnetischer Halbleiter

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

am Fachbereich Physik der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

von

Milan Gacic

geboren in Belgrad

Mainz, den 24. April 2009

JOHANNES  
GUTENBERG  
UNIVERSITÄT  
MAINZ

(D77)

1. Gutachter:

2. Gutachter:

Tag der mündlichen Prüfung:

## Zusammenfassung

Verdünnte magnetische Halbleiter (DMS) sind technologisch vielversprechende Materialien mit sowohl ferromagnetischen als auch halbleitenden Eigenschaften. Sie gehören zu den entscheidenden Verbindungen bei der Entwicklung neuartiger Spintronikanwendungen. Bisher scheiterte der technologische Einsatz jedoch daran, dass die Curie Temperatur der meisten magnetischen Halbleiter viel zu niedrig ist. Neue Verbindungen auf Basis von ZnO wie  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  sollen jedoch Ferromagnetismus oberhalb von Raumtemperatur zeigen. Die theoretischen Grundlagen der magnetischen Wechselwirkungen sind jedoch nicht verstanden und erfordern daher umfangreiche experimentelle Untersuchungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dünne Filme aus  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  mittels Laserablation hergestellt und bezüglich ihrer magnetischen, elektrischen und strukturellen Eigenschaften untersucht, mit dem Ziel den Ferromagnetismus in diesem Material besser zu verstehen. Dabei kamen verschiedene experimentelle Methoden zum Einsatz: wie Magnetometrie, Röntgendiffraktometrie, Magnetischer Röntgenzirkulardichroismus (XMCD), Elektronenspinresonanz sowie magnetoelektrische Transportmessungen. Bei entsprechend defektfördernden Herstellungsbedingungen zeigen die Proben klare ferromagnetische Eigenschaften oberhalb von Raumtemperatur mit einer Sättigungsmagnetisierung von ca.  $2 \mu_B/\text{Co}$  sowie einer Remanenz von bis zu 90%. Elektrische Transportmessungen zeigen zudem einen deutlichen Magnetowiderstand sowie einen anomalen Hall Effekt. Letzterer steigt mit der Probenmagnetisierung an und spricht für intrinsischen Ferromagnetismus sowie eine geringe Spinpolarisation. Da der Ferromagnetismus mit höherer Ladungsträgerdichte jedoch verschwindet, ist eine ferromagnetische Wechselwirkung über die Leitungselektronen auszuschließen. Eine genauere Auswertung der magnetoelektrischen Messdaten deutet zudem auf ein leitendes Störstellenband hin, das unter Umständen selbst spinpolarisiert ist. Vieles spricht somit dafür, dass die ferromagnetische Ordnung über magnetische Polaronen zustande kommt. Einige strukturelle und magnetometrische Ergebnisse sowie Elektronenspinresonanzmessungen deuten zudem auf metallische Ausscheidungen in Form von Cobalt Clustern hin, die einen zusätzlichen extrinsischen ferromagnetischen Beitrag liefern, der deutlich größer sein könnte als der intrinsische. Überraschenderweise zeigen XMCD Messungen jedoch, dass Cobalt überhaupt nicht am Ferromagnetismus beteiligt ist. Insgesamt gibt es Anzeichen, dass magnetische Defekte eine entscheidende Rolle hinsichtlich des Magnetismus in  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  spielen.

## Abstract

Dilute magnetic semiconductors (DMS) are technologically promising materials that show ferromagnetic as well as semiconducting properties. These are one of the crucial compounds concerning the development of spintronic devices. The main problem so far is that for applications the Curie temperature of most of the DMS compounds is much too low. However, DMS compounds based on ZnO as  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  seem to show ferromagnetism above room temperature, but the ferromagnetic exchange is not fully understood. Intensive experimental investigations need to be done. In the course of this thesis  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  thin films were fabricated by pulsed laser deposition and investigated concerning their magnetic, magnetoelectric and structural properties in order to understand the ferromagnetism in this material. Different experimental methods have been used, as magnetometry, x-ray diffraction (XRD), x-ray magnetic circular dichroism (XMCD), electron spin resonance (ESR) and magnetoelectric transport measurements. At special preparation conditions, where a high defect density is induced, the samples are clearly ferromagnetic above room temperature with a saturation magnetization of  $2 \mu_B/\text{Co}$  and a remanence of 90%. Electrical transport measurements show a clear magnetoresistance as well as an anomalous Hall effect. The anomalous Hall Effect rises with the magnetization indicating intrinsic ferromagnetism and a certain degree of spinpolarization. As the ferromagnetism disappears with rising charge carrier density the ferromagnetic interaction cannot be mediated by the conduction electrons. A more precise evaluation of the magnetoelectric results shows that there is an additional conducting impurity band which could even be spinpolarized. So there are indications that the ferromagnetism is due to magnetic polarons. Some of the structural and magnetometric results as well as the electron spin resonance measurements suggest an additional extrinsic contribution to the ferromagnetic moment which is due to metallic Cobalt segregations. This contribution could be much higher than the intrinsic one. However, XMCD measurements show that Cobalt is not contributing to the ferromagnetism at all. All things considered, there are indications that magnetic defects play a crucial role in the magnetism of  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ .

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>iv</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>vi</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Spintronik</b>	<b>5</b>
2.1 Spinpolarisation . . . . .	5
2.2 Spintransport . . . . .	7
2.3 Spinmanipulation . . . . .	9
2.4 Spindetektion . . . . .	10
2.5 Anwendungen . . . . .	10
2.5.1 Magnetoelektronik . . . . .	10
2.5.2 Halbleiterspintronik . . . . .	12
2.6 Ziele . . . . .	12
<b>3 Verdünnte magnetische Halbleiter</b>	<b>15</b>
3.1 III-V Halbleiter . . . . .	15
3.2 II-VI Halbleiter . . . . .	17
3.3 Ursachen für Ferromagnetismus . . . . .	19
3.3.1 d-d Wechselwirkung . . . . .	23
3.3.2 sp-d Wechselwirkung . . . . .	24
3.3.3 Gebundene magnetische Polaronen . . . . .	26
3.3.4 Doppelaustausch . . . . .	28
3.4 $Zn_{1-x}Co_xO$ als verdünnter magnetischer Halbleiter . . . . .	29
3.4.1 Kristallstruktur . . . . .	29
3.4.2 Bandstruktur . . . . .	30
3.4.3 Defekte . . . . .	31
3.4.4 Fremdphasen . . . . .	33
3.5 Ziele . . . . .	35
<b>4 Filmherstellung</b>	<b>37</b>
4.1 Laserablation . . . . .	37
4.2 Targetherstellung . . . . .	42
4.3 Film Deposition . . . . .	42
4.4 Multilagen Deposition . . . . .	44
4.5 Verunreinigungen . . . . .	44
4.6 Zusammenfassung . . . . .	45
<b>5 Strukturelle Charakterisierung</b>	<b>47</b>

5.1	Kristallstruktur und Filmqualität . . . . .	47
5.2	Verzerrungen . . . . .	48
5.3	Fremdphasen . . . . .	48
5.4	Oberflächenstruktur . . . . .	50
5.5	Defekte . . . . .	50
5.6	Zusammenfassung . . . . .	52
<b>6</b>	<b>Magnetische Charakterisierung</b>	<b>55</b>
6.1	Magnetometrie . . . . .	55
6.1.1	Korrelation mit Depositionsbedingungen . . . . .	57
6.1.2	Korrelation mit strukturellen Eigenschaften . . . . .	59
6.1.3	Zn <sub>0.95</sub> Co <sub>0.05</sub> O Filmproben . . . . .	60
6.1.4	Zn <sub>0.95</sub> Co <sub>0.05</sub> O Multilagproben . . . . .	64
6.1.5	Zn <sub>0.85</sub> Co <sub>0.05</sub> Li <sub>0.1</sub> O Filmproben . . . . .	65
6.1.6	Nicht magnetisch dotierte Proben . . . . .	67
6.2	Elektronenspinresonanz (ESR) . . . . .	68
6.3	Röntgenzirkulardichroismus (XMCD) . . . . .	70
6.3.1	Co Kante . . . . .	71
6.3.2	Zn Kante . . . . .	72
6.3.3	O Kante . . . . .	72
6.4	Zusammenfassung . . . . .	75
<b>7</b>	<b>Elektrische Charakterisierung</b>	<b>79</b>
7.1	Elektrische Eigenschaften . . . . .	80
7.1.1	Elektrischer Widerstand . . . . .	80
7.1.2	Ladungsträgerdichte . . . . .	82
7.1.3	Mobilität . . . . .	82
7.2	Magnetoelektrische Eigenschaften . . . . .	85
7.2.1	Magnetowiderstand . . . . .	89
7.2.2	Hall-Effekt . . . . .	94
7.3	Zusammenfassung . . . . .	99
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Fazit</b>	<b>103</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>109</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Spintronik . . . . .	6
2.2	Spinpolarisation . . . . .	7
2.3	Zweistrommodell . . . . .	8
2.4	Spinventil (GMR) . . . . .	11
2.5	Spin Feldeffekt Transistor (SFET) . . . . .	13
3.1	Magnetische Halbleiter . . . . .	16
3.2	Löcher vermittelter Ferromagnetismus . . . . .	17
3.3	Präparationsabhängigkeit bei Co dotiertem ZnO . . . . .	18
3.4	Austauschwechselwirkungen . . . . .	20
3.5	Bethe Slater Kurve . . . . .	21
3.6	RKKY Austausch . . . . .	22
3.7	Gebundene magnetische Polaronen . . . . .	26
3.8	Störstellenband . . . . .	27
3.9	Ferromagnetischer Grundzustand durch Doppelaustausch . . . . .	28
3.10	Kristallstruktur von ZnO . . . . .	30
3.11	Bandstruktur von ZnO (schematisch) . . . . .	31
3.12	Bandstruktur von ZnO (berechnet) . . . . .	32
3.13	Formationsenergie in Abhängigkeit von der Fermienergie . . . . .	34
4.1	Laserablation . . . . .	38
4.2	Laserablationssystem . . . . .	40
4.3	Vakuumkammer . . . . .	41
4.4	Plasmakeule bei vier verschiedenen nominellen Laserenergien . . . . .	43
4.5	Multilagenprobe . . . . .	44
5.1	Filmpeak und Rockingkurve . . . . .	48
5.2	Dickenabhängigkeit der Rockingkurvenbreite / Verzerrungen . . . . .	49
5.3	$2\Theta/\omega$ -Scan von Probe und Leersubstrat . . . . .	49
5.4	AFM Aufnahme der Probenoberfläche . . . . .	51
5.5	Defektinduzierung durch Sauerstoffmangel . . . . .	51
6.1	Magnetisierung in Abhängigkeit von der Laserenergie . . . . .	57
6.2	Einfluss von Defekten auf die Magnetisierung . . . . .	58
6.3	Magnetisierung in Abhängigkeit von der Rockingkurvenbreite . . . . .	59
6.4	Magnetisches Moment in Abhängigkeit von der Filmdicke . . . . .	60
6.5	Hysterese eines $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ Films . . . . .	61
6.6	Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur eines typischen $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ Films . . . . .	61
6.7	$\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ Film mit Clustern . . . . .	62

6.8	Gesamtmagnetisierung eines $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ Films . . . . .	63
6.9	Hysterese einer $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ Multilagenprobe . . . . .	65
6.10	Ferromagnetische Eigenschaften eines $\text{Zn}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Li}_{0.1}\text{O}$ Films . . . . .	66
6.11	Fehlender Ferromagnetismus in $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ . . . . .	67
6.12	Temperaturabhängiges ESR Signal . . . . .	69
6.13	Winkelabhängiges ESR Signal . . . . .	69
6.14	Röntgenabsorption an der Co $L_{2,3}$ Kante . . . . .	73
6.15	Röntgenabsorption an der Zn $L_{2,3}$ Kante . . . . .	74
6.16	Röntgenabsorption an der O K Kante . . . . .	74
7.1	Messstruktur . . . . .	80
7.2	Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	81
7.3	Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte in $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ . . . . .	83
7.4	Magnetisierung in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte . . . . .	83
7.5	Magnetisierung in Abhängigkeit von der Mobilität . . . . .	84
7.6	Anisotroper Magnetowiderstand . . . . .	87
7.7	Anomaler Hall-Effekt . . . . .	88
7.8	Magnetowiderstand . . . . .	90
7.9	Anisotroper Magnetowiderstand . . . . .	91
7.10	MR Fitparameter c in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	93
7.11	MR Fitparameter b in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	93
7.12	Linearer Hall-Effekt in $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ . . . . .	95
7.13	Nichtlinearer Hall-Effekt in $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ . . . . .	95
7.14	Nichtlinearer Hall-Effekt in undotiertem ZnO . . . . .	96
7.15	Nichtlinearer Hall-Effekt bei starkem Ferromagnetismus . . . . .	97
7.16	Anomaler Hall-Effekt bei niedrigen Feldern . . . . .	98
7.17	Magnetisierung in Abhängigkeit vom anomalen Hall-Effekt . . . . .	98



# Tabellenverzeichnis

3.1	Physikalische Eigenschaften von ZnO . . . . .	29
3.2	Formationsenergie intrinsischer Defekte in ZnO . . . . .	34
3.3	Fremdphasen in Co dotiertem ZnO . . . . .	35
4.1	Eigenschaften des Excimerlasers . . . . .	39
4.2	Targetparameter . . . . .	42
4.3	Depositionsparameter . . . . .	44
5.1	Überblick und Schlussfolgerungen (Strukturelle Eigenschaften) .	52
6.1	Überblick und Schlussfolgerungen (Magnetische Eigenschaften) .	77
7.1	Fitparameter (Magnetowiderstand) . . . . .	92
7.2	Überblick und Schlussfolgerungen (Transporteigenschaften) . . .	99
8.1	Überblick und Schlussfolgerungen (Zusammenfassung) . . . . .	107



# 1 Einleitung

Mit der Erfindung des Computers durch Konrad Zuse (1938) begann eine bis heute andauernde technologische Revolution, welche die Gesellschaft entscheidend geprägt hat. Seitdem werden immer mehr Daten in immer geringerer Zeit auf immer geringerem Raum verarbeitet und gespeichert. So gibt es heute mp3-Player und Handys, die leistungsstärker sind als erst 10 Jahre alte PCs und dabei auch noch in jede Westentasche passen. Allgemein lässt sich sagen, dass die heutige Informationstechnologie einerseits auf der Halbleiterelektronik als Grundlage der Datenverarbeitung und andererseits auf dem Magnetismus als Grundlage der Datenspeicherung basiert. Die entscheidenden physikalischen Fortschritte waren die Erfindung des Transistors und die Entdeckung des Riesenmagnetowiderstands [1], die stetige Entwicklung konnte jedoch nur durch Fortschritte in der Miniaturisierung und speziell in der Lithographie aufrechterhalten werden. So ist es heute möglich bis zu 820 Millionen Transistoren mit einer Größe von jeweils 45 nm auf ein Mikroprozessor-Chip zu verbauen [2]. Festplatten erreichen zudem Kapazitäten von über 1 TByte, was ca.  $8 \times 10^{12}$  Speicherzellen mit einer Dichte von bis zu  $23 \times 10^9$  Zellen/cm<sup>2</sup> entspricht [3]. Diese Entwicklung stößt aber irgendwann an ihre physikalischen Grenzen, spätestens dann, wenn in Größenordnungen vorgedrungen wird, wo quantenmechanische Phänomene eine Rolle spielen. Immer kleinere Strukturen und immer dichtere Systeme führen schon jetzt zu unerwünschten Nebeneffekten wie z.B. statischer Verlustleistung durch Leckströme. Dem versucht man durch neue Materialien mit höherer Dielektrizitätskonstante entgegenzuwirken [4]. Dennoch ist in den letzten Jahren eine Stagnation der Taktfrequenz neuester Prozessoren zu erkennen. Merkbare Leistungsschübe waren nur durch die Einführung von Mehrkernprozessoren möglich. Um die enorme Entwicklungsdynamik auch in Zukunft aufrechterhalten zu können, werden jedoch neue physikalische Ansätze benötigt.

Die wohl erfolgversprechendste Idee ist eine physikalische Verschmelzung der Datenverarbeitung mit der Datenspeicherung, also von Halbleiterelektronik und Magnetismus. Man spricht dabei im Allgemeinen von Spintronik. Dieses Konzept basiert auf der gleichzeitigen Nutzung der Ladung und des Spins der Elektronen. Während Daten bisher getrennt verarbeitet (elektrisch  $\rightarrow$  Ladung) und gespeichert (magnetisch  $\rightarrow$  Spin) werden, lässt sich mit Hilfe der Spintronik beides in ein und der selben Anwendung vereinen. Aus dieser Idee entstand in den letzten Jahrzehnten der Forschungszweig der Spintronik. Das Ziel ist die Erzeugung, der Transport, die Manipulation sowie die Detektion spinpolarisierter Ströme, also Ladungsträger mit gleicher Spinorientierung. Vor allem die Polarisierung erweist sich dabei als größtes Hindernis. Während es in ferromagnetischen Metallen zu einer spontanen Spinpolarisation kommt, muss in normalen Halbleitern Spinströme von außen induzieren. In diesem Zusammenhang

ist man auf der Suche nach neuen Materialien mit speziellen elektrischen Eigenschaften und hoher spontaner Spinpolarisation, wie z.B. ferromagnetischen Halbmetallen oder ferromagnetischen Halbleitern. Vor allem letztere spielen in der Spintronik eine wichtige Rolle.

Bis in die 60er Jahre war man der Meinung, dass es keine ferromagnetischen Halbleiter gibt, was vor allem an der Tatsache lag, dass man kaum Möglichkeiten hatte Tieftemperaturmessungen durchzuführen und die meisten ferromagnetischen Halbleiterverbindungen sehr niedrige Curietemperaturen haben. EuO war der erste Halbleiter, bei dem Ferromagnetismus nachgewiesen werden konnte [5]. Dabei handelt es sich um eine salzartige Halbleiterverbindung mit magnetischen Kationen ( $\text{Eu}^{2+}$ ) und einer Curietemperatur von ca. 77 K. Später kamen mit z.B. GaAs:Mn so genannte verdünnte magnetische Halbleiter hinzu also nicht magnetische Basishalbleiter (GaAs), dotiert mit magnetischen Elementen wie  $\text{Mn}^{2+}$ . Bei der Verwendung etablierter Basishalbleiter wie GaAs oder InAs lassen sich solche Verbindungen mit nur geringem Aufwand in den bestehenden technologischen Herstellungsprozess der Halbleiterindustrie integrieren. Wegen Curietemperaturen von nicht mehr als 173 K [6, 7, 8] ist ein technischer Einsatz bisher jedoch nicht möglich gewesen. Die aktuelle Forschung konzentriert sich somit darauf neue ferromagnetische Halbleiterverbindungen mit höheren Curietemperaturen zu finden. Theoretische Berechnungen durch Dietl et al. [9] führten schließlich zu einer Reihe viel versprechender Kandidaten auf oxidischer Basis wie ZnO und  $\text{TiO}_2$ . Zahlreichen experimentellen Untersuchungen zur Folge zeigen vor allem die Cobalt dotierten Verbindungen Ferromagnetismus bei Raumtemperatur [10, 11, 12, 13]. Problematisch ist in diesem Zusammenhang jedoch, dass die magnetischen Eigenschaften sehr stark von den Herstellungsbedingungen abhängen, was meist zu einer relativ schlechten Reproduzierbarkeit führt. Möglicherweise werden die ferromagnetischen Eigenschaften durch entsprechende Defekte induziert. Andererseits könnte es sich auch um extrinsischen Magnetismus auf Grund von metallischen Ausscheidungen handeln. Für Anwendung im Bereich der Spintronik benötigt man aber intrinsischen Ferromagnetismus mit spontaner Spinpolarisation. Um herauszufinden inwieweit dies der Fall ist bzw. welche physikalischen Mechanismen für die ferromagnetische Wechselwirkung tatsächlich verantwortlich sind, wird zurzeit intensiv auf diesem Gebiet geforscht.

So auch im Rahmen dieser Arbeit an Dünnschichtsystemen aus Co dotiertem ZnO. Durch eine umfangreiche Charakterisierung der strukturellen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften sollen neue Erkenntnisse bezüglich dieser Verbindung gesammelt werden. Das Ziel ist es, diese und ähnliche Materialien im Hinblick auf einen möglichen Einsatz in der Spintronik abschließend beurteilen zu können. Die Arbeit beginnt mit einer Einführung in den Bereich der Spintronik (Kapitel 2), wo zunächst die wesentlichen Aufgabengebiete der Spintronikforschung behandelt werden wie Spinpolarisation, Spintransport, Spinmanipulation und Spindetektion sowie zukünftige oder bereits realisierte Anwendungen. In Kapitel 3 geht es um verdünnte magnetische Halbleiter im Allgemeinen und Cobalt dotiertes ZnO im Speziellen. Hier werden sowohl theoretische Grundlagen als auch aktuelle wissenschaftliche Erkenntnisse bezüglich dieser Verbindungen vorgestellt. Ab Kapitel 4 beginnt der experimentelle Ab-

---

schnitt der Arbeit mit einer detaillierten Beschreibung der Probenherstellung mittels Laserablation. In den Kapiteln 5, 6 und 7 werden schließlich die umfangreichen Ergebnisse bezüglich der strukturellen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften systematisch dargestellt, analysiert und in einen entsprechenden Kontext bezüglich der Hauptfragestellung gebracht. Darauf aufbauend folgt im letzten Kapitel eine abschließende Beurteilung der Ergebnisse im Hinblick auf neue wissenschaftliche Erkenntnisse und Einsatzmöglichkeiten im Bereich der Spintronik.



## 2 Spintronik

Die heutige Elektronik basiert auf der Manipulation von elektrischen Strömen durch das Zusammenwirken von zahlreichen aktiven und passiven Schaltelementen (z.B. Transistoren, Dioden, Kondensatoren oder Widerständen) mit dem Ziel elektrische Signale und damit Informationen zu verarbeiten. Die Aufgabe des Informationsträgers übernimmt dabei die Ladung der Elektronen. Sie ist mit dem von ihr ausgehenden elektrischen Feld auch die aktive Komponente der Elektronik, welche die Manipulation der Ströme erst möglich macht. Man kann die Ladung in diesem Zusammenhang auch als den in der konventionellen Elektronik manipulierbaren Freiheitsgrad sehen. Das Elektron besitzt mit dem Spin aber einen weiteren Freiheitsgrad. Bei der Entwicklung neuer Schaltelemente bietet es sich daher an, neben der Ladung auch den Spin der Elektronen zu nutzen, was zur so genannten Spintronik führt. Dabei handelt es sich im Allgemeinen um eine Symbiose der Bereiche Elektronik und Magnetismus. In Abbildung 2.1 sieht man, wie die Kombination von Elektrizität, Magnetismus und Optik zu unterschiedlichen neuen Technologiebereichen geführt hat, darunter auch dem heute sehr wichtige Technologiezweig der Optoelektronik. Der erste Schritt hin zu Spintronik Anwendungen ist das Erzeugen von spinpolarisierten Strömen. Diese müssen möglichst verlustfrei transportiert und schließlich ausgelesen werden. Dazwischen werden je nach Schaltelement bestimmte spinabhängige physikalische Phänomene ausgenutzt, um die Ströme entsprechend zu manipulieren.

### 2.1 Spinpolarisation

In nicht magnetischen Leitern wie z.B. Kupfer sind die Leitungselektronen bezüglich ihrer Spinorientierung gleichmäßig verteilt. Von Spinpolarisation spricht man wenn hier ein Ungleichgewicht herrscht. Die Elektronen haben dann in der Summe einen nicht verschwindenden Spin. Solche „Spinströme“ bilden die Grundlage jeder Spintronik Anwendung.

Die elektrische Struktur eines Festkörpers wird üblicherweise innerhalb eines Bandmodells beschrieben, wobei im Grundzustand alle Elektronenzustände bis zur Fermienergie besetzt sind. Die Bandstruktur kann dabei spinaufgelöst, also abhängig von der Spinorientierung der Elektronen (Spin-Up oder Spin-Down), dargestellt werden (Abb. 2.2). Für die elektrische Leitung sind nur die Elektronen an der Fermikante  $E_F$  relevant, da nur diese in einem nicht vollständig gefüllten Band auf höher liegende Zustände springen können und so zum Ladungstransport beitragen. Bei einer magnetisch bedingten Spinaufspaltung, also einer energetischen Verschiebung der Spin-Up und Spin-Down Bänder, unterscheiden sich die jeweiligen Zustandsdichten  $D_{\uparrow\downarrow}$ . Für die resultierende Spinpo-

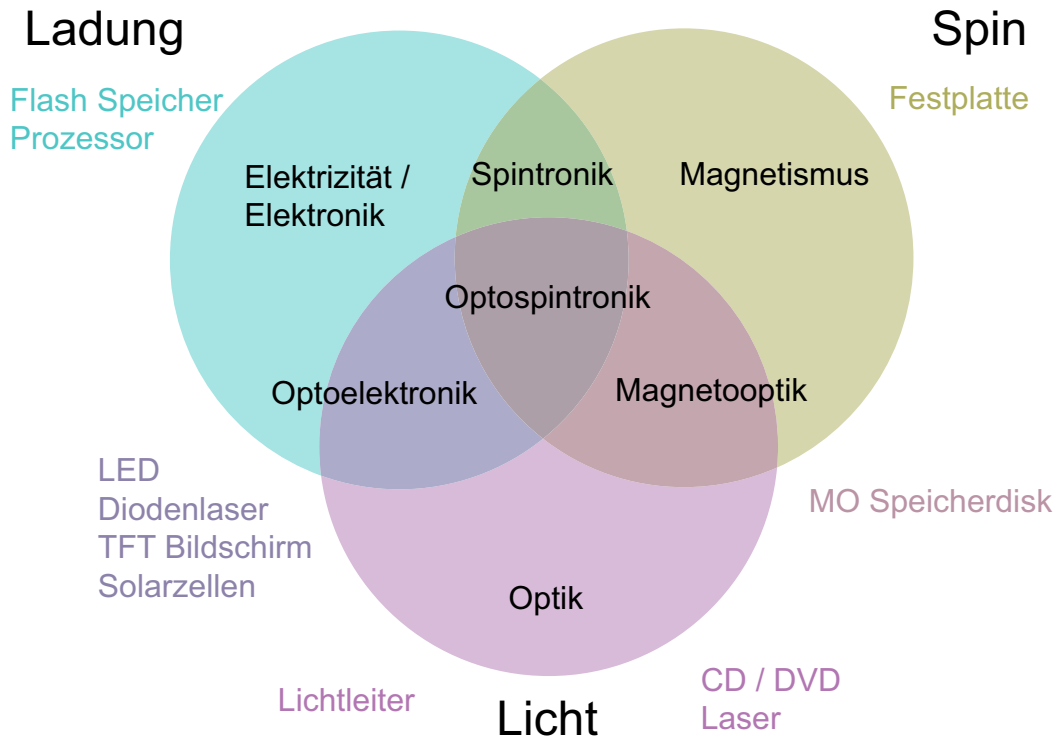


Abbildung 2.1: Kombination verschiedener Technologiebereiche:  
Die Kombination grundlegender Technologien wie Magnetismus, Elektronik und Optik führt zu neuen Technologien wie der Spintronik. Dabei wird versucht die Vorteile der jeweiligen Bereiche zusammenzuführen, so z.B. die Möglichkeiten der magnetischen Speicherung und der elektrischen Informationsverarbeitung (Spintronik).

larisation folgt:

$$P_D = \frac{D_{\uparrow}(E_F) - D_{\downarrow}(E_F)}{D_{\uparrow}(E_F) + D_{\downarrow}(E_F)} \quad (2.1)$$

oder alternativ, wenn nur die in der Stromdichte  $j_{\uparrow\downarrow}$  enthaltenen Elektronen berücksichtigt werden:

$$P_j = \frac{j_{\uparrow} - j_{\downarrow}}{j_{\uparrow} + j_{\downarrow}} \quad (2.2)$$

Nicht magnetische Materialien können im Gegensatz zu ferromagnetischen nur durch Spininjektion polarisiert werden. Das dadurch erzeugte Spinungleichgewicht ist jedoch kein energetisch günstiger Zustand und daher zeitlich begrenzt. Somit kommt es zwangsläufig zu Relaxationsprozessen, welche die Spinpolarisation nach einer bestimmten Zeit zerstören. Allgemein wird zwischen zwei Arten von Spininjektion unterschieden: der elektrischen über einen ferromagnetischen Kontakt und der optischen durch spinabhängige Anregungen mit zirkular polarisiertem Licht. Nur die erste der beiden Methoden ist aber von technischer Bedeutung.



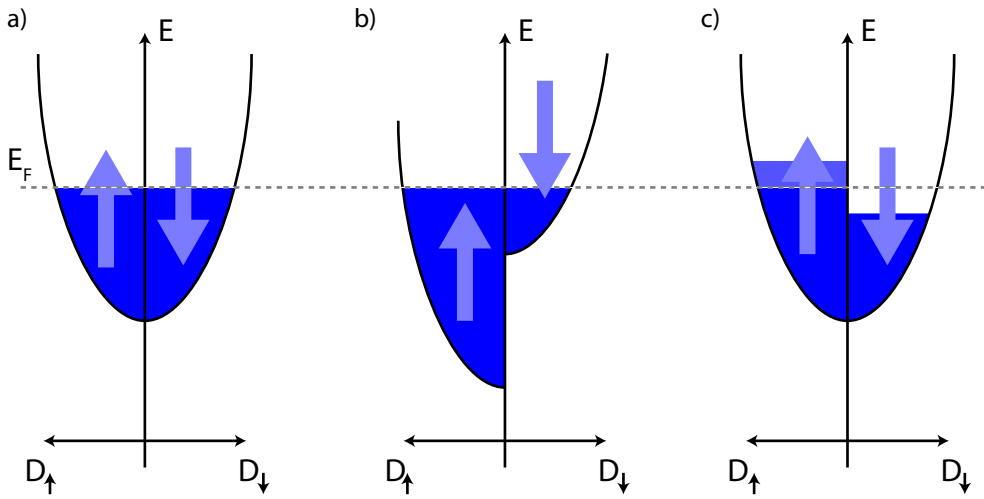


Abbildung 2.2: Spinpolarisation:

Schematische Darstellung der Bandstruktur nicht magnetischer und ferromagnetischer Metalle. Spinpolarisation lässt sich dabei als relative Differenz der spinaufgelösten Zustandsdichten an der Fermikante darstellen. a) In nicht magnetischen Leitern gibt es keine spontane Spinpolarisation, der Strom besteht aus der gleichen Zahl an Spin-Up und Spin-Down Elektronen. b) In ferromagnetischen Metallen hingegen kommt es zu einer energetischen Aufspaltung der Spin-Bänder und somit zu einer spontanen Spinpolarisation. c) Spinpolarisierte Elektronen lassen sich elektrisch oder optisch in nicht magnetische Leiter injizieren. Die dadurch entstehende Spinpolarisation ist aber nicht stabil, da die angeregten Elektronen durch Spin-Flip Prozesse auf energetisch tiefer liegende Niveaus zurückfallen können.

## 2.2 Spintransport

Die Lebensdauer spinpolarisierter Ladungsträger hängt von der Spinstreuwahrscheinlichkeit ab. Sie lässt sich entweder über die mittlere Zeitdauer oder die mittlere Weglänge bis zu einem Spin-Flip Ereignis beschreiben. Hierfür sind eine Reihe unterschiedlicher Mechanismen verantwortlich, die je nach Material eine unterschiedlich starke Bedeutung haben [14]. Allgemein lässt sich jedoch sagen, dass die Lebensdauer in nicht magnetischen Metallen mit 0.1 bis 1 ns deutlich kürzer ist als in Halbleitern (100 ns). Nicht zuletzt deshalb, ist es sinnvoll spinpolarisierte Ströme in Halbleiter zu injizieren.

Spininjektion aus einem ferromagnetischen in ein nicht magnetisches Medium lässt sich mit Hilfe eines vereinfachten Zweistrommodells beschreiben [15, 16]. Dabei geht man von zwei parallelen und nicht miteinander wechselwirkenden Spinströmen aus. Entsprechende Kontakte lassen sich als zwei hintereinander geschaltete Parallelschaltungen darstellen (Abb. 2.3). Spin-Up und Spin-Down Elektronen fließen dabei durch getrennte Leitungen. Für die effektive Spinpolarisation eines Kontakts zwischen einem ferromagnetischen (Widerstand  $R_{FM}$ ) und einem nicht magnetischen Material (Widerstand  $R_{NM}$ ), also für die Spinpolarisation der Gesamtschaltung, gilt demnach (2.2):

$$\alpha = \frac{R_{FM}}{R_{FM} + (1 - \beta^2) \cdot R_{NM}} \cdot \beta \quad (2.3)$$

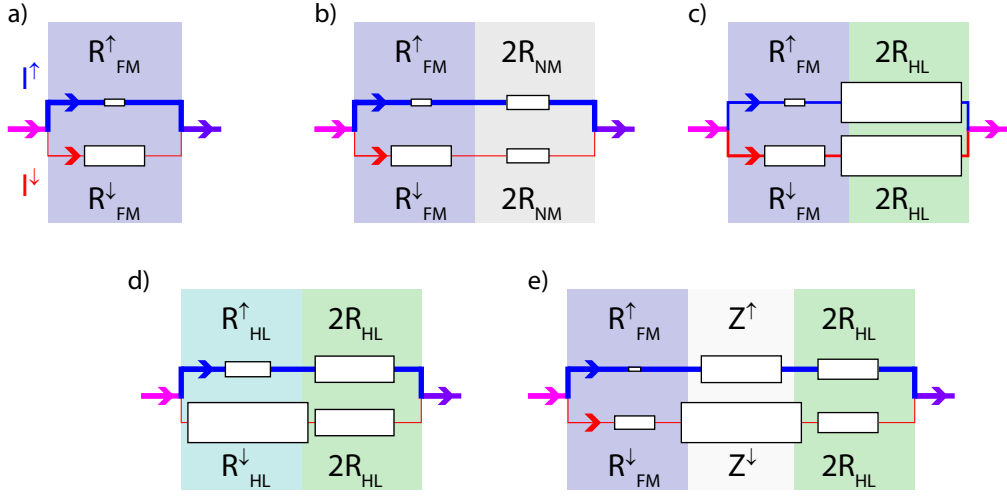


Abbildung 2.3: Zweistrommodell:

Spinpolarisierte Ströme lassen sich am besten in einem Zweistrommodell darstellen. Die beiden Spinstromarten fließen dabei durch getrennte Leitungen. a) Ein Ferromagnet (FM) hat im Gegensatz zu nicht magnetischen Leitern wegen der spontanen Spinpolarisation unterschiedlich große Spin-Up und Spin-Down Widerstände; der resultierende Gesamtstrom ist damit spinpolarisiert. b) In einem Kontakt zwischen einem ferromagnetischen (FM) und einem nicht magnetischen (NM) Metall bleibt die Spinpolarisation auf Grund der immer noch ungleichmäßigen Widerstände zum größten Teil erhalten. c) Bei einem Kontakt zwischen einem ferromagnetischen Metall (FM) und einem nicht magnetischen Halbleiter (HL) führt der im Vergleich zum Metall sehr große Halbleiterwiderstand zu ungefähr gleichgroßen Spin-Up und Spin-Down Gesamtwiderständen. Der Strom ist dadurch wieder fast unpolarisiert. d) Dieses Problem lässt sich dadurch umgehen, indem man das metallische Polarisationsmedium durch ein halbleitendes ersetzt, also durch einen ferromagnetischen Halbleiter. e) Alternativ dazu kann auch ein entsprechender Tunnelkontakt (Z) zwischen Metall und Halbleiter die Injektionseffizienz verbessern.

mit

$$\alpha = P_j \quad \text{und} \quad \beta = P_j^{\text{FM}} \quad (2.4)$$

und

$$R_{\text{FM}} = \frac{R_{\text{FM}}^{\uparrow} \cdot R_{\text{FM}}^{\downarrow}}{R_{\text{FM}}^{\uparrow} + R_{\text{FM}}^{\downarrow}} \quad \text{und} \quad R = R_{\text{FM}} + R_{\text{NM}} \quad (2.5)$$

$\alpha$  ist die resultierende Spinpolarisation des Kontakts und wird auch Injektionseffizienz genannt, bei  $\beta$  handelt es sich um die Spinpolarisation des ferromagnetischen Leiters ( $P_j^{\text{FM}}$ ).

In einem etwas genaueren Modell geht man davon aus, dass das elektrochemische Potential an der Grenzfläche spinabhängig aufspaltet [17]. Bei entsprechenden Leitfähigkeiten  $\sigma_{\text{FM}}$  und  $\sigma_{\text{NM}}$  führt dies zu folgender Beziehung:

$$\alpha = \frac{\lambda_{\text{FM}}}{L} \frac{\sigma_{\text{NM}}}{\frac{\lambda_{\text{FM}}}{L} \sigma_{\text{NM}} + (1 - \beta^2) \cdot \sigma_{\text{FM}}} \cdot \beta \quad (2.6)$$

$\lambda_{\text{FM}}$  ist die Spinstrelänge im Ferromagneten und  $L$  der Abstand vom Kontakt. Die experimentelle Aussage ist in beiden Modellen die selbe: Metall/Metall

Übergängen haben mit  $R_{FM} \approx R_{NM}$  ( $\sigma_{FM} \approx \sigma_{NM}$ ) eine relativ hohe Injektionseffizienz, wohingegen Metall/Halbleiter Übergänge wegen  $R_{FM} \ll R_{NM}$  ( $\sigma_{FM} \gg \sigma_{NM}$ ) zu einer sehr geringen Injektionseffizienz führen. Um die Spininjektion in Halbleitermedien zu verbessern, muss die Dominanz des Halbleiterwiderstands neutralisiert werden. Dieses lässt sich entweder durch einen entsprechenden Tunnelkontakt oder durch ein halbleitendes Polarisationsmedium realisieren. Letzteres ist einer der Gründe wieso ferromagnetische Halbleiter eine so große Rolle in der Spintronik spielen.

Zusammenfassend kann man sagen, Spinströme sind in nicht magnetischen Metallen zwar kurzlebig (Größenordnung 0.1 ns), lassen sich jedoch unproblematisch injizieren. In Halbleitern ist die Polarisation zwar langlebiger (Größenordnung 100 ns), jedoch stellt die Spininjektion ein großes Problem dar. Für die Spintronik ist aber wesentlich, dass Spinströme in Halbleiter injiziert werden. Der erfolversprechendste Ansatz besteht darin ein halbleitendes Polarisationsmedium zu verwenden, also einen ferromagnetischen Halbleiter. Dieses ist auch die technologische Antriebsfeder für die Forschung auf dem Gebiet der ferromagnetischen Halbleiter und damit auch eine Motivation dieser Arbeit.

## 2.3 Spinmanipulation

Spinströme lassen sich elektromagnetisch und optisch manipulieren; die optische Methode hat jedoch nur eine geringe technische Bedeutung. Es ist sowohl in Metallen als auch in Halbleitern möglich, Elektronenspins durch magnetische Felder zu beeinflussen. Wechselwirkungen mit den jeweiligen magnetischen Momenten führen dabei zu Präzessionen und damit einer Umorientierung der Spins. Bei entsprechend starker Spin-Bahn Wechselwirkung gilt dasselbe auch für elektrische Felder.

Ein typisches Beispiel ist der Rashba Effekt in einem zweidimensionalen Elektronengas [18]. Das Elektronengas entsteht an der Grenzfläche zweier unterschiedlicher Halbleiterschichten und wird senkrecht dazu von einem elektrischen Potential begrenzt (Abb. 2.5). Die Spin-Bahn Kopplung hat nun zur Folge, dass Elektronen mit unterschiedlicher Spin Orientierung energetisch aufspalten, was sich quantenmechanisch durch den Rashba-Hamiltonian beschreiben lässt ( $\sigma_i$ : (Pauli-) Spinkomponente,  $k_i$ : Wellenvektor Komponente):

$$\hat{H}_R = \eta(\sigma_z k_x - \sigma_x k_z) \quad (2.7)$$

wobei die Spin-Bahn Kopplungskonstante  $\eta$  linear vom elektrischen Feld abhängt. Bei Stromfluss in x Richtung ( $k_z = 0$ ) folgt eine energetische Aufspaltung von  $\Delta E_R = \pm \eta k_x$ . Für ein freies Elektronengas gilt demnach:

$$E_{\uparrow} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} - \eta k_x \quad (2.8)$$

$$E_{\downarrow} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \eta k_x \quad (2.9)$$

Da allgemein angenommen werden kann, dass alle am Transport beteiligten Elektronen die gleiche Energie haben ( $E_{\uparrow} = E_{\downarrow}$ ), müssen folglich auch die Wellenvektoren aufspalten ( $k_x \rightarrow k_{x\uparrow}, k_{x\downarrow}$ ), was schließlich zu einer entsprechenden

Phasendifferenz  $\Delta\Theta$  führt:

$$E_{\uparrow} = E_{\downarrow} \Rightarrow \Delta k_x = k_{x\uparrow} - k_{x\downarrow} = \frac{2m\eta}{\hbar^2} \quad (2.10)$$

$$\Delta\Theta = \Delta k_x L = \frac{2m\eta L}{\hbar^2} \quad (2.11)$$

Diese hängt von der Spin-Bahn Kopplungskonstante  $\eta$  und damit vom elektrischen Feld ab und entspricht einer Drehung der Spins:

$$|s\rangle = \exp(i\Theta_{\uparrow}) |\uparrow\rangle + \exp(i\Theta_{\downarrow}) |\downarrow\rangle \quad (2.12)$$

Eine Phasendifferenz von  $\pi$  führt dabei zu einer Drehung um  $180^\circ$ , was in entsprechenden Heterostrukturen schon auf Längenskalen im Submikrometerbereich ( $L < 1\mu m$ ) geschieht. Durch das Anlegen eines externen elektrischen Feldes lässt sich schließlich die Präzessionsfrequenz variieren und damit die Spinorientierung direkt steuern. Diese Methode hat gegenüber der magnetischen Spin Manipulation in Metallen zwei Vorteile. Zum einen ist die Spinrelaxationslänge in Halbleitern deutlich größer als in Metallen und zum anderen ermöglichen elektrische Felder deutlich schnellere Umschaltvorgänge.

## 2.4 Spindetektion

Die elektrische Detektion von spinpolarisierten Strömen ähnelt der optischen Detektion von polarisiertem Licht. In der Optik sind Polarisator und Detektor identisch, indem nur Licht einer bestimmten Polarisationsrichtung durchgelassen wird. Dasselbe Prinzip gilt für die elektrische Spindetektion. Sind in einem Leiter nur noch Zustände einer Spinsorte frei, können nur noch Elektronen mit entsprechender Spinorientierung in das Medium eindringen, der Rest wird zurück reflektiert (Abb. 2.4). Dabei gilt, je höher die Spinpolarisation desto größer die Filterwirkung der Detektorschicht.

Bei Halbleitern hat man mit der optischen Detektion eine alternative Methode. Diese basiert auf der Relaxation von spinpolarisierten Elektronen bzw. der Rekombination mit Löchern, was zu Emission von zirkular polarisiertem Licht führt, welches sich dann wiederum auf optischem Weg detektieren lässt.

## 2.5 Anwendungen

Die einzelnen Polarisations-, Manipulations- und Detektionsmethoden lassen sich zu verschiedenen Spintronik Anwendungen kombinieren. Dabei wird allgemein zwischen der metallischen und der halbleitenden Spintronik unterschieden. Im Fall von metallischer Spintronik spricht man hingegen häufig von Magneto-elektronik, um eine Abgrenzung zur Halbleiter-Spintronik zu schaffen.

### 2.5.1 Magneto-elektronik

Die Festplatte ist eine typische Magnetismus-Anwendung. Durch das punktuelle Magnetisieren ferromagnetischer Schichten können Daten nahezu dauer-

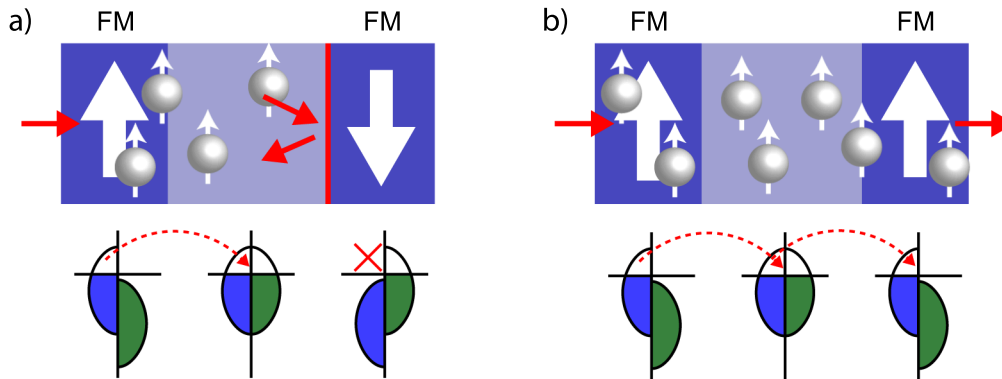


Abbildung 2.4: GMR Element:

Ein GMR Element besteht (vereinfacht) aus drei metallischen Schichten, von denen die äußeren ferromagnetisch sind. Die magnetischen Kontakte sind dabei entweder parallel oder antiparallel magnetisiert. a) Antiparallele Konfiguration: Spin-Up Elektronen werden aus dem ferromagnetischen Kontakt in den nicht magnetischen Leiter injiziert und fließen zum zweiten Kontakt, an dem sie jedoch wegen fehlender Spin-Up Zuständen wieder zurückgestreut werden. Die Folge ist ein hoher Widerstand bzw. ein sperrender Zustand. b) Parallele Konfiguration: Jetzt sind in der zweiten ferromagnetischen Schicht unbesetzte Spin-Up Zustände vorhanden, so dass die Elektronen nicht mehr zurückgestreut werden und ungehindert in den Kontakt eindringen können. Die Folge ist ein niedriger Widerstand bzw. ein leitender Zustand.

haft gespeichert werden. Ausgelesen werden diese über den so genannten Magnetowiderstandseffekt (MR). Dieser beruht darauf, dass der elektrische Widerstand von der Ausrichtung der Elektronenspins bzw. der Magnetisierung abhängt. Man kann den Ausleseprozess daher auch als eine Magnetoelektronik-Anwendung sehen. Schichtsysteme aus abwechselnd ferromagnetischen und nicht magnetischen Metallschichten können diesen Effekt noch deutlich verstärken, man spricht dann vom Riesenmagnetowiderstand (GMR). Die Entdeckung des GMR Effekts durch Peter Grünberg [1] hat die hohen Speicherdichten der heutigen Festplatten erst möglich gemacht. Für seine Arbeit auf diesem Gebiet erhielt er 2007 den Nobelpreis für Physik. Ein GMR Element wird auch Spinventil (Abb. 2.4) genannt, weil es wie ein Ventil auf spinpolarisierte Elektronen wirkt. Es besteht aus (mindestens) zwei ferromagnetischen Metallschichten, die durch einen nicht magnetischen Leiter getrennt sind. Durch das Ummagnetisieren der ferromagnetischen Kontakte wird das Ventil auf (parallele Konfiguration) oder zuge dreht (antiparallele Konfiguration) und so der spinpolarisierte Elektronenfluss gesteuert. Kommt statt der nicht magnetischen Metallschicht eine dünne Isolatorschicht zum Einsatz, erhält man ein Tunnelmagnetowiderstandselement (TMR). In diesem Fall können Elektronen bei paralleler Konfiguration durch den Isolator durchtunneln. Heute wird auf TMR Basis an der Entwicklung so genannter MRAMs (Magnetoresistive Random Access Memory) gearbeitet, also schneller und nichtflüchtiger Speicherelemente. Bei einer Spinpolarisation von 100% könnte man den Stromfluss komplett ein- und ausschalten und wäre dann in der Lage spingesteuerter Logikschaltungen auf metallischer Basis zu entwickeln.

### 2.5.2 Halbleiterspintronik

Das Besondere an Halbleitern ist, dass sich ihre elektrischen Eigenschaften sowohl während der Herstellung (Dotierung) als auch in der Anwendung (Feld-effekt) präzise einstellen lassen. Die bedeutendste Anwendung der Halbleiter-elektronik ist der Transistor. Ein Transistor ist prinzipiell nichts anderes als ein elektrisch steuerbarer Schalter. Im Fall eines Feld Effekt Transistors (FET) wird durch das Anlegen einer entsprechenden Spannung am Gate Kontakt die Leitfähigkeit im Leitungskanal verändert und so der Stromfluss zwischen Source und Drain Kontakt gesteuert. Analog zum FET wurde von „Datta und Das“ [18] ein Spin-FET für spinpolarisierte Ströme vorgeschlagen (Abb. 2.5). In diesem Fall führt eine Gate Spannung auf Grund des Rashba Effekts (siehe 2.3) zu einer gezielten Umorientierung der Spins im Leitungskanal. Gleichzeitig hängt der Widerstand aber auch von der magnetischen Konfiguration der ferromagnetischen Kontakte ab (siehe 2.5.1). Hierbei handelt es also somit um eine Kombination eines Feldeffekt Transistors und eines GMR Elements. Ein solcher Spin Transistor lässt sich sowohl elektrisch als auch magnetisch schalten und würde die Vorteile des schnellen elektrischen Schaltens mit denen des nichtflüchtigen magnetischen Speicherns kombinieren, was zu einer neuen Generation von „programmierbaren“ Prozessoren führen könnte. Die Hauptbestandteile heutiger Prozessoren bilden auf Transistoren aufbauende Logikschaltungen. Verändert man die Funktion der Transistoren, ändert man damit auch die Funktion des Prozessors. Ein aus SFETs aufgebauter Prozessor ließe sich somit während des Betriebs durch das Ummagnetisieren der SFET Kontakte verändern und damit immer für die jeweilige Aufgabe optimieren. Die Hardware könnte also während des Betriebs softwaregesteuert manipuliert werden.

Das größte Problem bei der Verwirklichung eines solchen Transistors stellt immer noch die Spininjektion dar (siehe 2.2). Ferromagnetische Halbleiter können dabei helfen dieses Problem zu lösen und würden zudem weitere Spintronik Anwendungen, wie bipolare Spintransistoren oder Spin LEDs ermöglichen [14].

## 2.6 Ziele

Die Ziele der Spintronikforschung lassen sich in folgenden Kategorien zusammenfassen:

- **Suche nach Materialien mit hoher Spinpolarisation**

Effiziente Spintronik Anwendungen erfordern Materialien mit möglichst hoher spontaner Spinpolarisation. In diesem Zusammenhang spielen ferromagnetische Halbmetalle eine große Rolle [19]. Dabei handelt es sich um Verbindungen mit nur einer Spinsorte an der Fermikante, also mit praktisch 100%iger Spinpolarisation. Ein anderer Forschungszweig beschäftigt sich mit der Suche nach ferromagnetischen Halbleitern [20, 21]. Die meisten der zur Zeit untersuchten Verbindungen werden aber erst bei Temperaturen unter 200 K ferromagnetisch und sind damit für einen Großteil der Anwendungen ungeeignet.

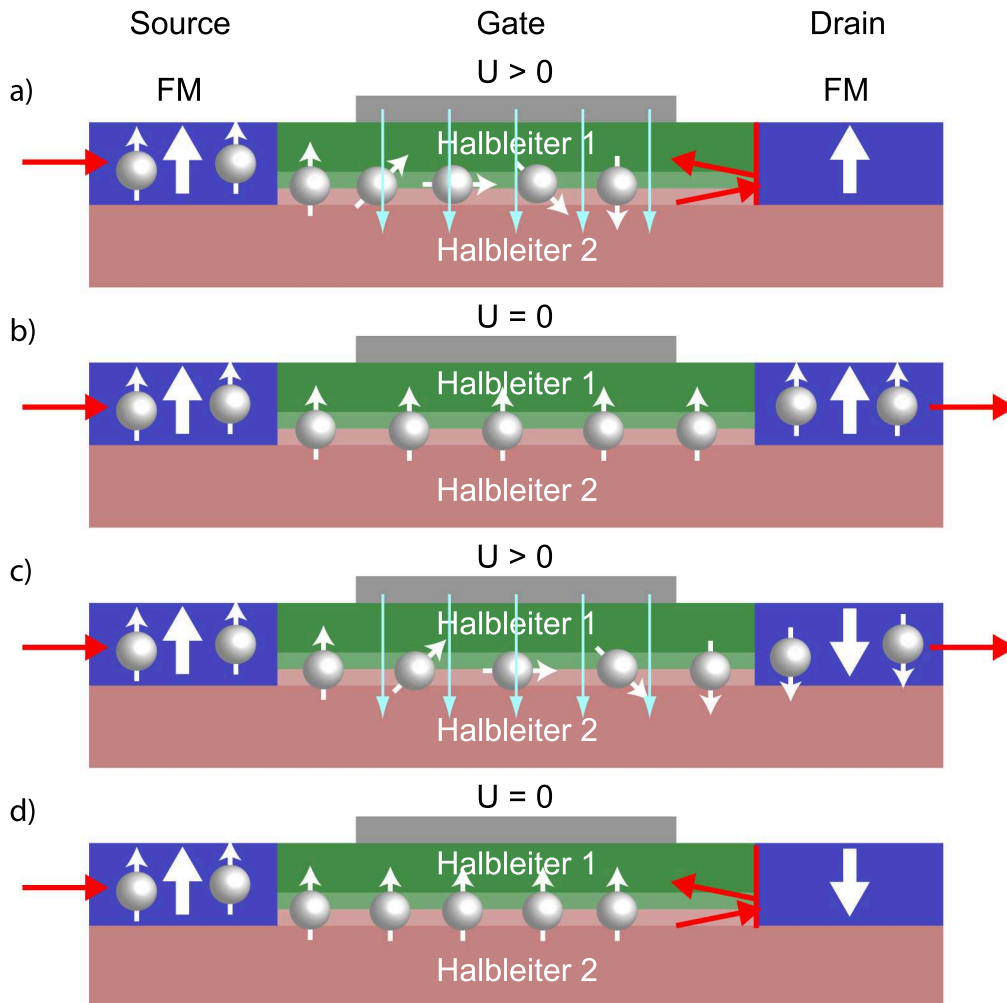


Abbildung 2.5: Spin Feldeffekt Transistor (SFET):

Ein SFET ist prinzipiell genauso aufgebaut wie ein normaler Feldeffekt Transistor, mit dem Unterschied, dass Source und Drain Kontakt ferromagnetisch sind. An der Kontaktfläche zwischen den beiden Halbleitern bildet sich ein zweidimensionales Elektronengas als Leitungskanal. Es ergeben sich vier mögliche Schaltzustände, zwei elektrische und zwei magnetische. a)  $U > 0$  und parallele Konfiguration: Spin-Up Elektronen werden in den Leitungskanal injiziert, wobei sich ihre Spins auf Grund des elektrischen Feldes umdrehen (Rashba Effekt). Dadurch können die Elektronen nicht mehr in den Drain Kontakt eindringen (analog zum GMR Element) und werden zurückgestreut. b)  $U = 0$  und parallele Konfiguration: Da es zu keiner Manipulation der Spins kommt, ist der Transistor in diesem Zustand leitend. c)  $U > 0$  und antiparallele Konfiguration: Spin-Up Elektronen werden wieder in den Leitungskanal injiziert und „umgedreht“, als Spin-Down Elektronen können sie schließlich in den „nach unten“ magnetisierten Drain Kontakt eindringen. Der Transistorzustand ist also leitend. d)  $U = 0$  und antiparallele Konfiguration: Da es zu keiner Spinmanipulation kommt, ist die Situation die gleiche wie bei einem sperrenden GMR Element.

- **Optimierung der Spininjektion**

Neben der Forschung im Bereich der Spinpolarisation ist vor allem die Forschung im Bereich der Spininjektion von großer Bedeutung. Zur Zeit wird daran gearbeitet die Injektionseffizienz durch entsprechend optimierte Kontakte zu erhöhen [22, 23].

- **Untersuchung der Spindynamik**

Das Gebiet der Spindynamik beschäftigt sich mit dem zeitlichen Verhalten von Spins [14]. Spinpolarisierte Elektronen erfahren während des Transports Wechselwirkungen, die zu einer Umorientierung ihrer Spins führen. Dieses kann entweder kontrolliert oder spontan geschehen. Spontane Spinrelaxation ist vor allem in polarisierten, nicht magnetischen Metallen ein Problem. Bei den meisten Anwendungen sind daher Materialien mit möglichst langen Spinrelaxationszeiten gefragt. Andererseits ist es vor allem in Hinblick auf anwendungstechnische Spinmanipulation wichtig die dafür verantwortlichen Prozesse wie z.B. die Spin-Bahn Kopplung genau zu verstehen, um dann eventuell die Relaxationszeiten von außen besser beeinflussen zu können.

- **Entwicklung von Spintronik Anwendungen**

Es gibt sowohl theoretische Spintronik Anwendungen wie z.B. den Datta-Das Transistor als auch praktische wie GMR bzw. TMR Elemente. Während bei ersteren noch daran gearbeitet wird sie technologisch einsetzen zu können, steht bei zweiteren vor allem die Weiterentwicklung im Vordergrund.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung ferromagnetischer Halbleiterverbindungen auf Basis von ZnO. Es geht darum die magnetischen und elektrischen Eigenschaften zu untersuchen, um Aussagen darüber zu treffen inwiefern diese und verwandte Verbindungen für den Einsatz in der Halbleiter Spintronik geeignet sind. Es lässt sich also in die erste der genannten Kategorien einordnen. Dabei ist zu beachten, dass es sich hier um Materialien handelt deren magnetische Eigenschaften noch unbekannt sind. Es wird also nicht direkt nach Verbindungen mit hoher Spinpolarisation gesucht.



## 3 Verdünnte magnetische Halbleiter

Im Rahmen der Spintronikforschung hat man in den letzten Jahrzehnten eine Reihe von magnetischen Halbleiterverbindungen untersucht. Zu den am intensivsten erforschten Verbindungen zählen die so genannten verdünnten magnetischen Halbleiter (**Dilute Magnetic Semiconductors = DMS**). Während „natürliche“ magnetische Halbleiter wie z.B. EuO aus einer periodischen Anordnung von magnetischen Kationen bestehen, handelt es sich bei verdünnten magnetischen Halbleitern um nicht magnetische Basisverbindungen mit einer geringen magnetischen Dotierung (siehe Abb. 3.1). Das Ziel ist es, Ferromagnetismus bzw. spontane Spinpolarisation in bereits bekannte und in der technischen Anwendung weit verbreitete Halbleiterverbindungen zu induzieren. Die Idee ist, dass lokalisierte magnetische Dotiermomente durch Ladungsträger vermittelte Wechselwirkungen ferromagnetisch oder antiferromagnetisch koppeln. Dieses würde zu einer spinabhängigen Bandaufspaltung und damit zu Ferromagnetismus und Spinpolarisation führen.

Die aktuelle Forschung konzentriert sich zurzeit auf magnetisch dotierte II-VI und III-V Basishalbleiter, also Halbleiterverbindungen mit Atomen aus der 2. und 6. bzw. 3. und 5. Hauptgruppe. Zu den II-VI Halbleitern gehören z.B. ZnSe und ZnTe oder oxidische Verbindungen wie ZnO. Die bekanntesten Mitglieder der III-V Gruppe sind GaAs und InAs. Die Basishalbleiter können dabei sowohl elektrisch als auch magnetisch dotiert werden. Als magnetische Donatoren werden meist Übergangselemente aus der 3d Reihe verwendet, wie Cobalt und Mangan, wobei die Dotierkonzentration üblicherweise in einem Bereich zwischen 1 und 10% liegt. Eine höhere Dotierung führt zu unerwünschten Nebeneffekten wie der Bildung metallischer Fremdphasen. Bei entsprechender Wertigkeit führen magnetische Donatoren meist auch zu einer parallelen elektrischen Dotierung. Je nach Basishalbleiter sowie magnetischer und elektrischer Dotierung wurden unterschiedliche magnetische Eigenschaften beobachtet. Diese reichen von rein paramagnetischem über antiferromagnetischem bis hin zu ferromagnetischem Verhalten. Die verschiedenen experimentellen Ergebnisse führten schließlich zu unterschiedlichen theoretischen Modellen. Technologisch entscheidend ist, ob es sich um Ladungsträger vermittelten Ferromagnetismus handelt, und wie hoch die Curietemperatur ist.

### 3.1 III-V Halbleiter

Zu den bekanntesten und am besten erforschten verdünnten magnetischen III-V Halbleitern gehören  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  und  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ . Bei GaAs und InAs handelt es sich um direkte Halbleiter mit Energielücken von 1.42 und 0.35 eV. Da Mangan im Allgemeinen zweiwertig ist, ist neben der magnetischen gleichzeitig

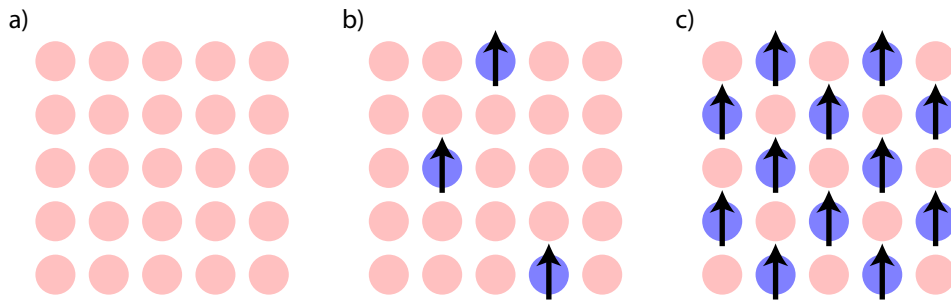


Abbildung 3.1: Magnetische Halbleiter (Definition nach Ohno et al. [24]):  
 a) Nicht magnetische Halbleiter bestehen aus nicht magnetischen Atomen (z.B. GaAs).  
 b) Eine entsprechende Dotierung kann zu einem verdünnten magnetischen Halbleiter führen (z.B.  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ). c) Im Grenzfall eines periodischen Untergitters aus magnetischen Atomen spricht man von magnetischen Halbleitern (z.B. EuO).

auch mit einer elektrischen p-Dotierung zu rechnen. Kristalldefekte können jedoch zu einer kompensierenden n-Dotierung führen, welche aber bei ausreichend guter Probenqualität meist in einem tolerierbaren Bereich liegt. Auf Grund der sehr geringen Mangan Löslichkeit können sich metallische Fremdphasen bilden. Mit Hilfe optimierter Herstellungsprozesse wie der Tieftemperatur Molekularstrahlepitaxie lässt sich dieses Problem jedoch eindämmen [25]. So kommt es bei dünnen Filmen darauf an möglichst außerhalb des thermischen Gleichgewichts zu deponieren, also z.B. bei niedrigen Temperaturen, wo das Mangan keine Möglichkeit hat sich zu ordnen, der Film aber trotzdem kristallin aufwächst. In diesem Fall besetzt das Mangan in der Regel die Gallium bzw. Indium Plätze. Bei entsprechend guter Kristallqualität sind p-leitende Proben eindeutig ferromagnetisch mit einer Curietemperatur von bis zu 173 K [8], wohingegen isolierende und n-dotierte Halbleiter antiferromagnetisches bzw. paramagnetisches Verhalten zeigen [25]. Der Ferromagnetismus kann sowohl durch magnetometrische, magnetooptische als auch durch magnetoelektrische Methoden nachgewiesen werden und ist zweifelsfrei als intrinsisch einzustufen. Die Curietemperatur steigt bis zu einem gewissen Grad mit höherer Mangan- bzw. Löcherkonzentration an. Transportmessungen zeigen außerdem einen deutlichen anomalen Hall-Effekt, was auf Spinpolarisation schließen lässt. Die Ergebnisse deuten somit auf Ladungsträger vermittelten Ferromagnetismus hin. Bestätigt wird dieses durch die experimentellen Untersuchungen von Ohno et al. [26]. Mit Hilfe des Feld-Effekts wurde die Ladungsträgerdichte in  $(\text{In}, \text{Mn})\text{As}$  variiert und parallel dazu der anomale Hall Effekt als Maß für die Magnetisierung gemessen. Dabei zeigte sich, dass ferromagnetische Eigenschaften wie Sättigungsmagnetisierung, Koerzitivfeld oder Remanenz direkt von der Ladungsträgerdichte abhängen (Abb. 3.2).

Dennoch, für Spintronik Anwendungen sind Curietemperaturen von 173 K zu niedrig. Da es bisher nicht gelungen ist diese deutlich zu erhöhen, wird vermehrt nach neuen DMS Verbindungen gesucht. Berechnungen von Dietl et al. [9], basierend auf dem Modell einer Löcher vermittelten Austauschwechselwirkung, führten schließlich zu einer Reihe aussichtsreicher Kandidaten (Abb. 3.2), wie

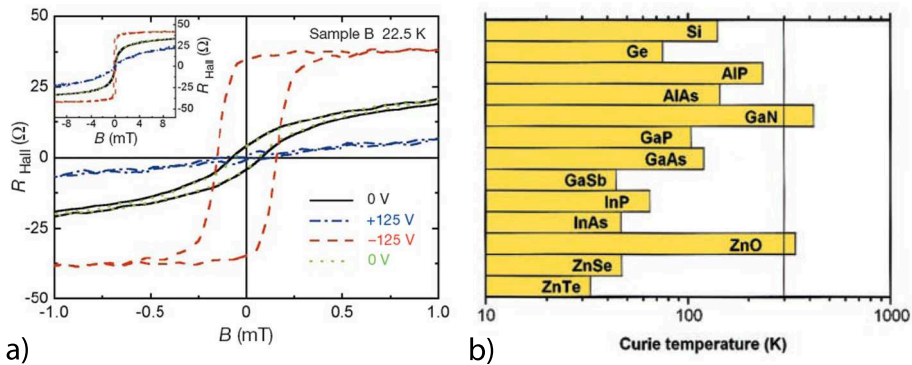


Abbildung 3.2: Löcher vermittelter Ferromagnetismus:

a) Anomaler Hall Effekt einer  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  Schicht als Maß für dessen ferromagnetische Eigenschaften. Eine senkrecht zur Schicht angelegte Spannung beeinflusst über den Feldeffekt die Löcherkonzentration und damit auch die ferromagnetische Wechselwirkung [26]. b) Theoretische Vorhersagen der Curietemperatur für eine Reihe p-leitender Basishalbleiter unter der Voraussetzung 5%iger Mangan Dotierung und einer Löcherkonzentration von  $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . [9]

z.B. GaN oder ZnO. Im Gegensatz zu den Arseniden ist die defektinduzierte Elektronendotierung hier jedoch deutlich gr o er, was dazu führt, dass die Proben in der Regel n-leitend sind. Interessanterweise wird aber gerade bei den n-leitenden Proben Ferromagnetismus oberhalb von Raumtemperatur beobachtet [12]. Die Reproduzierbarkeit der magnetischen Eigenschaften ist jedoch deutlich schlechter als bei den Arsenidverbindungen. Hinzu kommt, dass der Ferromagnetismus meist nur auf magnetometrische Art nachgewiesen werden kann. Ähnliches gilt für oxidische II-VI Halbleiter. Es scheint sich hier um eine andere Art von ferromagnetischer Wechselwirkung zu handeln als bei GaAs:Mn oder InAs:Mn.

## 3.2 II-VI Halbleiter

Die zurzeit am intensivsten erforschten II-VI basierende DMS Verbindungen sind magnetisch dotierte Oxide wie z.B. ZnO oder  $\text{TiO}_2$ . Diese Verbindungen werden oxidische verdünnte magnetische Halbleiter (ODMS) genannt und sind auf Grund sehr hoher Defektdichten meist intrinsisch n-dotiert. Eine gezielte p-Dotierung ist hier nur selten möglich. Im Gegensatz zu den III-V Halbleitern zeigen n-leitende ODMS Verbindungen jedoch Ferromagnetismus oberhalb von Raumtemperatur [21]. Der Magnetismus ist dabei stark pr parationsabh ngig und die Reproduzierbarkeit mit nur 10% sehr schlecht. Ferromagnetisches Verhalten zeigen meist nur unter Sauerstoffmangel hergestellte, defektreiche Proben [11] (Abb. 3.3a). Proben mit guter bis sehr guter Kristallqualität sind hingegen nur selten ferromagnetisch [28, 29]. Möglicherweise spielen hier aber auch Fremdphasen eine Rolle. Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie zeigen, dass sich metallische Phasen vorzugsweise bei hohen Temperaturen und niedrigen Sauerstoffdrücken bilden [30].

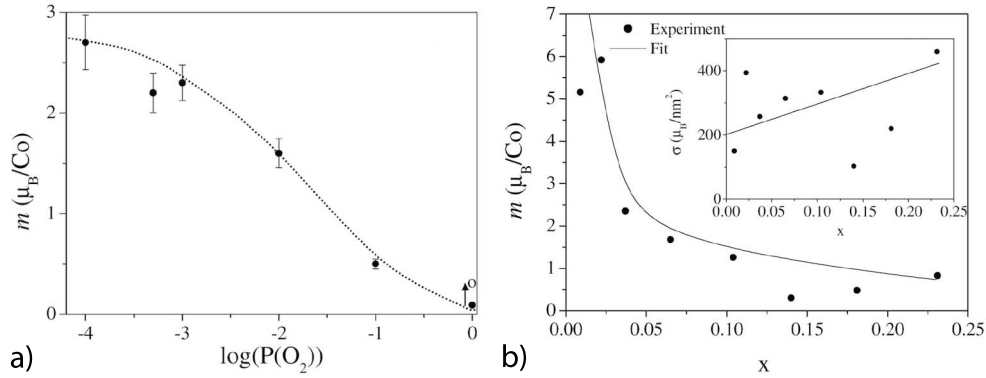


Abbildung 3.3: Präparationsabhängigkeit bei Co dotiertem ZnO [11]: Magnetisierung in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen für laserablatierte dünne Filme. a) Sauerstoffmangel führt sowohl zu vermehrter Fehlstellenbildung als auch zu einem größeren ferromagnetischen Moment. b) Eine zu hohe magnetische Dotierung kann zu antiferromagnetischer Wechselwirkung führen und so die ferromagnetischen Eigenschaften der Probe abschwächen. Die optimale Dotierkonzentration für Co dotiertes ZnO liegt demnach unter 10%.

Eine erhöhte Defektdichte könnte daher eine vermehrte Fremdphasenbildung zur Folge haben. Einigen Berichten zur Folge gibt es jedoch einen abfallenden Zusammenhang zwischen der Magnetisierung und der Dotierkonzentration (Abb. 3.3b), was auf antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den lokalisierten magnetischen Momenten zurückgeführt werden kann. Interessanterweise wird auch von schwach ferromagnetischem Verhalten in undotierten bzw. nicht magnetisch dotierten Oxiden berichtet. Es ist zurzeit noch völlig unklar, ob der Ferromagnetismus in ODMS Verbindungen auf Fremdphasen, defektinduzierte oder Leitungselektronen vermittelte Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Wegen der schlechten Reproduzierbarkeit sind die Ergebnisse teilweise sehr widersprüchlich. Das magnetische Moment pro Dotieratom variiert demnach je nach Bericht und Dotierung zwischen  $0.1 \mu_b$  bis  $2.6 \mu_b$  in ZnO [31, 11] und  $7.5 \mu_b$  in Co dotiertem  $\text{SnO}_2$  [32]. Dabei werden sowohl geschlossene als auch offene Hysteresen beobachtet. Die Curietemperatur liegt in einem Bereich zwischen 30 und 700 K oder höher. Um bestimmte elektrische Zusammenhänge systematisch untersuchen zu können, wurden einige Proben gezielt codotiert, so z.B. mit Al und Sn. Beide Elemente sind im Fall von ZnO Donatoren. Aluminium ist ein flacher Donator, das heißt, die dotierten Elektronen liegen recht nah am Leitungsband und können damit bei entsprechender Anregung am Ladungstransport teilnehmen. Zinn dagegen ist ein tiefer Donator, seine Elektronen liegen mitten in der Bandlücke, sie können höchstens in einem entsprechendem Störstellenband zum Stromfluss beitragen [33, 34]. Auch hier gehen die experimentellen Ergebnisse weit auseinander, während einigen Berichten zur Folge ein positiver Zusammenhang zwischen der Ladungsträgerdichte und der Magnetisierung besteht, ergeben andere Untersuchungen, dass gerade die schlecht leitenden Proben Ferromagnetismus zeigen. Diese Diskrepanz lässt darauf schließen, dass wahrscheinlich zwei ferromagnetische Phasen existieren,

eine im metallischen und eine im isolierenden Bereich [35], was die Situation nicht leichter macht. Weitere Untersuchungen der elektrischen und im speziellen der magnetoelektrischen Eigenschaften zeigen auch einen deutlichen Magnetowiderstand, welcher je nach Dotierkonzentration entweder aus einem positiven, einem negativen oder einer Überlagerung beider Beiträge besteht [36, 37]. Nur selten konnte ein deutlicher anomaler Hall Effekt nachgewiesen werden [38, 39], was jedoch ein Indiz für Spinpolarisation wäre.

Die sehr unterschiedlichen experimentellen Erkenntnisse im Bereich der magnetischen II-VI Halbleiter und im speziellen der oxidischen DMS führen zwangsläufig zu verschiedenen theoretischen Ansätzen. Je nach Leitfähigkeit geht man entweder von einem Ladungsträger vermittelten Ferromagnetismus in Proben mit hoher Ladungsträgerdichte oder von einem defektinduzierten Ferromagnetismus in eher isolierenden Proben aus. Darüber schwebt immer der Zweifel, ob der Ferromagnetismus vielleicht doch eine extrinsische Ursache hat. Das grundsätzliche Problem verdünnter magnetischer Systeme ist, dass sich je nach räumlicher Verteilung lokale Bereiche mit abweichenden magnetischen Eigenschaften bilden können, die eine systematische Untersuchung zusätzlich erschweren.

### 3.3 Ursachen für Ferromagnetismus

Spontane und langreichweitige magnetische Ordnung erfordert interatomare Spin-Spin-Wechselwirkungen. Diese so genannte Austauschwechselwirkung ist eine Folge des Pauliprinzips und der Coulombabstoßung. Nach dem Pauliprinzip ist die Wellenfunktion eines Systems aus ununterscheidbaren Fermionen immer antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Teilchen. Die Gesamtwellenfunktion wird als das Produkt eines räumlichen Anteils und eines Spinanteils definiert. Dadurch ist eine bestimmte Spinkonfiguration immer mit einer bestimmten räumlichen Konfiguration verknüpft. Anschaulich bedeutet das, wenn sich zwei Elektronen am selben Ort befinden (symmetrische Ortsfunktion), nehmen sie eine antiparallele Spinkonfiguration (antisymmetrische Spinfunktion) ein, liegen sie jedoch weiter auseinander, tendieren sie zu einer parallelen Konfiguration [40, 41]. Welche Konfiguration energetisch günstiger ist, hängt vom elektrostatischen Potential ab, also der Coulombwechselwirkung (Abb. 3.4). Der Hamiltonoperator lässt sich dabei so schreiben, dass der für die energetische Aufspaltung verantwortliche Teil explizit als spinabhängiger Term vorkommt. Im diesem so genannten Heisenberg Modell wird die Austauschwechselwirkung als Wechselwirkung zwischen lokalisierten Spins dargestellt. Für den Heisenberg Hamiltonian  $\hat{H}_{ex}$  gilt dann:

$$\hat{H}_{ex} = - \sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (3.1)$$

wobei  $J_{ij}$  die so genannte Austauschkonstante ist. Bei  $J_{ij} > 0$  tendieren die Spins zu einer parallelen und bei  $J_{ij} < 0$  zu einer antiparallelen Konfiguration. Eine alternative aber äquivalente Darstellung liefert das Hubbard Modell. Hier geht man von delokalisierten Elektronen aus, und betrachtet Positionsänderun-

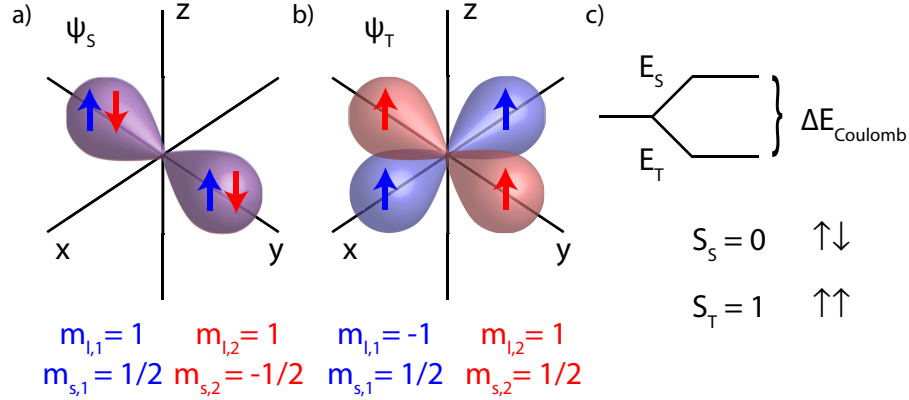


Abbildung 3.4: Austauschwechselwirkung

a) Singlet Zustand: Zwei p-Elektronen mit symmetrischem Ortsgesamtzustand führen zu einem antisymmetrischen Spinzustand, also einem Zustand, in dem die einzelnen Spins antiparallel ausgerichtet sind. b) Triplet Zustand: Zwei p-Elektronen mit antisymmetrischem Ortsgesamtzustand führen zu einem symmetrischen Spinzustand, also einem Zustand mit parallelen Spins. c) Da die Coulombabstoßung im Singlet Zustand größer ist als im Triplet, wird der Triplet Zustand energetisch bevorzugt. Der Gesamtspin ist in dem Fall 1.

gen mit festem Spin unter Berücksichtigung von Coulombwechselwirkungen und Pauliprinzip. Für den Hubbard Hamiltonian  $\hat{H}_{hub}$  gilt:

$$\hat{H}_{hub} = -t \sum_{\sigma=\downarrow,\uparrow} (c_{1\sigma}^+ c_{2\sigma} + c_{2\sigma}^+ c_{1\sigma}) + U (n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow} n_{2\downarrow}) \quad (3.2)$$

Die Operatoren  $c_{i\sigma}^+$  und  $c_{i\sigma}$  sind die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Elektronen an der Position  $i$  mit Spin  $\sigma$ . Der erste Term beschreibt somit das „Hüpfen“ (hopping) der Elektronen von einem Platz auf einen anderen. Je mehr Platzwechsel stattfinden können, desto größer der Beitrag des ersten Terms, der zu einer Reduzierung der kinetischen Energie führt. Der Operator  $n_{i\sigma}$  liefert die Zahl der Elektronen mit Spin  $\sigma$  auf der Position  $i$ . Der zweite Term beschreibt daher die Konzentration der Elektronen auf einer bestimmten Position. Er ist umso größer, je mehr Elektronen sich auf derselben Position befinden, was zu einer Erhöhung der Coulombenergie führt. Man kann also im Allgemeinen sagen, dass im Hubbard Modell die Austauschwechselwirkung über zwei konkurrierende Energiebeiträge beschrieben wird, zum einen einen negativen Beitrag zur kinetischen Energie, der bei delokalisierten Elektronen am größten ist, und zum anderen einen positiven Beitrag zur Coulombenergie, der bei lokalisierten Elektronen am kleinsten ist. Beide Anteile hängen dabei über das Pauliprinzip von der Spinkonfiguration ab. Parallele Spins führen zu einer geringen Beweglichkeit und einer schwachen Coulombabstoßung, antiparallele Spins dagegen zu einer größeren Beweglichkeit und einer stärkeren Coulombabstoßung. Ob antiferromagnetische oder ferromagnetische Ordnung bevorzugt wird, hängt somit von den Parametern  $t$  und  $U$  ab. Der Zusammenhang zwischen Heisenberg und Hubbard Modell wird dabei durch folgende Beziehung

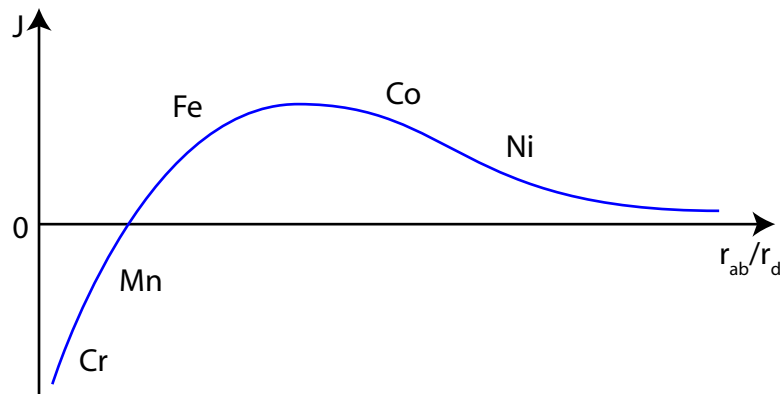


Abbildung 3.5: Bethe-Slater Kurve:

Die Austauschkonstante  $J$  in Abhängigkeit vom relativen Atomabstand  $r_{ab}/r_d$ , also dem Verhältnis von Atomabstand zum Radius der 3d-Schale. Direkter Austausch hängt demnach vom Abstand der beteiligten Orbitale ab. Nur bei geringem relativen Abstand wird Antiferromagnetismus bevorzugt, sonst Ferromagnetismus. Je weiter die Orbitale auseinander liegen, desto schwächer die Wechselwirkung. Für die Elemente der 3d-Reihe stimmen die theoretischen Vorhersagen mit den experimentellen Ergebnissen qualitativ gut überein.

hergestellt:

$$2J = -\frac{4t^2}{U} \quad (3.3)$$

Bei Austauschwechselwirkungen im Festkörper wird allgemein zwischen direktem und indirektem Austausch unterschieden. Im direkten Fall sind Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn möglich, wohingegen im indirekten Fall vermittelnde Zwischenzustände beteiligt sind. Direkter Austausch ist nur bei entsprechendem Überlapp zwischen den magnetischen Orbitalen möglich. Die Art der Austauschwechselwirkung hängt dabei von den räumlichen Bedingungen und somit auch vom Abstand zwischen den nächsten Nachbarn ab. Berechnungen von Sommerfeld und Bethe ergaben, dass bei kleinen Abständen eine stark antiferromagnetische, bei mittleren eine stark ferromagnetische und bei großen Abständen eine schwach ferromagnetische Wechselwirkung favorisiert wird (Abb. 3.5) [42].

Zu den indirekten Austauschwechselwirkungen gehören Superaustausch, Doppelaustausch und RKKY Austausch. Superaustausch wird durch die Überlappung zwischen magnetischen und nicht magnetischen Orbitalen ermöglicht und führt zu antiferromagnetischer Ordnung. Diese Art von indirekter Austauschwechselwirkung tritt nur in ionischen Verbindungen auf wie z.B. in MnO zwischen den Mn 3d und O 2p Orbitalen. Die Elektronen im Überlappbereich werden delokalisiert und können sich zwischen den einzelnen Atomen hin und her bewegen. Quantenmechanisch führt dies zu mehreren möglichen Anregungszuständen, wobei das Pauliprinzip mehr antiferromagnetische als ferromagnetische Zustände erlaubt. Das heißt, in einer antiferromagnetischen Konfiguration haben die Elektronen eine größere „Bewegungsfreiheit“ als in einer ferromagnetischen. Nach dem Hubbard Modell ist der Grundzustand also antiferroma-

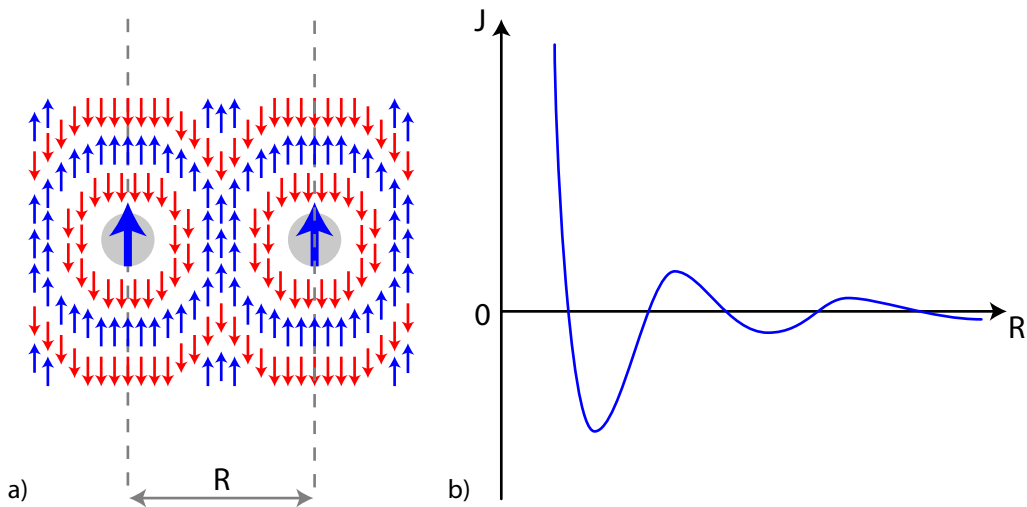


Abbildung 3.6: RKKY Austausch:

a) Ferromagnetische Kopplung zweier lokalisierter magnetischer Momente in einem „See“ von Leitungselektronen über RKKY Austausch. Die Leitungselektronen vermitteln den indirekten Austausch durch direkte antiferromagnetische Kopplung mit den lokalisierten magnetischen Elektronen. b) Die Austauschkonstante oszilliert im Allgemeinen mit dem Abstand zwischen den Ionen.

gnetisch. Superaustausch führt somit im Allgemeinen zu antiferromagnetischer Kopplung.

Einige Metalloxide ordnen wider erwarten ferromagnetisch, die dafür verantwortliche Wechselwirkung nennt man Doppelaustausch. Sie tritt dann auf, wenn Metallionen mit unterschiedlichen Valenzen an der Bindung beteiligt sind wie z.B.  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Der Unterschied zum Superaustausch liegt in einem vergleichsweise leicht beweglichen Rumpfelektron, welches zwischen den Metall Atomen hin und her springen kann. Diese Bewegungsfreiheit ist aber auf Grund des Pauli Prinzips nur in einer ferromagnetischen Spinkonfiguration möglich. Doppelaustausch führt also im Allgemeinen zu ferromagnetischer Ordnung. Das besondere am Doppelaustausch ist jedoch, dass die Beweglichkeit eines leitenden Elektrons von der Ausrichtung der magnetischen Momente abhängt. Man kann daher nahe am ferromagnetischen Phasenübergang durch ein Magnetfeld kolossale Magnetowiderstandseffekte induzieren [40].

Der RKKY Austausch (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yoshida) ist eine Ladungsträger vermittelte Wechselwirkung. Dabei kommt es zu einer antiferromagnetischen Kopplung zwischen lokalisierten magnetischen Elektronen auf der einen Seite und frei beweglichen s- oder p-Elektronen auf der anderen Seite. Da die Zustände der Leitungselektronen eine relativ große räumliche Ausdehnung haben, ermöglichen sie eine langreichweitige magnetische Ordnung (Abb. 3.6a). Gleichzeitig sind sie spinpolarisiert. Die Spinpolarisation ist jedoch nicht homogen, sondern oszilliert mit dem Abstand zwischen den lokalisierten Momenten (Abb. 3.6b). Der Austausch ( $J(R)$ ) zwischen den lokalisierten magnetischen Momenten ist daher je nach Abstand entweder ferromagnetisch oder antiferro-



magnetisch [41]:

$$J(R) \propto \frac{\cos(2k_F R)}{R^3} \quad (3.4)$$

Die auftretenden Oszillationen verschwinden jedoch mit abnehmender Ladungsträgerdichte bis zu einem Grenzfall homogener Spinpolarisation und ferromagnetischer Ordnung. Dieser Fall wird durch das so genannte Zener Modell beschrieben.

Die Grundidee von verdünnten magnetischen Halbleitern ist, dass freie Ladungsträger des Leitungsbands (s-Elektronen / Elektronenleitung) oder Valenzbands (p-Elektronen / Löcherleitung) mit den lokalisierten Momenten der Dotierionen, also den d-Elektronen, ferromagnetisch oder antiferromagnetisch wechselwirken. Dieses entspricht zwar prinzipiell der RKKY Wechselwirkung, wird im Folgenden aber als sp-d Wechselwirkung oder sp-d Austausch bezeichnet. Parallel dazu ist auch eine Austauschwechselwirkung ohne Beteiligung der Leitungselektronen bzw. Löcher möglich. Hierbei ist sowohl direkter als auch indirekter Austausch zwischen den lokalisierten Momenten vorstellbar (d-d Wechselwirkung). Bei indirekter Wechselwirkung kommt antiferromagnetischer Superaustausch bzw. ferromagnetischer Doppelaustausch in Frage. Daneben gibt es noch das Modell der gebundenen magnetischen Polaronen. Diese Theorie versucht die ferromagnetische Ordnung in isolierenden Proben zu erklären.

### 3.3.1 d-d Wechselwirkung

Direkter Austausch zwischen lokalisierten magnetischen Momenten ist wegen der relativ geringen Dotierkonzentration und des damit fehlenden Überlapps unwahrscheinlich. Möglich dagegen sind indirekte Wechselwirkungen wie antiferromagnetischer Superaustausch. Dieser wird über die p-Orbitale der Anionen vermittelt und führt bei entsprechender Dotierung zu langreichweitiger antiferromagnetischer Ordnung. Für ZnO liegt die Perkolationschwelle für nächste Nachbarn bei 0.18 [43]. Das heißt, ab einer magnetischen Dotierkonzentration von 0.18 kann sich ein ausgedehnter Bereich aus zusammenhängenden magnetischen Kationen bilden, die über dazwischenliegende Anionen miteinander antiferromagnetisch wechselwirken. Darunter sind nur lokale antiferromagnetische Cluster möglich. Isolierte Momente ordnen dagegen paramagnetisch. In der Regel ist sowohl paramagnetisches als auch antiferromagnetisches Verhalten zu erwarten, was durch eine modifizierte Curie-Weiss Darstellung beschrieben werden kann [44]. Für die Magnetisierung gilt:

$$M(H) = x_{eff} N_0 g_J \mu_b J \cdot B_J \left( \frac{g \mu_0 \mu_b H}{k_B (T + T_{AF})} \right) \quad (3.5)$$

Dabei wird die antiferromagnetische Wechselwirkung durch eine effektive Spinkonzentration  $x_{eff} N_0$  und einen zusätzlichen antiferromagnetischen Temperaturbeitrag  $T_{AF}$  berücksichtigt. Der Kurvenverlauf ist durch die Brillouin-Funktion gegeben:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left( \frac{(2J+1)x}{2} \right) - \frac{1}{2J} \coth \left( \frac{x}{2} \right) \quad (3.6)$$

### 3.3.2 sp-d Wechselwirkung

Bei Ladungsträger vermitteltem Ferromagnetismus können sowohl Leitungselektronen als auch Löcher beteiligt sein. Je nach Ladungsträgertyp kommt es daher entweder zu einem Austausch zwischen dem Leitungsband (s-Band) oder dem Valenzband (p-Band) und den lokalisierten d-Elektronen. Art und Stärke der Wechselwirkung hängen davon ab, ob die Zustände hybridisieren. Ist dies nicht der Fall, kann man von einer einfachen durch Coulombabstoßung und Pauliprinzip verursachten ferromagnetischen Austauschwechselwirkung zwischen zwei anschaulich weit entfernten Zuständen ausgehen. Ist der Abstand jedoch gering, und es kommt zur Hybridisierung, dann ist die Wechselwirkung nach dem Hubbardmodell antiferromagnetisch. Der antiferromagnetische Hybridisierungsbeitrag ist dabei im Allgemeinen deutlich größer als der ferromagnetische Coulombbeitrag. Ersteres ist jedoch nur zwischen p- und d-Zuständen möglich, s-d-Hybridisierung ist aus Symmetriegründen verboten [45]. Die Beiträge aus der s-d und p-d Wechselwirkung können zu einem gemeinsamen sp-d Hamiltonian  $\hat{H}_{sp-d}$  zusammengefasst werden. Nach dem Heisenbergmodell gilt [46]:

$$\hat{H}_{sp-d} = - \sum_i J_{sp-d} (\vec{r} - \vec{R}_i) \cdot \vec{s} \cdot \vec{S}_i \quad (3.7)$$

wobei über alle lokalisierten Spins  $\vec{S}_i$  an den Kationenplätzen  $\vec{R}_i$  summiert wird. Die Austauschkonstante  $J$  hängt zudem von der Art der Wechselwirkung ab. Der s-d-Austausch besteht nur aus dem geringen ferromagnetischen Coulombbeitrag, während der p-d-Austausch auch noch den stärkeren antiferromagnetischen Hybridisierungsbeitrag beinhaltet:

$$J_{s-d} = J_{s-d}^{coul} > 0 \quad (3.8)$$

$$J_{p-d} = J_{p-d}^{coul} + J_{p-d}^{hybr} < 0 \quad (3.9)$$

$$|J_{s-d}| \ll |J_{p-d}| \quad (3.10)$$

In der Molekularfeldnäherung lassen sich die lokalisierten Spins  $\vec{S}_i$  durch einen thermischen Mittelwert  $\langle S \rangle$  ersetzen. Wird zudem über alle Kationenplätze anstatt nur über die magnetischen summiert, dann folgt mit einer effektiven Spin-konzentration  $x_{eff}$  [46]:

$$\hat{H}_{sp-d} = -s_z \langle S_z \rangle x_{eff} \cdot \sum_i J_{sp-d} (\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (3.11)$$

Daraus lässt sich schließlich die energetische Aufspaltung der Zustände an der unteren Leitungsband- bzw. oberen Valenzbandkante in Abhängigkeit von der magnetischen Quantenzahl  $m_j$  berechnen. Für Leitungselektronen gilt:

$$\Delta E_s = -N_0 \alpha x_{eff} \langle S_z \rangle m_{js} \quad (3.12)$$

und für Löcher:

$$\Delta E_p = -\frac{1}{3} N_0 \beta x_{eff} \langle S_z \rangle m_{jp} \quad (3.13)$$

Die Größen  $\alpha$  und  $\beta$  entsprechen den Austauschkonstanten für s-d bzw. p-d Austausch. Von der Größenordnung her gilt  $N_0 \alpha \approx 0.2$  eV und  $N_0 \beta \approx -1.5$

eV [45]. Dieser Unterschied ist der Grund dafür, dass n-leitende Systeme eine viel kleinere Curietemperatur haben als p-leitende. Die Curietemperatur lässt sich dabei mit Hilfe des so genannten Zener Modells in Molekularfeldnäherung berechnen [44]. Hier handelt es sich um eine vereinfachte Darstellung des Ladungsträger vermittelten Ferromagnetismus nach dem RKKY Modell, jedoch ohne Oszillationen. Diese Näherung ist nur bei geringen Ladungsträgerdichten gültig, was für Halbleiter jedoch zutrifft.

Dietl et al. haben in diesem Zusammenhang die Curietemperatur verschiedener p-leitender Halbleiterverbindungen berechnet [9]. Prinzipiell muss dabei der Energiegewinn durch p-d Austausch dem Energieaufwand durch die parallele Ausrichtung der Spins gegenübergestellt werden. Die Ausrichtung der lokalisierten d-Spins führt zu einer Erhöhung der freien Energie um den Betrag  $\Delta G_d$ . Gleichzeitig wird diese aber auf Grund der Austauschwechselwirkung mit den frei beweglichen Löchern um den Betrag  $\Delta G_p$  abgesenkt. Die Curietemperatur entspricht dem Punkt ab dem der Energiegewinn größer ist als der Energieaufwand. Für die Gesamtänderung der freien Energie  $\Delta G$  gilt demnach:

$$\Delta G = \Delta G_p + \Delta G_d = 0 \quad (3.14)$$

In der Molekularfeldnäherung wird nun angenommen, dass die lokalen Momente eine endliche Magnetisierung  $M$  und damit ein inneres Feld  $H$  hervorrufen, welches zu einer spinabhängigen Aufspaltung des p-Bandes führt. Wird dem Spinsystem der Löcher eine Suszeptibilität  $\chi_p$  und dem System der lokalisierten Momente eine Suszeptibilität  $\chi_d$  zugeschrieben, dann folgt mit  $M = \frac{\partial^2 G}{\partial H^2}$  näherungsweise:

$$\Delta G \approx -\frac{1}{2}\chi_p H^2 + \frac{1}{2} \frac{M^2}{\chi_d} \quad (3.15)$$

Für die maximale Aufspaltung der p-Zustände lässt sich mit Hilfe eines effektiven g-Faktors  $g_{eff}$  auch schreiben (3.13):

$$\Delta E = N_0 \beta \chi_{eff} \langle S_z \rangle = g_{eff} \mu_b H \quad (3.16)$$

Für die (Pauli-)Suszeptibilität gilt allgemein:

$$\chi_p = \frac{1}{4} (g_{eff} \mu_b)^2 D(E_F) \quad (3.17)$$

Mit (3.16) folgt daraus:

$$\chi_p = \frac{1}{4} \frac{\Delta E^2}{H^2} D(E_F) = \frac{1}{4} N_0^2 \beta^2 x_{eff}^2 \langle S_z \rangle^2 D(E_F) \cdot \frac{1}{H^2} \quad (3.18)$$

und für  $\Delta G_p$  aus (3.15):

$$\Delta G_p = -\frac{1}{8} N_0^2 \beta^2 x_{eff}^2 \langle S_z \rangle^2 D(E_F) \quad (3.19)$$

Aus (3.5) und (3.15) lässt sich näherungsweise auch  $\Delta G_d$  ableiten und mit Hilfe von (3.14) schließlich die Curietemperatur:

$$T_C = \frac{x_{eff} N_0 S(S+1) \beta^2 A_F D_s(E_F)}{12k_B} - T_{AF} \quad (3.20)$$

Demnach müssten p-dotiertes (Zn,Mn)O und (Ga,Mn)N Curietemperaturen von mehr 300 K haben (Abb. 3.2).

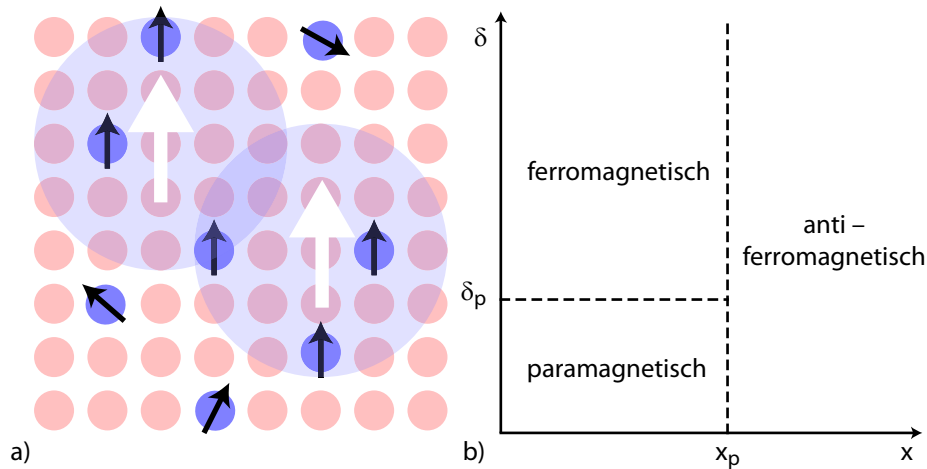


Abbildung 3.7: Gebundene magnetische Polaronen nach [43]:

a) Schwach gebundene Elektronen mit ausgedehnten Orbitalen können mit mehreren lokalisierten magnetischen Momenten ferromagnetisch oder antiferromagnetisch wechselwirken. Oberhalb der Polaronen Perkolationschwelle  $\delta_p$  überlagern sie sich über die gesamte Probe und führen zu langreichweitiger ferromagnetischer Ordnung. Darunter kann es sowohl zu Polaronen Clusterbildung als auch zu paramagnetischer Ordnung auf Grund von isolierten Momenten kommen. b) Dieser Zusammenhang lässt sich in einem schematischen Phasendiagramm bezüglich der Defektkonzentration  $\delta$  und der magnetischen Dotierkonzentration  $x$  darstellen. Die entscheidenden Größen sind die jeweiligen Perkolationschwellen  $\delta_p$  und  $x_p$ .

### 3.3.3 Gebundene magnetische Polaronen

Um den Ferromagnetismus in nicht- oder nur schwach leitenden Halbleitern zu verstehen, wurde das Modell der so genannten gebundenen magnetischen Polaronen entwickelt [43, 47, 48]. Dabei geht man von einer ferromagnetischen oder antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen schwach gebundenen Störstellen Elektronen und lokalisierten d-Elektronen aus. Die schwach gebundenen Störstellenzustände befinden sich zwischen Valenz- und Leitungsband und werden durch flache Donatoren hervorgerufen, z.B. auf Grund von Defekten. Ihre Zustände überlagern sich zu einem Störstellenband, welches analog zum sp-d Austausch mit dem d-Band der magnetischen Verunreinigungen wechselwirkt. Mikroskopisch betrachtet können die schwach gebundenen Elektronen wegen ihrer relativ langreichweitigen wasserstoffartigen Wellenfunktion mit mehreren lokalisierten magnetischen Momenten gleichzeitig koppeln und so formal ein magnetisches Polaron bilden (Abb. 3.7). Ab einer bestimmten Polaronendichte, der Perkolationschwelle für Polaronen, kommt es durch Überlapp zu langreichweitiger ferromagnetischer Ordnung. Ist die Konzentration jedoch zu gering, bilden sich isolierte ferromagnetisch Polaronencluster, welche dann zu para- oder superparamagnetischem Verhalten führen. Höhere Curietemperaturen setzen analog zum sp-d Austausch eine Hybridisierung der Defektzustände mit den d-Zuständen voraus. Hybridisierung führt allgemein zu einer erweiterten Ladungsverteilung der Polaronen und damit gleichzeitig zu einer erhöhten Austauschwechselwirkung, was sich schließlich in einer größeren Austauschkonstan-

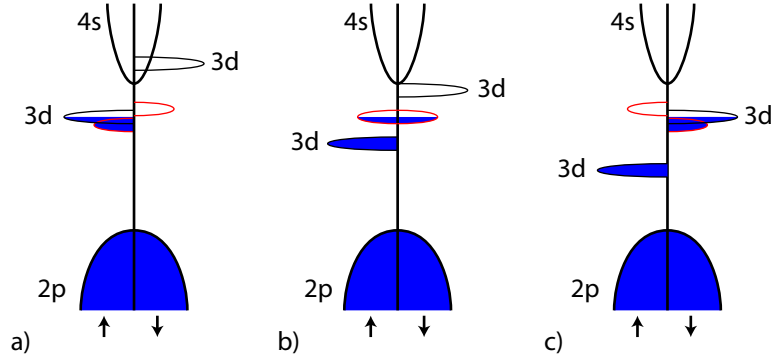


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Störstellenbands (nach [43]):  
 a) An der Fermikante hybridisiert das Störstellenband (rot) mit dem Majoritäts-d-Band. Dadurch kommt es zu einer ferromagnetischen Wechselwirkung der Störstellenelektronen mit den d-Elektronen und zu einer spinabhängigen Bandaufspaltung. b) Keine Hybridisierung zwischen Störstellenband und d-Band. Die Austauschkonstante ist klein und die Curietemperatur sehr niedrig. c) Das Störstellenband hybridisiert mit dem Minoritäts-d-Band. Die Störstellenelektronen wechselwirken jetzt antiferromagnetisch mit den d-Elektronen, und es kommt wieder zu einer spinabhängigen Bandaufspaltung.

te niederschlägt. Im Rahmen der Molekularfeldnäherung lässt sich die Curietemperatur wie folgt abschätzen [43]:

$$T_C = \sqrt{S(S+1)s^2x\frac{\delta}{3}} \cdot J_0 \frac{\omega_c}{k_B} \quad (3.21)$$

wobei  $S$  für den Spin der magnetischen Kationen,  $s$  für den Spin der Elektronen,  $x$  für die magnetische Dotierkonzentration und  $\delta$  für die Defektkonzentration steht. Die Konstante  $\omega_c$  hängt von der Kristallstruktur bzw. ihrer Packungsdichte ab. Sie ist definiert als das Produkt aus dem Kation/Anion Volumenverhältnis  $(r_k/r_a)^3$  (Kationenradius  $r_k$ , Anionenradius  $r_a$ ) und einem konstanten Faktor  $f_0 = 0.74$ . Für Co dotiertes ZnO geht man üblicherweise von einer Austauschkonstante von  $J_0 = 1.5$  eV aus [49]. Mit  $S=3/2$ ,  $s=1/2$ ,  $x=0.1$ ,  $\delta = 0.01$  und  $\omega_c = 0.06$  liefert (3.21) eine Curietemperatur von nur 18 K. Curietemperaturen von mehr als 300 K erfordern eine 17 mal größere Austauschwechselwirkung, was durch einen entsprechenden Faktor  $\alpha$  dargestellt wird. Äquivalent dazu ist eine größere Kristallkonstante ( $\omega_c^{eff} = f_0 \cdot (r_k^{eff}/r_a)^3$ ) mit einem effektiven Kationenradius  $r_k^{eff}$ :

$$J_{eff} = \alpha \cdot J_0 = \left( \frac{r_k^{eff}}{r_k} \right)^3 \cdot J_0 \quad (3.22)$$

Die Ursache für die höhere Austauschkonstante muss in der Hybridisierung liegen. Ob es dazu kommt oder nicht, hängt vor allem von der Lage des d-Bandes und somit von der Art der magnetischen Ionen ab. In einer schematischen, spin aufgelösten Banddarstellung lassen sich drei Fälle unterscheiden (Abb. 3.8). Je

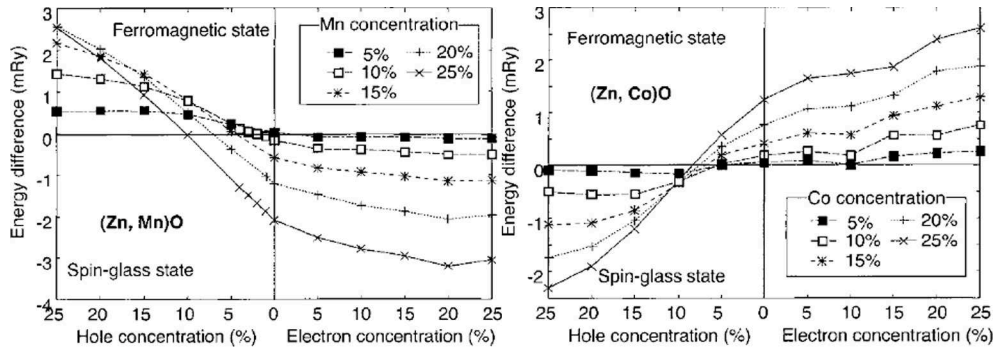


Abbildung 3.9: Ferromagnetischer Grundzustand nach Sato et al. [50]:

Je nach Dotierelement kommt es entweder zu Löcher- oder Elektronen vermittelter ferromagnetischer Wechselwirkung, die durch Doppelaustausch stabilisiert wird. Je höher die magnetische bzw. elektrische Dotierung, desto stabiler der ferromagnetische Grundzustand.

nach Lage des d-Bandes hybridisiert das Störstellenband entweder mit dem Majoritäts- oder dem Minoritäts-d-Band. Ersteres führt zu einer ferromagnetischen und zweiteres zu einer antiferromagnetischen Kopplung zwischen den Störstellen Elektronen und den lokalisierten magnetischen Momenten und damit zu einer spinabhängigen Aufspaltung des Störstellenbands. Liegt das Störstellenband jedoch außerhalb der d-Bänder, so kommt es zu keiner Hybridisierung, und die Austauschwechselwirkung bleibt schwach. Demzufolge hängen die ferromagnetischen Eigenschaften direkt vom Dotierelement ab. Elementabhängige experimentelle Untersuchungen der Magnetisierung scheinen dies zu bestätigen [51].

Allgemein geht man davon aus, dass die Polarisierung des Störstellenbands erst durch die Wechselwirkung mit den dotierten magnetischen Momenten hervorgerufen wird. Prinzipiell ist jedoch auch eine spontane Polarisierung ohne magnetische Dotierung denkbar, vorausgesetzt die Störstellen tragen selbst ein magnetisches Moment. Wang et al. haben diesbezüglich Berechnungen angestellt und herausgefunden, dass Zink Fehlstellen in undotiertem ZnO magnetische Momente von  $0.49$  bis  $0.74 \mu_B$  induzieren könnten [52]. Diese befänden sich in Form von ungepaarten 2p Elektronen auf den umgebenden Sauerstoffplätzen.

### 3.3.4 Doppelaustausch

Nach Ab-initio-Rechnungen von Sato et al. hat magnetisch dotiertes ZnO einen ferromagnetischen Grundzustand im Bereich hoher magnetischer bzw. elektrischer Dotierungen (Abb. 3.9). Darauf aufbauend wurde ein theoretisches Modell entwickelt wonach Doppelaustausch zur Stabilisierung eines Ladungsträger vermittelten Ferromagnetismus führt [50, 53, 54]. Dieser kann je nach Dotierelement sowohl in p- als auch in n-leitenden Systemen auftreten. Problematisch ist, dass die theoretischen Vorhersagen sehr stark von der Bandstrukturrechnung abhängen. Je nachdem wie man die Bandstruktur berechnet, erhält man entweder einen ferromagnetischen [55] oder einen antiferromagnetischen [56] Grundzustand.

ZnO Eigenschaften	
Molmasse	81.39 g/mol
Dichte	5.61 g/cm <sup>3</sup>
Schmelzpunkt	1975 °C
Thermische Leitfähigkeit	0.54 W/(cm · K)
Elektrischer Widerstand	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>9</sup> Ωcm
Elektrische Mobilität	0.5 - 200 cm <sup>2</sup> /Vs
Dielektrizitätskonstante	7.80 - 8.75
Brechungsindex	2.15 (λ = 434 nm)
Direkte Bandlücke	3.37 eV
Exzitonen Bindungsenergie	60 meV
Effektive Masse	0.24 (LB) / 0.59 (VB)
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P6 <sub>3</sub> mc / C <sub>6v</sub> <sup>4</sup> /186
Strukturtyp	Wurtzite
Gitterkonstanten	a = 0.3249 nm , c = 0.52042 nm

Tabelle 3.1: Physikalische Eigenschaften von ZnO [57]

### 3.4 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ als verdünnter magnetischer Halbleiter

Im Rahmen dieser Arbeit wurden dünne Schichten aus Cobalt dotiertem ZnO untersucht. Co dotiertes ZnO ist mehreren experimentellen und theoretischen Untersuchungen zur Folge ein vielversprechender Kandidat für einen bei Raumtemperatur ferromagnetischen verdünnten magnetischen Halbleiter. Um Cobalt haltige Ausscheidungen bzw. antiferromagnetische Wechselwirkungen zu vermeiden, wurde mit einer niedrigen magnetischen Dotierung von  $x=5\%$  gearbeitet. In der Literatur wird vorausgesetzt, dass hier mit einem Sättigungsmoment von bis zu  $2 \mu_b/\text{Co}$  zu rechnen ist [11].

ZnO ist ein transparenter und stabiler II-VI Halbleiter mit einer großen direkten Bandlücke von 3.37 eV. Zu den weiteren Schlüsseleigenschaften zählen eine hohe Exzitonen Bindungsenergie von 60 meV, ein hoher piezoelektrischer Effekt von  $1.2 \text{ C/m}^2$  und eine hohe thermische Leitfähigkeit von  $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . ZnO kommt wegen seiner prädestinierten physikalischen wie auch chemischen Eigenschaften in zahlreichen Anwendungsgebieten zum Einsatz [58], so z.B. in blauen Leucht- bzw. Laserdioden [59, 60], im Bereich der Herstellung von Solarzellen und LCD Bildschirmen [61], als UV-Blocker in Sonnenschutzmitteln, als Nahrungsergänzungsmittel, als Katalysator, als Farbpigment, als Zusatz bei der Herstellung von Autoreifen, als Zementbeimischung sowie als Komponente in Varistoren. Erst seit den 90er Jahren wird ZnO auch vermehrt in der Elektronik bzw. Halbleitertechnologie eingesetzt.

#### 3.4.1 Kristallstruktur

II-VI Halbleiter kristallisieren üblicherweise in der hexagonalen Wurtzit- oder kubischen Zinkblendestruktur. Beide Strukturen entstehen auf Grund der  $sp^3$

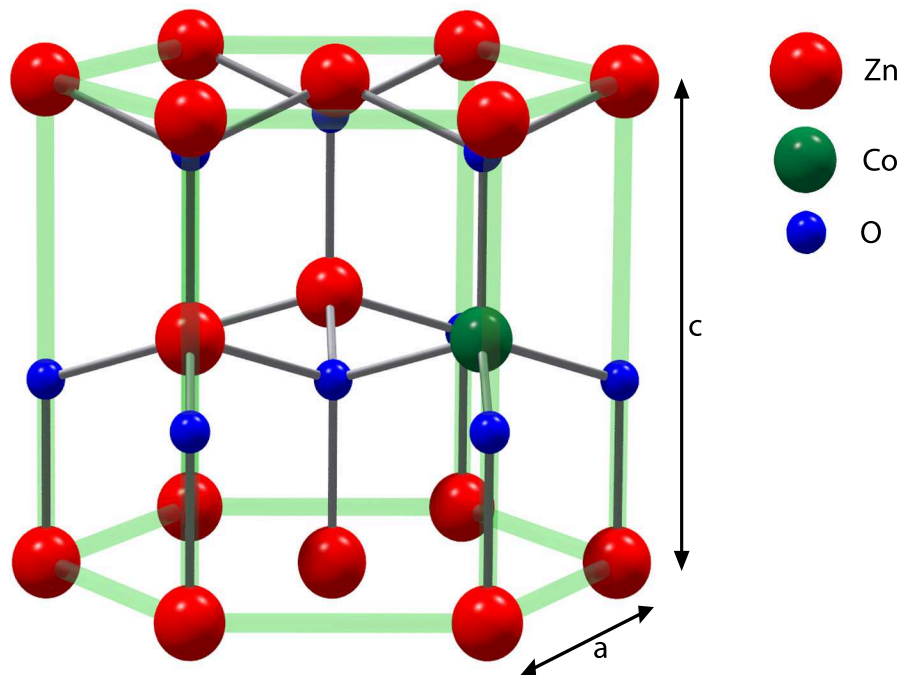


Abbildung 3.10: Kristallstruktur von Co dotiertem ZnO: *ZnO* kristallisiert in der hexagonalen Wurtzitstruktur. Bei 5%iger Cobalt Dotierung wird jedes 20-igste Zink Atom durch ein Cobalt Atom ersetzt.

Bindung zwischen den Gruppe-II Kationen und den Gruppe-VI Anionen, dabei ist jedes Ion tetraedrisch von vier anderen Ionen umgeben. Bei der Wurtzitstruktur handelt es sich um eine hexagonal dichteste Kugelpackung mit der Stapelfolge „ABABAB“, die Zinkblendestruktur ist eine kubisch dichteste Kugelpackung mit der Abfolge „ABCABC“. Im Fall von ZnO ist die Wurtzitstruktur die stabile Phase (Abb. 3.10). Sie gehört zur Raumgruppe  $P6_3mc$  mit den Gitterkonstanten  $a = 0.325$  nm und  $c = 0.520$  nm. Dabei kommen jeweils zwei Formeleinheiten auf eine Einheitszelle, das Zellvolumen beträgt  $47.431 \text{ \AA}^3$ . Cobalt setzt sich in der Regel auf die Zinkplätze, was in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration zu Abweichungen von der ursprünglichen Gitterkonstante führt. Dieser Zusammenhang ist meist linear und folgt Vegarts Gesetz [62, 46]:

$$a(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}) = a(\text{ZnO}) + x \cdot (a(\text{CoO}) - a(\text{ZnO})) \quad (3.23)$$

Dieses gilt solange sich das Cobalt in die Kristallstruktur integriert und keine Fremdphasen bildet. Messungen der Gitterkonstante ermöglichen so die Bestimmung der maximalen Löslichkeit. Bei Cobalt dotiertem ZnO kommt man je nach Herstellungsmethode auf Werte zwischen 10 und 50% [21].

### 3.4.2 Bandstruktur

Die Bandstruktur von ZnO wird maßgeblich durch die  $sp^3$  Hybridisierung zwischen den Zink und den Sauerstoff Ionen bestimmt. Die leeren 4s-Zustände der  $\text{Zn}^{2+}$  Ionen bilden dabei das Leitungsband und die besetzten 2p-Zustände



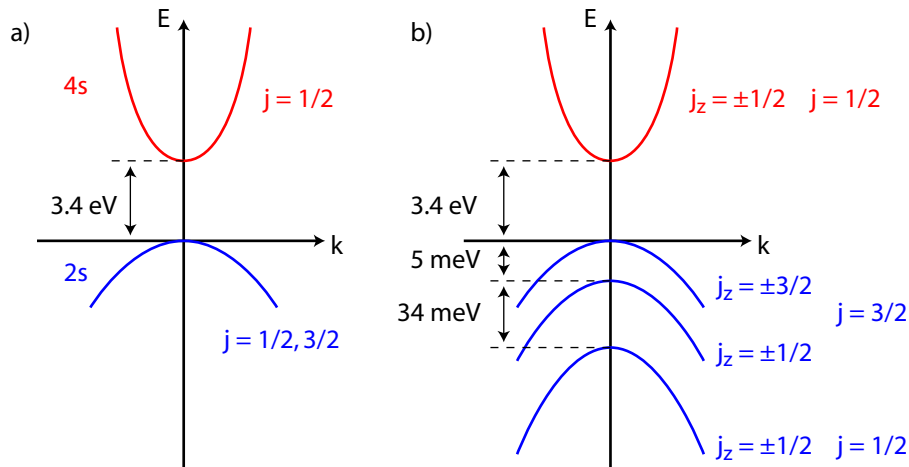


Abbildung 3.11: Bandstruktur von ZnO (schematisch):

a) Am  $\Gamma$ -Punkt, also bei  $k=0$ , lässt sich die Bandstruktur über die Dispersionsrelation  $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$  eines freien Elektronengases mit einer effektiven Masse  $m^*$  nähern. Die s-Zustände bilden dabei ein 2-fach entartetes Leitungsband und die p-Zustände ein 6-fach entartetes Valenzband. Die direkte Bandlücke beträgt 3.4 eV. b) Das Kristallfeld und die Spin-Bahn-Kopplung heben die Entartung des Valenzbandes teilweise auf. Das ursprüngliche Valenzband spaltet daher in drei spinentartete Unterbänder auf.

der  $\text{O}^{2-}$  Ionen das Valenzband [63]. Für die s-Zustände im Leitungsband gilt  $l = 0$ ,  $s = \frac{1}{2} \Rightarrow j = \frac{1}{2}$  und für die p-Zustände im Valenzband  $l = 1$ ,  $s = \frac{1}{2} \Rightarrow j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ . Das s-Band ist demnach 2-fach und das p-Band 6-fach entartet (Abb. 3.11a). Durch die Spin-Bahn-Kopplung und das Kristallfeld wird die Entartung des Valenzbandes jedoch teilweise aufgehoben, was schließlich in drei spinentarteten Valenzbändern und einem Leitungsband resultiert (Abb. 3.11b). Die Bandlücke zwischen Leitungs- und Valenzband beträgt ca. 3.4 eV, die Aufspaltung des Valenzbandes dagegen liegt im meV Bereich. Das spinaufgelöste 3d-Band des Cobalts ist wegen der starken Lokalisierung sehr flach. Nach den Hund'schen Regeln müssten 5 Elektronen pro Atom im Spin-Up und 2 im Spin-Down Band sein. Demnach ist das Majoritäts-d-Band (Spin-Up) unterhalb der Fermienergie und das Minoritäts-d-Band (Spin-Down) knapp drüber einzuordnen, wobei die Fermikante noch innerhalb des Minoritätsbandes liegt (Abb. 3.8c).

Bandstrukturrechnungen an ZnO liefern in Abhängigkeit der von Näherungen meist eine zu kleine Bandlücke (Abb. 3.12), was häufig zu falschen theoretischen Vorhersagen in Bezug auf den Ferromagnetismus führen kann [55].

### 3.4.3 Defekte

Kristalldefekte können die Eigenschaften eines Halbleiters entscheidend beeinflussen. Je nach räumlicher Ausdehnung wird allgemein zwischen Punktdefekten, Liniendefekten, Flächendefekten und Volumendefekten unterschieden [64]. Am häufigsten treten Punktdefekte auf. Man unterscheidet dabei zwischen Fehlstellen, Zwischengitterplätzen und Substitutionsatomen. Bei Fehlstellen handelt

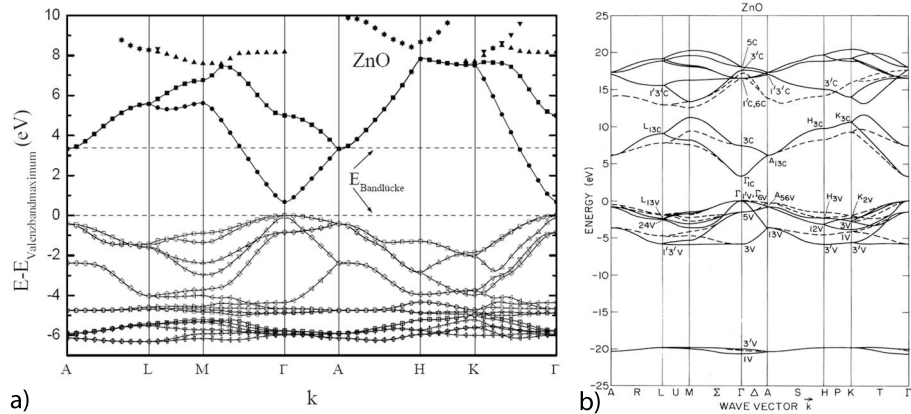


Abbildung 3.12: Bandstruktur von ZnO (berechnet):

a) Bandstruktur auf Basis der Dichtefunktionaltheorie in der Lokalen Dichte Näherung. Man erkennt die am  $\Gamma$  Punkt erwartete Aufspaltung des Valenzbandes, die Energielücke ist jedoch auf Grund der Näherungen zu klein [65]. b) Im Vergleich dazu dieselbe Bandstruktur berechnet mit der Tight-Binding Methode [66].

es sich um nicht besetzte Gitterplätze, also fehlende Atome im Kristallgitter. Zwischengitterplätze sind Defekte bei denen sich bestimmte Atome zwischen benachbarten Gitterplätzen, also außerhalb der Gitterperiodizität, befinden. Unter Substitutionsatomen versteht man kristalleigene oder fremde Atome, die andere Atome auf ihren Gitterplätzen ersetzen, also substituieren. Punktdefekte können sowohl neutral als auch geladen sein. Da eine elektrische Aufladung des Kristalls thermodynamisch nicht möglich ist, müssen geladenen Defekte neutralisiert werden. Bei ionischen Verbindungen geschieht dies z.B. durch paarweise neutrale Defekte. Dabei handelt es sich entweder um Anion/Kation Fehlstellenpaare oder Anionen (Kationen) Fehlstellen zusammen mit Kationen (Anionen) Zwischengitterplätzen. Bei ersteren spricht man von Schottky Defekten, bei zweiteren von Frenkel Defekten. Im Fall von einzelnen Defekten muss die Ladung durch am Defekt gebundene Elektronen bzw. Löcher neutralisiert werden. Man spricht hier auch von Farbzentren. Die entsprechenden Elektronenzustände liegen zwischen dem Leitungs- und Valenzband und können sich zu Störstellenbändern überlagern. Bei schwacher Bindung können die Defektladungen in das Leitungsband (Valenzband) angeregt werden. Dieses führt zur so genannten intrinsischen elektrischen Hintergrunddotierung. Voraussetzung hierfür ist, dass die Defektzustände möglichst flache Donatoren bzw. Akzeptoren sind, sich also möglichst nah am Leitungs- bzw. Valenzband befinden.

Im Fall von Cobalt dotiertem ZnO sind folgende Punktdefekte möglich: Sauerstoff Fehlstellen ( $V_O$ ), Zink Fehlstellen ( $V_{Zn}$ ), Sauerstoff Zwischengitterplätze ( $O_i$ ), Zink Zwischengitterplätze ( $Zn_i$ ), Zink/Sauerstoff Substitutionen ( $Zn_O/O_{Zn}$ ) und Cobalt Substitutionen ( $Co_{Zn}$ ). Wobei  $Co_{Zn}$  Defekte im Rahmen der magnetischen Dotierung erwünscht sind. Es ist jedoch immer noch unklar welches die dominierenden intrinsischen Defekte: ZnO ist auf Grund der intrinsischen Dotierung immer n-leitend. Die dominierenden Defekte könnten demnach Donatoren sein, also entweder Sauerstoff-Fehlstellen oder Zink-Zwischengitterplätze.

Zwar deutet einiges auf Sauerstoff Fehlstellen hin, jedoch handelt es sich dabei um tiefe Donatoren mit relativ stark gebundenen Elektronen. Experimentellen Schätzungen zur Folge können Sauerstoff Fehlstellen eine Dichte von bis zu  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  erreichen [67], was einer Konzentration von ungefähr 2.5% entspricht und damit im Bereich der magnetischen Dotierung liegt.

Unter thermodynamischen Gesichtspunkten entstehen Defekte dann, wenn sie zu einer Absenkung der freien Energie führen. Hierüber lässt sich die zu erwartende Defektkonzentration im thermodynamischen Gleichgewicht berechnen [64]. Die entscheidende Größe ist dabei die Formationsenergie, also die Energie, die bei der Entstehung eines Defekts benötigt oder freigesetzt wird. Je größer sie ist, desto unwahrscheinlicher die Entstehung des Defekts. Für die Defektkonzentration  $\frac{n}{N}$  gilt demnach [68]:

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E_f - TS_f + pV_f}{k_B T}\right) \quad (3.24)$$

mit der Formationsenergie  $E_f$  sowie den entsprechenden Beiträgen aus der Entropie  $TS_f$  und der Volumenarbeit  $pV_f$ . Kohan et al. haben die Formationsenergie für verschiedene intrinsische Punktdefekte in ZnO berechnet [68]. Die häufigsten Defekte sind demnach Sauerstoff Fehlstellen ( $V_O$ ) gefolgt von Zink Fehlstellen ( $V_{Zn}$ ) und Zink Zwischengitterplätzen ( $Zn_i$ ). In Tab. 3.2 sind die jeweiligen Formationsenergien für verschiedene Ladungszustände aufgelistet. Diese hängen davon ab ob der Zink Partialdruck hoch oder niedrig ist bzw. ob sich die jeweilige Zustandsenergie nah an der Leitungs- (LB) oder Valenzbandkante (VB) befindet. Je nachdem welche Fermienergie bei gegebenem Defekt angenommen wird, weisen jeweils andere Ladungszustände die niedrigste Formationsenergie auf (Abb. 3.13). Das heißt es hängt von der Fermienergie ab welcher Ladungszustand sich bei gegebenem Defekt bildet. Gleichzeitig bedeutet das, dass geladene Defekte nur in einem bestimmten Energiebereich stabil sind. Nach Tab. 3.2 bilden sich geladene Sauerstoff Fehlstellen ( $V_O^{2+}$ ) nur unterhalb einer Energie von 0.17 eV (relativ zum Valenzband), d.h. sie sind nach dieser Berechnung tiefe Donatoren und könne nicht für die intrinsische n-Leitung in ZnO verantwortlich sein. Bei einer eventuellen p-Dotierung haben sie jedoch eine kompensierende Wirkung. Geladene Zink Zwischengitterplätze dagegen sind auch bei höheren Energien von bis zu 0.45 eV stabil. Aktuelle Berechnungen zur Folge liegen sie sogar nur 0.15 eV unter dem Leitungsband [69] und sind somit flache Donatoren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass nach der Theorie Sauerstoff Fehlstellen quantitativ die dominierenden Defekte in ZnO sind, Zink Zwischengitterplätze jedoch wahrscheinlich zur elektrischen Hintergrunddotierung führen. Die Ergebnisse hängen jedoch sehr stark von den Bandstrukturrechnungen ab. Diese sind aber vor allem in Bezug auf die Bandlücke nicht immer zuverlässig.

#### 3.4.4 Fremdphasen

Eine magnetische Dotierung des Wirtshalbleiters kann immer zur Bildung unerwünschter Fremdphasen führen. Diese können sowohl in Form von ausgedehnten Schichten oder als Cluster auftreten. Im Fall von Cobalt dotiertem Zinkoxid

Defekt	$E_f^{VB}$ (eV)		$E_f^{LB}$ (eV)		$\Delta E_{\min}$ (eV)	n/N
	$p_{Zn}^{\max}$	$p_{Zn}^{\min}$	$p_{Zn}^{\max}$	$p_{Zn}^{\min}$		
$Zn_i^{2+}$	0.87	4.88	7.67	11.68	0 - 0.41	$10^{-30} - 10^{-10}$
$Zn_i^{1+}$	1.28	5.29	4.68	8.69	0.41 - 0.45	
$Zn_i^0$	1.73	5.74	1.73	5.74	0.45 - 3.4 (0.9)	
$V_{Zn}^{2-}$	6.60	2.59	-0.20	-4.21	0.78 - 3.4 (0.9)	$10^{-25} - 10^{-5}$
$V_{Zn}^{1-}$	5.82	1.80	2.42	-1.59	0.35 - 0.78	
$V_{Zn}^0$	5.47	1.46	5.47	1.46	0 - 0.34	
$V_O^{2+}$	-0.32	3.69	6.47	10.49	0 - 0.17	$10^{-20} - 1$
$V_O^0$	0.02	4.02	0.02	4.02	0.17 - 3.4 (0.9)	

Tabelle 3.2: Formationsenergien der häufigsten intrinsischen Defekte in ZnO: Entnommen aus [68].  $E_f^{VB}$  und  $E_f^{LB}$  stehen für die jeweiligen Formationsenergien an der oberen Valenzband- ( $E = 0$  eV) bzw. unteren Leitungsbandkante ( $E = 3.4$  eV). Dabei wird zwischen hohem ( $p_{Zn}^{\max}$ ) und niedrigem ( $p_{Zn}^{\min}$ ) Zinkdruck unterschieden.  $\Delta E_{\min}$  steht für den stabilen Energiebereich (0 - 3.4 eV) des entsprechenden Ladungszustands, also den Bereich in dem der jeweilige Ladungszustand die vergleichsweise niedrigste Formationsenergie aufweist. In der letzten Spalte sind die zu erwartenden Defektkonzentrationen angegeben. Die Ergebnisse hängen dabei sehr stark von der Güte der berechneten Bandstruktur ab, welche in diesem Fall jedoch eine viel zu niedrige Bandlücke von nur 0.9 eV statt 3.4 eV aufweist (siehe 3.4.2).

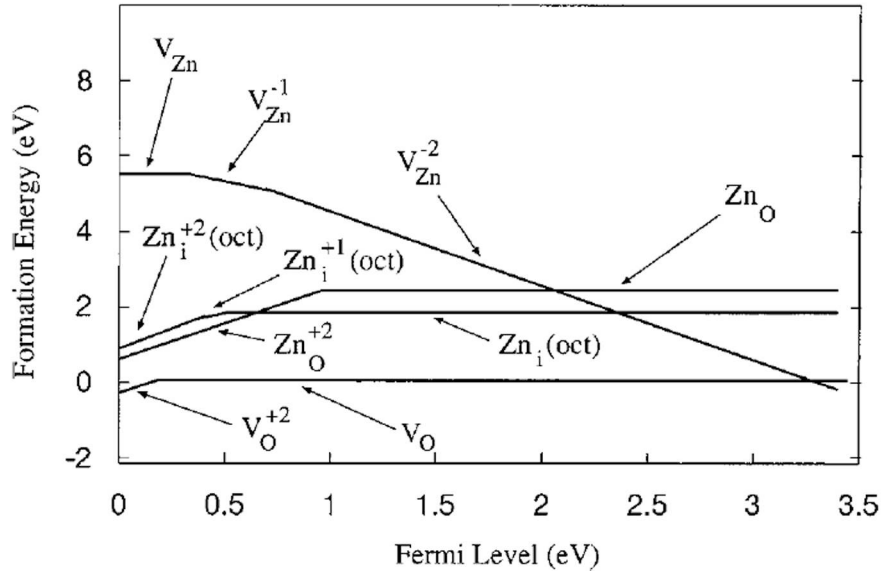


Abbildung 3.13: Formationsenergie in Abhängigkeit von der Fermienergie [68]: Je nach Fermienergie unterscheiden sich die Formationsenergien der jeweiligen Defektzustände in Abhängigkeit von der Ladung. Geladene Defekte sind daher nur in einem bestimmten Energiebereich innerhalb der Bandlücke stabil, d.h sie weisen dort die geringste Formationsenergie auf.

Phase	Magnetismus	$T_C$ ( $T_N$ )
Co	ferromagnetisch	1373 K
CoZn	ferromagnetisch	468 K
CoO	antiferromagnetisch	291 K

Tabelle 3.3: Mögliche Fremdphasen in  $Zn_{1-x}Co_xO$  [20]

ist vor allem die Ausscheidung von metallischem Cobalt, Cobaltoxid oder einer Cobalt-Zink Legierung vorstellbar. Metallisches Co und CoZn sind ferromagnetisch mit Curietemperaturen von über 300 K, wohingegen Cobaltoxid Verbindungen meist antiferromagnetisches Verhalten aufweisen (Tab. 3.3). Während sich homogene Fremdphasen relativ leicht nachweisen lassen, ist dies bei Clustern mit einer Größenordnung von wenigen Nanometern deutlich schwieriger [70]. Bei einer relativ geringen Dotierkonzentration von 5% ist die Bildung von ferromagnetischen Clustern daher nicht auszuschließen. Co Cluster könnten bei einer ausreichend großen Anzahl ähnliche magnetische Momente erzeugen wie ein intrinsisch ferromagnetischer Halbleiter. Wenn das Cobalt vollständig in metallischer Phase vorliegt, würde man bei einer 50 nm x 5 mm x 5 mm  $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$  Probe ein magnetisches Moment von ca.  $4.3 \times 10^{-5}$  emu erwarten. Extrinsischer Magnetismus wäre dann zwar im Rahmen von magnetometrischen Messungen sichtbar, hätte aber keine entscheidenden Folgen für magnetoelektrische Eigenschaften wie Spinpolarisation oder Magnetowiderstand. Verdünnte magnetische Halbleiter, die nur extrinsischen Ferromagnetismus aufweisen, sind unter diesem Gesichtspunkt keine ferromagnetischen Halbleiter und somit nur beschränkt für den Einsatz in der Spintronik geeignet. Bei ausreichend großem Abstand führen ferromagnetische Cluster im Allgemeinen zu superparamagnetischem Verhalten. Ein solches Verhalten kann aber sowohl durch extrinsische als auch intrinsische Cluster hervorgerufen werden und ist somit kein eindeutiger Hinweis auf Co Cluster. Jedoch entstehen Fremdphasen vorzugsweise bei hohen Temperaturen und niedrigen Sauerstoffdrücken [30]. Gerade aber niedrige Sauerstoffdrücke scheinen ein entscheidender Faktor im Hinblick auf den Ferromagnetismus zu sein. Daher ist es äußerst schwierig, die Existenz von Fremdphasen in ferromagnetischen Proben gänzlich auszuschließen.

### 3.5 Ziele

Das Hauptziel dieser Arbeit ist die Erforschung des Ferromagnetismus in Cobalt dotiertem ZnO. Der erste und wichtigste Schritt ist die Herstellung von ferromagnetischen  $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$  Filmen. Dabei kommt es vor allem auf eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit an, die eine systematische Charakterisierung ermöglicht. Darauf aufbauend sollen strukturelle, magnetische, magnetoelektrische sowie magnetooptische Untersuchungen Aufschluss darüber geben, inwieweit sich der beobachtete Ferromagnetismus durch eine der bestehenden Theorien erklären lässt bzw. ob die Verbindung in diesem Zusammenhang für Anwendungen in der Spintronik geeignet ist. Es muss also zwischen physikalischen und technologischen Fragestellungen unterschieden werden.

Physikalisch interessiert vor allem der Ursprung des Ferromagnetismus:

- Ist der Ferromagnetismus intrinsischer oder extrinsischer Natur bzw. gibt es Hinweise auf Cobalt Cluster?
- Handelt es sich hierbei um eine neue Art von Ferromagnetismus oder lassen sich die Beobachtungen auch durch bestehende Theorien erklären?

Aus den physikalischen Fragestellungen ergibt sich eine Reihe von Erklärungsmöglichkeiten, die im Laufe dieser Arbeit jeweils mit den verschiedenen experimentellen Ergebnissen verglichen werden:

1. Ladungsträger vermittelter Ferromagnetismus (klassischer DMS)
2. Defektinduzierter Ferromagnetismus (Polaronenmodell)
3. Ferromagnetische Fremdphasen (Cobalt Cluster)

Unter technologischen Gesichtspunkten kommt es vor allem auf den Grad der Spinpolarisation an:

- Sind die am elektrischen Transport teilnehmenden Ladungsträger spinpolarisiert?
- Inwieweit sind diese und ähnliche Verbindung für die Spintronik geeignet?

Untersuchungen der magnetoelektrischen Eigenschaften können Aufschluss darüber geben, ob der Ferromagnetismus zu Spinpolarisation führt oder ob die Spins in diesem Zusammenhang lokalisiert sind. Für den Fall, dass es zu Spinpolarisation kommt, hängt es von den jeweiligen Bedingungen und im speziellen der Curietemperatur ab, inwieweit die Verbindung für Spintronik Anwendungen geeignet ist. Voraussetzung für technische Anwendungen ist Ferromagnetismus und Spinpolarisation oberhalb von Raumtemperatur. Das erste Kriterium ist daher, dass die untersuchten Proben ferromagnetisches Verhalten oberhalb von Raumtemperatur aufweisen:

1. Ferromagnetismus oberhalb von Raumtemperatur
2. Spinpolarisation

## 4 Filmherstellung

Bei den hier untersuchten Proben handelt es sich um dünne Filme mit einer Dicke zwischen 20 und 80 nm, die mittels Laserablation auf einkristallinen  $5 \times 5$  mm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1\bar{1}02$ ) Substraten deponiert wurden. Um den Einfluss magnetischer bzw. nicht magnetischer Dotierungen genauer zu untersuchen, wurden neben  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  auch entsprechende ZnO basierende Vergleichsproben hergestellt. Insgesamt kamen folgende Verbindungen zum Einsatz:

- ZnO (undotierte Referenzverbindung)
- $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  (5% magnetisch dotierte Hauptverbindung)
- $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  (5% nicht magnetisch dotierte Vergleichsverbindung)
- $\text{Zn}_{0.85}\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  (10% nicht magnetisch codotierte Vergleichsverbindung)

### 4.1 Laserablation

Einer der Gründe für die teils widersprüchlichen experimentellen Ergebnisse bezüglich der magnetischen Eigenschaften von Cobalt dotiertem ZnO liegt in den unterschiedlichen Herstellungsprozessen. Es hat sich gezeigt, dass im Fall von oxidischen DMS Verbindungen vor allem die Laserablation eine erfolgversprechende Methode zu sein scheint ferromagnetische Filme herzustellen [21]. Die Laserablation ist eine Dünnschichtdepositionsmethode, bei der Material aus einer beliebigen Volumenprobe (Target) durch das Beschießen mit hochenergetischen Laserpulsen herausgelöst wird, um anschließend auf einer Substratoberfläche zu kondensieren. Bei einer Pulsdauer von nur wenigen Nanosekunden erzeugt ein fokussierter Laserstrahl eine ausreichend hohe Leistung, um Bindungen aufzubrechen und das Material explosionsartig zu verdampfen (Abb. 4.1). Atome, Ionen, Elektronen sowie größere Partikel werden dabei senkrecht zur Targetoberfläche herausgeschleudert (ablatiert) und erzeugen eine entsprechend leuchtende Plasmakeule. Ein großer Vorteil der Laserablation ist, dass praktisch jedes Material deponiert werden kann. Hinzu kommt, dass im Fall von komplexen Verbindungen die Stöchiometrie erhalten bleibt, d.h. die Stöchiometrie im Plasma ist in der Regel dieselbe wie im Target. Ein weiterer Vorteil ist die freie Wahl des Hintergrundgases, denn im Gegensatz zu anderen Methoden wie der Kathodenzerstäubung ist der eigentliche Ablationsprozess unabhängig vom verwendeten Gas. Nachteile liegen in einer relativ inhomogenen Deposition und einer häufig beobachteten Tröpfchenbildung auf der Filmoberfläche. Das Prinzip der Laserablation beruht auf der thermischen bzw. elektrischen Wechselwirkung zwischen Laserstrahl und Materialoberfläche [71]. Photonen regen dabei Elektronen an, die beim Relaxieren ihre Energie teilweise an das

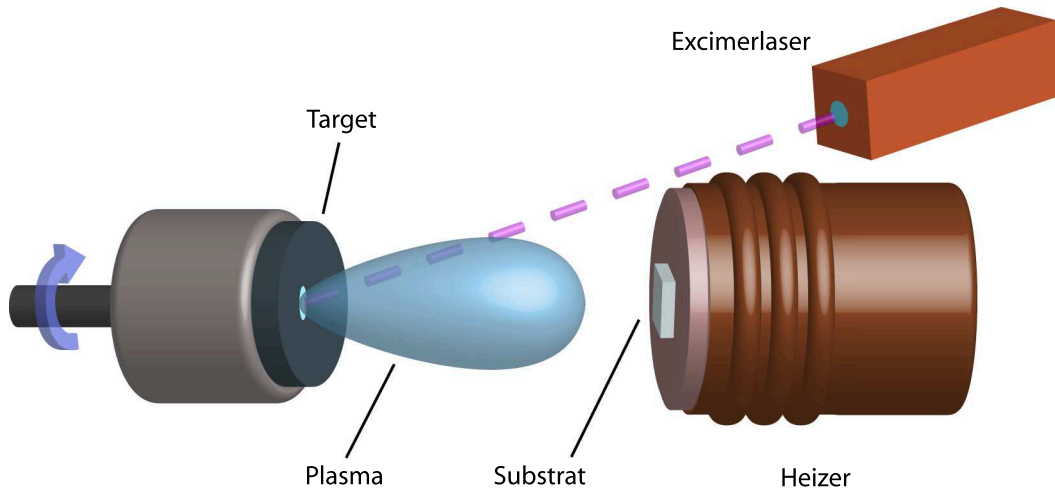


Abbildung 4.1: Laserablation:

Prinzip der Laserablation: Laserpulse treffen auf ein rotierendes Target und tragen Material ab, welches sich in Form einer leuchtenden Plasmakeule in Substratrichtung ausbreitet. Das Substrat ist üblicherweise auf einem entsprechenden Heizkörper aufgebracht.

Gitter übertragen. Die Folge ist, dass die thermische Energie steigt und einige Bindungen direkt aufbrechen. Sobald die lokale Oberflächentemperatur den Siedepunkt übersteigt, verdampft das Material ruckartig. Es bildet sich ein großer Druckgradient, der dazu führt, dass das Material senkrecht von der Targetoberfläche weg geschleudert wird und schließlich auf dem Substrat aufwächst. Durch Wechselwirkungen zwischen dem Laserstrahl und dem Plasma können einige Ionen auch wieder auf das Target zurückgeschleudert werden und so weiteres Material abspalten. Ein typisches Problem der Laserablation ist, dass häufig größere Partikel aus dem Target herausgelöst werden und sich auf der Filmoberfläche absetzen. Dieses liegt an dem sogenannten hydrodynamischen Sputterprozess. Wiederholtes Schmelzen und Abkühlen der Oberfläche führt nämlich zur Bildung  $\mu\text{m}$  großer Tröpfchen, die sich nach einer Zeit vom Target ablösen. Dem kann man durch eine möglichst geringe Laserenergie und eine gleichmäßige Ablation entgegenwirken. Die Ausbreitung des Plasmas hängt entscheidend vom Hintergrunddruck ab. Bei geringem Druck (Vakuum) ist auch die Streuung gering, was folglich zu einem länglichen, gerichteten und schwach leuchtenden Plasma führt. Die kinetische Energie der Teilchen ist höher und ihre Ausbreitung gerichteter. Die Materialabscheidung wird dadurch aber auf einen räumlich kleinen Bereich begrenzt. Geringer Druck führt also zu einer relativ inhomogenen Deposition. Anders sieht es bei hohem Druck aus. Durch die Streuung an Atomen des Hintergrundgases wird das Plasma breiter und die Leuchtkraft stärker. Die zusätzlichen Streuprozesse lenken die Teilchen in alle Richtungen ab. Die Deposition ist damit homogener und die kinetische Energie geringer. Je größer der Abstand zwischen Target und Substrat, desto homogener die Deposition und kleiner die Rate. Je nach Druck gibt es jedoch einen bestimmten Grenzabstand ab dem die Depositionsrate einbricht. Optima-



Lambda Physik COMPex 301 (Baujahr 1996)	
Typ	Excimerlaser
Lasergas	KrF
Wellenlänge	248 nm (UV)
Maximale Energie	1000 mJ
Pulsdauer	20 ns
Maximale Leistung	50 MW
Frequenzbereich	1 - 10 Hz

Tabelle 4.1: Lasereigenschaften [72]

le Bedingungen herrschen wenn sich das Substrat wenige Millimeter hinter dem sichtbaren Bereich des Plasmas befindet. Durch die Wahl des Hintergrundgases lässt sich die Filmzusammensetzung beeinflussen: Reaktive Gase führen sowohl vor als auch während der Kondensation zur Bildung von entsprechenden Molekülkomplexen, die sich in das Kristallgitter des Films einfügen. Oxide werden daher üblicherweise in Sauerstoffatmosphäre deponiert, bei Sauerstoffmangel kommt es hingegen zu vermehrter Fehlstellenbildung (siehe 3.4.3). Während der Kondensationsphase laufen verschiedene Einzelprozesse parallel ab. Dazu gehört die Deposition von Atomen auf die Substrat- bzw. Filmoberfläche, die Nukleation mehrerer Atome zu Clustern, die Diffusion, die Wiederverdampfung sowie das Abspattern bereits deponierten Materials. Da jeder dieser Prozesse in einer gewissen Zeitskala abläuft, die unter anderem auch von der Substrattemperatur bzw. der kinetischen Energie der Atome abhängt, lässt sich die Filmqualität direkt oder indirekt durch verschiedene Parameter wie z.B. die Depositionsrate, die Depositionstemperatur oder die Laserenergie beeinflussen [71]. Zu den entscheidenden Depositionsparametern gehören:

- Depositionsrate (Laserpulsfrequenz)
- Substrattemperatur
- Energiedichte (Laserenergie / Fokussierung)
- Druck / Hintergrundgas
- Substrat-Target Abstand

Die Laserenergie spielt dabei eine wichtige Rolle. Damit es überhaupt zur Ablation kommt, muss die Energiedichte zuerst eine materialabhängige Ablationsschwelle überschreiten. Oberhalb dieser Schwelle hat die Laserenergie über das Plasma einen indirekten Einfluss auf die Filmqualität. Allgemein ist mit höherer Energie ein Übergang von inselartigem zu schichtweisem Monolagenwachstum zu beobachten. Hohe Teilchenenergien können jedoch auch ein Abspattern des bereits aufgewachsenen Materials bewirken und so die Filmqualität wieder verschlechtern. Eine stärkere Fokussierung des Laserstrahls führt außerdem neben einer höheren Energiedichte auch zu vermehrter Partikelbildung. Unterhalb einer bestimmten Energie oberhalb der Ablationsschwelle wird dieses jedoch unterdrückt [73]. Ansonsten wird das Filmwachstum noch durch die

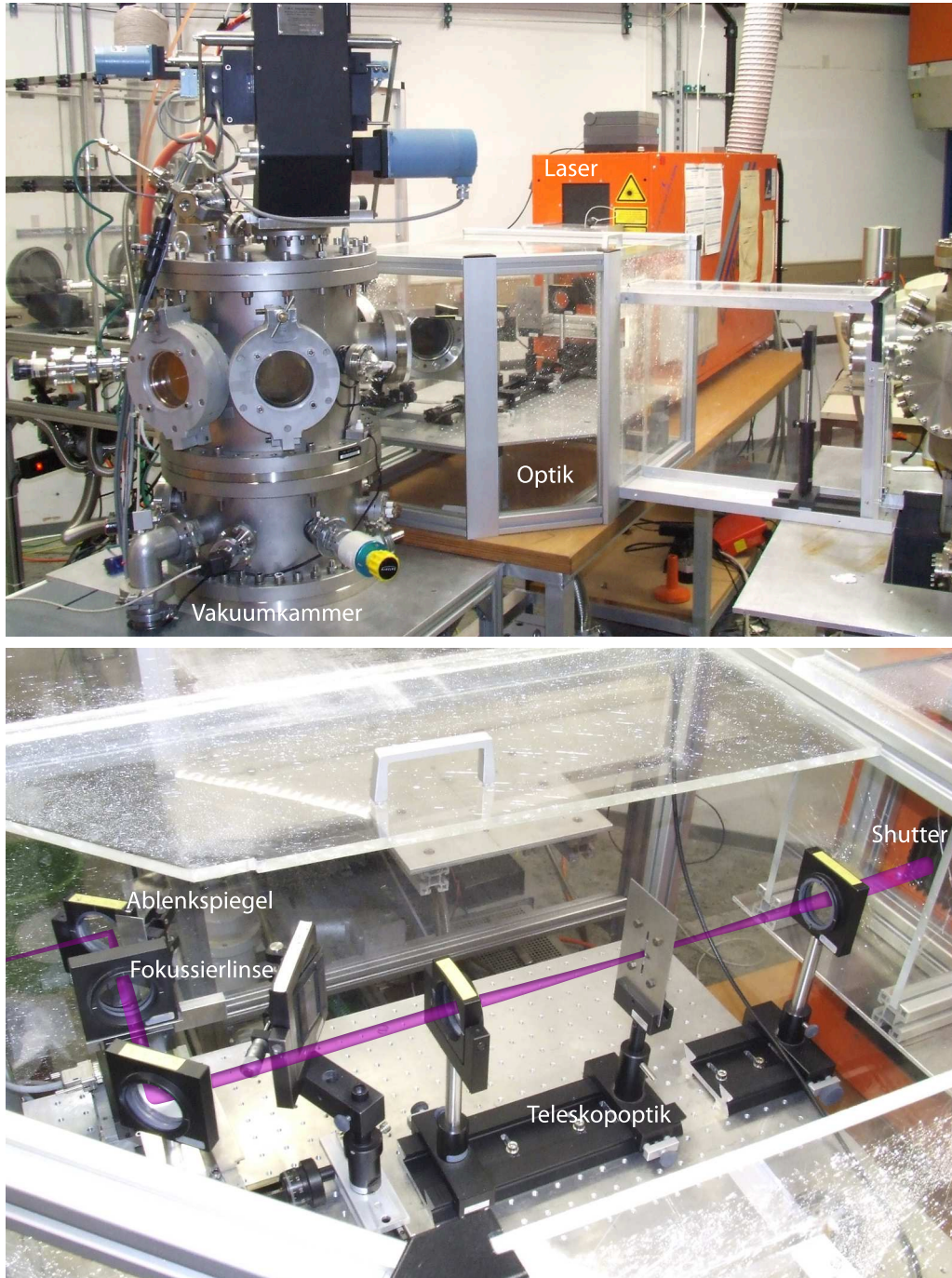


Abbildung 4.2: Laserablationssystem:  
(oben) Überblick: Der Laserstrahl wird vom Excimerlaser über eine Laseroptik in die Vakuummkammer geleitet. (unten) Laseroptik: Bei geöffnetem Shutter trifft der Strahl zuerst auf die Teleskopoptik (zwei Sammellinsen + Blende). Nicht parallele Strahlen werden dabei herausgefiltert. Fokussierlinse und Ablenkspiegel leiten den Strahl dann in die Kammer bzw. auf das Target. Der Ablenkspiegel ist computergesteuert und ermöglicht das Abrastern des Targets.

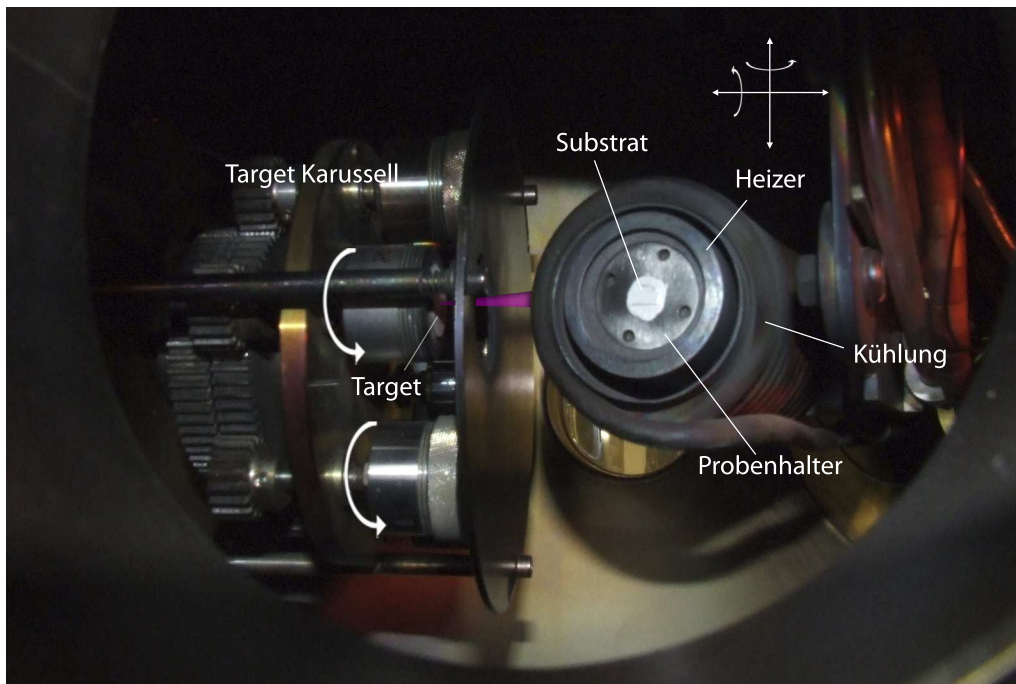


Abbildung 4.3: Vakuumkammer:

In der Vakuumkammer befinden sich ein Targetkarussell sowie ein Heizer mit Probenhalterung. Das Targetkarussell lässt sich mit sechs verschiedenen Targets bestücken und von außen manuell drehen. Während der Ablation ermöglicht ein Hochvakuumelektromotor die Rotation jedes einzelnen Targets. Der Heizer besteht aus einem Heizkörper, einer Wasserkühlung sowie einer Probenhalterung und lässt sich über einen außen angebrachten Schrittmotor computergesteuert positionieren.

Substrattemperatur, den Druck sowie den Substrat-Target Abstand bestimmt. Zur Herstellung der hier untersuchten Filme wurde ein KrF Excimerlaser (Lambda Physik COMPex 301) mit einer Wellenlänge von 248 nm eingesetzt (Tab. 4.1). Die maximale Energie liegt bei 1 Joule/Puls mit Frequenzen zwischen 1 und 10 Hz und einer Pulsdauer von 20 ns, woraus sich eine maximale Leistung von 50 MW/Puls ergibt. Eine spezielle Optik, bestehend aus einer Teleskopanordnung sowie einer Reihe von Ablenkspiegeln und Linsen, führt den Laserstrahl in eine Hochvakuumkammer (Abb. 4.2). Der Strahl verliert dabei ca. 63% seiner ursprünglichen Energie. Bei entsprechender Fokussierung lassen sich so Energiedichten zwischen 0.1 und 10 J/cm<sup>2</sup> realisieren. Die Pulsenergie innerhalb der Kammer wurde mit Hilfe eines externen Energiemonitors bestimmt, und die Fokussierungsfläche über ein am Target aufgebrachtes Stück Papier, das sich in Folge eines Laserpulses an der entsprechenden Stelle schwärzt. In der Kammer befindet sich ein Target Karussell mit sechs Targethaltern. Der Laserstrahl ist nur auf eine der Targetpositionen fokussiert (Abb. 4.3). Um eine gleichmäßige Ablation des gesamten Targets zu gewährleisten, wird dieses in Rotation versetzt und gleichzeitig der Fokuspunkt über einen sich bewegenden Ablenkspiegel in kleinen Schritten hin und her bewegt. Dieses führt zu homogenerer Deposition sowie verminderter Partikelbildung [73]. Gegenüber dem Target be-

	undotiert	5% Co	5% C	5% Co, 10% Li
Gemisch	7.5 g ZnO	7.130 g ZnO 0.370 g Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7.442 g ZnO 0.058 g C	6.947 g ZnO 0.403 g Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 0.150 g Li <sub>2</sub> O
Presskraft	80 kN	80 kN	80 kN	80 kN
Temperatur	1000°C	1000°C	1000°C	1000°C
Dauer	10 h	10 h	10 h	10 h
Sintergas	Luft	Luft	Argon	Luft
Heizrate	1 K/min	1 K/min	1 K/min	1 K/min
Abkühlrate	-1 K/min	-1 K/min	-1 K/min	-1 K/min

Tabelle 4.2: Herstellungsparameter der verwendeten ZnO Targets

findet sich der Heizer. Dieser lässt sich mit Hilfe eines Schrittmotors sowohl horizontal als auch vertikal bewegen, kippen und drehen. Der Heizer ermöglicht Substrattemperaturen von bis zu 1000 °C. In der Kammer werden Basisdrücke von bis zu  $1 \times 10^{-7}$  mbar erreicht. Bei entsprechendem Hintergrundgas lassen sich Ablationsdrücke zwischen 0.001 und 1 mbar einstellen.

## 4.2 Targetherstellung

Bei den hier verwendeten Targets handelt es sich um scheibenförmige Volumenproben mit einem Durchmesser von ca. 2 cm und einer Dicke zwischen 2 und 5 mm. Dazu wurden Pulver aus ZnO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bzw. Li<sub>2</sub>O oder Kohlenstoff vermischt, in eine entsprechende Form gepresst und schließlich im Ofen für 10 Stunden bei 1000°C in Luft bzw. unter Argonfluss gesintert (Tab. 4.2). Das Mischverhältnis bestimmt dabei die Dotierkonzentration. Es zeigte sich, dass für das entsprechende Volumen eine Gesamtmenge von ca. 7.5 g Pulver nötig ist. Die Presskraft lag bei 80 kN und die Heiz- bzw. Abkühlrate bei 1 K/min, was zu einer guten Targetkonsistenz führte. Die Targets waren alle stabil und farblich homogen.

## 4.3 Film Deposition

Alle Filme wurden auf einkristallinen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> r-plane (1-102) Substraten mit einer Abmessung von  $5 \times 5 \times 0.5$  mm deponiert. Die Substrate wurden dabei vorher mit Aceton in Ultraschallbad gereinigt, um eine möglichst saubere Oberfläche zu gewährleisten. Die meisten Proben hatten eine Dicke zwischen 20 und 80 nm und waren allesamt transparent, wobei je nach Dicke ein blau/grünlicher Schimmer sichtbar war. Um die Präparationsbedingungen bezüglich der ferromagnetischen Eigenschaften zu optimieren, wurden die Depositionsparameter entsprechend variiert und anschließend mit der Magnetisierung verglichen. Es zeigte sich, dass vor allem der Ablationsdruck, die Laserenergie-dichte und die Temperatur eine wichtige Rolle spielen (siehe Kapitel 6.1.1). Die meisten Filme wurden bei größtmöglichem Sauerstoffmangel, also in Vaku-

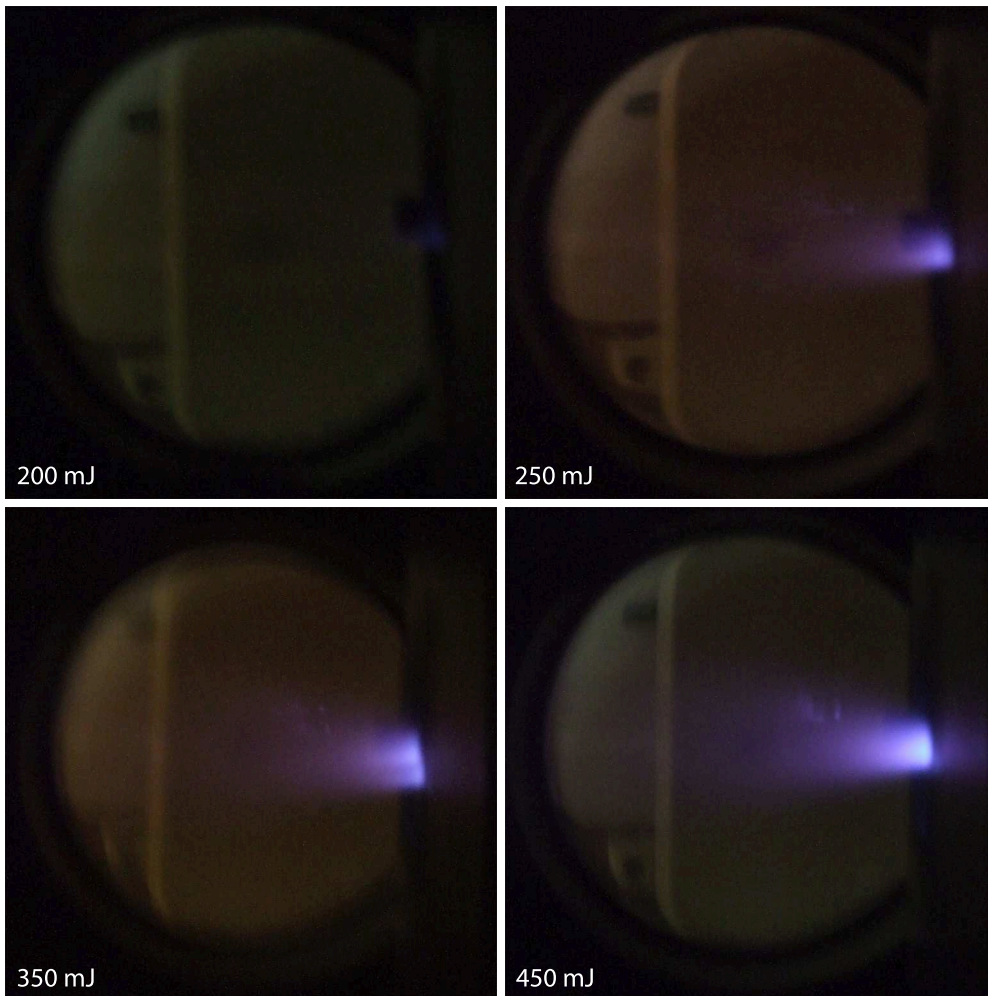


Abbildung 4.4: Plasmakeule bei vier verschiedenen nominellen Laserenergien: Die ferromagnetisch optimale Laserenergie von 250 mJ (oben rechts) liegt nur knapp oberhalb der Ablationsschwelle.

um deponiert. Der Ablationsdruck (Vakuum) lag in einem Bereich zwischen  $1 \times 10^{-6}$  und  $5 \times 10^{-6}$  mbar mit einem Basisdruck von unter  $7 \times 10^{-7}$  mbar. Optimale Bedingungen wurden bei einer Energie um  $0.5 \text{ J/cm}^2$  und einer Temperatur um  $600^\circ\text{C}$  erreicht. Die Energie ist damit nur knapp oberhalb der Ablationsschwelle, das Plasma ist zwar sichtbar, aber relativ schwach (Abb. 4.4). Bei einem Substratabstand von 31 mm und einer Laserfrequenz von 5 Hz liegt die Wachstumsrate bei ca.  $0.06 \text{ nm/s}$  (Abb. 4.3). Bei optimalen Depositionsbedingungen ist eine gewisse Inhomogenität nicht zu vermeiden. Durch einen entsprechenden Winkel zwischen Target und Substrat bzw. durch eine entsprechende Positionierung des Substrats auf der Probenhalterung lässt sich dieses nur teilweise kompensieren.

Die ferromagnetisch optimalen Depositionsbedingungen entsprechen in der Regel nicht den kristallografisch optimalen. Im Folgenden sind unter optimalen Bedingungen immer die ferromagnetischen gemeint.

Parameter	Parameterbereich	optimale Bedingungen
Basisdruck	$< 7 \times 10^{-7}$ mbar	$< 7 \times 10^{-7}$ mbar
Ablationsgas	Vakuum, Ar, O <sub>2</sub>	Vakuum
Ablationsdruck	-	$1 - 5 \times 10^{-6}$ mbar
Substrattemperatur	200 - 700°C	600°C
Laserpulsenergie (Output)	195 - 500 mJ	250 mJ
Laserpulsenergie (Kammer)	70 - 180 mJ	90 mJ
Fokussierung	3 bis 24 mm <sup>2</sup>	24 mm <sup>2</sup>
Energiedichte	0.3 - 6 J/cm <sup>3</sup>	0.5 J/cm <sup>3</sup>
Laserfrequenz	1 - 10 Hz	5 Hz
Substrat/Target Abstand	27 - 47 mm	31 mm
Wachstumsrate	0.01 - 0.15 nm/s	0.06 nm/s
Abkühlrate	1 - 4.5 K/min	4.5 K/min

Tabelle 4.3: Depositionsparameter

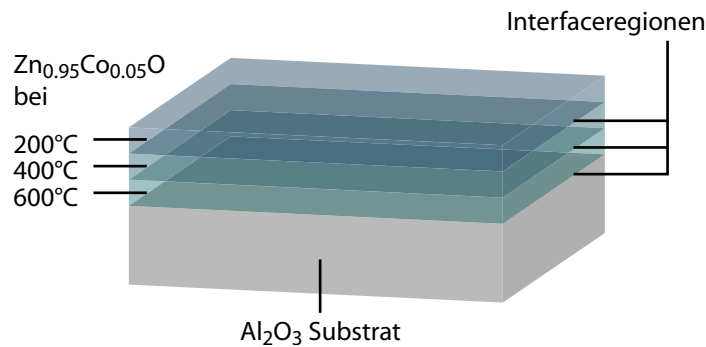


Abbildung 4.5: Multilagenprobe:

Multilagenproben bestehen aus drei magnetisch dotierten ZnO Schichten, wobei jede bei einer anderen Temperatur deponiert wurde. Es entstehen drei Interfaceregionen mit höherer Defektdichte.

## 4.4 Multilagen Deposition

Um den Einfluss von Defekten genauer zu untersuchen, wurden spezielle, defektreiche, mehrlagige Proben hergestellt. Diese bestehen aus drei Filmlagen gleichen Materials, die bei jeweils unterschiedlichen Temperaturen nacheinander deponiert wurden, die unterste bei 600°C, die mittlere bei 400°C und die oberste bei 200°C, bei maximalen Abkühlraten. Die sonstigen Depositionsparameter entsprachen den Optimalwerten, wobei jede Lage eine Dicke von 20 bis 30 nm aufwies. Multilagenproben enthalten somit drei defektreiche Interfaceregionen (Abb. 4.5).

## 4.5 Verunreinigungen

Die absoluten magnetischen Momente der hier untersuchten Proben sind im Vergleich zu „normalen“ Ferromagneten wie Eisen oder Cobalt deutlich klei-

ner (ca. 1:1000). Somit reichen schon geringe Mengen an z.B. Eisen Partikeln (ca.  $500 \mu\text{m}^3$ ) aus, um die „äußere“ Magnetisierung deutlich zu verfälschen. Externe Verunreinigungen können sowohl während der Deposition, im Rahmen bestimmter Messungen oder beim Transport bzw. sonstigem Umgang mit den Proben aufgesammelt werden. Kritisch sind hier vor allem metallische Kontaktflächen. Während der Filmherstellung ist in diesem Zusammenhang vor allem die Auflagefläche des Heizers problematisch. Um diese Verunreinigungsquelle zu schließen, wurde die Heizeroberfläche mit einem dünnen Molybdänblech abgedeckt. Das Substrat kommt so nur mit dem Molybdän in Kontakt und nicht mit dem Heizmaterial. Ein weiteres Problem stellen Pinzetten und andere Werkzeuge dar. Um auch hier jeglichen Kontakt mit möglicherweise magnetischen Oberflächen zu vermeiden, wurde bis zum Abschluss der Charakterisierungen ausschließlich mit Werkzeugen aus nicht magnetischem Material wie Titan oder Molybdän gearbeitet. Dennoch sind Verunreinigungen während bestimmter Untersuchungen wie der Röntgendiffraktometrie oder den Transportmessungen nicht auszuschließen. Aus diesem Grund ist es wichtig, dass die magnetometrischen Untersuchungen möglichst im Anschluss an die Deposition erfolgen. Denn nur hier wirken sich externe Verunreinigungen negativ auf das Messergebnis aus.

## 4.6 Zusammenfassung

Dünne Schichten dreier magnetisch unterschiedlich dotierter ZnO Verbindungen wurden zusammen mit undotiertem ZnO mittels Laserablation hergestellt und untersucht. Es kamen sowohl einfache als auch mehrlagige Proben zum Einsatz. Externe magnetische Verunreinigungen können dabei so gut wie ausgeschlossen werden.





## 5 Strukturelle Charakterisierung

Die Filmproben wurden zunächst hinsichtlich der Kristallorientierung, der Kristallqualität sowie möglicher Defekte und Fremdphasen untersucht. Dabei kamen sowohl ein Zweikreis- als auch ein Vierkreisröntgendiffraktometer zum Einsatz (XRD). Beim ersteren handelt es sich um ein kommerzielles Produkt der Firma Philips vom Typ X'Pert 416. Das Gerät arbeitet in Bragg-Brentano Geometrie und verwendet Cu-K $\alpha$  Strahlung mit einer Wellenlänge von 0.15418 nm. Hiermit wurden sowohl komplette  $2\Theta/\omega$ -Scans über einen Winkelbereich von 10° bis 100° als auch  $\omega$ -Scans am entsprechenden Filmpeak durchgeführt. Erstere ermöglichen es die Wachstumsrichtung zu bestimmen und mögliche Fremdphasen zu erkennen, während zweitere zur Bestimmung der Filmqualität (Rockingkurven) dienen. Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und der Rasterkraftmikroskopie (AFM) lassen sich schließlich auch die strukturellen Eigenschaften der Interfaceregion sowie der Oberfläche untersuchen.

### 5.1 Kristallstruktur und Filmqualität

$2\Theta/\omega$  XRD Scans zeigen, dass Zinkoxid auf (1-102) orientiertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorzugsweise in (110) Orientierung aufwächst. Die c-Achse liegt damit in der Filmebene. Der entsprechende Bragg Peak befindet sich je nach Probe in einem Bereich zwischen 56.6 und 56.7° (Abb. 5.1a). Bei einer Wellenlänge von 0.15418 nm entspricht dies einer Gitterkonstante von 0.1622 bis 0.1626 nm. Diese Schwankungen sind wahrscheinlich auf Abweichungen in der Stöchiometrie zurückzuführen. EDX Untersuchungen zeigen eine Cobalt Konzentration von 4 bis 8%, was nach (3.23) recht gut zu den beobachteten Schwankungen von 0.0004 nm passt. Dennoch ist unklar wie zuverlässig EDX Werte bei dünnen Filmen überhaupt sind, da die Methode eher für Volumenproben konzipiert ist.

Ein Maß für die Qualität der Kristallorientierung ist die Halbwertsbreite der Rockingkurve, also des  $\omega$ -Scans an der Filmpeak Position (Abb. 5.1b). Je kleiner dieser Wert, desto einheitlicher die Ausrichtung der einzelnen Kristallebenen. Wie erwartet, nimmt die Kristallqualität mit höherer Depositionstemperatur zu. Kristallines Wachstum ist demnach erst bei Temperaturen oberhalb von 400°C möglich. Dabei spielen aber auch andere Faktoren wie die Dicke, die Depositionsenergie, die Rate oder der Druck eine wichtige Rolle.

Bei magnetisch optimalen Depositionsbedingungen liegt die Rockingkurvenbreite meist in einem Bereich zwischen 0.4 und 2°. Es ist also epitaktisches Wachstum mit mittlerer bis schlechter Qualität gegeben, was auch Vierkreisdiffraktometrie Messungen in der Filmebene zeigen. Perfektes epitaktisches Wachstum ist aber bei einem Misfit zwischen Substrat (0.476 × 0.513 nm) und Film (0.520 × 0.562 nm) von 8% respektive 9% auch nicht zu erwarten. Bei entsprechend

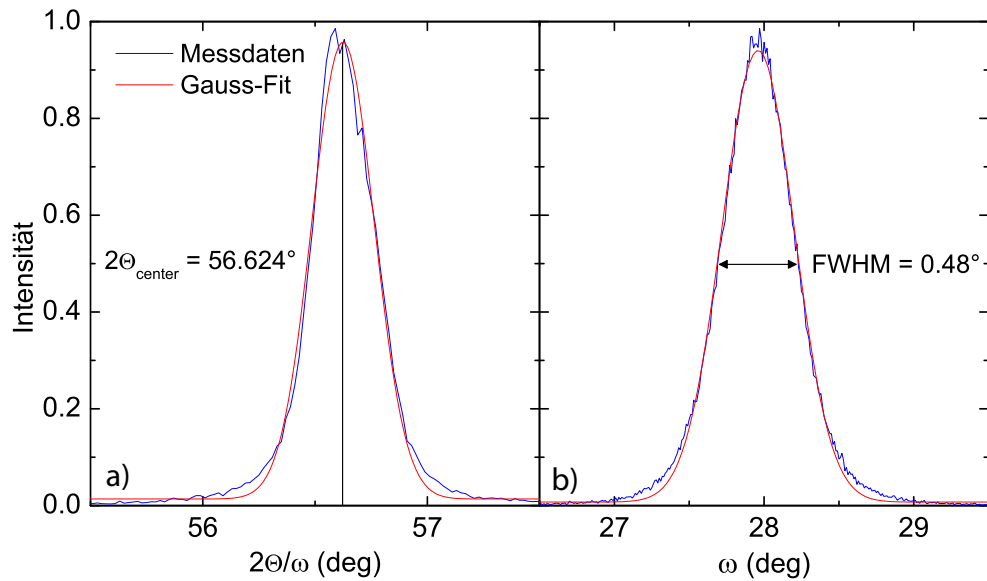


Abbildung 5.1: Filmpeak und Rockingkurve:

a)  $2\theta/\omega$ -Scan eines ZnO (110) Filmpeaks bei ca.  $56.625^\circ$ . Je nach Probe variierte dieser Wert zwischen  $56.6$  und  $56.7^\circ$ . b) Rockingkurve des (110) Peaks mit einer Halbwertsbreite von  $0.48^\circ$ .

abweichenden Depositionsbedingungen ist es jedoch prinzipiell möglich kristallographisch gute Filme mit Rockingkurvenbreiten von unter  $0.5^\circ$  herzustellen, diese zeigen aber in der Regel keinen Ferromagnetismus.  $\text{Zn}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Li}_{0.1}\text{O}$  Filme haben eine um bis zu  $1^\circ$  größere Rockingkurvenbreite, wobei hier teilweise auch Lithium/Lithiumoxid Fremdphasen bzw. polykristallines Wachstum zu beobachten ist.

## 5.2 Verzerrungen

Röntgenmessungen zeigen, dass die Halbwertsbreite der Rockingkurve mit steigender Filmdicke kontinuierlich abfällt (Abb. 5.2a). Ein solcher Zusammenhang deutet auf relaxierende Kristallverzerrungen hin. Man kann davon ausgehen, dass die ersten Monolagen wegen des großen Misfits stark verzerrt aufwachsen. Da die Verzerrungen mit steigender Filmdicke relaxieren, wird die Rockingkurvenbreite mit dickeren Filmen immer kleiner. TEM Aufnahmen können diese Vermutung bestätigen und zeigen auch noch eine leichte Verkipfung zwischen Film- und Substratkristall (Abb. 5.2b).

## 5.3 Fremdphasen

Da die Cobalt Konzentration unterhalb des entsprechenden Löslichkeitslimits liegt, ist davon auszugehen, dass sich keine homogenen, metallischen Ausscheidungen bilden können. Die Depositionsbedingungen sind auf Grund der Laserablation auch weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht. Den-

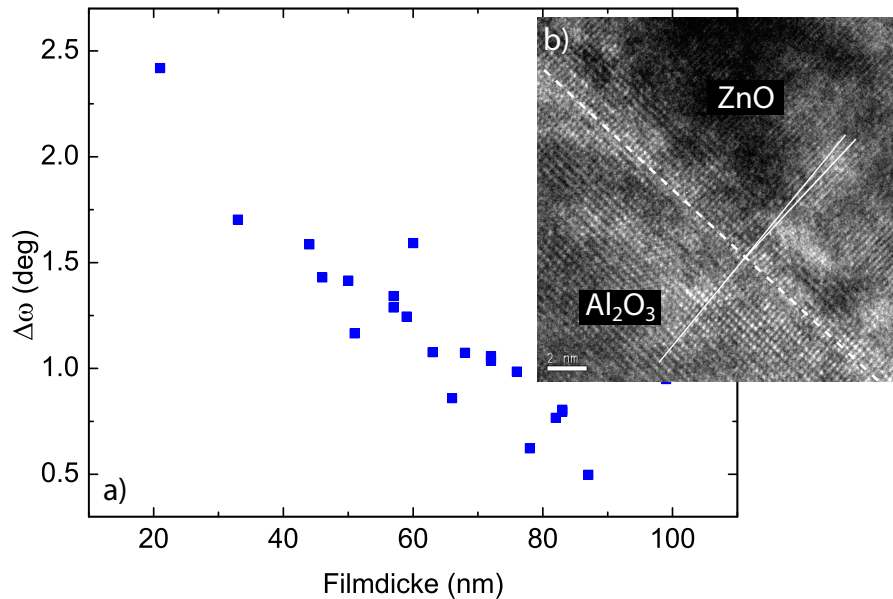


Abbildung 5.2: Verzerrungen am Interface:

a) Die Rockingkurvenbreite des (110) Filmpeaks wird mit höherer Filmdicke kleiner. Dieses deutet auf Verzerrungen am Substrat Interface hin, die mit steigender Dicke relaxieren. b) TEM Aufnahmen zeigen ebenfalls Verzerrungen im Bereich der ersten 20 bis 50 Monolagen sowie eine Verkipfung zwischen Film- und Substratkristall. In diesem Bereich scheint die Defektdichte sehr hoch zu sein.

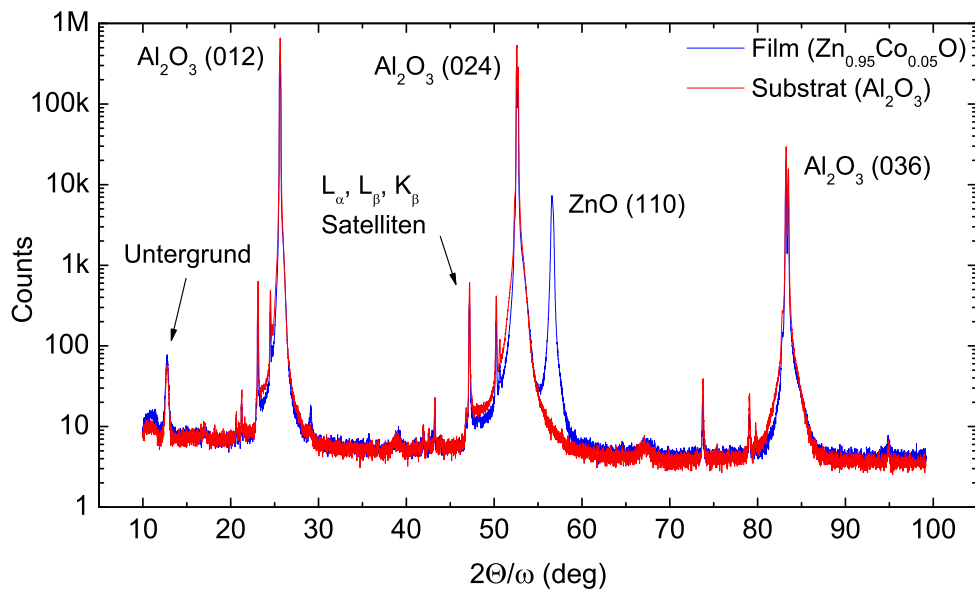


Abbildung 5.3:  $2\Theta/\omega$ -Scan von Probe und Leersubstrat:

Es handelt sich hierbei um das Ergebnis einer hochauflösenden Langzeitmessung (18 Stunden). Man erkennt deutlich den charakteristischen ZnO (110) Peak bei  $56.6^\circ$  sowie die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (012) Substratpeaks bei  $25.6^\circ$ ,  $52.6^\circ$  und  $82.2^\circ$ . Die restlichen Peaks sind entweder auf  $K_\beta$  Strahlung von Kupfer bzw.  $L_\alpha$  und  $L_\beta$  Strahlung von Wolfram bzw. das Untergrundsignal der Auflagefläche zurückzuführen. Nichts deutet auf Cobalt-haltige Fremdphasen (Co, CoO, ZnCo) hin.

noch können lokale Ausscheidungen in Form von wenigen Nanometer großen Clustern nicht ausgeschlossen werden. Diese sind leider nur schwer nachzuweisen. Im Hinblick auf die Röntgenbeugung bietet sich nur eine möglichst lange Messzeit an, wobei auch damit eventuelle Cluster nicht 100%ig sichtbar sind. Unklar ist auch ob Ausscheidungen in kristalliner oder amorpher Form auftreten. Amorphe Cluster lassen sich mit der Röntgenbeugung nicht detektieren. Es wurden intensive  $2\Theta/\omega$ -Scans über eine jeweilige Messdauer von bis zu 18 Stunden an einer Reihe von ferromagnetischen Proben durchgeführt (Abb. 5.3). Die Scangeschwindigkeit lag bei  $0.0825^\circ/\text{min}$ , was einer Messzeit von etwas mehr als 7 Sekunden pro Datenpunkt entspricht. In einem Bereich zwischen  $10$  und  $100^\circ$  waren bei den meisten Proben keine Fremdphasenpeaks zu erkennen. Alle nicht von ZnO stammenden Peaks sind auch bei einem Leersubstrat zu sehen und können auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entsprechende  $K_\beta$  Strahlung vom Kupfer bzw.  $L_\alpha$  und  $L_\beta$  Strahlung vom Wolfram oder das Untergrundsignal der Auflagefläche zurückgeführt werden. Im Fall von metallischem Cobalt wird ein Peak bei ca.  $75.9^\circ$  erwartet [70], dieser war jedoch auch bei zeitintensiven Messungen in einem entsprechenden Winkelbereich zwischen  $70$  und  $80^\circ$  (bei  $0.00825^\circ/\text{min}$ ) nicht zu erkennen. Auch TEM Untersuchungen zeigen keine auffälligen Cluster Formierungen (Abb. 5.3b). Cobalt Cluster sind somit entweder nicht vorhanden, amorph oder so klein, dass sie mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln nicht nachgewiesen werden können.

### 5.4 Oberflächenstruktur

AFM Aufnahmen zeigen eine relativ glatte Filmoberfläche mit Rauigkeiten von  $3$  bis  $7$  nm (Abb. 5.4). Größere Oberflächenpartikel sind nicht zu erkennen. Dieses liegt unter anderem an der sehr niedrigen Laserenergiedichte sowie einer recht gleichmäßigen Ablation, was durch die Rotation und das Abrastern des Targets gewährleistet ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich größere Partikel ablösen, wird auf diese Weise minimiert.

### 5.5 Defekte

Die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Halbleitern können durch Defekte entscheidend beeinflusst werden. Daher ist es wichtig zu verstehen, ob, in welchem Umfang und unter welchen Bedingungen sie entstehen. Direkt nachweisen lassen sich Defekte in ZnO jedoch nur bedingt. Man kann aber z.B. über einen Vergleich der Filmqualität bei unterschiedlichen Präparationsbedingungen indirekt auf ihre Entstehung zurückschließen. Der entscheidende Faktor ist hierbei der Sauerstoffdruck bzw. der Umgebungsdruck allgemein (siehe 3.4.3). Um diesen Zusammenhang genauer zu untersuchen, wurde eine in Vakuum hergestellte (ferromagnetische) Probe bei der ursprünglichen Depositionstemperatur von  $600^\circ\text{C}$  für eine halbe Stunde in Sauerstoffatmosphäre (1 bar) getempert. Dieses bewirkt, dass Sauerstoff in den Film hineindiffundiert und so mögliche Sauerstoff Fehlstellen ( $V_{\text{O}}$ ) schließt bzw. überschüssiges Zink herausdrängt ( $\text{Zn}_i$ ). Nach dem Sauerstofftempern zeigt die Rockingkurve einen deutlichen

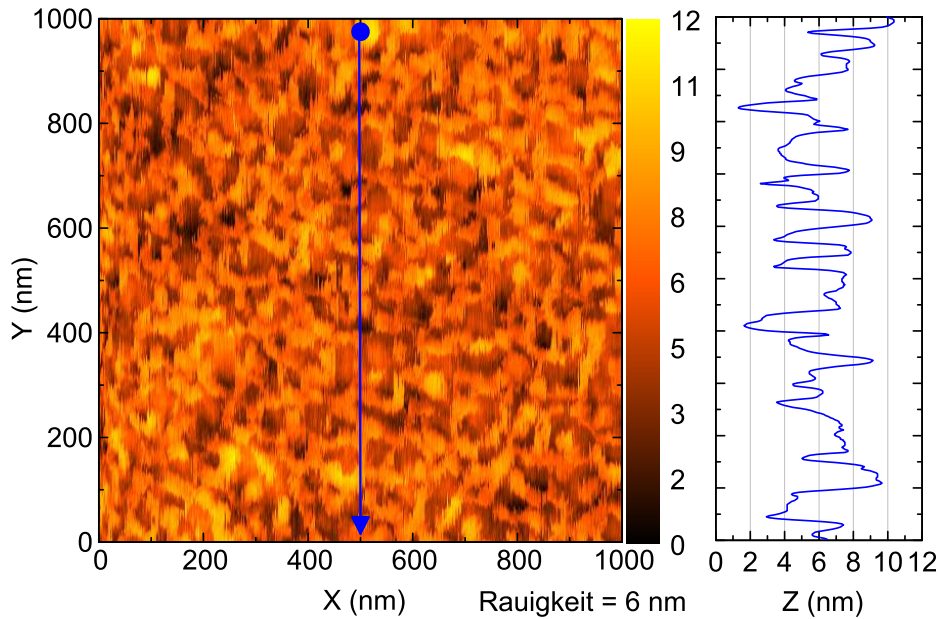


Abbildung 5.4: AFM Aufnahme:

Auf der Filmoberfläche sind keine größeren Partikel zu erkennen, die Rauigkeit ist mit Werten zwischen 3 und 7 nm verhältnismäßig gut.

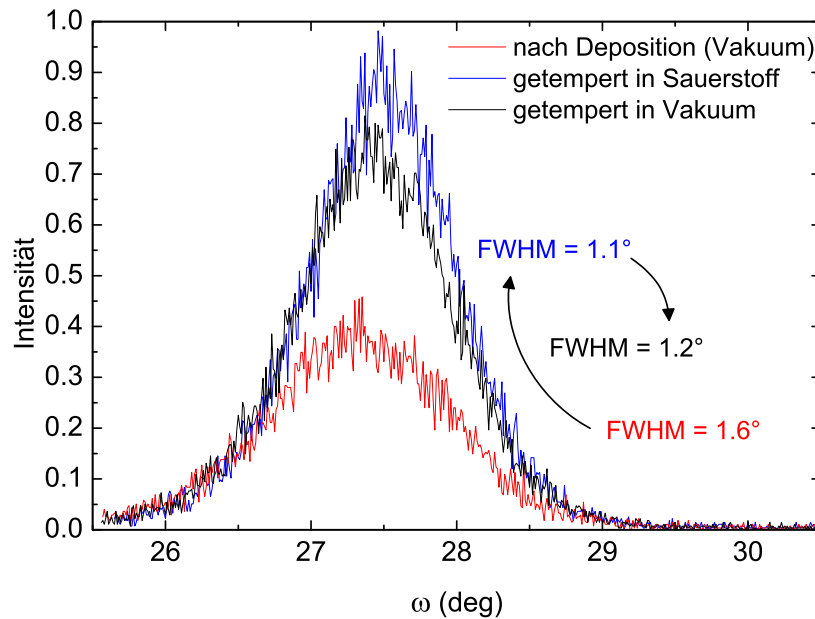


Abbildung 5.5: Defektinduzierung durch Sauerstoffmangel:

Zu sehen sind Rockingkurven jeweils direkt nach der Deposition sowie nach 30 minütigem Tempern in Sauerstoffatmosphäre bzw. Vakuum (in der entsprechenden Reihenfolge). Die Filmqualität der nachgetemperten Probe ist deutlich besser als die der ursprünglich deponierten. Das anschließende zweite Tempern in Vakuum führt dagegen wieder zu einer Verschlechterung der Qualität. Daran erkennt man zum einen, dass Nachtempern zu einer besseren Kristallordnung führt und zum anderen, dass Sauerstoffmangel Defekte induziert, welche die Kristallqualität verschlechtern.

Intrinsischer Ferromagnetismus	
Defekt induzierter Ferromagnetismus	+ XRD & TEM: Die meisten Proben weisen eine große Defektdichte auf
Extrinsischer Ferromagnetismus	
Ferromagnetische Fremdphasen	– XRD & TEM: es sind keine Fremdphasen zu erkennen + XRD: Defekte können die Bildung von Fremdphasen unterstützen + XRD: Cluster sind mit Röntgenmethoden nur schwer nachzuweisen
Externe Verunreinigungen	– Entsprechende Vorkehrungen wurden getroffen (nicht magnetische Auflageflächen und Werkzeuge)

Tabelle 5.1: Überblick und Schlussfolgerungen (Strukturelle Eigenschaften): Die Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung werden jeweils positiv (+) oder negativ (–) in Bezug zu den möglichen Theorien gesetzt.

Abfall der Halbwertsbreite und somit eine klare Verbesserung der Kristallqualität (Abb. 5.5). In Vakuum hergestellte Filme bzw. unter magnetisch optimalen Bedingungen hergestellte Proben weisen somit einen hohen Anteil an Defekten auf. Wird die gleiche Probe anschließend nochmal in Vakuum getempert (30 min bei 600°C), kommt es nur noch zu einer geringen Verschlechterung der Kristallqualität (Abb. 5.5). Dieses lässt folgende Schlussfolgerungen zu: Während der Filmdeposition in Vakuum scheinen sich über das gesamte Probenvolumen Sauerstoff Fehlstellen zu bilden, die das epitaktische Wachstum negativ beeinträchtigen. Durch anschließendes Tempern unter Sauerstoffdruck werden diese teilweise wieder geschlossen, indem der Sauerstoff von der Oberfläche aus in den Film hineindiffundiert. Wiederholtes Tempern in Vakuum kann den Prozess nur bedingt rückgängig machen, indem nur noch der Sauerstoff aus der oberflächennahen Filmschicht entweicht.

## 5.6 Zusammenfassung

**Defekt induzierter Ferromagnetismus**  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  wächst bei entsprechenden Depositionsbedingungen epitaktisch und mit einer relativ glatten Oberfläche auf r-plane  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Substraten auf. Die Kristallqualität ist auf Grund des großen Misfits jedoch nicht perfekt. Starke Verzerrungen am Substratinterface führen wahrscheinlich zu einer erhöhten Defektdichte. Allgemein ist festzustellen, dass unter Vakuum hergestellte Proben eine große Zahl an Defekten aufweisen, was sich negativ auf die Epitaxie auswirkt. Deposition unter Sauerstoffatmosphäre bzw. anschließendes Nachtempern in Sauerstoff führt dagegen zu einer deutlich besseren Kristallqualität. Magnetisch optimale Herstellungsbedingungen erfordern jedoch möglichst niedrige Sauerstoffdrücke, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die im weiteren Verlauf betrachteten ferromagnetischen Proben eine nicht unerhebliche Defektdichte aufweisen.

Dabei scheint es sich zum großen Teil um Sauerstoff Fehlstellen zu handeln, möglicherweise sind aber auch andere Defekte beteiligt.

**Ferromagnetische Fremdphasen** Sowohl zeitintensive Röntgenuntersuchungen als auch TEM Aufnahmen liefern keine Hinweise auf magnetische Fremdphasen. Dennoch können gerade Defekte die Bildung von clusterartigen, metallischen Ausscheidungen unterstützen [30]. Bei einer Größe von nur wenigen Nanometern ist es daher schwer möglich, die Bildung von Cobalt Clustern gänzlich auszuschließen. Es stellt sich jedoch die Frage, ob diese Menge überhaupt ausreicht um das ferromagnetische Moment der Proben quantitativ zu erklären (siehe Kapitel 6.1).





## 6 Magnetische Charakterisierung

Die magnetischen Filmeigenschaften wurden mittels Magnetometrie, magnetischem Röntgenzirkulardichroismus (XMCD) sowie Elektronenspinresonanz untersucht. Ersteres dient dazu die Proben bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften einzuordnen. Durch entsprechende Magnetisierungsmessungen lassen sich qualitative und quantitative Aussagen darüber treffen, inwiefern eine Probe ferromagnetisches, antiferromagnetisches, paramagnetisches oder superparamagnetisches Verhalten aufweist. XMCD Messungen liefern indes Erkenntnisse bezüglich des elementspezifischen Magnetismus. Hierbei geht es vor allem um die isolierte Betrachtung des magnetischen Moments der  $\text{Co}^{2+}$  Ionen. Elektronenspinresonanz Messungen ermöglichen schließlich einen tieferen Einblick in die magnetische Anisotropie.

### 6.1 Magnetometrie

Für die magnetometrischen Untersuchungen kamen sowohl ein SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) als auch ein VSM (Vibrating Sample Magnetometer) zum Einsatz. Während sich das VSM mit einem maximalen Magnetfeld von bis zu 12 T vor allem für Untersuchungen des paramagnetischen Verhaltens eignet, ist das SQUID auf Grund der sehr großen Empfindlichkeit ideal bezüglich der Untersuchung des recht schwachen ferromagnetischen Signals. Bei dem hier verwendeten SQUID handelt es sich um das Modell MPMS XL von der Firma Quantum Design, mit einer nominellen Empfindlichkeit von  $5 \times 10^{-9}$  emu ( $\text{emu} = 10^3 \text{Am}^2$ ) und einem Magnetfeldbereich zwischen 0 und 5 T [74]. Der Helium gekühlte Kryostat erreicht im Normalbetrieb Temperaturen zwischen 1.8 und 400 K. Das VSM ist ein Produkt von Oxford Instruments (MagLabVSM VTI), es ermöglicht Magnetfelder von 0 bis 12 T und Temperaturen zwischen 1.5 und 350 K. Die Empfindlichkeit des VSM ist mit  $10^{-6}$  emu jedoch deutlich geringer als die des SQUID [75]. Gemessen wurde das magnetische Moment in Abhängigkeit von Magnetfeld und Temperatur ( $m(H)$ ,  $m(T)$ ), mit Magnetfeld in der Filmebene. Das SQUID arbeitete im so genannten RSO Modus (Reciprocating Sample Option), mit einer Frequenz von 1 Hz und einer Amplitude von 4 cm bei linearer Regression. Das VSM vibrierte mit einer Frequenz von 55 Hz und einer Amplitude von 1.5 mm.

Sowohl feld- als auch temperaturabhängige Messungen mittels SQUID und VSM zeigten im Allgemeinen eine Überlagerung unterschiedlicher Beiträge. Dabei handelt es sich um das diamagnetische Signal des Substrats sowie das paramagnetische und ferromagnetische Signal des Films. Das ferromagnetische Moment ist spätestens bei 1 T in Sättigung und erreicht Werte zwischen  $1 \times 10^{-5}$  und  $1 \times 10^{-4}$  emu, während der paramagnetische Anteil erst bei viel höheren

Feldern mit Momenten von bis zu  $2 \times 10^{-4}$  emu sättigt. Bei kleinen Feldern unter 1 T kann man jedoch von einem linearen paramagnetischen Anteil ausgehen, mit einer Suszeptibilität von ca.  $1 \times 10^{-6}$  emu/T bei 300 K. Der diamagnetische Anteil hat eine konstante Suszeptibilität von ca.  $-3.1 \times 10^{-4}$  emu/T. Im Allgemeinen wird das Gesamtsignal vom diamagnetischen Beitrag des Substrats dominiert. Um das Filmsignal herauszufiltern, muss eine entsprechende Gerade abgezogen werden. Für die Bestimmung des ferromagnetischen Moments wurde in der Regel eine Gerade mit der Steigung des Gesamtsignals bei ca. 1 T, also im Bereich der ferromagnetischen Sättigung und paramagnetischen Linearität, abgezogen. Für das paramagnetische Moment wurde entsprechend die Steigung in paramagnetischer Sättigung gewählt und anschließend der ferromagnetische Anteil abgezogen. Hinzu kommt, dass bei VSM Messungen noch eine systembedingte Drift bzw. para- oder ferromagnetische Verunreinigungen des Probenhalters das Ergebnis zusätzlich verfälschen können. Für jede im VSM untersuchte Probe wurde daher eine Leermessung des Probenhalters durchgeführt und anschließend vom Gesamtsignal abgezogen. Auch Substratverunreinigungen können zu einem entsprechenden para- oder ferromagnetischen Signal führen. Um dieses qualitativ und quantitativ einordnen zu können, wurden eine Reihe (ca. 10) von Substraten bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht. Demnach ist das ferromagnetische Sättigungsmoment des Substrats nicht größer als  $2 \times 10^{-6}$  emu, und das paramagnetische nicht größer als  $1 \times 10^{-5}$  emu (jeweils in Sättigung). Dieses lässt sich schließlich vom Gesamtsignal abziehen. Da die Proben, wie bereits erwähnt, bis dahin mit keinen ferromagnetischen Oberflächen in Kontakt kommen, ist davon auszugehen, dass es sich bei dem Restsignal um das entsprechend intrinsische Signal der Probe handelt. Das Verhältnis zwischen ferromagnetischem und paramagnetischem Anteil ist dabei stark präparationsabhängig, die Reproduzierbarkeit demzufolge schlecht. Diese konnte durch Optimierung der Depositionsbedingungen von anfangs 10% auf schließlich bis zu 50% erhöht werden (sprich: Jeder zweite Film war bei den gleichen Depositionsbedingungen ferromagnetisch). Da das ferromagnetische Moment eines Substrats in der Regel unter  $2 \times 10^{-6}$  emu lag, wurden alle Proben mit einem absoluten Moment  $\leq 2 \times 10^{-6}$  als nicht ferromagnetisch eingestuft. Alles zwischen  $2 \times 10^{-6}$  und  $1 \times 10^{-5}$  emu gilt als schwach und alles größer als  $1 \times 10^{-5}$  emu als stark ferromagnetisch. Bei den ferromagnetischen Filmen liegt die Curietemperatur meist deutlich über 300 K. SQUID Messungen zeigen dabei Hysteresen mit schwankenden Eigenschaften. Die Remanenz liegt zwischen 0 und 90% und die Magnetisierung erreicht Werte von bis zu  $2.3 \mu_B/\text{Co}$  ( $1.8 \mu_B/\text{Co}$ ) bei 5 K (300 K). Einige Proben haben große Koerzitivfelder von bis zu 200 mT bzw. 150 mT bei 5 K respektive 300 K, während bei anderen fast geschlossene Hysteresen beobachtet werden. Es ist nicht auszuschließen, dass es sich in einigen Fällen um durch Cluster verursachten Superparamagnetismus handelt. Prinzipiell muss man davon ausgehen, dass sich ferromagnetische Beiträge unterschiedlichen Ursprungs in ein und derselben Probe überlagern. Bei magnetisch verdünnten Systemen unterhalb der Perkolationschwelle ist dieses nicht unwahrscheinlich, da es hier zu lokal sehr unterschiedlichen magnetischen (Cobalt) Verteilungen kommen kann. Der paramagnetische Anteil ist hingegen eindeutig auf isolierte, also nicht wechselwirkende  $\text{Co}^{2+}$  Ionen zurückzuführen.

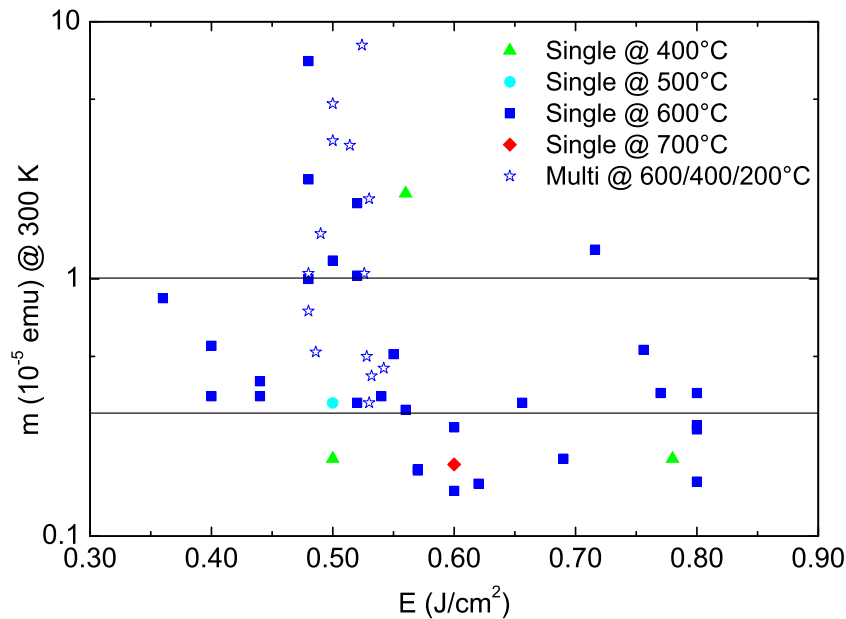


Abbildung 6.1: Ferromagnetisches Moment von  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von Laserenergie und Depositionstemperatur:

In einem schmalen Energie- und Temperaturbereich um  $0.5 \text{ J/cm}^2$  und  $600^\circ\text{C}$  ist die Reproduzierbarkeit bzw. das durchschnittliche magnetische Moment signifikant höher. Bei niedrigeren Temperaturen verschiebt sich der optimale Energiebereich leicht nach rechts ( $0.55 \text{ J/cm}^2$  und  $400^\circ\text{C}$ ).

### 6.1.1 Korrelation mit Depositionsbedingungen

Magnetometrische Untersuchungen zahlreicher Proben haben gezeigt, dass es einen klaren Zusammenhang zwischen den Herstellungsbedingungen und den ferromagnetischen Eigenschaften, sprich der Magnetisierung, gibt. Die entscheidenden Parameter sind die Laserenergie, die Substrattemperatur und der Sauerstoffdruck.

Ferromagnetische Filme entstehen vorzugsweise in einem schmalen Energie und Temperaturbereich um  $0.5 \text{ J/cm}^2$  und  $600^\circ\text{C}$  (Abb. 6.1). Reproduzierbarkeit und magnetisches Moment sind in diesem Bereich signifikant höher. Schon geringe Abweichungen von den Optimalbedingungen können zu einem deutlichen Abfall der Magnetisierung führen. Wenn man bedenkt, dass Schwankungen der Laserenergie, auf Grund von Fluktuationen der Outputenergie sowie einer mit der Zeit unebenen Targetoberfläche, kaum zu vermeiden sind, ist die eher schlechte Reproduzierbarkeit nicht überraschend. Die optimalen Depositionsbedingungen sind jedoch nicht absolut und lassen sich durch eine gleichzeitige Anpassung von Laserenergie und Temperatur verschieben so z.B. in einen Bereich um  $0.55 \text{ J/cm}^2$  und  $400^\circ\text{C}$ , also zu höheren Energien und niedrigeren Temperaturen. Die Depositionsrate hat dagegen keinen Einfluss auf den Ferromagnetismus. In diesem Zusammenhang scheint vor allem die kinetische Energie der Teilchen im Plasma eine entscheidende Rolle zu spielen. Dafür spricht auch, dass die optimale Depositionsenergie in Argonatmosphäre größer ist als

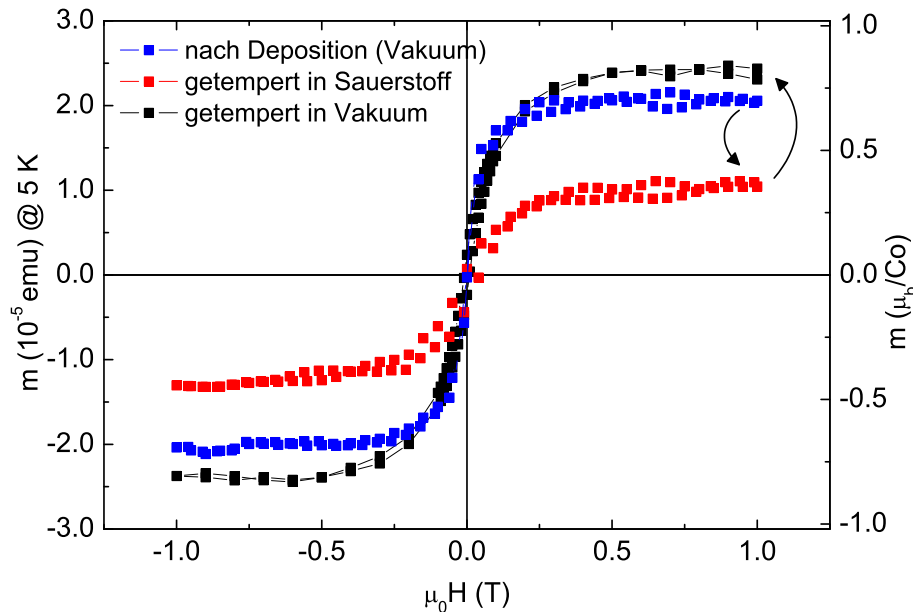


Abbildung 6.2: Einfluss des Sauerstoffdrucks auf die Magnetisierung: Hysteresen einer  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  Probe direkt nach der Deposition sowie nach 30 minütigem tempern in Sauerstoff und Vakuum. Ferromagnetische Proben, die bei optimalen Depositionsbedingungen (Vakuum) hergestellt wurden, verlieren einen Großteil ihres ferromagnetischen Moments nachdem man sie in Sauerstoff tempert. Anschließendes Tempern in Vakuum stellt die alte Magnetisierung jedoch wieder her. Sauerstoffmangel während der Deposition ist daher ein entscheidender Faktor im Hinblick auf den Ferromagnetismus in magnetisch dotiertem ZnO.

in Vakuum. In einem schmalen Energiebereich wird anscheinend die Bildung bestimmter Strukturen begünstigt, welche den Ferromagnetismus begünstigen bzw. hervorrufen. Ob es sich dabei um bestimmte Defekte, Verzerrungen oder vielleicht auch um metallische Fremdphasen handelt, lässt sich in diesem Zusammenhang nicht eindeutig klären.

Neben der Laserenergie und der Temperatur, hat auch der Sauerstoffdruck einen entscheidenden Einfluss auf das ferromagnetische Moment. Tendenziell wurde festgestellt: je höher der Sauerstoffgehalt, desto geringer die Magnetisierung. Diese Beobachtung deckt sich im Wesentlichen mit den Berichten aus der Literatur [11]. Im Speziellen führt das Tempern einer ferromagnetischen Probe (optimale Depositionsbedingungen) in Sauerstoff (30 min bei  $600^\circ\text{C}$ ) zu einem deutlichen Abfall des ferromagnetischen Moments (Abb. 6.2). Wiederholtes Tempern in Vakuum dagegen stellt die ursprüngliche Magnetisierung wieder her. Wie bereits in Kapitel 5.5 erwähnt, hat Sauerstoffmangel im Allgemeinen eine erhöhte Defektdichte zur Folge. Dieses könnte der entscheidende Faktor hinsichtlich des Ferromagnetismus in oxidischen verdünnten magnetischen Halbleiterverbindungen sein. Gleichzeitig stellt sich die Frage um welche Defekte es sich hier handelt. Vergleicht man die Ergebnisse aus Abb. 6.2 mit denen aus Abb. 5.5 (dabei handelt es sich um dieselbe Probe), dann ist festzustellen, dass nach dem Tempern in Vakuum das magnetische Moment deutlicher

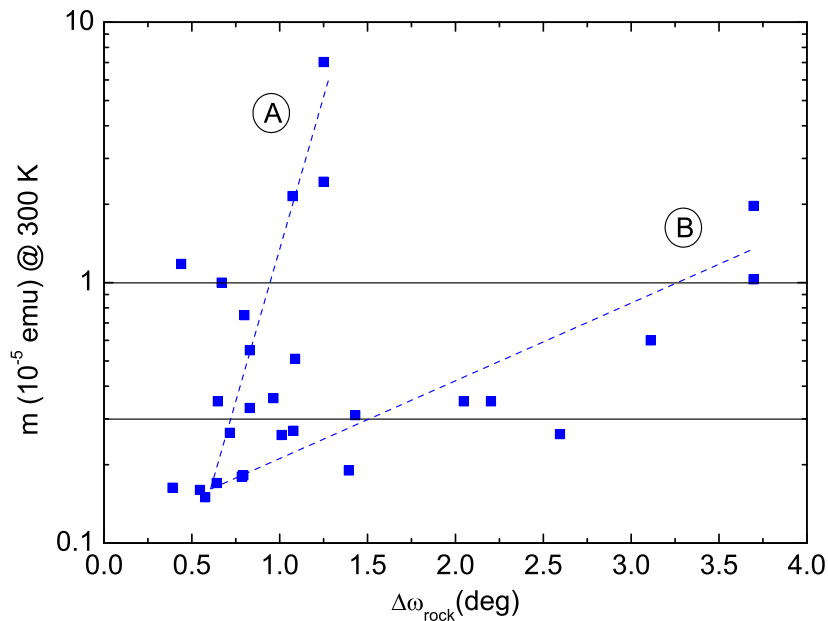


Abbildung 6.3: Magnetisches Moment in Abhängigkeit von der Rockingkurvenbreite:

Wie zu erwarten, steigt das magnetische Moment mit größerer Rockingkurvenbreite an. Hierbei sind zwei unterschiedliche Filmtypen zu erkennen. Je nachdem ob Ferromagnetismus schon bei niedrigen oder erst bei hohen Rockingkurvenbreiten auftritt, unterscheidet man zwischen Proben vom Typ A und Proben vom Typ B.

ansteigt als die Rockingkurvenbreite. Möglicherweise sind hier unterschiedliche Defekte beteiligt, so z.B. Sauerstofffehlstellen bei der Kristallqualität und Zink Zwischengitterplätze beim Ferromagnetismus.

### 6.1.2 Korrelation mit strukturellen Eigenschaften

Im Hinblick auf die bisherigen Ergebnisse stellt sich die Frage, inwieweit die strukturellen Eigenschaften und im speziellen die Kristallqualität mit dem Ferromagnetismus zusammenhängen. Hierbei wird vor allem ein Zusammenhang zwischen strukturellen Größen wie der Rockingkurvenbreite und dem ferromagnetischen Moment erwartet. Den bisherigen Beobachtungen zur Folge, sollte das magnetische Moment mit schlechterer Kristallqualität und höherer Defektdichte steigen. Dieses wurde auch tatsächlich beobachtet: So ist meist ein steigender Zusammenhang zwischen dem ferromagnetischen Moment und der Rockingkurvenbreite zu erkennen (Abb. 6.3). Ähnliches findet sich auch in der Literatur, wonach qualitativ hochwertige Filme nur selten ferromagnetisches Verhalten aufweisen [28]. Wie in Abb. 6.3 zu sehen ist, steigt das ferromagnetische Moment mit der Rockingkurvenbreite an. Anscheinend haben wir es hier jedoch mit zwei unterschiedlichen Filmtypen zu tun: Bei einigen Proben ist ein stärkerer Anstieg zu beobachten als bei anderen. Während ein Teil der Proben erst bei sehr großen Halbwertsbreiten von über  $2^\circ$  nennenswerte ferromagnetische Signale liefert, ist dies bei anderen schon bei  $1^\circ$  der Fall. Es ist nicht

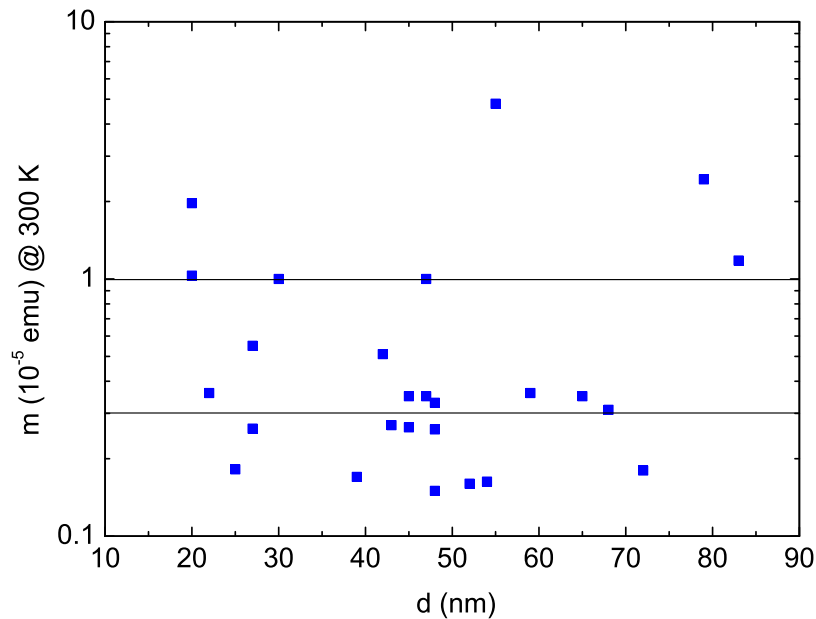


Abbildung 6.4: Magnetisches Moment in Abhängigkeit von der Filmdicke: Das absolute ferromagnetische Moment korreliert nicht mit der Filmdicke. Möglicherweise ist ein nicht unerheblicher Teil des resultierenden ferromagnetischen Moments im verzerrten und defektreichen Interfacebereich konzentriert.

auszuschließen, dass metallischen Fremdphasen hierfür verantwortlich sind. So könnte es sein, dass ein schwacher intrinsischer Anteil (Typ B) in bestimmten Fällen durch einen stärkeren extrinsischen (Typ A) überlagert wird. Es könnte aber auch sein, dass in allen Proben ein schwacher extrinsischer Beitrag vorhanden ist (Typ B), der mit schlechterer Kristallqualität leicht ansteigt und in bestimmten Fällen von einem starken intrinsischen Anteil (Typ A) überlagert wird. Insgesamt muss man davon ausgehen, dass jede Probe sowohl einen intrinsischen als auch einen extrinsischen ferromagnetischen Beitrag liefert. Die eigentliche Herausforderung ist es diese voneinander zu trennen.

Ein ebenfalls sehr interessantes und auf den ersten Blick überraschendes Ergebnis ist, dass das absolute ferromagnetische Moment nicht signifikant mit der Filmdicke korreliert (Abb. 6.4). Es sieht so aus, als ob hauptsächlich der Filmbereich am Substratinterface ferromagnetisch ist. Wenn man die recht starken Verzerrungen am Substratinterface berücksichtigt, passt dieses Ergebnis in das Gesamtbild eines von Defekten begünstigten Ferromagnetismus. Andererseits kann die fehlende Korrelation aber auch an der insgesamt schlechten Reproduzierbarkeit liegen.

### 6.1.3 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ Filmproben

SQUID Messungen an Cobalt dotierten ZnO Filmproben zeigen Hysteresen mit einer Remanenz von ca. 10% der Sättigungsmagnetisierung und einem Koerzitivfeld von meist 10 mT (Abb. 6.5). Die Sättigungsmagnetisierung ist von Probe zu Probe unterschiedlich und variiert zwischen  $0.1$  und  $2 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$  bei tiefen Tem-

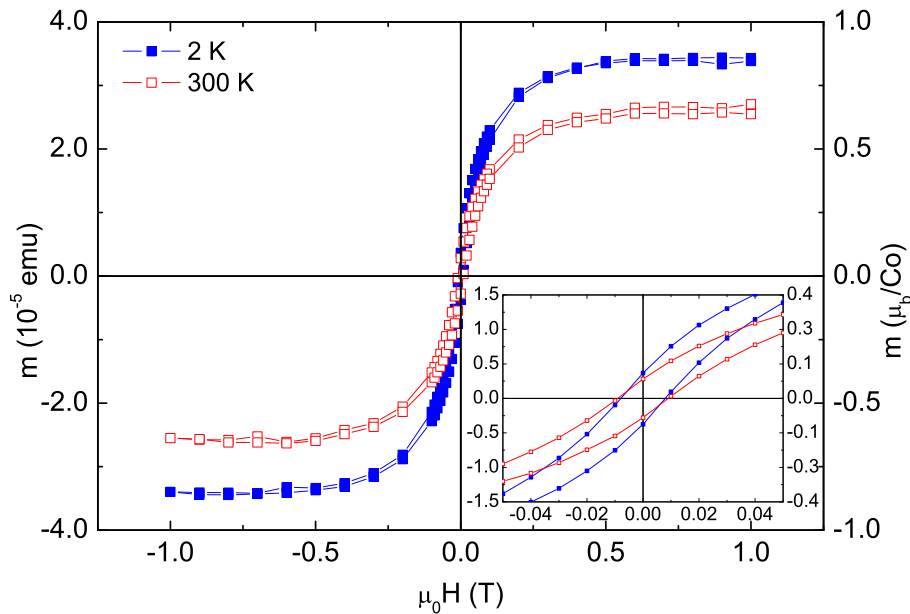


Abbildung 6.5: Hysterese eines typischen Zn<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>O Films:  
Zu sehen sind die SQUID Daten nach Abzug eines linearen dia- bzw. paramagnetischen Beitrags. Die meisten Filmproben liefern eine ähnliche M(H) Kurve mit Koerzitivfeldern von ca. 10 mT und Remanenzen von ca. 10% (Inset).

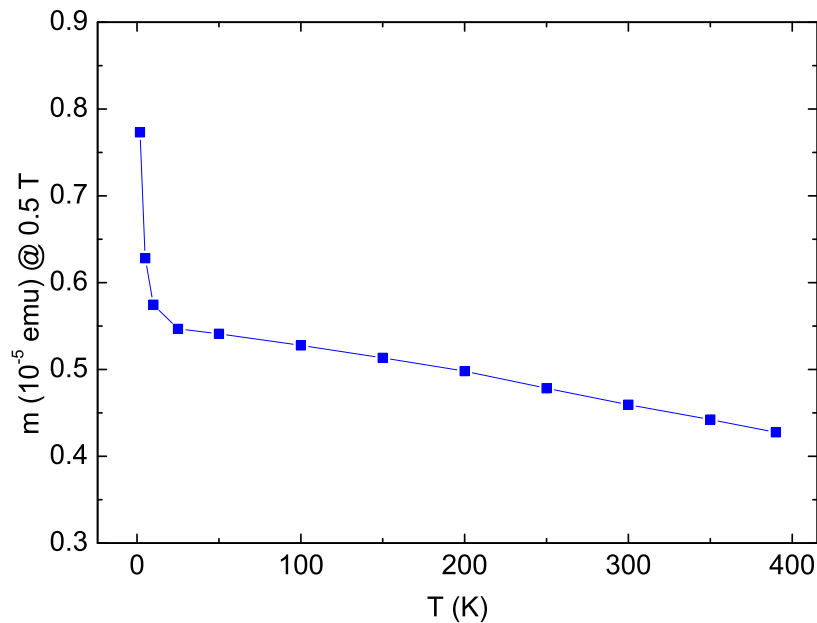


Abbildung 6.6: Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur eines typischen Zn<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>O Films:

Ferromagnetisches Moment in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Kurve ergibt sich aus mehreren Hysteresen bei Temperaturen zwischen 5 und 400 K, wodurch die para- und diamagnetischen Anteile zum großen Teil abgezogen werden können. Es ist nur ein leichter Abfall hin zu höheren Temperaturen zu erkennen. Der Anstieg bei tiefen Temperaturen ist auf Reste des paramagnetischen Anteils zurückzuführen.

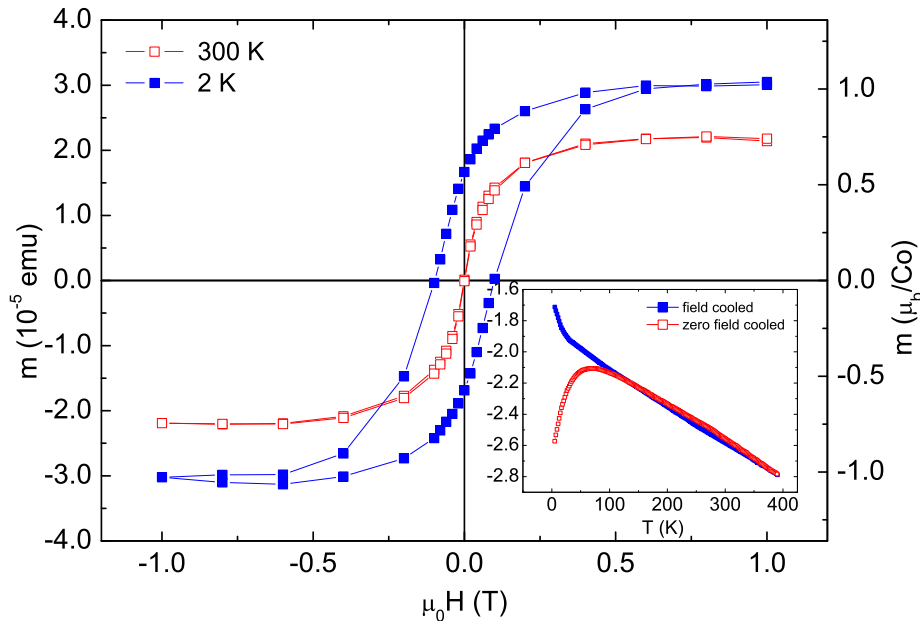


Abbildung 6.7:  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  Film mit Clustern:

In einigen Fällen gibt es Hinweise auf ferromagnetische Cluster. So zeigen bestimmte Proben bei Raumtemperatur superparamagnetisches Verhalten mit fast geschlossenen Hysteresen und auseinanderlaufende field-cooled und zero-field-cooled  $M(T)$  Kurven (Inset).

peraturen bzw.  $0.1$  und  $1.5 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$  bei Raumtemperatur. In den meisten Fällen ist keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zu sehen: Es gibt keinen klaren ferromagnetischen Übergang, sondern vielmehr einen leichten Abfall zu höheren Temperaturen hin (Abb. 6.6). Dieses spricht unter anderem für eine recht hohe Curietemperatur von weit über  $300 \text{ K}$ . Bezüglich der hier beschriebenen Eigenschaften gibt es aber auch Ausreißer, mit entweder praktisch geschlossenen oder weit geöffneten Hysteresen (Abb. 6.7). Vor allem die geschlossenen Hysteresen können ein Zeichen für Superparamagnetismus sein. Um dieses genauer zu untersuchen, wurden die jeweiligen field-cooled und zero-field-cooled  $M(T)$  Kurven verglichen. Im Fall einer field-cooled Messung wird die Probe bei angelegtem Feld abgekühlt um anschließend bei steigender Temperatur die Magnetisierung zu messen. Bei zero-field-cooled Messungen dagegen wird während des Abkühlens kein Magnetfeld angelegt. Tatsächlich wurden in einigen Fällen auseinanderlaufende Kurven beobachtet (Abb. 6.7), was ein Zeichen für ferromagnetische Cluster sein kann. Wird eine Probe mit magnetischen Clustern im Magnetfeld (field-cooled) abgekühlt, frieren deren magnetische Momente ein und führen bei tiefen Temperaturen zu einer größeren Magnetisierung als im zero-field-cooled Fall. Es kann sich hierbei sowohl um extrinsische Cobalt Cluster als auch um intrinsische Formierungen lokal ferromagnetischer Bereiche handeln, was bei verdünnten Systemen nicht unwahrscheinlich ist.

VSM Messungen ermöglichen die Bestimmung des paramagnetischen Anteils, indem bei tiefen Temperaturen und hohen Feldern alle magnetischen Momente ausgerichtet werden und so die Probe in paramagnetische Sättigung gebracht



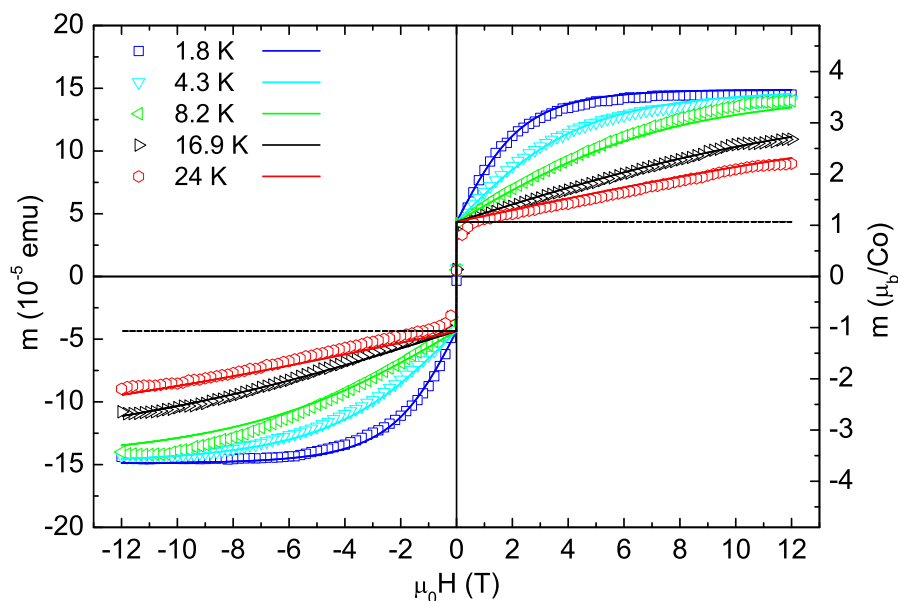


Abbildung 6.8: Gesamtmagnetisierung eines  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  Films: Man erkennt sowohl den ferromagnetischen als auch den paramagnetischen Anteil. Die durchgezogenen Kurven stellen den simulierten paramagnetischen Beitrag (Brillouin Funktion) dar, wobei ein konstanter ferromagnetischer Anteil hinzuaddiert wurde (gestrichelte Linie). Die VSM Kurven wurden bei jeder Temperatur jeweils dreimal aufgenommen und anschließend gemittelt. Das Hintergrundsignal des Substrats und der Probenhalterung wurde jeweils vor der eigentlichen Messung bestimmt und schließlich von den Messdaten abgezogen. Die Cobalt Konzentration im Film wurde mit EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) auf ca. 6% bestimmen. Daraus ergibt sich ein Gesamtmoment von  $3.6 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ .

wird (Abb. 6.8). Das paramagnetische Moment macht in der Regel 50 bis 100% des Gesamtsignals aus und geht mit größerem ferromagnetischen Beitrag zurück. Der paramagnetische Kurvenverlauf lässt sich dabei mit Hilfe der Brillouin Funktion simulieren (3.6). Bei ionischem  $\text{Co}^{2+}$  in tetraedrischer Koordination geht man von einem gequenchten Bahnimpuls und einem magnetischen Moment von  $3 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$  aus ( $J=S=3/2$ ,  $g=2$ ). Die Simulation zeigt, dass zusätzlich eine Korrektur des Curie Weiss Verhaltens um  $T_{\text{F}} = -1\text{K}$  erforderlich ist. Das heißt, man muss von einer zusätzlichen antiferromagnetischen Wechselwirkung ausgehen, die wahrscheinlich auf Superaustausch zwischen den  $\text{Co}^{2+}$  Ionen zurückzuführen ist. Allgemein wird angenommen, dass ein Teil des Cobalts ferromagnetisch ordnet während der andere Teil isoliert ist und zum paramagnetischen Signal beiträgt. In der Summe wird daher mit einem Gesamtmoment von  $3 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$  gerechnet, was 100% der  $\text{Co}^{2+}$  Ionen entspricht. In manchen Fällen (Abb. 6.8) ist das Gesamtmoment jedoch deutlich größer und lässt sich quantitativ nicht vollständig auf den Cobalt Anteil in der Probe zurückführen. Hierfür kann es mehrere Gründe geben: So kann es z.B. zu Fehlern bei der Bestimmung der Filmdicke bzw. Cobalt Konzentration kommen. Obwohl die Filme auf Grund der Depositionsmethode leicht inhomogen aufwachsen, ist der Fehler, den man mit der Filmdicke macht ( $\pm 2 \text{ nm}$ ), eher gering ( $\pm 3\%$  von der Magnetisierung).

Anders sieht es bei der Cobalt Konzentration aus. EDX Untersuchungen an dünnen Filmen sind nicht besonders zuverlässig und schwanken zwischen 4 und 7%. Eine Abweichung von nur wenigen Prozent ( $\pm 1\%$ ) hat aber einen großen Einfluss auf die resultierende Magnetisierung ( $\pm 20\%$ ). Dieses ist der wahrscheinlichste Grund für die teilweise zu hohen Gesamtmagnetisierungen. Schließt man jedoch systematische Fehler aus, dann bleiben nur noch zwei physikalische Erklärungen übrig. Entweder es existieren neben dem Cobalt weitere magnetische Quellen, oder aber das Bahnmoment des Cobalts ist nicht immer vollständig gequencht ( $m_{L=0}(Co^{2+}) = 3 \mu_B$ ,  $m_{L \neq 0}(Co^{2+}) = 6 \mu_B$ ). Ersteres ist vor allem im Hinblick auf mögliche magnetische Defektzustände interessant. Insgesamt ist jedoch festzustellen, dass der Paramagnetismus mit stärkerem Ferromagnetismus schwächer wird. Die magnetischen Momente gehen somit aus einer isolierten paramagnetischen Phase in eine ferromagnetische Phase über. Das magnetische Gesamtmoment pro Cobalt ist dabei nie kleiner als  $3 \mu_B$ . Es scheinen sich daher keine größeren Mengen an metallischem Cobalt gebildet zu haben ( $1.7 \mu_B$ ). Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei optimalen Herstellungsbedingungen Cobalt dotiertes ZnO eindeutig ferromagnetisches Verhalten bei Raumtemperatur zeigt. In einigen Fällen gibt es auch Anzeichen für ferromagnetische Cluster, wobei unklar ist, ob es sich hier um intrinsische oder extrinsische Cluster handelt.

#### 6.1.4 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ Multilagenproben

Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass Ferromagnetismus vorzugsweise in defektreichen Filmen auftritt. Um dieses zu überprüfen, wurden defektreiche Multilagenproben untersucht (siehe Kapitel 4.4). Tatsächlich zeigen Multilagenproben ausgeprägte ferromagnetische Eigenschaften mit einer Magnetisierung von bis zu  $2.1 \mu_B/Co$ , einer 90%igen Remanenz sowie Koerzitivfeldern von bis zu 200 mT (Abb. 6.9). Die Reproduzierbarkeit von ca. 50% ändert sich dagegen kaum. Hochfeldmessungen zeigen außerdem, dass der paramagnetische Anteil im Vergleich zum ferromagnetischen deutlich zurückgeht. Bis zu  $2/3$  der Gesamtmagnetisierung ist ferromagnetisch und  $1/3$  paramagnetisch. Die Gesamtmagnetisierung beträgt dabei häufig genau  $3 \mu_B/Co$ , was darauf schließen lässt, dass tatsächlich bis zu  $2/3$  der ionischen  $Co^{2+}$  Momente ferromagnetisch wechselwirken. In metallischem Cobalt ist dagegen nur mit einem Moment von  $1.7 \mu_B/Co$  zu rechnen [57]. Wenn man jedoch annimmt, dass bei der Berechnung der Magnetisierung Fehler gemacht wurden (falsche Cobalt Konzentration?), und der ferromagnetische Beitrag allein auf metallisches Cobalt zurückzuführen ist, müsste das Cobalt bis zu 75% in metallischer Phase vorliegen ( $\frac{(1-x) \cdot 3\mu_B}{x \cdot 1.7\mu_B} = \frac{1}{2} \Rightarrow x \approx 0.75$ ). Diese Werte sind jedoch auf Grund des recht hohen Verdünnungsgrads (5%ige Co Dotierung) sehr unwahrscheinlich. Insgesamt ist festzustellen, dass mehrschichtige Proben zu klar verbesserten ferromagnetischen Eigenschaften führen. Dieses ist sowohl im Bereich der Sättigungsmagnetisierung als auch im Bereich der Remanenz zu erkennen. Die Vermutung, dass Defekte eine entscheidende Rolle spielen, scheint sich somit zu bestätigen. Welche Mechanismen hierfür verantwortlich sind bzw. um welche Defekte es sich genau handelt, lässt sich in diesem Zusammenhang jedoch nicht

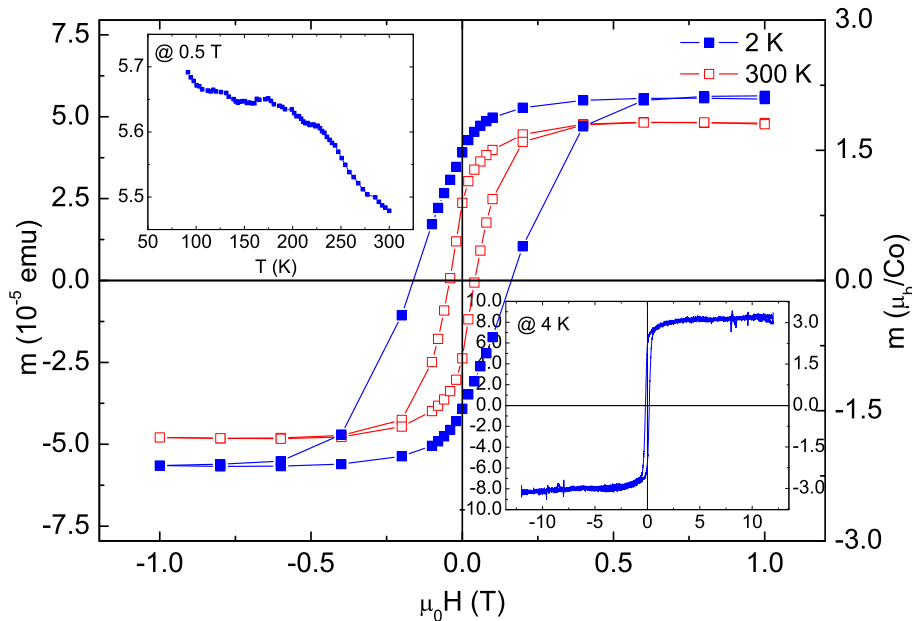


Abbildung 6.9: Hysterese einer  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  Multilagenprobe: Multilagenproben zeigen im Vergleich zu einfachen Filmen eine deutlich stärkere ferromagnetische Ausprägung. Inset unten rechts: Gesamtmoment in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Wie man sehen kann, ist der ferromagnetische Anteil deutlich größer als der paramagnetische. Inset oben links: Magnetisches Gesamtmoment in Abhängigkeit von der Temperatur.

klären.

### 6.1.5 $\text{Zn}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Li}_{0.1}\text{O}$ Filmproben

Da eine gezielte Defektinduzierung schwer zu realisieren ist, stellt sich die Frage inwieweit eine technisch leichter zu bewerkstelligen Codotierung zum selben Ergebnis führt. In diesem Zusammenhang berichten Sluiter et al. von einem stabilen ferromagnetischen Grundzustand in Li codotiertem  $\text{ZnO}:\text{Co}$  und führen dies auf entsprechende  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  Defekte zurück [76]. Um dieses zu überprüfen, wurden  $\text{Zn}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Li}_{0.1}\text{O}$  Film- und Multilagenproben untersucht. Dabei ist zunächst festgestellt worden, dass die Reproduzierbarkeit im Vergleich zu einfach dotierten Proben deutlich zurückgeht (ca. 20%). Dieses könnte damit zusammenhängen, dass auch die Filmqualität deutlich abnimmt. Bei gleichen Depositionsbedingungen wächst  $\text{Zn}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Li}_{0.1}\text{O}$  deutlich schlechter auf als einfach dotiertes  $\text{ZnO}$ . Auch haben Multilagenproben, im Gegensatz zu einfach dotiertem  $\text{ZnO}$ , deutlich schlechtere ferromagnetische Eigenschaften als Filmproben. Möglicherweise wird hier eine gewisse Grenze im Bezug auf die Filmqualität unterschritten, ab der die Defektdichte zu groß wird und sich negativ auf die ferromagnetische Ordnung auswirkt. In diesem Zusammenhang ist noch Optimierungspotential vorhanden. Die wenigen ferromagnetischen Proben sind jedoch meist stark ferromagnetisch (Abb. 6.10). Möglicherweise führt die Lithium Dotierung neben der schlechteren Kristallqualität auch zu einer entschei-

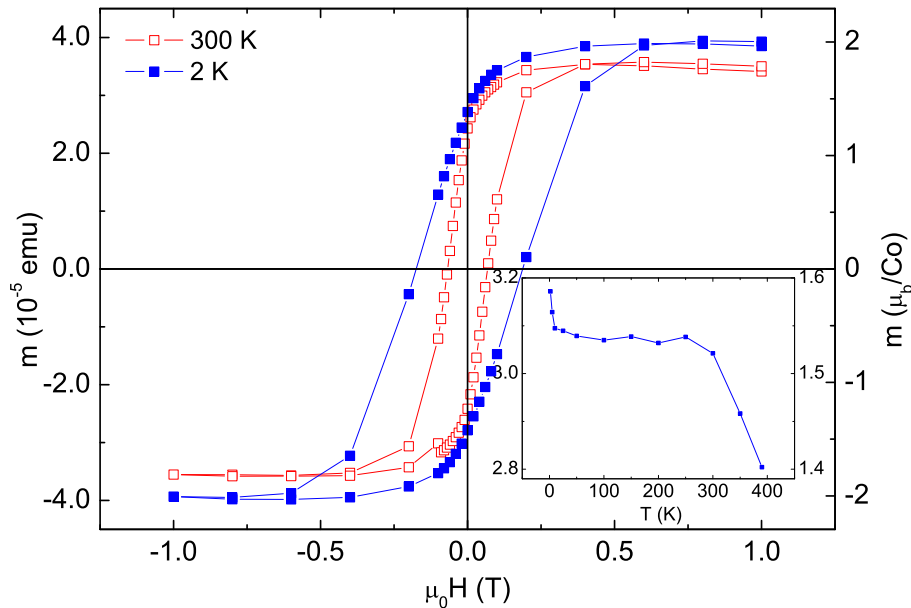


Abbildung 6.10: Ferromagnetische Eigenschaften eines  $\text{Zn}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Li}_{0.1}\text{O}$  Films:

Ähnlich wie bei  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  Multilagenproben zeigen feldabhängige Magnetisierungsmessungen eine deutlich geöffnete Hysterese. Im Inset ist die Temperaturabhängigkeit des ferromagnetischen Moments zu sehen.

denden Veränderung der elektrischen Struktur und damit einer Stabilisierung des Ferromagnetismus. Vom experimentellen Standpunkt aus lässt sich darüber nur spekulieren: Lithium ist ein Akzeptor, jedoch sind die Proben auf Grund der intrinsischen n-Dotierung immer noch schwach n-leitend. Die Lithium Akzeptoren könnten dabei eine kompensierende Wirkung auf die intrinsische Dotierung bzw. das Störstellenband der Defektzustände haben. Wenn man davon ausgeht, dass gerade diese Störstellenbänder für die Vermittlung der ferromagnetischen Wechselwirkung in defektreichen Proben verantwortlich sein könnten, hätte die Lithium Dotierung einen negativen Einfluss auf den Ferromagnetismus. Im Bezug auf die schlechtere Reproduzierbarkeit scheint sich dies auch zu bestätigen. Andererseits könnten die  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  Defekte auch selbst an der ferromagnetischen Wechselwirkung beteiligt sein, bzw. diese stabilisieren, schließlich zeigen einige Filme deutlich stärkere ferromagnetische Eigenschaften als einfach dotiertes ZnO. Die intrinsische Defektdichte dürfte in dem Fall jedoch nicht zu groß sein, wenn man davon ausgeht, dass sich die entsprechenden Störstellenzustände gegenseitig kompensieren. Demnach wären entweder einfach dotierte und defektreiche oder codotierte und defektarme Proben ferromagnetisch.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Codotierung mit Lithium zwar zu einem stärkeren ferromagnetischen Verhalten führen kann, jedoch bei gleichbleibenden Depositionsbedingungen auch eine schlechtere Reproduzierbarkeit zur Folge hat. Letzteres könnte sowohl auf die deutlich schlechtere Filmqualität als auch auf kompensierende Effekte des Lithiums zurückzuführen sein. Sowohl die Codotierung als auch die Kristallqualität haben mit den damit zusammenhängenden

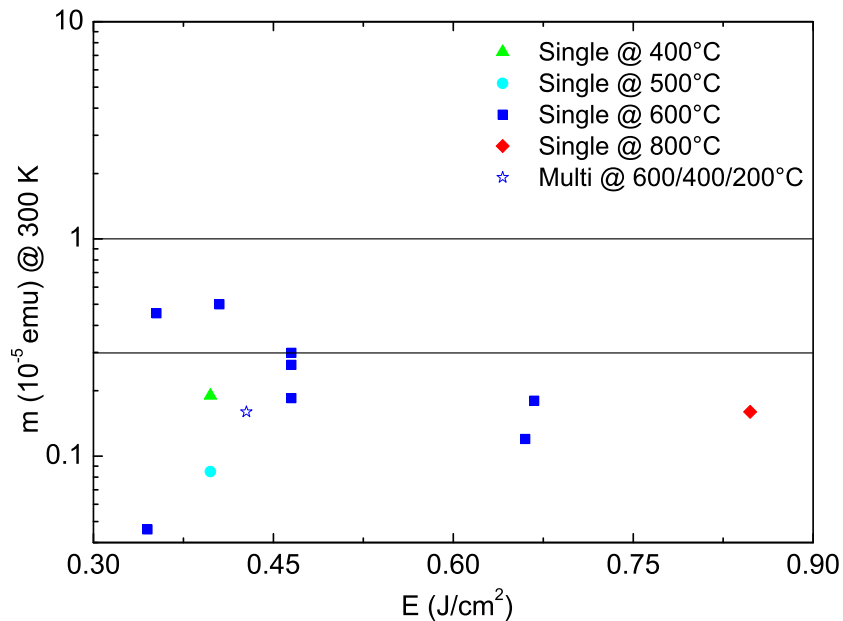


Abbildung 6.11: Magnetisches Moment von Kohlenstoff dotiertem ZnO bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von Laserenergie und Temperatur: Nicht magnetisch dotiertes ZnO zeigt im gesamten Energie- und Temperaturbereich keinen nennenswerten ferromagnetischen Beitrag. Das gemessene magnetische Moment liegt meist im Bereich des Substrathintergrunds.

Defekten einen Einfluss auf das magnetische Verhalten. Möglicherweise führen bei codotiertem ZnO eher Filme mit guter Kristallqualität und wenigen intrinsischen Defekten zu ferromagnetischer Ordnung. Es wäre somit durchaus vorstellbar, dass Lithium Codotierung zu einer Stabilisierung des ferromagnetischen Grundzustands in defektarmen Proben beiträgt und so die Funktion der schwer zu kontrollierenden Defekte übernimmt. Die Herstellungsbedingungen müssten in diesem Zusammenhang aber noch optimiert werden.

### 6.1.6 Nicht magnetisch dotierte Proben

Undotierte ZnO Proben liefern bei magnetisch optimalen Herstellungsbedingungen kein ferromagnetisches Signal. Dennoch ist nicht auszuschließen, dass die Proben ein sehr schwaches ferromagnetisches Moment besitzen, das aber auf Grund von Überlagerungen mit anderen Signalen nicht messbar ist. Ein eventueller ferromagnetischer Anteil müsste demnach unter  $2 \times 10^{-6}$  emu und ein paramagnetischer unter  $1 \times 10^{-5}$  emu liegen (bezogen auf die Untergrenze des Substratsignals), was um ein bis zwei Größenordnungen kleiner ist als das, was üblicherweise bei magnetisch dotierten Filmen gemessen wird. Das zeigt vor allem, dass im Zeitraum von der Herstellung bis zur magnetometrischen Messung keine ferromagnetischen Fremdpartikel von außen auf die Proben gelangen. Die Ursachen für den Ferromagnetismus sind somit ausschließlich in der Verbindung selbst zu suchen. Es ist weiterhin klar, dass Magnetismus nur durch eine entsprechende magnetische Dotierung induziert werden kann.

Einigen Berichten zur Folge soll Ferromagnetismus auch in nicht magnetisch dotiertem ZnO auftreten, wie z.B. in ZnO:C [96]. Um dieses zu überprüfen wurden eine Reihe von Kohlenstoff dotierten ZnO Proben untersucht ( $\text{Zn}_{0.95}\text{C}_{0.05}\text{O}$ ). Diese zeigen jedoch ebenfalls keinen nennenswerten ferromagnetischen Beitrag; ihr magnetisches Moment liegt meist unterhalb des Substrathintergrunds. Auch veränderte Depositionsbedingungen sowie Multilagenproben führen zu keiner Verbesserung (Abb. 6.11). Ferromagnetismus in nicht magnetisch dotierten Halbleitern konnte somit nicht bestätigt werden. Wenn magnetische Defekte existieren, dann müssen diese ein sehr schwaches magnetisches Moment besitzen.

## 6.2 Elektronenspinresonanz (ESR)

Eine weitere Methode mit der sich die magnetischen Eigenschaften untersuchen lassen, ist die Elektronenspinresonanz (ESR). Das Prinzip basiert auf der magnetfeldabhängigen energetischen Aufspaltung der Elektronenzustände (Zeemanaufspaltung), was wiederum eine spektroskopische Untersuchung mit elektromagnetischer Strahlung im Mikrowellenbereich erlaubt. In der Praxis werden Mikrowellen einer konstanten Frequenz bei variierendem Magnetfeld eingestrahlt. Sobald die eingestrahlte Energie der Übergangsenergie zwischen zwei Zuständen entspricht, kommt es zur Absorption [77]. Dabei muss folgende Resonanzbedingung erfüllt sein:

$$hf = g\mu_0\mu_B H \quad (6.1)$$

wobei  $f$  die Einstrahlungsfrequenz und  $H$  das angelegte Magnetfeld ist. Sind Magnetfeld und Frequenz bekannt, lässt sich daraus der  $g$ -Faktor bestimmen. Bei freien Elektronen sollte dieser 2 sein, Abweichungen davon deuten auf entsprechende Bahnmomente hin.

Eine der am stärksten ferromagnetischen  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  Proben (Multilagenprobe,  $2.1 \mu\text{B}/\text{Co}$ ) wurde mittels Elektronenspinresonanz untersucht. Die Messungen führte Tom Kammermeier von der Universität Duisburg durch. Die Einstrahlungsfrequenz lag bei 9.2 GHz mit Magnetfeldern zwischen 0 und 1.2 T. Der Winkel zwischen Feld und Probenoberfläche wurde in einem Bereich zwischen 0 und  $226^\circ$  ( $0^\circ$ : Feld senkrecht zur Probenoberfläche) variiert. Die Probe zeigt dabei deutlich überlagerte Resonanzen mit sowohl winkelabhängigen Resonanzfeldern vom Film als auch einem isotropen Hintergrundsignal (wahrscheinlich von Leitsilberresten). Neben der Winkel- ist auch eine Temperaturabhängigkeit zu erkennen (Abb. 6.12), was mit den recht breiten Resonanzlinien ein klarer Hinweis auf Ferromagnetismus ist. Winkelabhängige Messungen zeigen eindeutig anisotropes, uniaxiales Verhalten (Abb. 6.13) und bestätigen somit ähnliche Berichte von Sati [78] und Jedrecy et al. [79].

Da das ferromagnetische Signal in der Regel durch eine Vielzahl von Anisotropiebeiträgen unterschiedlichster Herkunft geprägt sein kann, ist es nicht möglich, den Ursprung der Resonanz durch entsprechende Vergleiche präzise zu identifizieren. In diesem Zusammenhang lässt sich nicht eindeutig sagen, ob hier metallisches oder ionisches Cobalt für die entsprechende Resonanz verantwortlich ist. Die starke Winkelabhängigkeit könnte auf Kristallanisotropie durch

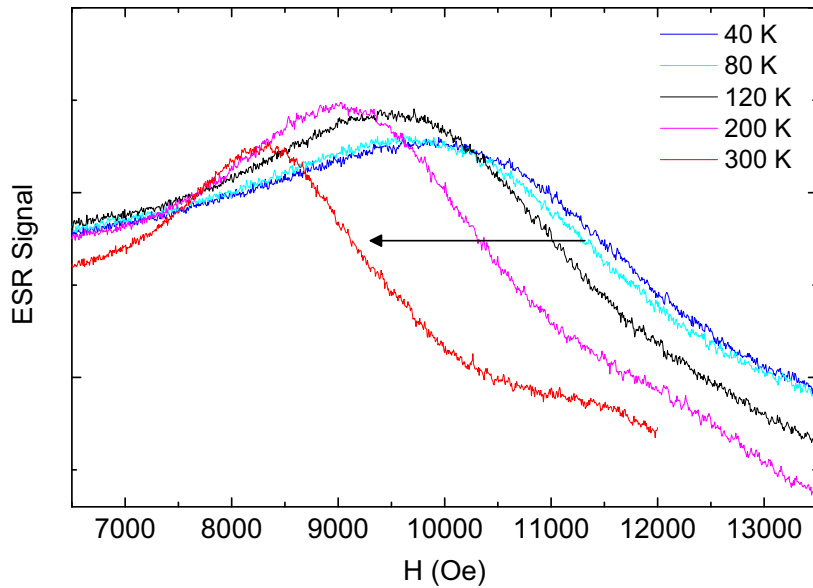


Abbildung 6.12: ESR Signal in Abhängigkeit von der Temperatur:  
 ESR Signal einer  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  Multilagenprobe mit Feld senkrecht zur Oberfläche. Das Resonanzfeld ist klar temperaturabhängig, was typisch für ferromagnetische Resonanzen ist. Der Grund liegt in einer immer schwächer werdenden Austauschkopplung.

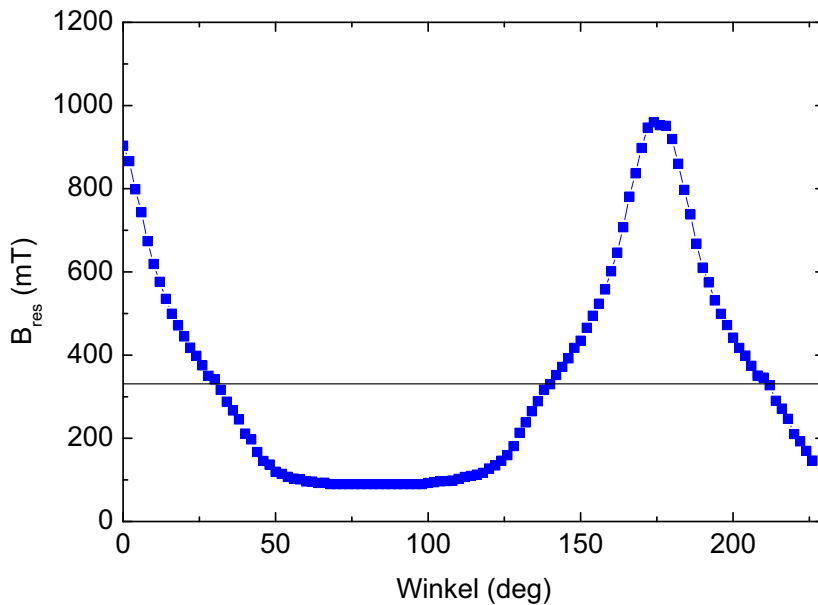


Abbildung 6.13: Ferromagnetische Resonanz in Abhängigkeit vom Winkel:  
 Winkelabhängige Messungen des Resonanzfeldes bei Raumtemperatur zeigen ein anisotropes Verhalten. Die durchgezogene Linie soll das Resonanzfeld für  $g=2$  andeuten.

isolierte  $\text{Co}^{2+}$  Ionen zurückzuführen sein. Auffallend ist jedoch auch, dass die Resonanzfelder sehr hoch sind, was wiederum typisch für metallisches Cobalt ist.

### 6.3 Röntgenzirkulardichroismus (XMCD)

Elementspezifischer Magnetismus lässt sich mit Hilfe magnetooptischer Methoden wie z.B. dem magnetischen Röntgenzirkulardichroismus (XMCD) untersuchen. Damit ist es möglich, die magnetischen Momente der einzelnen Elemente getrennt zu messen und so dem Ursprung des hier beobachteten Ferromagnetismus näher zu kommen.

Durch zirkular polarisierte monochromatische Röntgenstrahlung werden tief liegenden Kernelektronen in höher liegende Valenzzustände angeregt. Die zirkular polarisierten Photonen übertragen dabei ihren Drehimpuls auf die Elektronen, welche bei entsprechend freien Valenzzustände und erlaubten Übergängen in energetisch höhere Zustände wechseln können. Wenn die Drehimpulse der freien Zustände jedoch eine Vorzugsrichtung besitzen, was ein magnetisches Moment impliziert, dann hängt die Absorptionswahrscheinlichkeit neben der Energie auch von der Drehimpulsorientierung und damit von der Polarisationsrichtung der Photonen ab. Bei XMCD Messungen werden daher Röntgenabsorptionsspektren in paralleler und antiparalleler Orientierung bezüglich Polarisationsrichtung und Magnetisierung gemessen und voneinander abgezogen. Daraus lässt sich schließlich mit Hilfe der so genannten Summenregeln das magnetische Moment der entsprechenden Zustände bzw. der Schale berechnen [41, 80, 81]. Da die Übergangsenergien elementspezifisch sind, kann man durch das Einstellen der Wellenlänge Übergänge eines ganz bestimmten Elements untersuchen und so die magnetischen Momente der verschiedenen Atomsorten getrennt bestimmen. Hierfür wird jedoch Synchrotronstrahlung benötigt.

Es gibt verschiedene Methoden, um Röntgenabsorptionsspektren zu messen. Historisch gesehen wurde zunächst in der so genannte Transmissionsgeometrie gearbeitet. Dabei wurde einfach mit Hilfe eines hinter der Probe angebrachten Photodetektors die Intensität der transmittierten Strahlung direkt ermittelt. Je nach Probendicke benötigt man hierfür jedoch harte Röntgenstrahlung. Eine indirekte und zurzeit weit verbreitete Methode ist der so genannte „Total Electron Yield Mode“ (TEY). Hierbei wird ein durch Augerelektronen erzeugter Photostrom gemessen. Dieser ist proportional zu absorbierten Strahlung und lässt sich relativ einfach mit Hilfe eines Picoamperemeters bestimmen. Im Gegensatz zum Transmissionsmodus wird hier jedoch nicht die Absorption der gesamten Probe sondern nur der oberen 2 bis 5 nm detektiert, was daran liegt, dass der größte Teil der emittierten Augere- und Sekundärelektronen aus einem oberflächennahen Bereich stammt. Um tiefer in die Probe „hineinblicken“ zu können, wird daher häufig in Fluoreszenz gemessen, also im „Total Fluorescence Yield Mode“ (TFY). Hierbei wird die aus der Probe heraustretende fluoreszierende Röntgenstrahlung ermittelt, welche dadurch entsteht, dass angeregte Elektronen wieder in ihren Grundzustand übergehen und dabei Photonen emittieren. Wie beim TEY Mode ist auch hier das gemessene Signal proportional zur Absorption,



im Gegensatz zum TEY Verfahren ist die TFY Methode jedoch bis zu einer Dicke von 100 nm volumenempfindlich. Schließlich gibt es noch die Möglichkeit XMCD in Reflektion zu messen, also „Resonante Magnetische Röntgenreflektometrie“ (XRMR). Hierbei wird die reflektierte Röntgenstrahlung detektiert. Diese volumenempfindliche Methode eignet sich vor allem für die Untersuchung von Grenzflächeneigenschaften.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen fanden alle an der PM III Beamline am Synchrotron BESSY II in Berlin statt und wurden von Thomas Tietze und Eberhard Goering vom Max Planck Institut für Metallforschung (Stuttgart) durchgeführt [82]. Gemessen wurde an der L-Kante (2p → 3d Übergang) von Cobalt (780-800 eV) und Zink (1020-1080 eV) bzw. der K-Kante (1s → 2p Übergang) von Sauerstoff (530-550 eV). Die Temperatur variierte zwischen 5 und 300 K bei einem maximalen Magnetfeld von 2 T. Die Empfindlichkeit lässt sich dabei auf ca.  $10^{-4} \mu_B$  abschätzen. Temperatur- und feldabhängige Messungen sollen zudem Aufschluss über die jeweilige magnetische Ordnung geben. Die Proben wurden sowohl in TEY, TFY als auch in XRMR Modus gemessen um soweit wie möglich das gesamte Filmvolumen abzutasten.

### 6.3.1 Co Kante

XAS Messungen an der Cobalt  $L_{2,3}$  Kante zeigen eine klare multiplett-artige Absorptionsstruktur (Abb. 6.14a und 6.14c). Über die  $L_{2,3}$  Kante (2p → 3d) werden die freien Co 3d Zustände abgetastet. Die gemessene Absorptionsstruktur unterscheidet sich dabei grundsätzlich vom metallischen Spektrum und stimmt hervorragend mit dem theoretischen Multiplettspektrum von Co in tetraedrischer Koordination überein [83]. Demnach liegt das Cobalt in ionischer Form ( $Co^{2+}$  /  $3d^7$  Konfiguration) und tetraedrischer Anordnung zu seinen Nachbaratomen vor. Es befindet sich also auf den Zink Plätzen. Signifikanten Mengen an metallischem Cobalt sind demnach nicht zu erkennen. Bei angelegtem Magnetfeld ist im TEY Mode ein klares multiplett-artiges XMCD Signal zu erkennen (Abb. 6.14b) und lässt auf ein entsprechendes magnetisches Moment schließen. Die Struktur des Absorptionssignals spricht dabei erneut für  $Co^{2+}$  in tetraedrischer Anordnung. Aus den Summenregeln folgt für eine exemplarische  $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$  Filmprobe mit einer Löcherzahl von 3 ( $3d^7$  Konfiguration) ein projiziertes Spinmoment von ca.  $0.141 \mu_B/Co$  bzw. ein Bahnmoment von ca.  $0.036 \mu_B/Co$  bei 28 K und 2 T, in der Summe also  $0.177 \mu_B/Co$ . Dieses entspricht ungefähr dem magnetometrisch bestimmten paramagnetischen Moment aus Abb. 6.8 (gleiche Probe). Feld- und temperaturabhängige XMCD Messungen zeigen paramagnetisches Verhalten ohne Remanenz (Abb. 6.14f). Die Temperaturabhängigkeit des Spinmoments folgt dabei dem Curie Gesetz mit  $M_S(T) = 0.004\mu_B + 4.8\mu_B \cdot \frac{1}{T+30.5}$  und einer Curie Weiss Temperatur von -30.5 K, was auf zusätzliche antiferromagnetische Wechselwirkungen schließen lässt. Dieses Verhalten entspricht qualitativ den paramagnetischen Daten aus den magnetometrischen Untersuchungen (Abb. 6.8). Ein ferromagnetischer Anteil ist trotz intensiver Messungen nicht zu erkennen. Demnach ordnen die Cobaltmomente nur paramagnetisch. Da TEY Messungen eine Abtasttiefe von nur 5 nm haben, beziehen sich diese Ergebnisse nur auf den oberflächennahen Be-

reich der Probe. Um auch das restliche Filmvolumen bzw. den Interfacebereich bezüglich eines ferromagnetischen Moments zu untersuchen, wurden remanente TFY und XRMR Messungen durchgeführt. Bei den TFY Spektren wurde jeweils vor der eigentlichen Messung ein Magnetfeld angelegt, umgepolt und anschließend abgeschaltet, was zum einen ein besseres Signal Rausch Verhältnis ermöglicht und zum anderen nur den remanenten, also ferromagnetischen Teil des magnetischen Moments sichtbar macht. Überraschenderweise liefern weder TFY (Abb. 6.14d) noch XRMR (Reflektions-) Messungen (Abb. 6.14e) ein Signal an der  $L_{2,3}$  Kante. Gemessen wurde sowohl an einfach dotierten  $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$  als auch an codotierten Film- und Multilagenproben. Trotz intensiver Messungen ist jedoch kein ferromagnetisches Signal zu erkennen. Laut SQUID wird jedoch eine Remanenz zwischen 0.2 und 0.4  $\mu_B/Co$  erwartet. Die Cobalt Momente scheinen demnach tatsächlich über das gesamte Probenvolumen paramagnetisch zu ordnen.

Das überraschende aber recht eindeutige Ergebnis der XMCD Untersuchungen an der Cobalt  $L_{2,3}$  Kante ist, dass die Cobaltmomente nicht an der ferromagnetischen Ordnung beteiligt sind, bzw. nur zum paramagnetischen Signal beitragen. Es ist jedoch sehr seltsam, dass auch bei Proben mit einer Gesamtmagnetisierung von 3  $\mu_B/Co$  und einem recht hohen ferromagnetischen Anteil keine ferromagnetische Signatur zu erkennen ist. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, auch die restlichen Elemente zu untersuchen. Andererseits wird damit ausgeschlossen, dass das ferromagnetische SQUID Signal von metallischen Cobalt Fremdphasen verursacht wird.

### 6.3.2 Zn Kante

Zink ist ein Übergangsmetall mit voller 3d Schale und daher in der Regel nicht magnetisch. In Abbildung 6.15 ist das TEY Absorptionsspektrum an der Zn  $L_{2,3}$  Kante einer  $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$  Filmprobe zu sehen. Wie bei einer  $3d^{10}$  Konfiguration zu erwarten war, ist die XAS Resonanz relativ schwach. Damit konsistent ist auch kein XMCD Signal zu erkennen. Signifikanter Zn 3d Magnetismus kann demnach ausgeschlossen werden.

### 6.3.3 O Kante

Sauerstoff hat im Gegensatz zu Cobalt oder Zink keine 3d Schale und besitzt somit in der Regel kein magnetisches Moment. Es gibt jedoch Berichte, wonach 2p Magnetismus am Sauerstoff möglich sein soll. So z.B. in  $CrO_2$  mit einem klaren XMCD Signal an der Sauerstoff K Kante und einem entsprechenden magnetischen Moment von ca. 0.15  $\mu_B/O$  [84]. Zurückgeführt wird dies auf eine Polarisierung durch die Chrom Atome. Ähnliches ist durchaus auch im Fall von Cobalt dotiertem ZnO denkbar. Das magnetische Moment pro Sauerstoff müsste bei einer Magnetisierung von 1.4  $\mu_B/Co$  ca. 0.07  $\mu_B$  betragen. Dieses liegt im Bereich dessen, was schon bei  $CrO_2$  gemessen wurde.

In diesem Zusammenhang wurden intensive Röntgenabsorptionmessungen an der Sauerstoff K Kante ( $1s \rightarrow 2p$ ) durchgeführt. Sowohl in TEY als auch in TFY Modus ist ein schwaches XAS Spektrum an der K Kante zwischen 530 und 560

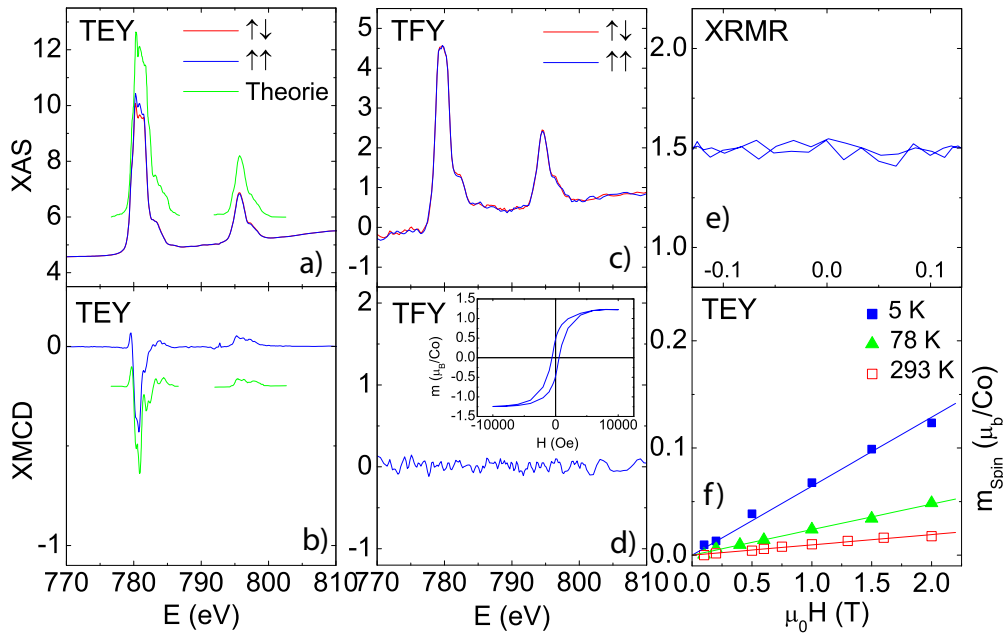


Abbildung 6.14: Röntgenabsorption an der Co  $L_{2,3}$  Kante:

XAS und XMCD Spektren in TEY und TFY Modus sowie XRMR Messdaten an ferromagnetischem  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  bei 15 K. XAS Messungen im TEY und TFY Modus (a und c) zeigen eine klare multipllett-artige Struktur, die sehr gut mit dem theoretischen Spektrum für  $\text{Co}^{2+}$  in tetragonaler Koordination übereinstimmt (grün). Das XMCD Spektrum im TEY Modus (b) deutet auf ein magnetisches Moment hin. Dieses lässt sich aus dem Spektrum berechnen und ist bezüglich seiner Feld- und Temperaturabhängigkeit paramagnetisch (f). Remanente XMCD Messungen in TFY Modus sowie Reflektionsmessungen zeigen ebenfalls keine ferromagnetische Signatur (d und e). Das Inset in (d) zeigt die im SQUID gemessene Tieftemperatur Hysterese der jeweiligen Probe. Man sieht eine deutliche Remanenz. Cobalt ist in dieser Probe demnach nicht am Ferromagnetismus beteiligt.

eV (Abb. 6.16a und 6.16c) zu erkennen. Das Maximum um 537 eV lässt sich auf lokalisierte 2p Zustände zurückführen, während das restliche Signal durch 2p-4s Hybridzustände (Zn-O Bindung) dominiert wird. Die Schulter im niedrigen Energiebereich wird wahrscheinlich durch Sauerstofffehlstellen verursacht und hat bei Lithium codotierten Proben eine deutlich stärkere Ausprägung. Das XMCD Signal zeigt jedoch sowohl im TEY als auch im TFY Modus keine signifikante Struktur oberhalb des Rauschniveaus (Abb. 6.16b und 6.16d), was auch für Messungen in Reflektion (XRMR) gilt (Abb. 6.16e). Im Fall eines magnetischen Moments von  $0.07 \mu_{\text{B}}/\text{O}$  müsste eine entsprechende XMCD Struktur jedoch deutlich zu erkennen sein.

Es gibt zwei mögliche Erklärungen, wieso keine XMCD Resonanz zu sehen ist. Zum einen kann es sein, dass das Sauerstoff einfach kein magnetisches Moment besitzt. Damit bleibt dann aber nichts mehr übrig, was für den Ferromagnetismus verantwortlich sein könnte, denn Übersichtsmessungen schließen andere magnetische Elemente in der Probe aus [85]. Eine andere Erklärung ist, dass es vielleicht prinzipiell nicht möglich ist, das magnetische Moment des Sauerstoffs

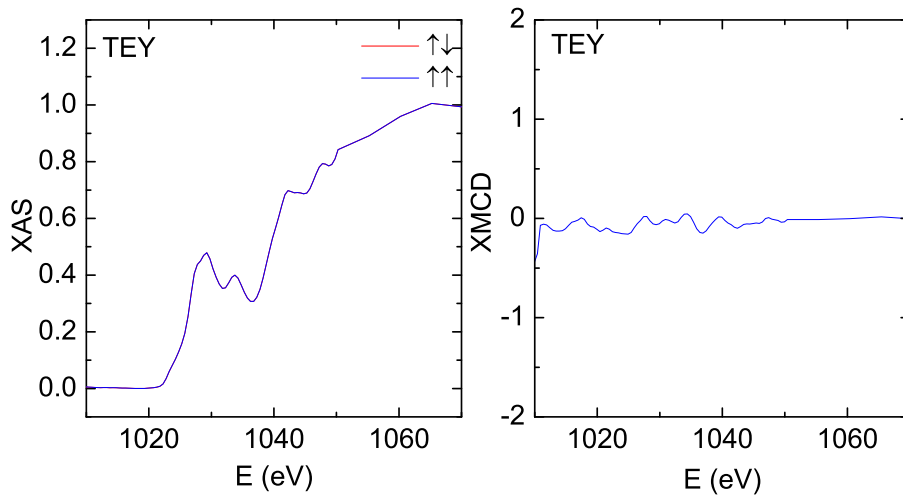


Abbildung 6.15: Röntgenabsorption an der Zn  $L_{2,3}$  Kante: XAS und XMCD Spektren einer ferromagnetischen  $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$  Probe bei 28 K. Die schwache XAS Resonanz deutet auf eine vollständig gefüllte Zn 3d Schale hin. Das fehlende XMCD Signal zeigt, dass die Zink Ionen kein magnetisches Moment besitzen.

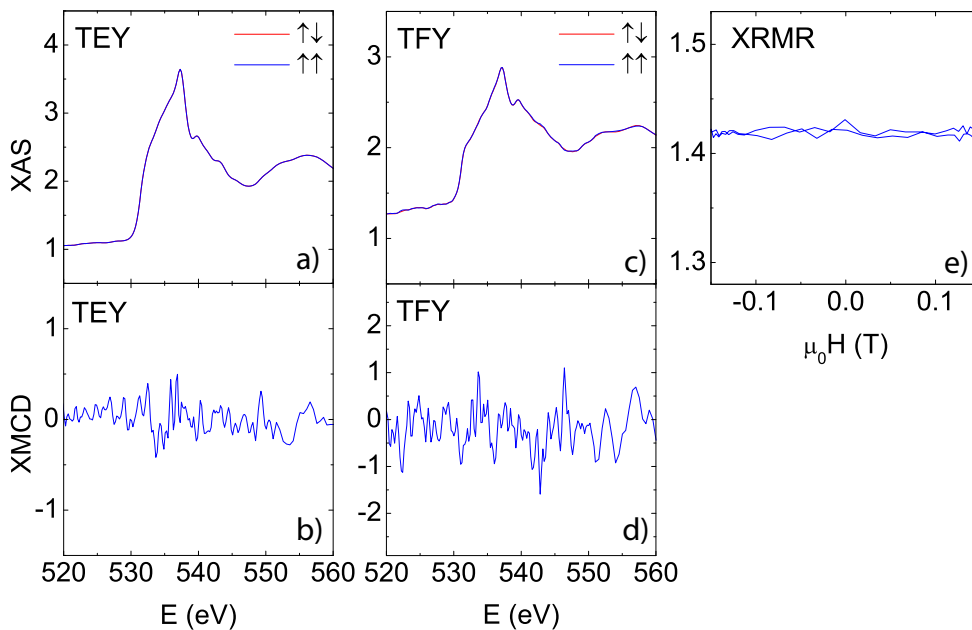


Abbildung 6.16: Röntgenabsorption an der O K Kante: XAS und XMCD Spektren in TEY und TFY Modus sowie XRMR Messdaten an ferromagnetischem  $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$  bei 15 K. Trotz intensiver Messungen ist keine eindeutige XMCD Resonanz zu erkennen. Das magnetische Moment am Sauerstoff ist entweder nicht vorhanden, sehr klein oder nicht sichtbar.

zu detektieren. Es ist bekannt, dass XMCD Messungen an der Sauerstoff K Kante nur das orbitale 2p Moment sehen und nicht das Spin Moment [86]. Das orbitale Moment kann jedoch auf Grund von Kristallfeldern gequencht sein. Bei  $\text{CrO}_2$  ist dieses auf Grund einer entsprechend gebrochenen Symmetrie nicht der Fall. Außerdem kommt es dort zu einer starken Hybridisierung zwischen den Cr 3d und den O 2p Orbitalen, was schließlich zu einer orbital polarisierten Bandstruktur führt. Dieses muss bei Cobalt dotiertem ZnO nicht zwangsläufig der Fall sein, die multiplett-artige Absorptionsstruktur an der Co  $L_{2,3}$  Kante spricht eher für lokalisierte 3d Elektronen. Unter Umständen existiert jedoch ein spektroskopisch nicht sichtbares Spinnmoment, welches eine entsprechende Magnetisierung zur Folge hätte.

## 6.4 Zusammenfassung

Die magnetische Charakterisierung führt zu teilweise widersprüchlichen Ergebnissen. Im folgenden eine Zusammenfassung der Erkenntnisse und entsprechende Folgerungen bezüglich der eigentlichen Fragestellung: der Ursache des Ferromagnetismus in Cobalt dotiertem ZnO.

**Defekt induzierter Ferromagnetismus** Bei entsprechenden Depositionsbedingungen zeigen Cobalt dotierte ZnO Filme eindeutig ferromagnetisches Verhalten bis hin zu Temperaturen von über 300 K. Vieles deutet darauf hin, dass der Ferromagnetismus und seine Ausprägung sehr stark von der jeweiligen Defektdichte im Film abhängt: So z.B. die fehlende bzw. nicht eindeutige Dickenabhängigkeit, die Abhängigkeit der Magnetisierung vom Sauerstoffdruck, die Zusammenhänge mit der Kristallqualität sowie die Tatsache, dass Multilagenproben stärker ferromagnetisch sind als Filmproben. Im Hinblick auf die optimalen Depositionsbedingungen spricht der sehr schmale Energie- und Temperaturbereich für ganz bestimmte Strukturen, die den Ferromagnetismus unterstützen bzw. hervorrufen. Dabei kann es sich sowohl um Defekte als auch um Fremdphasen handeln.

**Ferromagnetische Fremdphasen** Es ist bekannt, dass metallische Cluster vermehrt in fehlerstellenreichen Regionen auftreten. Eine hohe Defektdichte ruft demnach ferromagnetische Fremdphasen erst hervor, was die Ursachenforschung natürlich erschwert. Sowohl die fehlende Dickenabhängigkeit, die hohen ESR Resonanzfelder als auch die Tatsache, dass nicht magnetisch dotiertes ZnO keinen Ferromagnetismus zeigt, spricht für metallische Fremdphasen. Magnetometrische Ergebnisse deuten zudem in einigen Fällen auf Superparamagnetismus hin, der durch Cobalt Cluster verursacht werden könnte, jedoch ist dieses auch durch intrinsische Clusterbildung zu erklären. XMCD Messungen zeigen andererseits, dass Cobalt ausschließlich paramagnetisch ordnet, was wiederum signifikante Mengen an metallischem Cobalt ausschließt. Bei stark ferromagnetischen Multilagenproben müsste aber bis zu 75% des Cobalts in metallischer Form vorliegen, wenn das ferromagnetische Moment darauf zurückzuführen wäre.

**Klassische DMS Vorstellung** Bei der Betrachtung des ebenfalls vorhandenen paramagnetischen Moments fällt auf, dass dieser mit stärker ferromagnetischen Proben abfällt. Demnach müssten die gleichen magnetischen Momente sowohl an der ferromagnetischen als auch an der paramagnetischen Ordnung beteiligt sein. Bei stark ferromagnetischen Proben liegt die Gesamtmagnetisierung meist im Bereich um  $3 \mu_B/\text{Co}$ , was dem magnetischen Moment von  $\text{Co}^{2+}$  mit gequenchem Bahnmoment entspricht. Dieses unterstützt die prinzipielle Vorstellung, dass die magnetischen Momente des ionischen Cobalts entweder paramagnetisch oder bei entsprechendem Austausch ferromagnetisch wechselwirken. Wie auch immer, diese Schlussfolgerungen widersprechen den Ergebnissen der XMCD Messungen. Wenn man davon ausgeht, dass die Messungen das gesamte Probenvolumen erfassen, dann ist Cobalt nur an der paramagnetischen Magnetisierung beteiligt. Es ist auch kein anderes magnetisches Moment sichtbar, was für den Ferromagnetismus verantwortlich sein könnte, auch nicht am Sauerstoff. Dort wird neben Cobalt auf Grund von Erfahrungen mit  $\text{CrO}_2$  am ehesten ein magnetisches Moment erwartet. Entweder die entscheidenden Momente sind mit dieser Methode prinzipiell nicht messbar (Spinmomente am Sauerstoff) oder aber die XMCD Messungen erfassen wider Erwarten nicht das gesamte Probenvolumen.

**Externe Verunreinigungen** Letztlich bleibt nur noch die Möglichkeit einer äußeren ferromagnetischen Verunreinigung. Da aber nicht magnetisch dotierte Referenzproben eindeutig nicht ferromagnetisch sind und jegliche Hintergrundsignale immer abgezogen wurden, ist auch diese Alternative auszuschließen.

Intrinsischer Ferromagnetismus	
Klassische DMS Vorstellung	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ VSM: Paramagnetismus nimmt mit stärkerem Ferromagnetismus ab</li> <li>+ VSM: Gesamtmoment <math>\geq 3\mu_B/\text{Co}</math></li> <li>- SQUID: Curie Temperatur zu hoch</li> </ul>
Defekt induzierter Ferromagnetismus	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ SQUID: Multilagenproben sind stärker ferromagnetisch als Filmproben</li> <li>+ SQUID: Fehlende Dickenabhängigkeit</li> <li>+ SQUID: Defektfördernde Depositionsbedingungen führen zu Ferromagnetismus</li> </ul>
Extrinsischer Ferromagnetismus	
Ferromagnetische Fremdphasen	<ul style="list-style-type: none"> <li>- SQUID: Ferromagnetisches Moment ist teilweise zu groß um nur auf Cluster zurückgeführt zu werden</li> <li>- XMCD: Cobalt ordnet paramagnetisch</li> <li>+ SQUID: Teilweise superparamagnetisches Verhalten</li> <li>+ SQUID: Fehlende Dickenabhängigkeit</li> <li>+ SQUID: Sauerstoffmangel und die damit verbundenen Defekte begünstigen die Bildung von Cobalt Clustern</li> <li>+ SQUID: Nicht magnetisch dotierte Proben sind nicht ferromagnetisch</li> <li>+ ESR: Hohe Resonanzfelder als Hinweis auf metallisches Cobalt</li> </ul>
Externe Verunreinigungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>- SQUID &amp; VSM: Hintergrundsignal von Substrat bzw. Probenhalterung wird berücksichtigt</li> <li>- SQUID: Nicht magnetisch dotierte Proben sind nicht ferromagnetisch</li> </ul>

Tabelle 6.1: Überblick und Schlussfolgerungen (Magnetische Eigenschaften): Die Ergebnisse der magnetischen Charakterisierung werden jeweils positiv (+) oder negativ (-) in Bezug zu den möglichen Theorien gesetzt. Dabei können bestimmte Ergebnisse auch mehrere Theorien unterstützen.





## 7 Elektrische Charakterisierung

Magnetische Charakterisierungsmethoden liefern prinzipiell nur Informationen über die magnetische Ordnung bzw. den Ursprung der entsprechenden magnetischen Momente. Anhand der elektrischen Transporteigenschaften lassen sich aber auch Aussagen über die jeweiligen Wechselwirkungen machen. Entscheidend ist in diesem Zusammenhang, ob der Ferromagnetismus über Ladungsträger vermittelt wird oder nicht. Nur bei Ladungsträger vermitteltem Ferromagnetismus ist mit einer für technische Anwendungen notwendigen Spinpolarisation zu rechnen. Mit diesem Ziel wurden umfangreiche Widerstandsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Magnetfeld durchgeführt, ausgewertet, interpretiert und schließlich in Bezug zu den jeweiligen magnetischen Eigenschaften der Proben gesetzt.

Mit Hilfe der Vierpunktmethode wurden sowohl Längs- als auch Querwiderstand gemessen. Die Leitungen für Stromfluss und Spannungsmessung waren dabei getrennt kontaktiert, was zur Folge hatte, dass die Messung weitgehend unabhängig vom Kontaktwiderstand war. Um gute ohmsche Kontakte zu gewährleisten und so das Signal Rausch Verhältnis zu optimieren, wurden entsprechende Kontaktpads aus Gold aufgesputtert und für 30 min bei 600°C (Depositionsbedingungen) getempert. Letzteres führt dazu, dass das Gold an den entsprechenden Kontaktflächen in die Filmoberfläche hineindiffundiert. Für einen möglichst gerichteten Stromfluss und jeweils symmetrisch angeordnete Messkontakte wird außerdem eine Messstruktur in klassischer Hall Geometrie benötigt. Diese besteht aus einem 2 mm breiten Leitungssteg mit seitlich angebrachten dreieckigen Messkontakten (Abb. 7.1). Damit lassen sich die jeweiligen Spannungsabfälle relativ präzise abgreifen. Die Proben wurden dabei mittels optischer Lithographie und Ionenstrahlätzen strukturiert und schließlich mit entsprechenden Kupferdrähten kontaktiert. Die Messungen fanden in einen Helium gekühlten Kryostaten statt (Oxford Instruments VTI). Dieser ermöglicht Temperaturen zwischen 1.5 und 300 K sowie Magnetfelder von bis zu 12 T, die Stromstärke lag zwischen 10 und 100  $\mu\text{A}$ . Je nachdem wie die Probe eingebaut ist, liegt das Magnetfeld entweder in der Filmebene oder senkrecht dazu. Um eine gleichzeitige Bestimmung des Hall-Effekts zu ermöglichen, wurde jedoch meist mit senkrecht angelegtem Feld gemessen. Mit Hilfe eines separaten Probenhalters war es möglich den Winkel zwischen Magnetfeld und Probe kontinuierlich zu variieren. Dieser kam vor allem bei entsprechenden Anisotropiemessungen zum Einsatz. Die Messdurchführung war vollständig computergesteuert. Transportmessungen an elektrisch undotiertem ZnO sind nur wegen der defektbedingten intrinsischen n-Dotierung möglich.  $\text{Zn}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Li}_{0.1}\text{O}$  Proben hingegen sind auf Grund der kompensierenden Löcherdotierung durch Lithium nur schwach n-leitend und damit hochohmig. Transportmessungen sind hier nur bedingt durchführbar. Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse beziehen sich somit

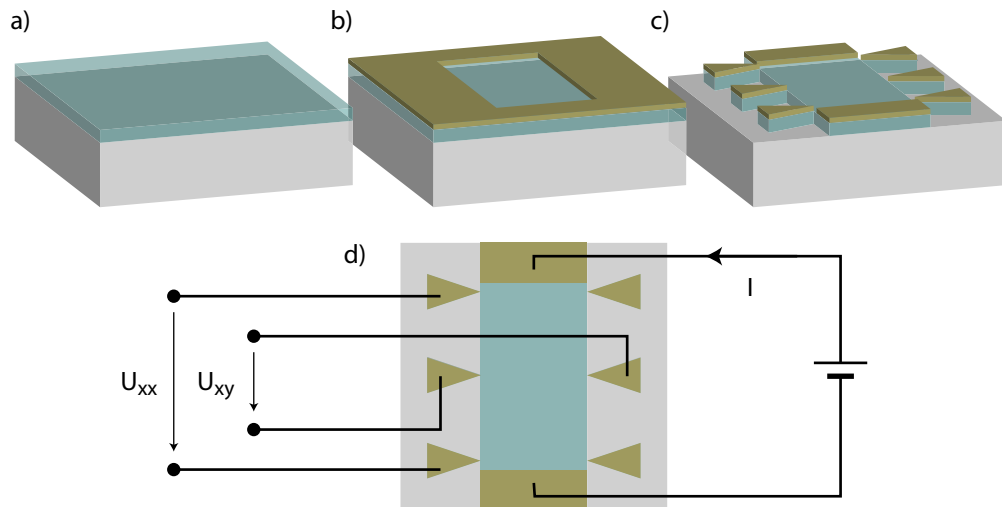


Abbildung 7.1: Messstruktur:

(a)+(b) Auf den Film wurde zuerst ein Goldrahmen mit einer Öffnung von ca.  $2 \times 3$  mm aufgesputtert. Hierfür benötigt man eine entsprechende Maske, die mit einem Folienschreiber auch direkt auf den Film aufgetragen werden kann. Anschließendes Hochheizen auf  $600^\circ\text{C}$  in Vakuum bzw. auf die entsprechenden Depositionsbedingungen sorgte dafür, dass das Gold in die Filmoberfläche eindiffundiert und so gute ohmsche Kontakte gewährleistet waren. (c) Die Messgeometrie selbst wurde schließlich mittels optischer Lithographie und einer passenden Maske strukturiert. (d) Der Goldrahmen erzeugt so an den richtigen Stellen entsprechenden Kontaktpads. Kontaktiert wurde mit einfachen Kupferdrähten und Leitsilber.

nur auf Film- und Multilagenproben aus  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  und undotiertem  $\text{ZnO}$ .

## 7.1 Elektrische Eigenschaften

Zu den rein elektrischen Filmeigenschaften zählen die Ladungsträgerdichte, die elektrische Mobilität und der daraus ableitbare temperaturabhängige Längswiderstand. Diese Größen sind vor allem im Hinblick auf Abweichungen bezüglich des idealen Basishalbleiters von Interesse. Defekte wie Cobalt-Zink Substitutionen, Sauerstoff Fehlstellen oder Zink Zwischengitterplätze können entsprechende Störstellenzustände bzw. Ladungsträger induzieren und so die ideale Bandstruktur verändern, was vor allem Auswirkungen auf die Temperaturabhängigkeit der jeweiligen elektrischen Größen hat. Interessant sind in diesem Zusammenhang die Art und der Grad der elektrischen Dotierung bzw. Störstellenleitung. Je nach Dotierung ist im Allgemeinen entweder mit isolierendem, halbleitendem oder metallischem Verhalten zu rechnen.

### 7.1.1 Elektrischer Widerstand

Der elektrische Widerstand liegt in einem Bereich zwischen 3 und  $65 \text{ m}\Omega\text{cm}$  bei Raumtemperatur und zwischen 2 und  $245 \text{ m}\Omega\text{cm}$  bei tiefen Temperaturen. Das heißt, je nach Depositionsbedingungen entstehen sowohl hochohmige als auch

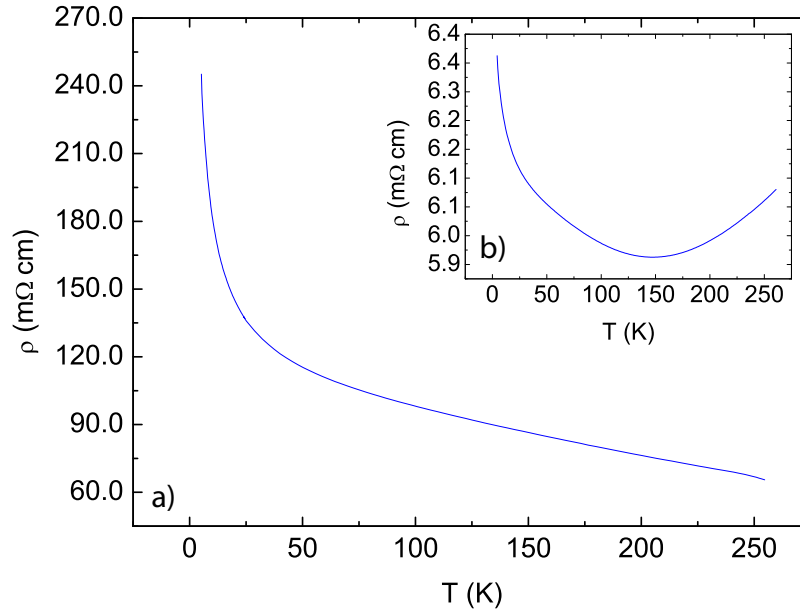


Abbildung 7.2: Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur: Bei tiefen Temperaturen ist ein für Halbleiter typisches exponentielles Verhalten zu erkennen. Es gibt jedoch deutliche Unterschiede zwischen hochohmigen (a) und niederohmigen (b) Proben. Bei letzteren wird auf Grund einer relativ hohen elektrischen Dotierung teilweise auch metallisches Verhalten beobachtet.

niederohmige Proben, was auf jeweils unterschiedliche Defektdichten zurückzuführen ist. Der Widerstand eines idealen Halbleiters wird durch eine stark temperaturabhängige Ladungsträgerdichte bestimmt:

$$n(T) = n_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (7.1)$$

und lässt sich im Allgemeinen durch folgende exponentielle Beziehung beschreiben:

$$R(T) = R_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (7.2)$$

wobei  $E_a$  für die Aktivierungsenergie steht, also die Energie, die benötigt wird, um Ladungsträger ins Leitungsband bzw. Valenzband anzuregen.

Temperaturabhängige Widerstandsmessungen zeigen wie erwartet ein exponentiell abfallendes Verhalten (Abb. 7.2). Bei niederohmigen Proben und hohen Temperaturen ist aber auch ein Übergang zu metallischem Verhalten zu erkennen (Abb. 7.2b), was durch eine relativ hohe elektrische Dotierung zu erklären ist. Der exponentielle Bereich der Messkurve (Abb. 7.2) lässt sich jedoch mit einer einfachen Beziehung wie in (7.2) nicht fitten. Dieses wiederum deutet auf eine recht komplexe Bandstruktur hin. In diesem Zusammenhang ist eine Untersuchung der Ladungsträgerdichte sinnvoll.

### 7.1.2 Ladungsträgerdichte

Die Ladungsträgerdichte lässt sich aus der Hallkonstante  $R_H$  berechnen [64]:

$$n = \frac{1}{R_H e} \quad (7.3)$$

Die Hallkonstante wiederum wurde über den linearen Hall-Effekt bestimmt (siehe Kapitel 7.2.2). Demnach sind die hier untersuchten Proben n-leitend, mit einer Elektronendichte zwischen  $1 \times 10^{19}$  und  $9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Die Temperaturabhängigkeit ist zwar wie erwartet exponentiell (Abb. 7.3), hat jedoch teilweise einen recht komplexen Kurvenverlauf (Abb. 7.3b). Dieser lässt sich am besten mit zwei energetischen Übergängen fiten:

$$n(T) = n_0 \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) + n_1 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) \quad (7.4)$$

Die zusätzlichen Fitparameter machen auch physikalisch Sinn. Die Messdaten zeigen nämlich, dass ein nicht unerheblicher Teil der Elektronen schon bei tiefen Temperaturen in leitendem Zustand ist. Ein Teil der Donatorzustände befindet sich demnach entweder direkt unterhalb des Leitungsbands oder bereits innerhalb diesem ( $E_0 \approx 10^{-20} \text{ eV} \approx 0 \text{ eV}$ ). Daneben gibt es einen zweiten Ladungsträgeranteil, mit größerer Aktivierungsenergie ( $E_1 \approx 10^{-3} \text{ eV}$ ), der erst bei höheren Temperaturen ansteigt. Die zwei unterschiedlichen Ladungsträgerdichten deuten auf zwei verschiedene Störstellenbänder hin. Es ist nicht auszuschließen, dass diese durch Hopping ebenfalls am Ladungstransport teilnehmen. In dem Fall müsste man von einem Zweibandmodell ausgehen, mit einem Leitungsband und einem leitenden Störstellenband.

Vergleicht man die ferromagnetischen Momente mit den jeweiligen Ladungsträgerdichten, stellt man fest, dass Proben mit der größten Magnetisierung die geringste Ladungsträgerdichte aufweisen (Abb. 7.4). Der Ferromagnetismus wird also mit steigender Ladungsträgerdichte schwächer, was dem klassischen Bild eines Ladungsträger vermitteltem Ferromagnetismus widerspricht. Andererseits existieren nach Behan et al. [35] zwei ferromagnetische Phasen, eine im isolierenden ( $n < 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) und eine im metallischen Bereich ( $n > 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Die hier untersuchten Proben liegen meist dazwischen. Der Anstieg mit niedrigeren Ladungsträgerdichten ist somit auf die isolierende Phase zurückzuführen. Für metallische Proben mit Ladungsträgerdichten von mehr als  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ist eine zusätzliche elektrische Dotierung nötig, was im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht untersucht wurde. Weil die Datenpunkte in Abbildung 7.4 eine starke Streuung aufweisen, stellt sich die Frage ob nicht auch die elektrische Mobilität in diesem Zusammenhang eine Rolle spielt.

### 7.1.3 Mobilität

Die elektrische Mobilität lässt sich aus dem Widerstand und der Ladungsträgerdichte bzw. der Hall Konstante berechnen:

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} = \frac{1}{n \rho e} \quad (7.5)$$

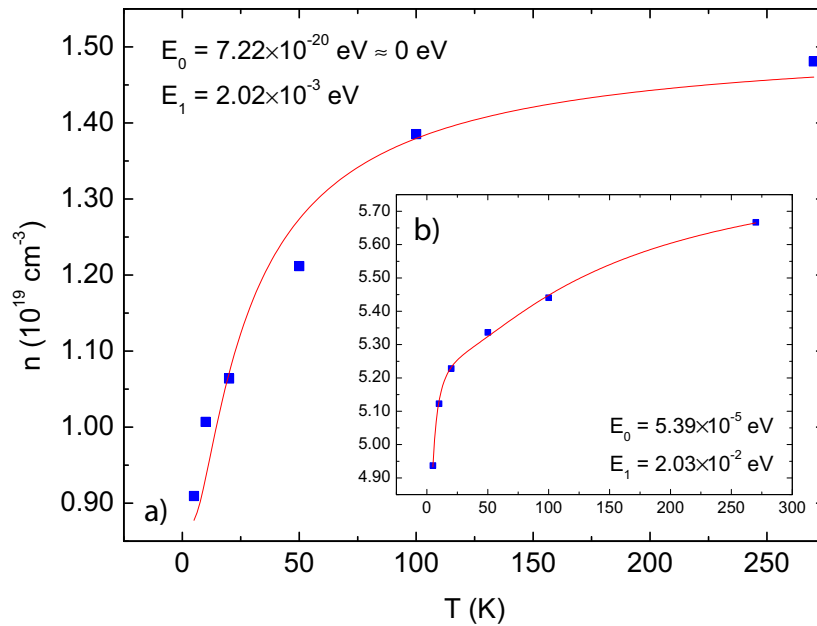


Abbildung 7.3: Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte in  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ :

(a) Im Fall von hochohmigen Proben ist meist ein einfaches exponentielles Verhalten mit konstantem Offset zu beobachten. Der Kurvenverlauf lässt sich jedoch am besten mit zwei Aktivierungsenergien fiten (7.4), wobei eine deutlich kleiner ist als die andere. (b) Bei niederohmigen Proben liefert der Fit Energien, die deutlich näher beieinander liegen.

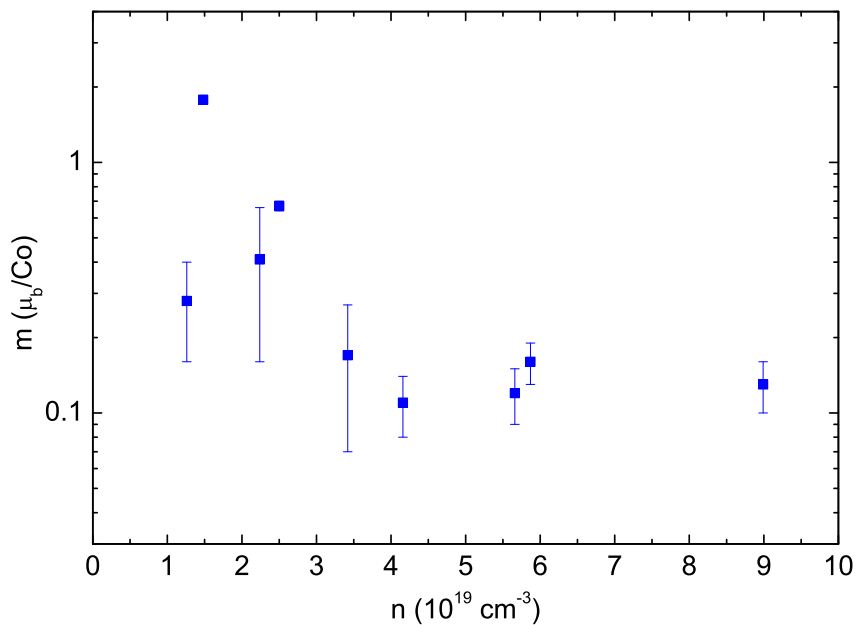


Abbildung 7.4: Magnetisierung in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte: Je geringer die Ladungsträgerdichte desto größer das ferromagnetische Moment. Dieser Zusammenhang widerspricht einer Ladungsträger vermittelten ferromagnetischen Wechselwirkung.

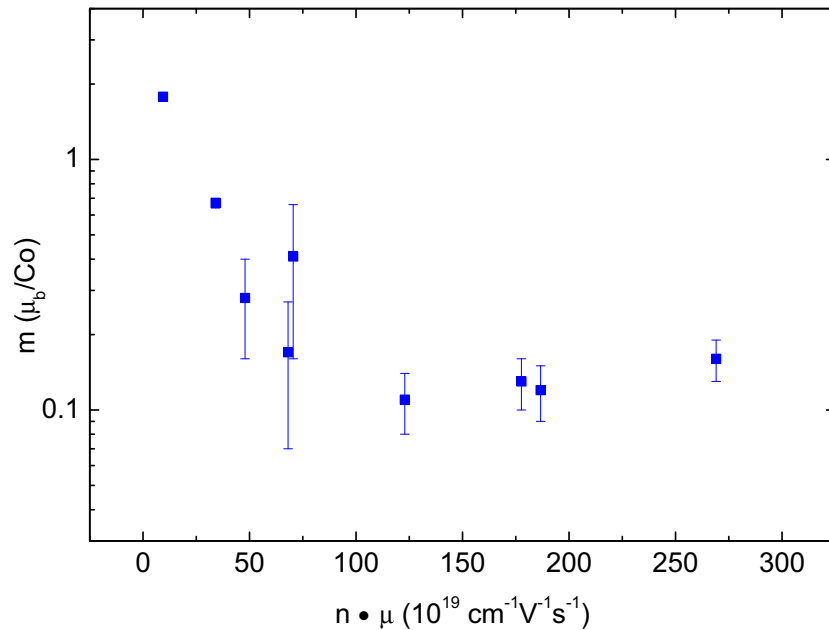


Abbildung 7.5: Magnetisierung in Abhängigkeit von Ladungsträgerdichte und Mobilität:

Je kleiner das Produkt aus Ladungsträgerdichte und Mobilität desto größer das ferromagnetische Moment. Eine hohe Ladungsträgerdichte und eine niedrige Mobilität führen zu ähnlichen magnetischen Momenten wie eine niedrige Ladungsträgerdichte und eine hohe Mobilität.

Mit Hilfe der gemessenen  $R(T)$  und der gefitteten  $n(T)$  Daten lässt sich die jeweilige temperaturabhängige Mobilität  $\mu(T)$  bestimmen. Sie ist über den gesamten Temperaturbereich annähernd konstant mit Werte zwischen 3 und  $49 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ .

Zwischen dem ferromagnetischen Moment und der jeweiligen Mobilität ist ein ähnlicher Zusammenhang festzustellen wie im Fall der Ladungsträgerdichte. Proben mit niedriger Mobilität sind stärker ferromagnetisch als Proben mit hoher Mobilität. Dabei ist erneut eine gewisse Streuung zu erkennen. Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen aus dem vorherigen Kapitel (7.1.2), so stellt man fest, dass Proben mit hoher Ladungsträgerdichte und geringer Mobilität ähnliche Magnetisierungen aufweisen wie Proben mit niedriger Ladungsträgerdichte und hoher Mobilität. Wird die Magnetisierung nun gegen das Produkt aus Ladungsträgerdichte und Mobilität aufgetragen, ist die Korrelation eindeutig (Abb. 7.5). Insgesamt ist festzustellen, dass Ferromagnetismus vorzugsweise in Proben mit mehrheitlich lokalisierten Elektronen auftritt. Bei den hier untersuchten Filmen spricht daher viel für einen Störstellen vermittelten Ferromagnetismus. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass im metallischen, also im hoch leitenden Bereich eine zweite ferromagnetische Phase existiert, die auf Wechselwirkungen mit Leitungselektronen zurückzuführen ist.

## 7.2 Magnetoelektrische Eigenschaften

Magnetoelektrische Eigenschaften wie der negative Magnetowiderstand oder der anomale Hall-Effekt können Hinweise auf intrinsischen Magnetismus liefern. So ist ein anomaler Hall-Effekt ein Zeichen für Spinpolarisation und Ladungsträger vermittelten Ferromagnetismus [39]. Insgesamt ermöglicht die Untersuchung der magnetoelektrischen Eigenschaften ein besseres Verständnis der intrinsischen magnetischen Eigenschaften.

Der Widerstand eines Festkörpers kann sowohl von der Temperatur als auch vom Magnetfeld bzw. der jeweiligen Magnetisierung abhängen und wird prinzipiell von der Elektronenstreuung im Kristall bestimmt [87]:

$$\rho(T, B) = \frac{m}{\tau n e^2} \quad (7.6)$$

Dabei ist  $\tau$  die sogenannte Relaxationszeit,  $m$  die Masse des Elektrons und  $n$  die Ladungsträgerdichte. Eine der wichtigsten magnetoelektrischen Eigenschaften ist der Magnetowiderstandseffekt, der als magnetfeldabhängige relative Widerstandsänderung definiert ist:

$$MR(B) = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} \quad (7.7)$$

Je nach Art der Streuung handelt es sich hier um Effekte von 1 bis 1000%. Allgemein unterscheidet man zwischen dem normalen positiven und dem negativen Magnetowiderstand sowie ebenfalls negativen Effekten wie dem Anisotropen (AMR) oder dem Kolossalen Magnetowiderstand (CMR). Klassisch lässt sich der positive Magnetowiderstand auf die Lorentzkraft zurückführen, welche die Elektronen kreisförmig ablenkt und so den Weg zwischen zwei Stößen in Richtung des elektrischen Feldes verkürzt. Dies hat zur Folge, dass der Widerstand ansteigt. Quantitativ ergibt sich daraus eine quadratische Magnetfeldabhängigkeit [88, 87]:

$$MR(B) = \frac{\Delta\rho(B)}{\rho_0} = \frac{1}{2An^2e^2} \left(\frac{B}{\rho_0}\right)^2 \quad (7.8)$$

In einem Zweibandmodell gilt entsprechend [87]:

$$MR(B) = \frac{\sigma_1\sigma_2(\mu_1 - \mu_2)^2 \cdot B^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + (\mu_1\sigma_1 + \mu_2\sigma_2)^2 \cdot B^2} \quad (7.9)$$

$$= \frac{\rho_1\rho_2(\mu_1 - \mu_2)^2 B^2}{(\rho_1 + \rho_2)^2 + (\mu_1\rho_2 + \mu_2\rho_1)^2 \cdot B^2} \quad (7.10)$$

wobei hier im Allgemeinen von zwei unterschiedlichen Widerständen  $\rho_i$ , Leitfähigkeiten  $\sigma_i$  und Mobilitäten  $\mu_i$  ausgegangen wird.

Elektronen können sowohl an elektrisch geladenen, elektrisch neutralen als auch an magnetischen Verunreinigungen streuen. Bei magnetischen Streuzentren hängt der resultierende Widerstand von der magnetischen Ordnung ab. Dabei führt eine Ausrichtung der magnetischen Momente zu einer geringeren Streuung und damit einer Absenkung des elektrischen Widerstands. Man hat es also mit einem negativen Magnetowiderstandseffekt zu tun und spricht auch von Streuung an

magnetischer Unordnung. Streuung lässt sich allgemein als Übergang von einem Elektronenzustand  $\psi_k$  in einen anderen  $\psi_{k'}$  beschreiben, wobei die Relaxationszeit direkt von der entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeit  $P_{kk'}$  abhängt:

$$\rho \propto \frac{1}{\tau(k)} = \sum_{k'} P_{kk'} \quad (7.11)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit lässt sich wiederum mit Hilfe so genannter Übergangsmatrixelemente  $T_{kk'}$  berechnen, welche direkt vom Streupotential  $H_{streu}$  abhängen [87]:

$$P_{kk'} = \frac{2\pi}{\hbar} n_d D(E_F) |T_{kk'}|^2 \delta(E_k - E_{k'}) \quad (7.12)$$

$$T_{kk'}^{\sigma\sigma'} = \frac{1}{V} \int \Psi_k^\sigma(\vec{r}) H_{streu}^\sigma(\vec{r}) \Psi_{k'}^{\sigma'}(\vec{r}) d^3r \quad (7.13)$$

dabei steht  $n_d$  für die Dichte der Streuzentren und  $D(E_F)$  für die Zustandsdichte an der Fermikante. Anschaulich wird der Magnetowiderstandseffekt demnach entweder durch eine magnetfeldabhängige Änderung der Streuzentrendichte oder des Streuquerschnitts verursacht. Geht man von lokalisierten Momenten aus, dann streuen die meist s-artigen Leitungselektronen an den meist d-artigen lokalisierten magnetischen Elektronen. Die entscheidende Wechselwirkung ist hierbei die Austauschkopplung zwischen den Spins der Leitungselektronen (s) und den Spins der lokalisierten d-Elektronen (S). Nach dem Heisenbergmodell gilt:

$$H_{streu}(\vec{r}) = \frac{J}{n_d} \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \cdot \hat{s} \cdot \hat{S}_i \quad (7.14)$$

In einem vollständig ungeordneten paramagnetischen System ist die Spinstreuung maximal und nimmt mit größerer Spinordnung ab, wobei die Spinordnung selbst sowohl vom Feld als auch von der Temperatur abhängen kann. Beim Übergang aus der paramagnetischen in die ferromagnetische Phase ist somit ein plötzlicher Widerstandsabfall zu beobachten. In der ordnenden Phase kommt ein zusätzlicher magnetischer Beitrag hinzu, der näherungsweise eine  $T^2$  Abhängigkeit aufweist und auf Elektron Magnon Streuung, also Streuung an Spinfluktuationen, zurückzuführen ist.

Prinzipiell kann der Magnetowiderstand auch vom Winkel zwischen der Magnetisierung und der Stromrichtung abhängen. In diesem Fall spricht man vom Anisotropen Magnetowiderstand. Die Winkelabhängigkeit entsteht dabei auf Grund der Spin-Bahn-Kopplung, die im Streupotential (7.14) mitberücksichtigt werden muss. Im Fall von lokalisierten Momenten lässt sich das ganze anschaulich auf einen winkelabhängigen Streuquerschnitt zurückführen (siehe Abb. 7.6). Der Widerstandsbeitrag ist im parallelen Fall am größten (longitudinaler Magnetowiderstand  $\rho_{||}$ ) und im senkrechten Fall am kleinsten (transversaler Magnetowiderstand  $\rho_{\perp}$ ). Für die Winkelabhängigkeit des anisotropen Magnetowiderstands gilt [87]:

$$MR(\Theta) = \frac{\rho(\Theta) - \rho_0}{\rho_0} = \frac{\rho_{||} - \rho_{\perp}}{\rho_0} \left( \cos^2 \Theta - \frac{1}{3} \right) \quad (7.15)$$



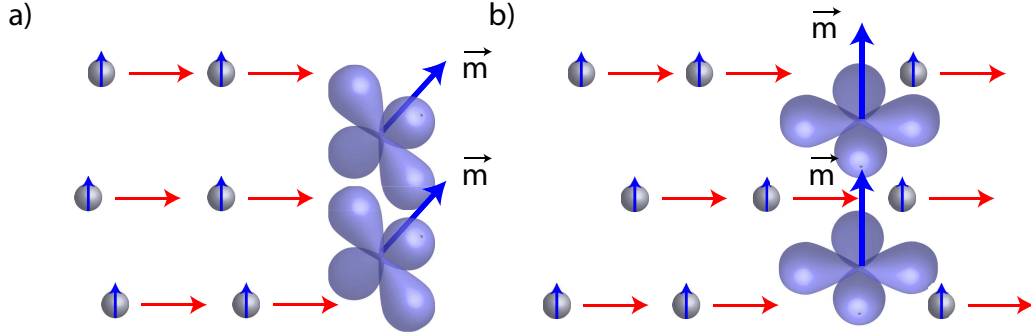


Abbildung 7.6: Anisotroper Magnetowiderstand (anschaulich):

Je nach Ausrichtung der magnetischen Momente sind auch die Orbitale anders ausgerichtet. Abhängig vom Winkel zwischen Strom und Magnetisierung führt dies entweder zu einem großen (a) oder einem kleinen (b) Streuquerschnitt.

Die zweite wichtige magnetoelektrische Größe ist der Hall-Effekt. Festkörper mit spinpolarisierten Ladungsträgern zeigen neben dem normalen linearen Hall-Effekt auch einen nicht linearen, so genannten anomalen Hall-Effekt, der von der Spinpolarisation und damit von der Magnetisierung abhängt. Beim Hallwiderstand  $\rho_H$  handelt es sich um einen Querwiderstand, senkrecht zu Strom- und Feldrichtung. Allgemein gilt:

$$\rho_H = \rho_{xy} = R_H \cdot B + R_{AH} \cdot \mu_0 M \quad (7.16)$$

mit der normalen Hall Konstante  $R_H$  und der anomalen Hall Konstante  $R_{AH}$ . Der lineare Hall-Effekt beruht auf der Lorentzablenkung wohingegen der anomale Effekt auf spinabhängige asymmetrische Streuung zurückzuführen ist. Das heißt, Leitungselektronen werden je nach Spin Orientierung mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit nach links oder nach rechts gestreut (relativ zur Stromrichtung). Dieses führt schließlich zu einem von der Magnetisierung abhängigen Hallbeitrag. Die asymmetrische Streuung beruht auf der Spin-Bahn Kopplung, die ein elektrisches Dipolmoment  $\vec{p}$  zur Folge hat. Mit der Spin-Bahn Kopplungskonstante  $\lambda$  gilt [87]:

$$\vec{p} = \lambda \cdot \vec{k} \times \vec{s} \quad (7.17)$$

Das elektrische Dipolmoment ist senkrecht zu Bahnmoment  $\vec{k}$  und Spin  $\vec{s}$ . Es führt im Allgemeinen dazu, dass Elektronen bevorzugt in eine Richtung gestreut werden. Der Beitrag zum Streupotential ergibt sich aus dem elektrostatischen Potential  $V$  der Streuzentren:

$$H_{streu}^{AHE} = -\lambda \cdot (\vec{k} \times \vec{s}) \cdot \nabla V(\vec{r}) \quad (7.18)$$

Daraus folgt für die Streuwahrscheinlichkeit [87]:

$$P_{kk'} = P_{kk'}^0 \left( 1 + \frac{2\pi}{\hbar} \lambda (\vec{k} \times \vec{k}') \cdot \vec{s} \right) \quad (7.19)$$

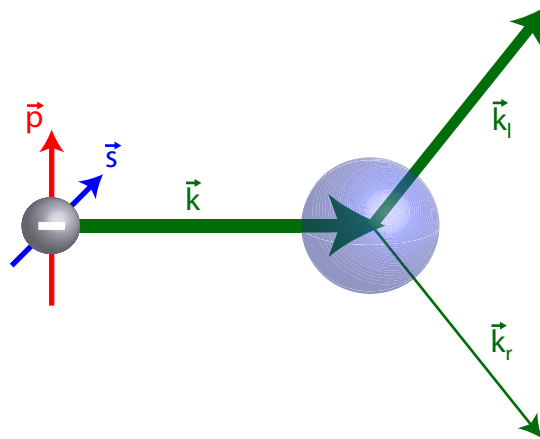


Abbildung 7.7: Anomaler Hall-Effekt:

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen dem Spin  $\vec{s}$  und dem Bahnmoment  $\vec{k}$  führt zu einem elektrischen Dipolmoment  $\vec{p}$ , das je nach Streuzentrum (blaue Kugel) zu asymmetrischer Streuung nach links oder nach rechts führt.

Diese ist maximal, wenn das Kreuzprodukt bezüglich Einfalls- ( $\vec{k}$ ) und Ausfallsrichtung ( $\vec{k}'$ ) parallel zum Spin ist. Das heißt, je nach Spinorientierung werden die Elektronen entweder nach rechts oder nach links gestreut. Man unterscheidet nun zwischen zwei Arten von asymmetrischer Streuung, dem „Skew Scattering“ und dem „Side Jump Scattering“. Bei „Skew Scattering“ werden die Ladungsträger in einem bestimmten Winkel nach außen gestreut (Abb. 7.7); bei „Side Jump Scattering“ kommt es dagegen zu einer seitlichen Versetzung. Im Fall von „Skew Scattering“ ist der Querwiderstand  $\rho_{xy}$  proportional zum Längswiderstand  $\rho_{xx}$ , weil es sich hier prinzipiell um dieselben Streuprozesse handelt; bei „Side Jump Scattering“ ist die Beziehung quadratisch. In der Regel treten beide Mechanismen jedoch gleichzeitig auf, so dass für Metalle allgemein gilt:

$$\rho_{xy} \propto a\rho_{xx} + b\rho_{xx}^2 \quad (7.20)$$

Nach einer quantitativen Theorie von Jungwirth et al. [89] ist bei ferromagnetischen Halbleitern in diesem Zusammenhang jedoch nicht der Hall Widerstand sondern die Hall Leitfähigkeit entscheidend:

$$\sigma_{xy} \propto a\sigma_{xx} + b\sigma_{xx}^2 \quad (7.21)$$

mit:

$$\sigma_{xy} = \frac{\rho_{xy}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2} \quad (7.22)$$

Im Rahmen der Transportmessungen wurden nun sowohl der Magnetowiderstand als auch der Hall-Effekt gemessen. Auf Grund einer meistens ungleichmäßigen Materialverteilung kommt es hier jedoch teilweise zu Überlagerung der jeweiligen Spannungsabfälle. So ist in den Hall-Effekt Daten in abgeschwächter Form auch der Kurvenverlauf des Magnetowiderstands zu erkennen. Die Rohdaten müssen daher von den entsprechenden Überlagerungen befreit werden.

Bezüglich der Magnetfeldabhängigkeit ist der Magnetowiderstand eine symmetrische und der Hall-Effekt eine antisymmetrische Funktion. Um die Daten entsprechend zu bereinigen, muss der jeweils antisymmetrische bzw. symmetrische Anteil abgezogen werden. Für den bereinigten Längswiderstand gilt demnach:

$$\rho_{xx}(B) = \frac{\rho_{xx}^{roh}(B) + \rho_{xx}^{roh}(-B)}{2} \quad (7.23)$$

Und für den Querwiderstand entsprechend:

$$\rho_{xy}(B) = \frac{\rho_{xy}^{roh}(B) - \rho_{xy}^{roh}(-B)}{2} \quad (7.24)$$

Somit werden für die Berechnung eines Datenpunkts jeweils zwei Messpunkte benötigt. Aus diesem Grund mussten für eine Datenkurve ( $B = B_0 \rightarrow -B_0$ ) immer jeweils zwei gemessen werden ( $B = B_0 \rightarrow -B_0 \rightarrow B_0$ ), und für hysteretische Magnetisierungen mit hin- und rücklaufenden Kurven sogar vier.

### 7.2.1 Magnetowiderstand

Alle Proben zeigen einen stark temperatur- und feldabhängigen Magnetowiderstandseffekt (Abb. 7.8). Je nach Probe, Temperatur und Magnetfeld ist dieser entweder positiv oder negativ mit Werten zwischen -7 und +20%. Eine genauere Betrachtung der Feldabhängigkeit zeigt, dass es sich hier um eine Überlagerung eines positiven und eines negativen Anteils handelt, was zu teilweise recht komplizierten Kurvenverläufen mit doppeltem Vorzeichenwechsel führen kann (Abb. 7.8 oben). Bei tiefen Temperaturen und hochohmigen Proben dominiert der positive Anteil, sonst der negative. Insgesamt geht der Magnetowiderstand mit höheren Temperaturen zurück und ist bei Raumtemperatur kaum noch zu erkennen. Winkelabhängige Messungen zeigen zudem einen klaren anisotropen Widerstandsanteil von bis zu 11% (Abb. 7.9). Ähnliches war auch schon im Rahmen der ESR Messungen zu sehen. Die Winkelabhängigkeit entspricht dabei der Beziehung aus Gleichung (7.15). Man kann also davon ausgehen, dass magnetische Streuzentren mit einem entsprechenden Bahndrehimpuls existieren. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um  $\text{Co}^{2+}$  Ionen. Undotiertes ZnO zeigt im Gegensatz zu dotiertem nur einen einfachen negativen Effekt (Abb. 7.8 unten).

Um die Feld- und Temperaturabhängigkeit des Magnetowiderstands in CdS zu erklären, haben Khosla et al. schon 1970 ein entsprechendes semiempirisches Modell entwickelt [90], welches auf einer Überlagerung eines positiven und eines negativen Magnetowiderstands basiert. Der positive Beitrag wird im Zweibandmodell (7.10) beschrieben, während für den negativen die dritte Ordnung des sd-Streuhamiltonians berücksichtigt wird. Für den Magnetowiderstand gilt demnach:

$$MR(B) = \frac{\Delta\rho}{\rho_0} = -a^2 \ln(1 + b^2 B^2) + \frac{c^2 B^2}{1 + d^2 B^2} \quad (7.25)$$

mit den „magnetischen“ Parametern  $a$  und  $b$ :

$$a^2 = A_1 J \rho_F (S(S+1) + \langle M^2 \rangle) \quad (7.26)$$

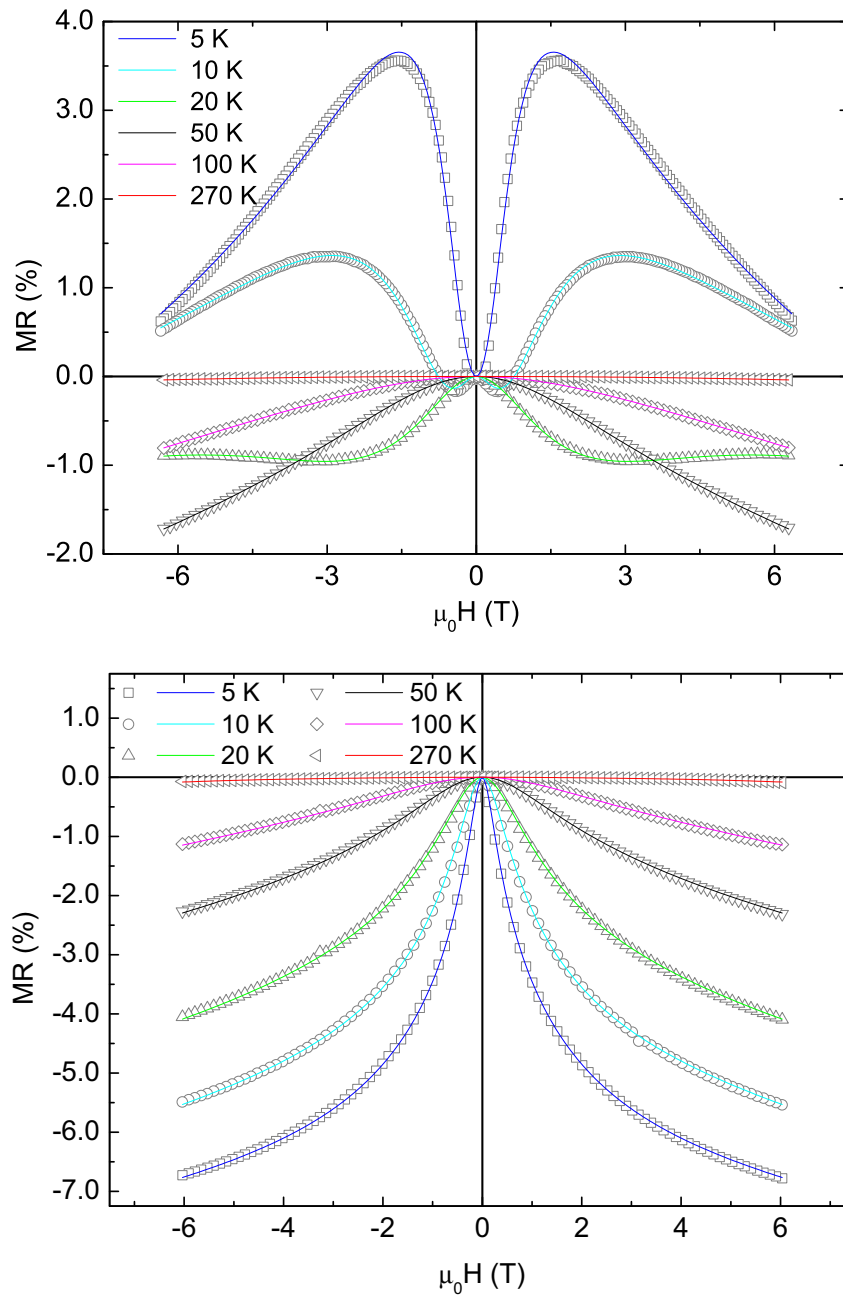


Abbildung 7.8: Magnetowiderstand einer Cobalt dotierten (oben) und einer undotierten (unten) ZnO Probe:

Transversaler Magnetowiderstand in Abhängigkeit von Feld und Temperatur. Die Symbole stellen die Messdaten dar, die durchgezogenen Linien den Fit aus (7.25). Wie man sehen kann, lassen sich die Daten über den gesamten Temperaturbereich sehr gut fiten. Bei dotierten Proben (oben) ist eine Überlagerung eines positiven und eines negativen Effekts zu erkennen. Der negative Effekt ist auf Spinstreuung an lokalisierten  $\text{Co}^{2+}$  Momenten zurückzuführen. Bei undotierten Proben (unten) passt der Fit ebenfalls perfekt zu den Messdaten. Der Ursprung der Spinstreuung ist hier jedoch unklar, vermutlich erzeugen Defekte magnetische Streuzentren.

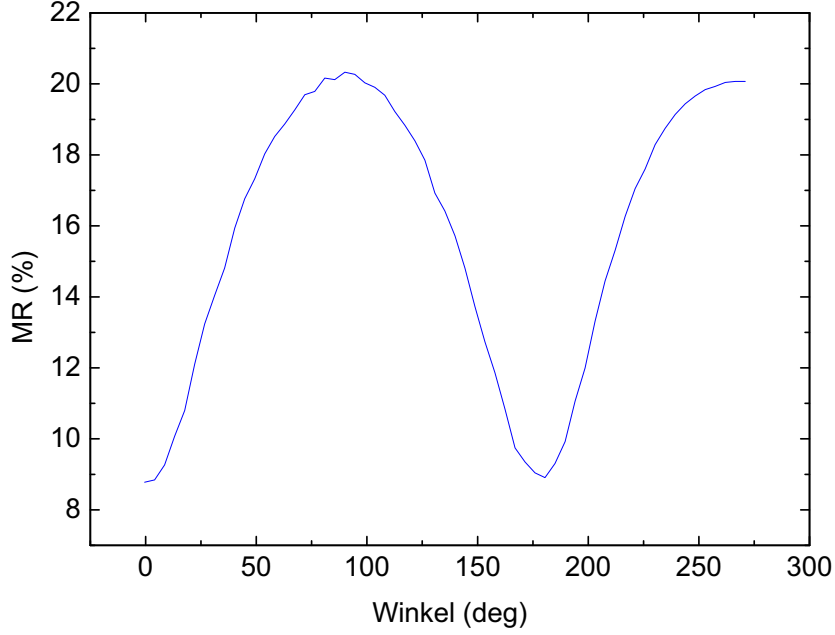


Abbildung 7.9: Anisotroper Magnetowiderstand:  
Der anisotrope Widerstand folgt der Beziehung aus Gleichung (7.15) und weist auf entsprechende Bahndrehimpulse hin.

$$b^2 = \left[ 1 + 4S^2\pi^2 \left( \frac{2J\rho_F}{g} \right)^4 \right] \frac{g^2\mu^2}{(\alpha k_B T)^2} \quad (7.27)$$

sowie den „elektrischen“ Parametern  $c$  und  $d$ , die sich aus (7.10) ergeben:

$$c^2 = n_1 n_2 \mu_1 \mu_2 \frac{(\mu_1 - \mu_2)^2}{(n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2)^2} \quad (7.28)$$

$$d^2 = \frac{(n_1 + n_2)^2}{\left( \frac{n_1}{\mu_2} + \frac{n_2}{\mu_1} \right)^2} \quad (7.29)$$

Parameter  $a$  und  $b$  hängen unter anderem von der mittleren Magnetisierung  $\langle M \rangle$ , dem Spin der lokalisierten magnetischen Momente  $S$ , dem Austauschintegral  $J$ , der Zustandsdichte an der Fermikante  $\rho_F$  sowie von der Spinstreukonstante  $A_1$  ab. Parameter  $c$  und  $d$  hingegen sind nur von der Mobilität und der Ladungsträgerdichte in den jeweiligen Bändern abhängig ( $n_1, n_2, \mu_1, \mu_2$ ). Reuss et al. habe bereits festgestellt, dass sich dieses Modell hervorragend auf undotiertes ZnO anwenden lässt [91]. Wie man in Abbildung 7.8 sehen kann, gilt das auch für dotiertes ZnO. Sämtliche Magnetowiderstandskurven der hier untersuchten Proben lassen sich mit Hilfe von Gleichung (7.25) fitten (Abb. 7.8). Dieses gilt sowohl für magnetisch dotierte (Abb. 7.8 oben) wie für undotierte Proben (Abb. 7.8 unten). Zu viele Fit Parameter können jedoch dazu führen, dass der Fit nicht ganz eindeutig ist, was meist bei den einfachen, parabelartigen Kurvenverläufe bei hohen Temperaturen der Fall ist. Die komplexen Temperaturabhängigkeiten bei tiefen Temperaturen führen dagegen zu einem recht ein-

	T (K)	a	b	c	d
dotiert	5	0.22923	1.19942	0.47661	0.82155
	10	0.22951	0.79	0.23703	0.40943
	20	0.19573	0.47775	0.08598	0.1947
	50	0.20178	0.20791	0.03248	0.12913
	100	0.14362	0.18354	0.02158	0.14185
	270	0.18777	0.08987	0.01619	0.04998
undotiert	5	0.1053	4.72631	0.02006	0.18196
	10	0.10615	2.58705	0.02455	0.25141
	20	0.10308	1.48008	0.02543	0.29074
	50	0.09705	0.7421	0.02566	0.29505
	100	0.09329	0.43463	0.02267	0.22755
	270	0.09175	0.21337	0.01877	0.14174

Tabelle 7.1: Fitparameter einer Cobalt dotierten und einer undotierten Probe: Während Parameter  $a$  annähernd konstant ist, zeigen die restlichen Parameter eine klare Temperaturabhängigkeit.

deutigen Ergebnis. Wenn man daher anfängt bei der niedrigsten Temperatur zu fitten und das jeweilige Ergebnis als Ausgangspunkt für die nächsthöhere Temperatur nimmt, lassen sich auf diese Weise alle Fits eindeutig bestimmen (Tab. 7.1). Der Spinstreuanteil hat seine Ursache in der Streuung von Leitungselektronen an (wahrscheinlich lokalisierten) magnetischen Momenten. Diese haben bei entsprechendem Magnetfeld eine Magnetisierung zur Folge. In diesem Zusammenhang ist jedoch unklar, was die Streuzentren in undotiertem ZnO sind. Undotiertes ZnO zeigt zwar einen negativen Magnetowiderstand jedoch keine Magnetisierung im SQUID. Möglicherweise handelt es sich hier um magnetisch aktive Defekte [90], die jedoch nur ein sehr schwaches magnetisches Moment besitzen und daher magnetometrisch nicht sichtbar sind.

Tabelle 7.1 enthält die resultierenden Fitparameter für eine dotierte und eine undotierte Probe. Parameter  $c$  (Abb. 7.10) und  $d$  haben demnach eine teilweise komplizierte exponentielle Temperaturabhängigkeit, Parameter  $a$  hingegen ist annähernd konstant während  $b$  eine klare  $1/T$  Abhängigkeit aufweist (Abb. 7.11). Dieses entspricht den Zusammenhängen aus Gleichung (7.26) bis (7.29) und unterstützt somit das hier angewandte Modell. Die exponentielle Temperaturabhängigkeit der elektrischen Parameter  $c$  und  $d$  ist im Hinblick auf die Gleichungen (7.28) und (7.1) nicht überraschend. Wenn man für die entsprechenden Ladungsträgerdichten ( $n_1, n_2$ ) einen einfachen exponentiellen Ansatz wählt (7.1), dann lässt sich die Temperaturabhängigkeit in Abbildung 7.10 für dotierte Proben sogar qualitativ richtig simulieren. Das Zweibandmodell scheint sich somit zu bestätigen. Der temperaturunabhängige Parameter  $a$  liegt je nach Probe im Mittel zwischen 0.07 und 0.20 und scheint tendenziell mit der jeweiligen Probenmagnetisierung zu steigen. Dieses deckt sich mit der Definition aus (7.26). Die Daten streuen jedoch sehr stark, was damit zusammenhängen könnte, dass prinzipiell sowohl paramagnetisch als auch ferromagnetisch ordnende Momente zu einem negativen Magnetowiderstand beitragen können, diese je-

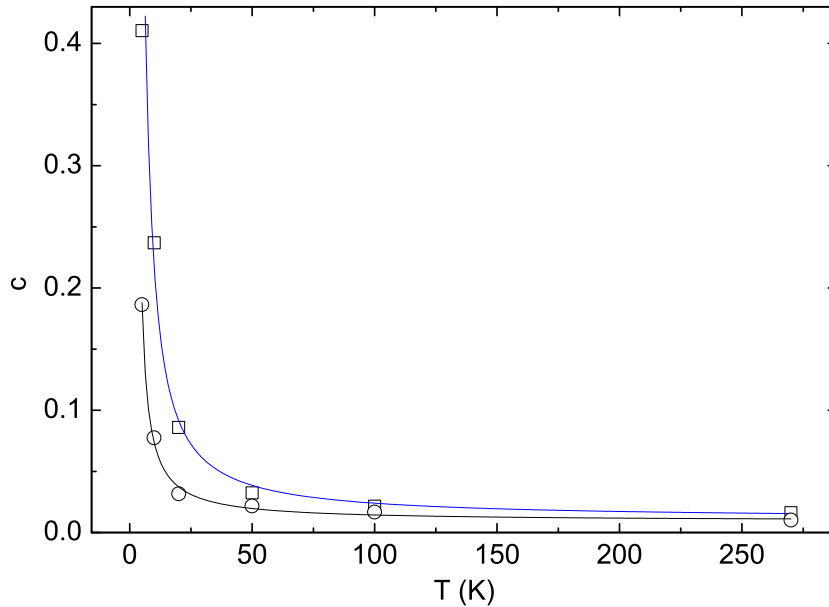


Abbildung 7.10: Fitparameter  $c$  in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei verschiedene  $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$  Proben:

Der „elektrischen“ Parameter  $c$  zeigt eine exponentielle Temperaturabhängigkeit. Ähnliches gilt für Parameter  $d$ . Für dotierte Proben lassen sich die Daten mit Hilfe von (7.28) und einer einfachen Exponentialbeziehung für die jeweiligen Ladungsträgerdichten (7.1) qualitativ richtig simulieren (durchgezogene Kurven).

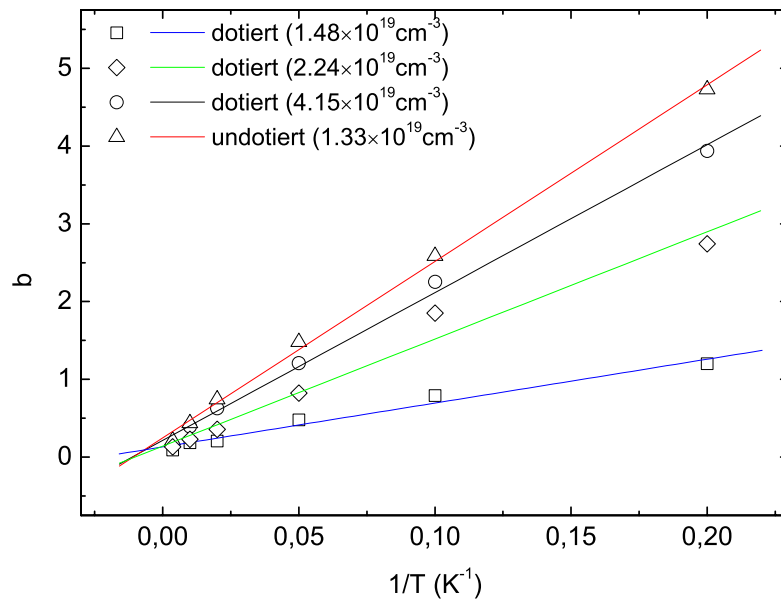


Abbildung 7.11: Fitparameter  $b$  in Abhängigkeit von der inversen Temperatur: Bei allen Proben ist eine klare  $1/T$  Abhängigkeit zu erkennen. Die Steigung identisch dotierter Proben nimmt mit höherer Elektronendichte (Werte in Klammern) zu. Undotiertes  $\text{ZnO}$  weist allgemein eine größere Steigung auf als dotiertes.

doch nicht die gleichen Streupotentiale haben müssen. Auch der Spinstreuparameter  $b$  scheint dem theoretischen Modell aus (7.27) zu folgen und zeigt eine klare  $1/T$  Abhängigkeit (Abb. 7.10). Es ist jedoch unklar inwieweit man die Steigung als ein Maß für die Spinstreuung sehen darf. So nimmt die Steigung bei dotierten Proben mit höherer Ladungsträgerdichte und stärkerem Ferromagnetismus ab. Zudem weist undotiertes und damit nicht magnetisches ZnO im Allgemeinen eine größere Steigung auf als dotiertes. Wahrscheinlich wird der Parameter  $b$  stärker durch Abweichungen in der Bandstruktur beeinflusst als durch die Spinstreuung selbst und ist somit kein gutes Maß für die magnetische Streuung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Rahmen der Magnetowiderstandsmessungen Hinweise auf magnetisch aktive Defekte gefunden wurden. Im Vergleich zu  $\text{Co}^{2+}$  haben diese anscheinend nur sehr schwache magnetische Momente. Weiterhin wird die im letzten Abschnitt aufgestellte Vermutung eines zusätzlich leitenden Störstellenbands bestätigt. Insgesamt folgen die Ergebnisse dem theoretischen Modell von Khosla et al. [90]. Dieses gilt sowohl hinsichtlich der Temperatur- als auch der Magnetfeldabhängigkeit. Auch die jeweiligen Fit Parameter entsprechen mathematisch wie physikalisch dem theoretischen Modell.

### 7.2.2 Hall-Effekt

Mit Hilfe des linearen Hall-Effekts lassen sich sowohl der Ladungsträgertyp als auch die Ladungsträgerdichte bestimmen. Daneben liefert ein nicht linearer, also anomaler Hall-Effekt (AHE), Hinweise auf spinpolarisierte Ladungsträger. Der Hall-Effekt der hier untersuchten Proben ist auf den ersten Blick linear (Abb. 7.12). Aus der jeweiligen temperaturabhängigen Steigung folgt, dass es sich um Elektronen mit einer Ladungsträgerdichte von bis zu  $9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  handelt (siehe Kapitel 7.1.2). Eine genauere Betrachtung der Messdaten zeigt, dass der lineare Effekt von einem geringen nichtlinearen Anteil überlagert wird, der nach Abzug einer entsprechenden Gerade sichtbar wird und mit dem Magnetfeld zu sättigen scheint. Dieser besteht wiederum aus einem relativ großen Hochfeld- und einem relativ kleinen Niedrigfeldanteil (Abb. 7.13). Der Hochfeldanteil geht erst mit Feldern von mindestens 4 bis 6 T in Sättigung, während der Niedrigfeldanteil schon bei Feldern unter 1 T sättigt.

Der Hochfeldanteil liegt in einem Bereich zwischen 1 und  $35 \mu\Omega\text{cm}$ , was je nach Probe und Temperatur einem Anteil von bis zu 10% vom linearen Signal entspricht (Abb. 7.13). Die Temperaturabhängigkeit scheint jedoch recht komplex zu sein. Meist ist der Effekt in einem Bereich zwischen 5 und 20 K am größten um mit tieferen Temperaturen wieder abzufallen. Im Gegensatz zum Magnetowiderstand ist die Feldabhängigkeit des Hochfeldanteils für dotierte wie für undotierte Proben ähnlich (Abb. 7.14). Das Signal folgt jedoch nicht der Magnetisierung, außerdem ist kein klarer Zusammenhang zwischen dem Sättigungsanteil des Hall Effekts und dem jeweiligen ferromagnetischen Moment zu erkennen. Auch eine Analyse bezüglich des Streumechanismus nach (7.20) und (7.21) liefert keine qualitative Übereinstimmung und damit kein physikalisch sinnvolles Ergebnis. Vieles spricht dafür, dass es sich hier um kei-



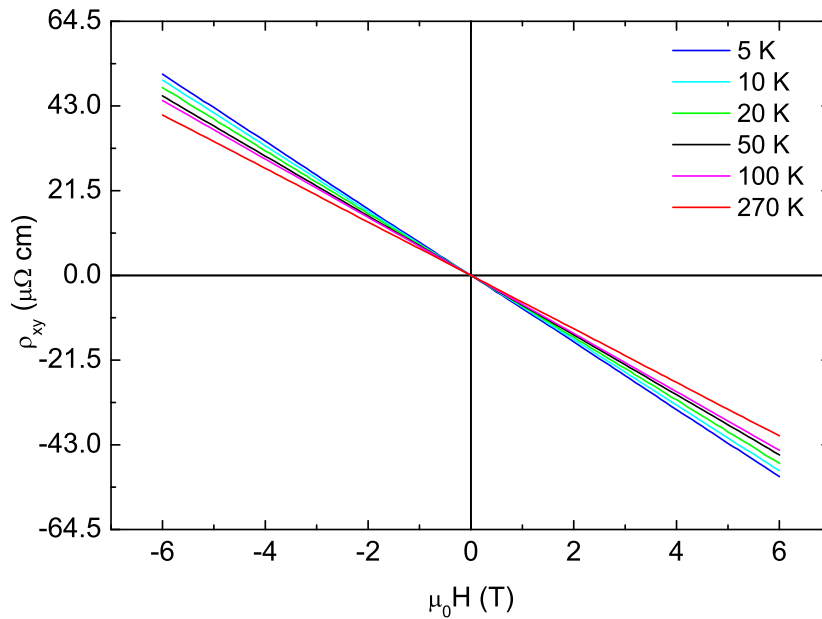


Abbildung 7.12: Hall-Effekt Rohdaten in  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$   
 Die asymmetrischen Rohdaten werden von einem linearen Hall-Effekt dominiert. Aus der Steigung lässt sich die Ladungsträgerdichte bestimmen.

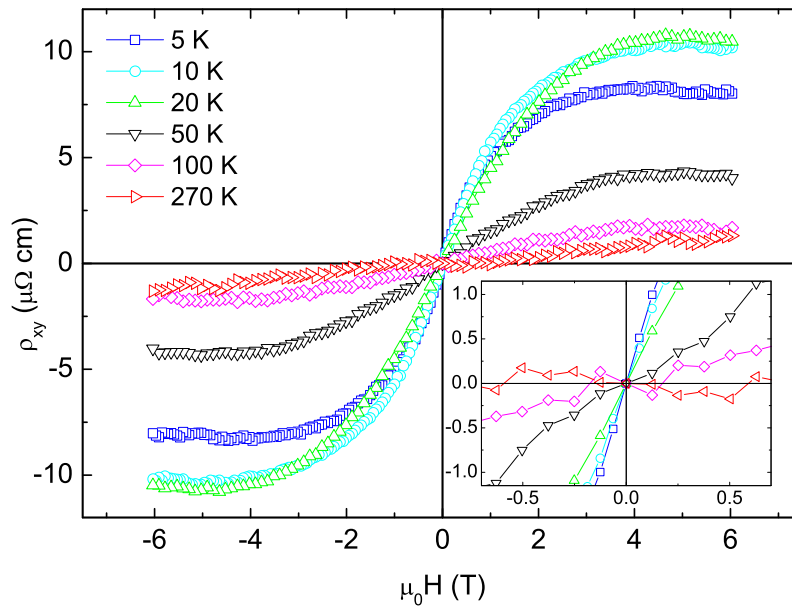


Abbildung 7.13: Nichtlinearer Hall-Effekt in  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$   
 Nach Abzug einer entsprechenden Gerade wird der temperaturabhängige, nichtlineare Hall-Effekt sichtbar. Die Gerade wurde dabei so abgezogen, dass das nichtlineare Signal bei Feldern um 6 T sättigt. Der Effekt besteht aus einem Hochfeld- und einem Niedrigfeldanteil. Letzterer ist teilweise nur an einem entgegengesetzten Knick in der Hochfeldkurve zu erkennen (Inset).

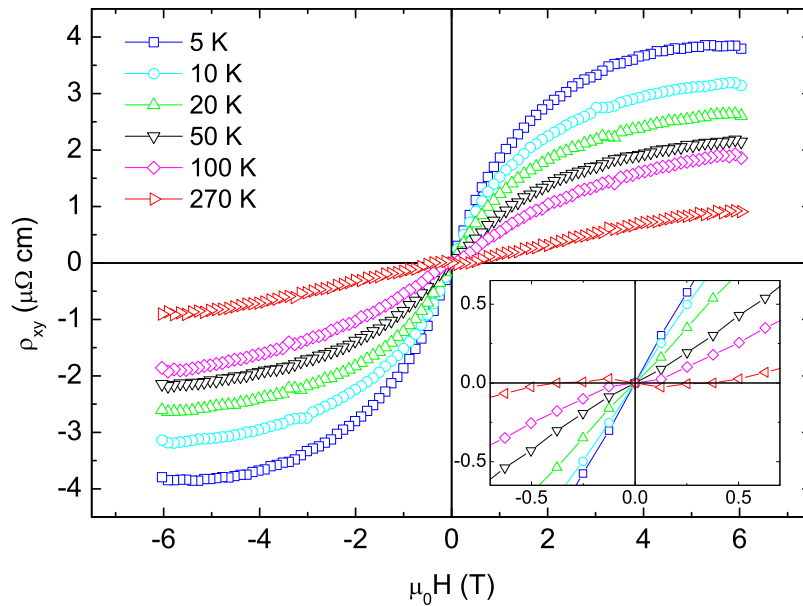


Abbildung 7.14: Nichtlinearer Hall-Effekt in undotiertem ZnO: Undotierte Proben zeigen ebenfalls einen nichtlinearen Hall-Effekt. Dabei sind sowohl der Hochfeld- als auch der Niedrigfeldanteil zu erkennen. Beide Effekte sind jedoch kleiner als im dotierten Fall.

nen richtigen anomalen Hall-Effekt handelt, sondern nur um eine Bandstruktur abhängige Abweichung vom linearen Effekt. In diesem Zusammenhang könnte es zu einer feldabhängigen Umbesetzung zwischen zwei Bändern kommen, was bei jeweils unterschiedlich großen Hall Beiträgen ein nicht lineares Verhalten zur Folge hätte. Ähnliches ist von Manganaten bekannt, verursacht durch eine feldabhängige Verschiebung des Metall-Isolator Phasenübergangs [92, 93].

Der Niedrigfeldanteil liegt je nach Probe und Temperatur zwischen 0.01 und 20  $\mu\Omega\text{cm}$  mit teilweise wechselndem Vorzeichen. Im Gegensatz zum Hochfeldanteil folgt der Niedrigfeldanteil dem ferromagnetischen Moment. Bei schwach magnetischen Proben ist der Effekt jedoch relativ klein und nur schwer messbar. Bei stark ferromagnetischen Proben hingegen ist er deutlich größer und übersteigt je nach Temperatur den Hochfeldanteil (Abb. 7.15). In diesem Fall ist auch eine klare Remanenz zu erkennen (Abb. 7.16). Zwischen dem Sättigungswert des Niedrigfeldanteils und dem jeweiligen ferromagnetischen Moment der Proben besteht zudem ein linearer Zusammenhang (Abb. 7.17). Insgesamt spricht dies für einen „richtigen“ anomalen Hall-Effekt, was ein Hinweis auf intrinsischen Ferromagnetismus und einen gewissen Grad an Spinpolarisation ist. Überraschenderweise zeigt auch undotiertes ZnO einen zwar sehr kleinen aber doch messbaren Niedrigfeldanteil (Inset Abb. 7.14), was sich wiederum nur durch magnetisch aktive Defekte erklären lässt, wie schon in Kapitel 7.2.1 vermutet. Der Niedrigfeldanteil ist nur bei stark ferromagnetischen Proben größer als 1  $\mu\Omega\text{cm}^2$ , sonst ist er deutlich kleiner. Stark ferromagnetische Filme haben jedoch einen sehr großen elektrischen Widerstand, was ebenfalls zu einem schlechten Signal Rausch Verhältnis führt. Die Bestimmung des anomalen Hall-Effekts

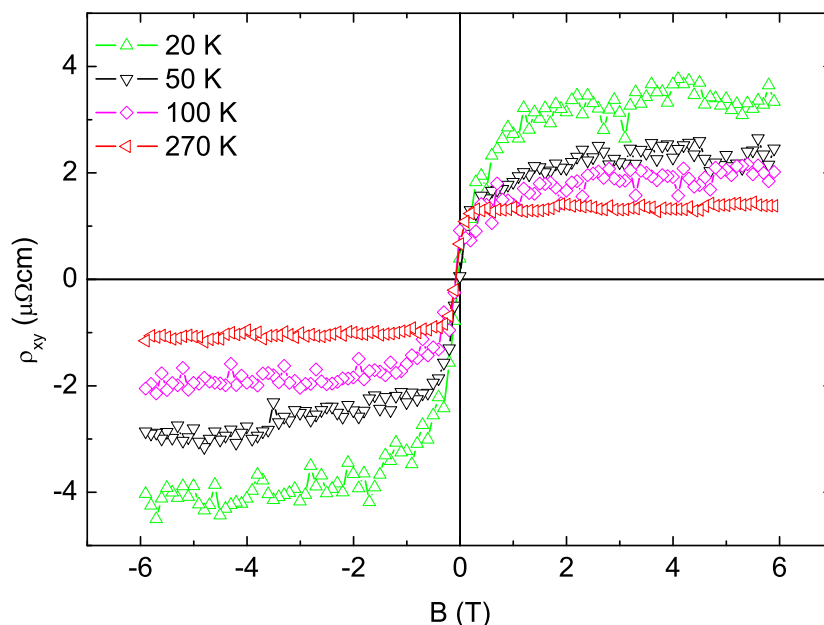


Abbildung 7.15: Nichtlinearer Hall-Effekt einer stark ferromagnetischen  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  Probe:

Bei stark ferromagnetischen Proben wird der Niedrigfeldanteil größer und übersteigt den Hochfeldanteil.

ist daher insgesamt sehr schwierig. Es stellt sich die Frage, wieso der anomale Hall Anteil überhaupt so klein ist. Dieses kann zum einen an den recht geringen Ladungsträgerdichten liegen und zum anderen daran, dass tatsächlich nur ein geringer Teil des ferromagnetischen Moments auf intrinsischen Ferromagnetismus zurückzuführen ist. Es ist in diesem Zusammenhang auch unklar, inwieweit die ferromagnetischen Probeneigenschaften über das gesamte Volumen gleich sind. Denkbar sind z.B. nur lokal ferromagnetische Regionen in einem größtenteils nicht ferromagnetischen Restvolumen. Möglicherweise ist aber auch nur das Störstellenband und nicht das Leitungsband spinpolarisiert. Eine andere Erklärung wäre, dass es sich hier nur um eine Abweichung vom linearen Hall Verhalten durch eine extrinsische Probenmagnetisierung handelt ( $\rho_{\text{HE}} = R_{\text{H}} \cdot B = R_{\text{H}} \cdot \mu_0 H + R_{\text{H}} \cdot \mu_0 M$ ). Dieser sehr geringe Effekt hätte nichts mit asymmetrischer Streuung zu tun und müsste das gleiche Vorzeichen haben wie der lineare Hall Beitrag. Bei den hier untersuchten Proben wurden aber wechselnde Vorzeichen beobachtet (Abb. 7.13 / Abb. 7.15), was letzteres ausschließt und somit für asymmetrische Streuung spricht. Um herauszufinden, um welche Art von asymmetrischer Streuung es sich hier handelt, wurden die Messdaten bezüglich (7.21) analysiert. Demnach ist tatsächlich ein Zusammenhang vom Typ  $\sigma_{xy} \propto \sigma_{xx}^{\alpha}$  mit  $\alpha \approx 5.5$  gegeben. Übliche Werte für  $\alpha$  liegen jedoch zwischen 1 für Skew Scattering und 2 für Side Jump Scattering. Eine zuverlässige Aussage bezüglich des Streumechanismus ist von daher nicht möglich.

Insgesamt liefern die Hall-Effekt Messungen klare Hinweise auf intrinsischen Ferromagnetismus in Cobalt dotiertem ZnO. Dieser scheint jedoch auf Grund

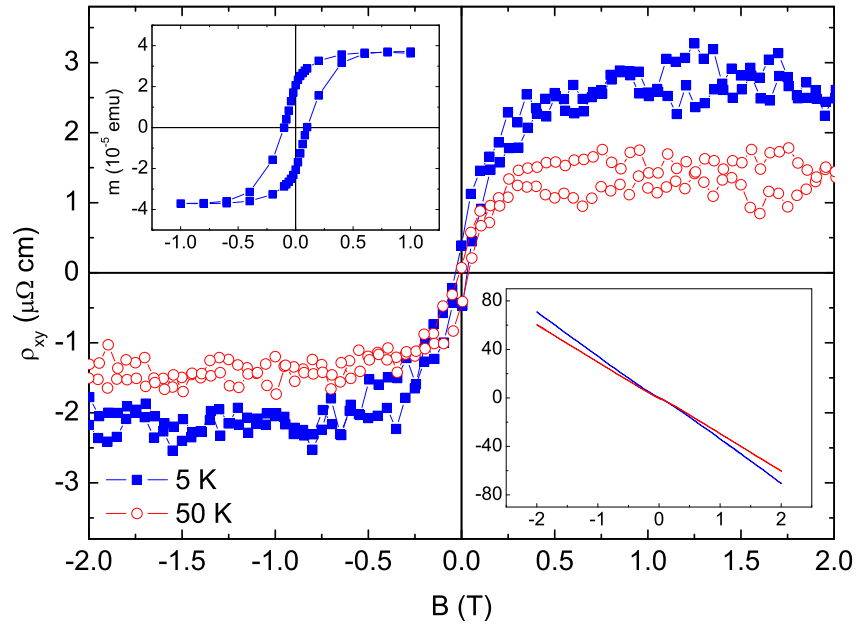


Abbildung 7.16: Anomaler Hall-Effekt bei niedrigen Feldern: Genauere Messungen des Niedrigfeldanteils zeigen eine Hysterese mit Remanenz und Koerzitivfeld. Das Signal folgt der Magnetisierung (Inset oben links) und ist somit ein „richtiger“ anomaler Hall-Effekt.

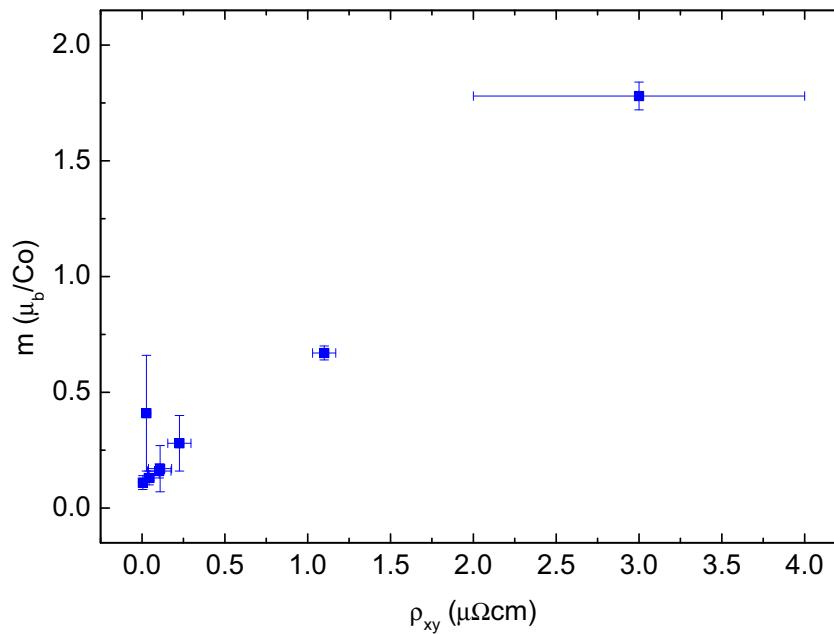


Abbildung 7.17: Magnetisierung in Abhängigkeit vom anomalen Hall-Effekt: Zwischen dem ferromagnetischen Moment und dem anomalen Hall-Effekt besteht ein linearer Zusammenhang.

Intrinsischer Ferromagnetismus	
Spinpolarisation	+ AHE: Anomaler Hall-Effekt folgt der Magnetisierung – AHE: Anomaler Hall-Effekt ist zu schwach
Klassische DMS Vorstellung	+ AHE: Linearer Zusammenhang zwischen AHE und ferromagnetischem Moment – Mobilität/Ladungsträger: Ferromagnetismus vorzugsweise bei niedriger Ladungsträgerdichte und niedriger Mobilität
Defekt induzierter Ferromagnetismus	+ Mobilität/Ladungsträger: Ferromagnetismus vorzugsweise bei niedriger Ladungsträgerdichte und niedriger Mobilität + AHE: Anomaler Hall-Effekt auch in undotiertem ZnO + MR: Spinstreuung in undotiertem ZnO + Ladungsträger & MR: Hinweise auf eine Zweibandstruktur
Extrinsischer Ferromagnetismus	
Ferromagnetische Fremdphasen	– AHE & MR: Cluster haben keinen Einfluss auf magnetoelektrische Eigenschaften

Tabelle 7.2: Überblick und Schlussfolgerungen (Transporteigenschaften): Die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung werden jeweils positiv (+) oder negativ (–) in Bezug zu den möglichen Theorien gesetzt. Dabei können bestimmte Ergebnisse auch mehrere Theorien unterstützen.

eines sehr kleinen anomalen Hall-Effekts nur für einen geringen Teil des ferromagnetischen Moments verantwortlich zu sein, bzw. nur ein geringer Teil der leitenden Elektronen ist spinpolarisiert. Die Tatsache, dass auch nicht dotierte Proben einen messbaren anomalen Hall-Effekt zeigen deutet erneut auf magnetisch aktive Defekte hin.

## 7.3 Zusammenfassung

Die elektrische bzw. magnetoelektrische Charakterisierung von Cobalt dotiertem ZnO führte zu einer Reihe von interessanten Ergebnissen.

**Klassische DMS Vorstellung** Obwohl ein anomaler Hall Effekt beobachtet wurde, lässt sich daraus nicht automatisch eine Spinpolarisation des Leitungsbandes ableiten. Dagegen spricht z.B., dass der Effekt sehr klein ist und auch nicht mit der Ladungsträgerdichte ansteigt. Gerade letzteres widerspricht dem klassischen DMS Modell eines Ladungsträger vermittelten Ferromagnetismus. Der anomale Hall Effekt könnte auch durch ein spinpolarisiertes Störstellenband erklärt werden.

**Defekt induzierter Ferromagnetismus** Sowohl die Ergebnisse bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte als auch der positive Anteil am Magnetowiderstand sprechen für ein Zweibandmodell. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um das Leitungsband und ein entsprechend leitendes Störstellenband. Die Lage und die Besetzung dieser Bänder scheint magnetoelektrische Größen wie den Magnetowiderstand oder den Hochfeldanteil des nicht linearen Hall-Effekts entscheidend zu beeinflussen. Der schwache anomale Hall-Effekt könnte zudem auf ein spinpolarisiertes Störstellenband nach dem Polaronenmodell hindeuten [94]. In diesem Zusammenhang muß man aber davon ausgehen, dass die Filme im Allgemeinen nicht homogen ferromagnetisch sind, sondern aus lokal defektreichen Regionen bestehen, in denen es zu ferromagnetischer Wechselwirkung kommt, während der Rest paramagnetisch ordnet. Es handelt sich hierbei also um einen perkolierenden Ferromagnetismus.

Da auch undotierte Proben einen zwar geringen aber doch messbaren anomalen Hall-Effekt zeigen, stellt sich zum einen die Frage inwiefern dieser Effekt überhaupt signifikant ist und zum anderen ob spontane Spinpolarisation vielleicht auch ohne magnetische Dotierung möglich ist. Die magnetometrischen Untersuchungen an undotierten Proben zeigten jedenfalls keine ferro- oder paramagnetische Eigenschaften oberhalb des Substrathintergrunds (FM:  $< 2 \times 10^{-6}$  emu, PM:  $< 1 \times 10^{-5}$  emu). Die Ergebnisse der Magnetowiderstandsmessungen wiederum sprechen für magnetische Streuzentren in undotiertem ZnO. Wenn sich tatsächlich magnetische Defekte in ZnO gebildet haben sollten, dann ist es eher unwahrscheinlich, dass ihre Dichte so groß ist, dass sie ferromagnetisch ordnen können. Es wird daher höchstens ein geringer paramagnetischer Beitrag erwartet. Dennoch gibt es einen Bericht wonach mechanisch zerdrücktes ZnO Pulver Ferromagnetismus oberhalb von Raumtemperatur zeigen soll [95]. Es reiht sich ein in die Berichte von Ferromagnetismus in undotierten bzw. nicht magnetisch dotierten Oxiden [51, 96]. Um diese kontrovers diskutierten Ergebnisse zu bestätigen oder zu widerlegen, müssen weitere experimentelle Untersuchungen an undotierten Proben folgen.

**Fremdphasen** Metallische Cluster haben in der Regel keinen großen Einfluss auf magnetoelektrische Größen wie den Magnetowiderstand oder den anomalen Hall-Effekt. Vor allem Hall-Effekt Messungen zählen daher zu den wirksamsten Methoden um intrinsischen von extrinsischem Ferromagnetismus zu unterscheiden [39]. Dennoch kann eine extrinsische Probenmagnetisierung zu einer geringen Abweichung vom linearen Hallverhalten führen:  $\rho_{HE} = R_H \cdot B = R_H \cdot \mu_0 H + R_H \cdot \mu_0 M$ . Da bei den hier untersuchten Proben aber wechselnde Vorzeichen beobachtet wurden, ist der anomale Hall Beitrag mit großer Wahrscheinlichkeit auf asymmetrische Streuung zurückzuführen. Dieses wiederum spricht für intrinsischen Ferromagnetismus bzw. Spinpolarisation. Wegen des recht kleinen anomalen Hall-Effekts ist aber davon auszugehen, dass nur ein Teil des im SQUID gemessenen ferromagnetischen Signals intrinsischer Natur ist, das heißt der magnetoelektrisch nicht „sichtbare“ Rest könnte auf metallische Fremdphasen zurückzuführen sein.

**Spinpolarisation** Die über den anomalen Hall-Effekt beobachtete Spinpolarisation ist möglicherweise nur auf Störstellenbänder beschränkt. In diesem Fall kommen die spinpolarisierten Ströme durch Hopping von schwach lokalisierten Elektronen zustande [94]. Das ist aber nicht im Sinne der Spintronik. Auch die Tatsache, dass Spinpolarisation nur in schwach leitenden Proben beobachtet wird, spricht gegen eine Anwendung in der Spintronik.





## 8 Zusammenfassung und Fazit

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, ferromagnetische  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  Filme mittels Laserablation herzustellen und hinsichtlich ihrer magnetischen, strukturellen und elektrischen Eigenschaften zu untersuchen. Durch Optimierung der Depositionsbedingungen war es möglich, die Reproduzierbarkeit von Anfangs 10% auf bis zu 50% zu erhöhen. Auch die ferromagnetischen Eigenschaften wurden deutlich verbessert und gehören mit Sättigungsmagnetisierungen von bis zu  $2.1 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ , Remanenzen von bis zu 90% und Koerzitivfeldern von bis zu 250 mT zu den besten in der Literatur. Die große Zahl an teilweise stark ferromagnetischen Proben ermöglichte systematische Untersuchungen der magnetischen, strukturellen sowie magnetoelektrischen Filmeigenschaften. Diese führten zu einer Reihe von interessanten Ergebnissen, die ein besseres physikalisches Verständnis der Verbindung ermöglichen und so einen wichtigen Beitrag zur Forschung auf diesem Gebiet geleistet haben.

Im Hinblick auf die physikalische Fragestellung dieser Arbeit, was der Ursprung des Ferromagnetismus in Cobalt dotiertem ZnO ist, ergibt sich leider kein einheitliches Bild. Die experimentellen Ergebnisse passen nicht alle zu ein und demselben theoretischen Modell. Je nachdem welche Eigenschaften man betrachtet, wird entweder die eine oder die andere Theorie unterstützt. Für einige der experimentellen Erkenntnisse, wie z.B. die Hinweise auf magnetische Defekte, werden sogar neue theoretische Ansätze benötigt. Problematisch ist in diesem Zusammenhang, dass magnetisch verdünnte Halbleiter wie  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  nicht eindeutig definierte Systeme sind. Je nachdem wie die magnetische Dotierung räumlich verteilt ist, entstehen Regionen mit unterschiedlichen Eigenschaften. Der Ferromagnetismus muss daher nicht unbedingt nur eine Ursache haben, sondern kann in ein und derselben Probe auf verschiedene Quellen zurückgeführt werden, wie z.B. auf metallische Ausscheidungen und intrinsischen Ferromagnetismus. Dieses macht die Interpretation der Messdaten schwierig und kann zu widersprüchlichen Ergebnissen führen. Aus der Vielzahl der Ergebnisse ist trotzdem eine gewisse Tendenz zu erkennen, aus der sich schließlich wichtige Schlussfolgerungen ziehen lassen.

**Ladungsträger vermittelter Ferromagnetismus (klassischer DMS)** Man kann mit ziemlicher Sicherheit sagen, dass das klassische Modell eines Ladungsträger vermittelten Ferromagnetismus über einen Austausch zwischen Leitungselektronen und Cobalt Ionen für die hier untersuchten Proben nicht zutrifft. Vor allem die Tatsache, dass der Ferromagnetismus mit höherer Ladungsträgerdichte abnimmt, spricht gegen ein solches Modell. Der anomale Hall-Effekt muss dabei nicht zwangsläufig für ein spinpolarisiertes Leitungsband sprechen, denkbar sind auch spinpolarisierte Störstellenbänder.

**Defektinduzierter Ferromagnetismus (Polaronenmodell)** Die meisten Ergebnisse sprechen für einen defektinduzierten Ferromagnetismus. So zeigen die hier untersuchten Filme nur dann ferromagnetisches Verhalten, wenn sie bei entsprechend defektfördernden Depositionsbedingungen hergestellt wurden, also bei niedrigem Druck, niedriger Laserenergie und mit mehreren Interface Bereichen. Die verschiedenen Defekte können dabei zu entsprechenden Störstellenbändern führen, was durch temperaturabhängige Messungen der Ladungsträgerdichte auch bestätigt werden konnte. Die Ergebnisse der Magnetowiderstandsmessungen lassen auf ein Zweibandmodell schließen, also ein Leitungsband und ein schwach leitendes Störstellenband. Letzteres nimmt durch Hopping schwach lokalisierter Elektronen am Ladungstransport teil. Der schwache anomale Hall-Effekt könnte sogar für ein spinpolarisiertes Störstellenband sprechen. Wie die Spinpolarisation jedoch zustande kommt, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Entweder die Störstellenelektronen koppeln tatsächlich mit den Cobalt Ionen und bilden magnetische Polaronen, oder aber es kommt zu einer Bandaufspaltung ohne Beteiligung des Cobalts. Nach den XMCD Ergebnissen ordnet  $\text{Co}^{2+}$  nur paramagnetisch, ist also nicht am Ferromagnetismus beteiligt. Andererseits zeigt undotiertes ZnO im SQUID keine messbaren ferromagnetischen Eigenschaften. Diese widersprüchlichen Ergebnisse sind nur dadurch zu erklären, dass im Rahmen der der XMCD Messungen die entscheidenden magnetischen Momente entweder auf Grund einer nicht bis ans Interface reichenden Abtasttiefe oder wegen anderen physikalischen Zusammenhängen nicht detektiert werden konnten (siehe Kapitel 6.3). Dabei könnte es sich sowohl um am Interface ferromagnetisch wechselwirkendes Cobalt als auch um ferromagnetisch wechselwirkende Defekte handeln. Dass magnetische Defekte existieren, wird durch die Magnetowiderstandsmessungen bestätigt, jedoch ist es eher unwahrscheinlich, dass diese alleine, also ohne Beteiligung des Cobalts bzw. anderer vermittelnder Zustände, ferromagnetisch ordnen können. In diesem Zusammenhang sind weitere experimentelle Untersuchungen nötig. Insgesamt ist jedoch festzustellen, dass der Ferromagnetismus räumlich inhomogen ist, sich also nicht gleichmäßig über das gesamte Probenvolumen verteilt. Je nachdem wie die Defekte bzw. das Cobalt räumlich verteilt sind, bilden sich lokal ferromagnetische Bereiche in einer paramagnetisch ordnenden Umgebung.

**Ferromagnetische Fremdphasen (Cobalt Cluster)** Es ist sehr unwahrscheinlich, dass die hier untersuchten Proben keine metallischen Cluster enthalten. Auch wenn es mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich war, diese direkt nachzuweisen, muss man vor allem auf Grund der sehr hohen Fehlstellendichte davon ausgehen, dass ein bestimmter, wahrscheinlich geringer, Teil des Cobalts in metallischer Phase vorliegt. Elektronenspinresonanzmessungen deuten ebenfalls darauf hin, dass ein Teil des Cobalts metallisch ist. Auch das superparamagnetische Verhalten einiger Proben kann ein Zeichen für ferromagnetische Clusterbildung sein, obwohl dieses kein eindeutiger Beweis für metallische Cobalt Ausscheidungen ist. Es können dennoch nicht alle Beobachtungen durch extrinsischen Ferromagnetismus erklärt werden. So sind die ferromagnetischen Momente einiger Proben teilweise zu hoch, um quantitativ ausschließlich

---

auf metallisches Cobalt zurückgeführt zu werden. Auch das Verhältnis zwischen ferromagnetischem und paramagnetischem Moment kann teilweise sehr groß werden, so dass Cobalt zu mehr als 75% in metallischer Phase vorliegen müsste, was bei einer nur 5%igen Cobalt Dotierung sehr unwahrscheinlich ist. Die Tatsache, dass ein anomaler Hall-Effekt gemessen wurde, spricht ebenfalls gegen extrinsischen Ferromagnetismus bzw. dafür, dass zumindest ein Teil des ferromagnetischen Moments intrinsischen Ursprungs ist. Metallisches Cobalt könnte somit für einen extrinsischen Anteil am Ferromagnetismus verantwortlich sein, während der (wahrscheinlich recht kleine) intrinsische Beitrag auf ein spinpolarisiertes Störstellenband zurückzuführen ist.

**Fazit & Ausblick: Ursprung des Ferromagnetismus** Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Cobalt dotiertes ZnO bei entsprechend optimierten, Defekt fördernden Herstellungsbedingungen teilweise deutliche ferromagnetische Eigenschaften bei Raumtemperatur zeigt. Nach den hier gezeigten Ergebnissen ist dies auf Überlagerungen eines extrinsischen und eines intrinsischen Anteils zurückzuführen. Der Ursprung des intrinsischen Beitrags liegt höchst wahrscheinlich in einem spinpolarisierten Störstellenband, wobei die spinabhängige Bandaufspaltung entweder durch Wechselwirkungen mit den Cobalt 3d Ionen nach dem Polaronenmodell oder durch entsprechend magnetische Defekte zustande kommt. Sowohl der extrinsische als auch der intrinsische Anteil sind jedoch räumlich inhomogen. Ähnliches könnte auch für andere magnetisch dotierte Oxide wie TiO<sub>2</sub> oder SnO<sub>2</sub> gelten.

Insgesamt ist anzumerken, dass es im Laufe dieser Arbeit nur in wenigen Fällen möglich war bestimmte theoretische Zusammenhänge eindeutig bestätigen zu können. Zum großen Teil konnten nur Indizien für oder gegen einzelne Modelle gesammelt werden. Dieses liegt vor allem daran, dass sich viele Beobachtungen durch unterschiedliche und teilweise gleichberechtigte Theorien erklären lassen, was jedoch ein generelles Problem ist, da verdünnten magnetische Halbleiter keine eindeutig definierten Systeme sind. So ist es kaum möglich eindeutig zu sagen, wie sich das Cobalt oder die Defekte räumlich in der Probe verteilen, bzw. in welchem Umfang sich dadurch metallische Cluster oder magnetische Polaronen bilden. In den letzten 4 Jahren hat sich daher an der eigentlich Fragestellung nicht viel geändert. Das Thema wird immer noch kontrovers diskutiert, es herrscht keine einheitlich Meinung darüber was die Mechanismen sind, die für die ferromagnetische Ordnung in Cobalt dotiertem ZnO verantwortlich sind. Auf jede Veröffentlichung, in der behauptet wird, dass der Ferromagnetismus einen bestimmten intrinsischen Ursprung hat, folgt eine, in der das Gegenteil behauptet wird. So sind kürzlich sowohl Berichte von einem TMR Effekt mit Cobalt dotiertem ZnO als Elektrode [97] als auch Berichte von eindeutigen Hinweisen für metallische Cluster [98] erschienen. Unterschiedliche Untersuchungsmethoden müssen angewandt werden, um die jeweiligen intrinsischen und extrinsischen Beiträge getrennt betrachten zu können. Um möglichst nur den intrinsischen Ferromagnetismus zu untersuchen, wurden in letzter Zeit immer häufiger magnetoelektrische Methoden angewandt [99] bzw. eine andere Dotierungen verwendet, bei der keine ferromagnetischen Ausscheidungen ent-

stehen können [100]. Auf der anderen Seite haben sich XMCD Messungen als wirksamste Methode erwiesen metallische Cluster nachzuweisen [98]. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde das Ziel verfolgt durch die Anwendung verschiedener experimenteller Methoden sowohl Erkenntnisse bezüglich des intrinsischen als auch des extrinsischen Magnetismus zu gewinnen und so ein umfassendes Bild von der Verbindung zu bekommen. Ebenso wie die Experimente liefert auch die Theorie kein einheitliches Bild von magnetisch dotiertem ZnO. Dabei ist man bisher meist von einem defektfreien Kristall ausgegangen und hat die Wechselwirkung zwischen den Cobalt Ionen betrachtet, was je nach Berechnungsmethode sowohl zu einem paramagnetischen, einem antiferromagnetischen als auch einem ferromagnetischen Grundzustand führen kann [55]. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, spielen Defekte jedoch eine entscheidende Rolle: In letzter Zeit kommen daher stetig neue theoretische Ansätze hinzu, in denen versucht wird speziell den Ferromagnetismus in defektbehafteten oxidischen DMS Verbindungen zu erklären. Dazu gehört sowohl die Untersuchung des Einflusses spezieller Codotierungen [101] als auch die theoretische Behandlung des sogenannten  $d_0$  Ferromagnetismus [102] in nicht magnetisch dotierten Oxiden. Letzteres wird vermehrt als mögliche Ursache für den Ferromagnetismus in ZnO gesehen und zieht immer größere Aufmerksamkeit auf sich [51, 96, 95].

**Fazit & Ausblick: Technischer Einsatz in der Spintronik** Wenn man die bisherigen Ergebnisse betrachtet, dann gibt es eine Reihe von Gründen, wieso Cobalt dotiertes ZnO nicht für Spintronik Anwendungen geeignet ist. Obwohl die Verbindung tatsächlich ferromagnetisches Verhalten oberhalb von Raumtemperatur zeigt, ist die daraus resultierende Spinpolarisation viel zu klein und wahrscheinlich auch nur auf das eher lokalisierte Störstellenband beschränkt. Spintronik Anwendungen benötigen jedoch ein spinpolarisiertes Leitungsband mit möglichst hohen Mobilitäten. Ein weiterer Punkt, der den technologischen Einsatz magnetisch dotierter ZnO Verbindungen schwierig macht, ist die immer noch schlechte Reproduzierbarkeit bzw. die Tatsache, dass die magnetischen Eigenschaften sehr stark von den Defekten in der Probe abhängen, obwohl sich dieses unter Umständen durch eine entsprechende Codotierung lösen lässt. Auch wenn sich  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  für Spintronikanwendungen nicht eignet, bietet es doch eine Umgebung, um den Magnetismus in magnetisch verdünnten Systemen zu studieren. Vor allem der Einfluss der Defekte ist in diesem Zusammenhang interessant. Dabei sollten vermehrt die magnetischen Eigenschaften von nicht magnetisch dotiertem bzw. codotiertem ZnO untersucht werden. Im Hinblick auf klassische verdünnte magnetische Halbleiter scheint es sich jedoch zu bestätigen, dass Ladungsträger vermittelter Ferromagnetismus nur in p-leitenden Verbindungen möglich ist. Vielleicht lässt sich die Curietemperatur in GaMnAs weiter erhöhen, oder aber man schafft es, stabile p-Leitung in magnetisch dotiertem ZnO bzw. GaN zu induzieren. Der Theorie nach sollten letztere Ladungsträger vermittelten Ferromagnetismus oberhalb von Raumtemperatur zeigen. Die Herstellung von p-leitenden ZnO Schichten ist aber auch unter dem Gesichtspunkt von optoelektronischen Anwendungen wie blauen Leucht- bzw. Laserdioden interessant [59, 60].

Intrinsischer Ferromagnetismus	
Klassische DMS Vorstellung	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ AHE: Linearer Zusammenhang zwischen AHE und ferromagnetischem Moment</li> <li>+ VSM: Gesamtmoment <math>\geq 3\mu_B/\text{Co}</math></li> <li>- SQUID: Curie Temperatur zu hoch</li> <li>- Mobilität/Ladungsträger: Ferromagnetismus vorzugsweise bei niedriger Ladungsträgerdichte und niedriger Mobilität</li> </ul>
Defekt induzierter Ferromagnetismus	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Mobilität/Ladungsträger: Ferromagnetismus vorzugsweise bei niedriger Ladungsträgerdichte und niedriger Mobilität</li> <li>+ AHE: Anomaler Hall-Effekt auch in undotiertem ZnO</li> <li>+ MR: Spinstreuung in undotiertem ZnO</li> <li>+ Ladungsträger &amp; MR: Hinweise auf eine Zweibandstruktur</li> <li>+ SQUID: Defekt fördernde Depositionsbedingungen führen zu Ferromagnetismus</li> <li>+ XRD &amp; TEM: Die meisten Proben weisen eine große Defektdichte auf</li> </ul>
Extrinsischer Ferromagnetismus	
Ferromagnetische Fremdphasen	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ SQUID: Sauerstoffmangel und die damit verbundenen Defekte begünstigen die Bildung von Cobalt Clustern</li> <li>+ SQUID: Nicht magnetisch dotierte Proben sind nicht ferromagnetisch</li> <li>+ ESR: Hohe Resonanzfelder als Hinweis auf metallisches Cobalt</li> <li>+ XRD: Defekte können die Bildung von Fremdphasen unterstützen</li> <li>+ XRD: Cluster sind mit Röntgenmethoden nur schwer nachzuweisen</li> <li>- AHE &amp; MR: Cluster haben keinen Einfluss auf magnetoelektrische Eigenschaften</li> <li>- SQUID: Ferromagnetisches Moment ist teilweise zu groß um nur auf Cluster zurückgeführt zu werden</li> <li>- XRD &amp; TEM: Es sind keine Fremdphasen zu erkennen</li> </ul>
Externe Verunreinigungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Entsprechende Vorkehrungen wurden getroffen (nicht magnetische Auflageflächen und Werkzeuge)</li> <li>- SQUID: Nicht magnetisch dotierte Proben sind nicht ferromagnetisch</li> </ul>

Tabelle 8.1: Überblick und Schlussfolgerungen:

Die entscheidenden Ergebnisse werden jeweils positiv (+) oder negativ (-) in Bezug zu den möglichen Theorien gesetzt. Dabei können bestimmte Ergebnisse auch mehrere Theorien unterstützen.



## Literaturverzeichnis

- [1] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, „Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayered exchange“ *Phys. Rev. B* **39**, 7, 4828 (1989)
- [2] Intel, „Introducing the 45nm Next-Generation Intel Core Microarchitecture“, Intel White Paper (2008): [http://www.intel.com/technology/architecture-silicon/intel64/45nm-core2\\_whitepaper.pdf](http://www.intel.com/technology/architecture-silicon/intel64/45nm-core2_whitepaper.pdf)
- [3] Hitachi, „Hitachi 7K1000 - Datasheet“, Hitachi Datasheets (2008): [http://www.hitachigst.com/tech/techlib.nsf/products/Deskstar\\_7K1000](http://www.hitachigst.com/tech/techlib.nsf/products/Deskstar_7K1000)
- [4] R. Chau, J. Brask, S. Datta, G. Dewey, M. Doczy, B. Doyle, J. Kavalieros, B. Jin, M. Metz, A. Majumdar, and M. Radosavljevic, „Application of high-k gate dielectrics and metal gate electrodes to enable silicon and non-silicon logic nanotechnology“, *Microelectronic Engineering* **80**, 1-6 (2005)
- [5] B. T. Matthias, R. M. Bozorth and J. H. Van Vleck, „Ferromagnetic interaction in EuO“, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 5, 160 (1961)
- [6] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, and Y. Sugawara, „Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)As“, *Phys. Rev. B* **57**, 4, R2037 (1998)
- [7] D. Chiba, K. Takamura, F. Matsukura, and H. Ohno, „Effect of low-temperature annealing on (Ga,Mn)As trilayer structures“, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3020 (2003)
- [8] K. Wang, R. Campion, K. Edmonds, M. Sawicki, T. Dietl, C. Foxon, and B. Gallagher, „Magnetism in (Ga,Mn)As Thin Films With TC Up To 173K“, *AIP Conf. Proc.* **772**, 333 (2005)
- [9] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, „Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors“, *Science* **287**, 1019 (2000)
- [10] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, „Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films“, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 7, 988 (2001)
- [11] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, J.G. Lunney, and J.M. D. Coey, „Anisotropic Ferromagnetism in Substituted Zinc Oxide“, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 17, 177206 (2004)

- [12] G. T. Thaler, M. E. Overberg, B. Gila, R. Frazier, C. R. Abernathy, and S. J. Pearton, „Magnetic properties of n-GaMnN thin films“, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 21, 3964 (2002)
- [13] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S.Y Koshihara, H. Koinuma, „Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal Doped Titanium Dioxide“, *Science* **291**, 854 (2001)
- [14] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, „Spintronics: Fundamentals and applications“, *Reviews of Modern Physics* **76**, 323 (2004)
- [15] J. Fabian, A. Matos-Abiaguea, C. Ertlera, P. Stano, I. Zutic, „Semiconductor Spintronics“, *Acta Physica Slovaca* **57**, 4-5, 565 (2007)
- [16] G. Richter, „Nachweis der elektrischen Spin-Injektion in II-VI Halbleiter mittels Messung des elektrischen Widerstandes“, Dissertation, Uni Aachen (2003)
- [17] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip and B. J. van Wees, „Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor“, *Phys. Rev. B* **62**, 8, R4790 (2000)
- [18] Supriyo Data and Biswajit Das, „Electronic analog of the electro-optic modulator“, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 7, 665 (1990)
- [19] M. I. Katsnelson, V. Yu. Irkhin, L. Chioncel, A. I. Lichtenstein, R. A. de Groot, „Half-metallic ferromagnets: From band structure to many-body effects“, *Reviews of Modern Physics* **80**, 315 (2008)
- [20] S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton and T. Steiner, „Dilute magnetic semiconducting oxides“, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, R59 (2004)
- [21] W. Prellier, A. Fouchet and B. Mercey, „Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status“, *Journ. of Phys. Cond. Matt.* **15**, R1583 (2003)
- [22] G. Schmidt and L. W. Molenkamp, „Spin injection into semiconductors, physics and experiments“, *Semicond. Sci. Tech.* **17**, 310 (2002)
- [23] G. Schmidt, „Concepts for spin injection into semiconductors - a review“, *J. Phys. D Appl. Phys.* **38**, R107 (2005)
- [24] H. Ohno, „Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic“, *Science* **281**, 951 (1998)
- [25] H. Ohno, „Properties of ferromagnetic III-V semiconductors“, *Journ. of Magn. and Mag. Mat.* **200**, 110 (1999)
- [26] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno und K. Ohtani, „Electric-field control of ferromagnetism“, *nature* **408**, 944 (2000)



- 
- [27] H. Haury, „Observation of a Ferromagnetic Transition Induced by Two-Dimensional Hole Gas in Modulation-Doped CdMnTe Quantum Wells“, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3, 511 (1997)
- [28] M. Bouloudenine, „Antiferromagnetism in bulk ZnCoO magnetic semiconductors prepared by the coprecipitation technique“, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 052501 (2005)
- [29] S. Kolesnik, „Absence of room temperature ferromagnetism in bulk Mn-doped ZnO“, *Journ. of Appl. Phys.* **96**, 9, 5379 (2004)
- [30] M. Ivill, S.J. Pearton, S. Rawal, L. Leu, P. Sadik, R. Das, A.F. Hebard, M. Chisholm, J.D. Budai and D.P. Norton, „Structure and magnetism of cobalt-doped ZnO thin films“, *New Journ. of Phys.* **10**, 065002 (2008)
- [31] S.W. Jung, S.J. An, G.C. Yi, C.U. Jung, S.I. Lee, S. Cho, „Ferromagnetic properties of ZnMnO epitaxial thin films“, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4561 (2002)
- [32] S. B. Ogale, R. J. Choudhary, J. P. Buban, S. E. Lofland, S. R. Shinde, S. N. Kale, V. N. Kulkarni, J. Higgins, C. Lanci, J. R. Simpson, N. D. Browning, S. Das Sarma, H. D. Drew, R. L. Greene, and T. Venkatesan, „High Temperature Ferromagnetism with a Giant Magnetic Moment in Transparent Co-doped SnO<sub>2</sub> – d“, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 077205 (2003)
- [33] X. H. Xu, H. J. Blythe, M. Ziese, A. J. Behan, J. R. Neal, A. Mokhtari, R. M. Ibrahim, A. M. Fox and G. A. Gehring, „Carrier-induced ferromagnetism in n-type ZnMnAlO and ZnCoAlO thin films at room temperature“, *New J. Phys.* **8**, 135 (2006)
- [34] M. Ivill, S. J. Pearton, and D. P. Norton, „Magnetization dependence on electron density in epitaxial ZnO thin films codoped with Mn and Sn“, *Journ. Appl. Phys.* **97**, 053904 (2005)
- [35] A.J. Behan, A. Mokhtari, H.J. Blythe, D. Score, X-H. Xu, J.R. Neal, A.M. Fox and G.A. Gehring, „Two magnetic regimes in doped ZnO corresponding to a dilute magnetic semiconductor and a dilute magnetic insulator“, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 047206 (2008)
- [36] W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey, C. Simon, B. Raveau, „Laser ablation of Co:ZnO films deposited from Zn and Co metal targets on (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates“, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3490 (2003)
- [37] J. H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm, W. K. Choo, „Magnetoresistance in laser-deposited Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O thin films“, *Physica B* **327**, 304 (2003)
- [38] R. Ramaneti, J. C. Lodder, and R. Jansen, „Anomalous Hall effect in anatase Co : TiO<sub>2</sub> ferromagnetic semiconductor“, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 012502 (2007)

- [39] H. Toyosaki, T. Fukumura, Y. Yamada, K. Nakajima, T. Chikyow, T. Hasegawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, „Anomalous Hall effect governed by electron doping in a room-temperature transparent ferromagnetic semiconductor“, *nature mat.* **3**, 221 (2004)
- [40] M. Getzlaff, „Fundamentals of Magnetism“, Springer (2008)
- [41] J. Stöhr H. C. Siegmann, „Magnetism - From Fundamentals to Nanoscale Dynamics“, Springer (2006)
- [42] K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, „Physics of Magnetism and Magnetic Materials“, Kluwer Academic Publishers (2004)
- [43] J.M.D. Coey, M. Venkatesan and C.B. Fitzgerald, „Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides“, *nature mat.* **4**, 173 (2005)
- [44] T. Dietl, „Hole mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors“, *Phys. Rev. B* **63**, 195205 (2001)
- [45] B. E. Larson, K. C. Hass, and H. Ehrenreich, „Theory of exchange interactions and chemical trends in diluted magnetic semiconductors“, *Phys. Rev. B* **37**, 8, 4137 (1988)
- [46] J.K. Furdyna, „Diluted magnetic semiconductors“, *Journ. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988)
- [47] A. Kaminski and S. Das Sarma, „Polaron Percolation in Diluted Magnetic Semiconductors“, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 24, 247202 (2002)
- [48] R. Hanafin, S. Sanvito, „Monte Carlo simulations of donor band exchange in ZnCoO“, *Journ. of Magn. and magn. Mat.* **316**, 218 (2007)
- [49] K. J. Kim, Y. R. Park, „Spectroscopic ellipsometry study of optical transitions in Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O alloys“, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1420 (2002)
- [50] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, „Ab initio Study on the Magnetism in ZnO-, ZnS-, ZnSe and ZnTe-Based Diluted Magnetic Semiconductors“, *phys. stat. sol.* **229**, 2, 673 (2002)
- [51] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, J.M.D. Coey, „Unexpected magnetism in a dielectric oxide“, *nature* **403**, 630 (2004)
- [52] Q. Wang, Q. Sun, G. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena, „Vacancy-induced magnetism in ZnO thin films and nanowires“, *Phys. Rev. B* **77**, 205411 (2008)
- [53] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, „Hyperfine Interactions and Magnetism of 3d Transition-Metal-Impurities in II-VI and III-V Compound-Based Diluted Magnetic Semiconductors“, *Hyperfine Interactions* **136/137**, 737-742 (2001)
- [54] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, P. H. Dederichs, „Dilute Magnetic Semiconductors“, *Psi-k Newsletter* **70**, 93 (2005)

- 
- [55] A. Walsh, J.L.F. Da Silva, and Su-Huai Wei, „Theoretical Description of Carrier Mediated Magnetism in Cobalt Doped ZnO“, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 256401 (2008)
- [56] T. Chanier, M. Sargolzaei, I. Opahle, R. Hayn and K. Koepf, „LSDA+U versus LSDA: Towards a better description of the magnetic nearest-neighbor exchange coupling in Co- and Mn-doped ZnO“, *Phys. Rev. B* **73**, 134418 (2006)
- [57] W. Martienssen and H. Warlimont, „Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data“, Springer (2005)
- [58] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer und A. Waag, „Zinkoxid - ein alter, neuer Halbleiter“, *Physik Journal* **5**, 1, 33 (2006)
- [59] S. J. Jiao, Z. Z. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, B. Yao, J. Y. Zhang, B. H. Li, D. X. Zhao, X. W. Fan, Z. K. Tang, „ZnO p-n junction light-emitting diodes fabricated on sapphire substrates“, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 031911 (2006)
- [60] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, „Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films“, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 25, 3270 (1998)
- [61] B.Y. Oh, M.C. Jeong, T.H. Moon, W. Lee, J.M. Myoung, J.Y. Hwang and D.S. Seo, „Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays“, *Journ. Appl. Phys.* **99**, 124505 (2006)
- [62] L. Vegard, „Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumbfüllung der Atome“, *Zeitschrift für Physik A* **5**, 17 (1921)
- [63] J. Keller, „Magnetische Halbleiter zum Einsatz in der Spinelektronik: Europiumsulfid und magnetisch dotiertes Galliumnitrid“, Dissertation, Uni Aachen (2007)
- [64] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, „Solid State Physics“, Harcourt (1976)
- [65] F. Reuss, „Untersuchung des Dotierverhaltens und der magnetischen Eigenschaften von epitaktischen ZnO-Heterostrukturen“, Dissertation, Uni Ulm (2005)
- [66] A. Kobayashi, O.F. Sankey, S.M. Volz, and J.D. Dow, „Semiempirical tight-binding band structures of wurtzite semiconductors: AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO“, *Phys. Rev. B* **28**, 2, 935 (1983)
- [67] H. S. Hsu, J. C. A. Huang, Y. H. Huang, Y. F. Liao, M. Z. Lin, C. H. Lee, J. F. Lee, S. F. Chen, L. Y. Lai, and C. P. Liu, „Evidence of oxygen vacancy enhanced room-temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO“, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 242507 (2006)

- [68] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C. G. Van de Walle, „First-principles study of native point defects in ZnO“, *Phys. Rev. B* **61**, 22, 15019 (2000)
- [69] P. Erhart, K. Albe, and A. Klein, „First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: Role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects“, *Phys. Rev. B* **73**, 205203 (2006)
- [70] M. Venkatesan, P. Stamenov, L. S. Dorneles, R. D. Gunning, B. Bernoux, and J. M. D. Coey, „Magnetic, magnetotransport, and optical properties of Al-doped Zn<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>O thin films“, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 242508 (2007)
- [71] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, „Pulsed Laser Deposition of Thin Films“, Wiley (1994)
- [72] „Excimerlaser COMPex - Instruction Manual“, Manual, Lambda Physik (1996)
- [73] M. Maier, „In-situ Präparation von komplexen supraleitenden und ferroelektrischen Heterostrukturen mittels gepulster Laser Deposition“, Dissertation, Uni Mainz (2001)
- [74] „MPMS XL Reference Manuals“, Manual, Quantum Design (1999)
- [75] „MagLab VSM Technical Reference“, Manual, Oxford Instruments (2000)
- [76] M.H.F. Sluiter, Y. Kawazoe, P. Sharma, A. Inoue, A.R. Raju, C. Rout, and U.V. Waghmare, „First Principles Based Design and Experimental Evidence for a ZnO-Based Ferromagnet at Room Temperature“, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 187204 (2005)
- [77] H.W. Spieß, „Einführung in die ESR-Spektroskopie“, Vorlesungsskript, Universität Mainz (1998)
- [78] P. Sati, R. Hayn, R. Kuzian, S. Regnier, S. Schäfer, A. Stepanov, C. Morhain, C. Deparis, M. Laügt, M. Goiran, and Z. Golacki, „Magnetic Anisotropy of Co<sup>2+</sup> as Signature of Intrinsic Ferromagnetism in ZnO:Co“, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 017203 (2006)
- [79] N. Jedrecy, H.J. von Bardeleben, Y. Zheng, and J-L. Cantin, „Electron paramagnetic resonance study of Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O: A predicted high-temperature ferromagnetic semiconductor“, *Phys. Rev. B* **69**, 041308R (2004)
- [80] P. Carra, B.T. Thoe, M. Altarelli and X. Wang, „X-Ray Circular Dichroism and Local Magnetic Fields“, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 5, 694 (1993)
- [81] B.T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, „X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization“, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992)
- [82] T. Tietze, M. Gacic, G. Schütz, G. Jakob, S. Brück and E. Goering, „XM-CD studies on Co and Li doped ZnO magnetic semiconductors“, *New Journ. of Phys.* **10**, 055009 (2008)

- 
- [83] A. Barla, G. Schmerber, E. Beaurepaire, A. Dinia, H. Bieber, S. Colis, F. Scheurer, J.P. Kappler, P. Imperia, F. Nolting, F. Wilhelm, A. Rogalev, D. Müller, and J. J. Grob, „Paramagnetism of the Co sublattice in ferromagnetic  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  films“, *Phys. Rev. B* **76**, 125201 (2007)
- [84] M. Komelj, C. Ederer, and M. Fähnle, „Anisotropy of orbital moments and magnetic dipole term  $T_z$  in  $\text{CrO}_2$ : An ab initio study“, *Phys. Rev. B* **69**, 132409 (2004)
- [85] T. Tietze, privates Gespräch
- [86] H. Ebert, „Magneto-optical effects in transition metal systems“, *Rep. Prog. Phys.* **59**, 1665-1735 (1996)
- [87] R. Gross, „Spinelektronik“, Vorlesungsskript Walther-Meißner-Institut (2004)
- [88] I. A. Campbell and A. Fert, *Ferromagnetic Materials Vol.3*, North-Holland (1982)
- [89] T. Jungwirth, Qian Niu, and A. H. MacDonald, „Anomalous Hall Effect in Ferromagnetic Semiconductors“, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 20, 207208 (2002)
- [90] R.P. Khosla and J.R. Fischer, „Magnetoresistance in Degenerate CdS: Localized Magnetic Moments“, *Phys. Rev. B* **2**, 10, 4084 (1970)
- [91] F. Reuss, S. Frank, C. Kirchner, R. Kling, A. Waag, and Th. Gruber, „Magnetoresistance in epitaxially grown degenerate ZnO thin films“, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 112104 (2005)
- [92] G. Jakob, F. Martin, W. Westerburg, and H. Adrian, „Evidence of charge-carrier compensation effects in  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ “, *Phys. Rev. B* **57**, 10252 (1998)
- [93] Y. Lyanda-Geller, S. H. Chun, M. B. Salamon, P. M. Goldbart, P. D. Han, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, „Charge transport in manganites: Hopping conduction, the anomalous Hall effect, and universal scaling“, *Phys. Rev. B* **63**, 184426 (2001)
- [94] A. A. Burkov and Leon Balents, „Anomalous Hall Effect in Ferromagnetic Semiconductors in the Hopping Transport Regime“, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 5, 057202 (2003)
- [95] K. Potzger, S. Zhou, J. Grenzer, M. Helm, and J. Fassbender, „An easy mechanical way to create ferromagnetic defective ZnO“, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 182504 (2008)
- [96] H. Pan, J.B. Yi, L. Shen, R.Q. Wu, J.H. Yang, J.Y. Lin, Y.P. Feng, J. Ding, L.H. Van, and J.H. Yin, „Room-Temperature Ferromagnetism in Carbon-Doped ZnO“, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 127201 (2007)

- [97] Q. Xu, L. Hartmann, S. Zhou, A. Mcklich, M. Helm, G. Biehne, H. Hochmuth, M. Lorenz, M. Grundmann, and H. Schmidt, „Spin Manipulation in Co-Doped ZnO“, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 076601 (2008)
- [98] J.Y. Kim, J.H. Park, B.G. Park, H.J. Noh, S.J. Oh, J.S. Yang, D.H. Kim, S.D. Bu, T.W. Noh, H.J. Lin, H.H. Hsieh, and C.T. Chen, „Ferromagnetism Induced by Clustered Co in Co-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> Thin Films“, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 017401 (2003)
- [99] Q. Xu, L. Hartmann, H. Schmidt, H. Hochmuth, M. Lorenz, R. Schmidt-Grund, C. Sturm, D. Spemann, and M. Grundmann, „Metal-insulator transition in Co-doped ZnO: Magnetotransport properties“, *Phys. Rev. B* **73**, 205342 (2006)
- [100] D. Chakraborti, J. Narayan, J. T. Prater, „Room temperature ferromagnetism in Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O thin films“, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 062504 (2007)
- [101] N. N. Lathiotakis, A. N. Andriotis, M. Menon, „Codoping: A possible pathway for inducing ferromagnetism in ZnO“, *Phys. Rev. B* **78**, 193311 (2008)
- [102] H. Peng, H. J. Xiang, S.H. Wei, S.S. Li, J.B. Xia, and J. Li, „Origin and Enhancement of Hole-Induced Ferromagnetism in First-Row d<sub>0</sub> Semiconductors“, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 017201 (2009)

## Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Arbeit entstanden folgende Publikationen:

M. Gacic, G. Jakob, C. Herbort, H. Adrian, T. Tietze, S. Brück, and E. Goering, „Magnetism of Co-doped ZnO thin films“, Phys. Rev. B **75**, 205206 (2007)

M. Gacic, H. Adrian, and G. Jakob, „Pulsed laser deposition of ferromagnetic Zn<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>O thin films“, Appl. Phys. Lett. **93**, 152509 (2008)

T. Tietze, M. Gacic, G. Schütz, G. Jakob, S. Brück and E. Goering, „XM-CD studies on Co and Li doped ZnO magnetic semiconductors“, New Journ. of Phys. **10**, 055009 (2008)