

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften

am Fachbereich 07 - Fachrichtung Physik  
der Justus-Liebig-Universität Gießen

# Zinkoxid für spintronische Anwendungen: Sol-Gel-Prozesse und Charakterisierung

Christoph Knies  
geb. in Gießen

Juni 2009

Betreut durch:

Prof. Dr. Detlev M. Hofmann

I. Physikalisches Institut  
Justus-Liebig-Universität Gießen





Amtierender Dekan: Prof. Dr. Bernd Baumann  
Erster Gutachter: Prof. Dr. Detlev M. Hofmann  
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Peter J. Klar

Meinen Kindern  
Marie und Matthis



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Das Materialsystem Zinkoxid	5
2.2	Elektronenspin als Informationsträger	9
2.3	Verdünnte magnetische Halbleiter – DMS	10
2.4	Magnetische Wechselwirkungen in DMS-Systemen	13
2.4.1	Wechselwirkungen in Isolatoren: Direkte Austauschwechselwirkung und Superaustauschwechselwirkung	14
2.4.2	Durch Ladungsträger vermittelte Wechselwirkungen	15
2.4.3	Gebundene magnetische Polaronen	17
2.5	Vorhersagen magnetischer Wechselwirkungen in ZnO	18
<b>3</b>	<b>Verwendete Charakterisierungsmethoden</b>	<b>23</b>
3.1	Röntgenbeugung - XRD	23
3.2	Optische Absorption	24
3.3	Magnetischer Zirkulardichroismus - MCD	25
3.4	Magnetisierung - SQUID	28
3.5	Elektronenspinresonanz - ESR	31
3.6	Magnetowiderstand - MR	33
<b>4</b>	<b>Präparation der Schichten aus ZnO-Nanoteilchen</b>	<b>37</b>
4.1	Grundlagen des Tauchbeschichtungsverfahrens	39
4.2	Herstellung der Kolloide	42
4.2.1	Undotierte Nanoteilchen	42
4.2.2	Dotierung mit Cobalt	43
4.2.3	Stabilität der kolloidalen Dispersionen	43
4.3	Anlage zur Tauchbeschichtung - dip coater	44
4.4	Abscheidung der Schichten	44

<b>5 Ergebnisse</b>	<b>49</b>
5.1 Strukturelle Eigenschaften . . . . .	49
5.2 Optische Eigenschaften . . . . .	55
5.3 Magneto-optische Eigenschaften . . . . .	61
5.4 Codotierung mit interstitiellem Zink . . . . .	67
5.4.1 Änderung der optischen Absorption . . . . .	67
5.4.2 Einfluss auf die Magnetisierung . . . . .	67
5.4.3 Magnetresonanz Eigenschaften . . . . .	71
5.5 Magnetowiderstand . . . . .	77
<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>83</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>87</b>
<b>Publikationsliste</b>	<b>95</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Hexagonale Kristallstruktur des Zinkoxids . . . . .	6
2.2	Schema der Valenz- und Leitungsbänder des Zinkoxids im Bereich des $\Gamma$ -Punkts . . . . .	7
2.3	Schematische Darstellung eines verdünnten magnetischen Halbleiters	11
2.4	Schematische Darstellung gebundener magnetischer Polaronen . . . . .	17
2.5	<i>Curie</i> -Temperaturen nach <i>Dietl et al.</i> . . . . .	19
4.1	Übergang von Zinkacetat zu Zinkoxid durch thermischen Zerfall . . . . .	38
4.2	Verschiedene Phasen des Tauchbeschichtungsprozesses . . . . .	40
4.3	Trocknung und Gelierung der abgeschiedenen Schicht . . . . .	41
4.4	Schematische Darstellung der Tauchbeschichtungsanlage (dip coater)	45
5.1	XRD-Übersichtsspektrum einer nanokristallinen ZnO-Dünnschicht nach Abscheidung der Schicht . . . . .	50
5.2	XRD-Übersichtsspektrum einer nanokristallinen ZnO-Dünnschicht nach Temperaturbehandlung bei 500°C . . . . .	50
5.3	XRD-Übersichtsspektrum einer Dünnschicht aus $\text{Zn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}$ Nanoteilchen mit erkennbaren Fremdphasen nach Temperaturbehandlung bei 500°C. . . . .	51
5.4	Verschiebung des ZnO (0002)-Gitterparameters durch Dotierung mit Cobalt . . . . .	52
5.5	Transmissionsspektrum einer ZnO-Dünnschicht zur Bestimmung der Schichtdicke . . . . .	55
5.6	Übersichtsspektren der optischen Absorption an unterschiedlich hoch dotierten nanokristallinen ZnCoO-Dünnschichten . . . . .	57
5.7	Tiefemperatur-Absorption von ZnCoO im infraroten Spektralbereich ( ${}^4T_1(F)$ -Band) . . . . .	59

5.8	Konzentrationsabhängigkeit der $\text{Co}^{2+}$ -Absorption im sichtbaren Spektralbereich . . . . .	60
5.9	Absorptions- und MCD-Übersichtsspektren von ZnCoO im nahen infraroten und im sichtbaren Spektralbereich . . . . .	61
5.10	Zustandsschema der $\text{Co}^{2+}$ Kristallfeldübergänge im sichtbaren und infraroten Spektralbereich. . . . .	63
5.11	<i>Kastler</i> -Diagramm zur Ermittlung des Vorzeichens der beobachteten MCD-Übergänge. . . . .	64
5.12	Magnetfeld- und temperaturabhängige MCD der $\text{Co}^{2+}$ -Übergänge, sowie des Bandkanten-nahen Übergangs . . . . .	65
5.13	Änderung der Infrarotabsorption nach Ausheilen in Zinkdampf. Die Markierung (★) deutet die Position der $\text{Co}^{2+}$ Kristallfeldübergänge an. Im Inset ist der entsprechende Anstieg der Leitfähigkeit dargestellt. . . . .	68
5.14	Magnetisierungsmessungen an Cobalt-dotiertem und undotiertem Zinkoxid bei 300 K und 5 K . . . . .	69
5.15	Temperaturabhängige Magnetisierung: "Field-Cooled" (FC) und "Zero-Field-Cooled" (ZFC) Messungen undotierter sowie Cobalt-dotierter ZnO-Dünnschichten . . . . .	70
5.16	Remanenzfelder und FC/ZFC-Schnittpunkttemperaturen in Abhängigkeit der Probenzusammensetzung . . . . .	71
5.17	ESR-Übersichtsspektrum einer Dünnschicht aus $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$ Nanokristallen sowie Simulation einer Pulverprobe bei 4 K. . . . .	72
5.18	Die Temperaturabhängigkeit des ESR-Signals . . . . .	73
5.19	ESR-Übersichtsspektrum einer $\text{Zn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}$ -Probe bei Raumtemperatur nach Ausheilen in Luft, bzw. Zn-Dampf. . . . .	74
5.20	Relativer Magnetowiderstand von $\text{ZnO}:\text{Zn}_i$ . . . . .	77
5.21	Relativer Magnetowiderstand von $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}:\text{Zn}_i$ . . . . .	78
5.22	Relativer Magnetowiderstand von $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}:\text{Zn}_i$ . . . . .	78
5.23	Relativer Magnetowiderstand von $\text{Zn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}:\text{Zn}_i$ . . . . .	79
5.24	Bandstrukturschema des Zn/Co Störstellenniveaus, Einfluss externer Magnetfelder verschiedener Feldstärke . . . . .	81

# 1 Einleitung

Die Funktionsweise klassischer Halbleiterbauelemente basiert auf einer gezielten Kontrolle der elektrischen Ladung. Fortschritte in der Entwicklung dieser Bauelemente innerhalb der letzten fünf Jahrzehnte resultieren dabei im Wesentlichen aus einer Verkleinerung der Strukturgrößen. Diese Vorgehensweise wird jedoch voraussichtlich innerhalb weniger Jahre an ihre Grenzen stoßen, da unterhalb einer gewissen Strukturgröße Quanteneffekte auch bei Raumtemperatur nicht länger zu vernachlässigen sind, beziehungsweise die elektronischen Eigenschaften dominieren. Zum ersten Mal seit der Entdeckung des Transistors wird daher eine prinzipielle Änderung in Aufbau- und Funktionsweise der Halbleiterstrukturen nötig, bei der einer weiteren Eigenschaft der Elektronen, dem Spin, die entscheidende Rolle zukommt.

Der Spin der Elektronen weist Eigenschaften auf, die ihn als Informationsträger in logischen Schaltungen auf Basis quantenmechanischer Bauelemente prädestinieren. Zum einen übersteigt die Kohärenzlänge des Spins die der Ortswellenfunktion um mehrere Größenordnungen, daher sind im Spin gespeicherte Informationen wesentlich stabiler als in der Ladung gespeicherte. Zum anderen liegt die für das Umschalten der Spinorientierung benötigte Energie weit unter der zur Manipulation der Ladung benötigten Coulomb-Energie. Die in herkömmlichen Halbleiterbauelementen problematische Wärmeentwicklung könnte auf diese Weise vermieden werden. Gleichzeitig laufen diese Spin-Umklappprozesse um Größenordnungen schneller ab als entsprechende Umladungsprozesse in der herkömmlichen Halbleiterelektronik und könnten so eine deutlich schnellere Informationsverarbeitung ermöglichen.

Hervorgerufen durch diese Überlegungen hat sich die Nutzung des Elektronenspins in Halbleiterbauelementen zu einem rasant wachsenden Forschungsgebiet entwickelt, das als Halbleiter-Spintronik bezeichnet wird. Die Spintronik geht dabei weit über die bereits kommerziell etablierte, auf ferromagnetischen Metallschichten basierende, Magnetoelektronik hinaus. Ziel der Spintronik-Forschung stellt eine nahtlose Integration elektronischer, optoelektronischer und magnetoelektronischer Funktionalitäten in einem einzigen Bauteil dar, welches damit herkömmlicher Halbleitertechnologie

## 1 Einleitung

überlegen wäre. Dies soll durch die gezielte Manipulation einzelner Spins ermöglicht werden. Die Spintronik erscheint demnach als multidisziplinäres Forschungsgebiet, welches neben der traditionellen Halbleiterphysik, die Bereiche Magnetismus, Bauelemententwicklung und Quanteninformationsverarbeitung in Festkörpern umfasst. Die dabei neu auftretenden grundlegenden Fragestellungen beziehen sich auf die effiziente Polarisierung von Spinsystemen, sowie den Erhalt, die gezielte Steuerung und das Auslesen von Spinorientierungen.

Eine vielversprechende Möglichkeit zur Erzeugung und Einkopplung spinpolarisierter Ladungsträger in Halbleitermaterialien stellen sogenannte verdünnte (ferro-) magnetische Halbleiter dar, in denen Ladungsträger eine ferromagnetische Ordnung zwischen den einzelnen magnetischen Momenten eines Übergangsmetall-Dotanden vermitteln. Theoretische Vorhersagen zur Existenz ferromagnetischer Phasen in Halbleitern mit *Curie*-Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur wurden etwa ab dem Jahr 2000 veröffentlicht [1, 2]. Sie sagen besonders für Mangan-dotiertes GaAs, InAs oder ZnO hohe *Curie*-Temperaturen voraus. Obwohl diese Vorhersagen für InMnAs und GaMnAs in den folgenden Jahren experimentell bestätigt werden konnten, betrugen die gefundenen *Curie*-Temperaturen hier allerdings maximal 170 K [3]. Eine Verwendung der Materialien in Standard-Bauelementen ist damit ausgeschlossen. In diesem Zusammenhang erscheinen Systeme auf ZnO-Basis vielversprechender, da neuere Berechnungen, besonders für Co-dotiertes ZnO, auf *Curie*-Temperaturen weit oberhalb der Raumtemperatur hinweisen [4].

Im Folgenden werden die aus dem 2005 von *Coey et al.* aufgestellten Modell ableitbaren Bedingungen für die Herstellung ferromagnetischen Zinkoxids kurz zusammengefasst. Sie dienen als Motivation für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente:

In ZnCoO tritt eine antiferromagnetische Wechselwirkung der mit den Co-Ionen verbundenen magnetischen Momente auf. Eine ferromagnetische Wechselwirkung kann jedoch induziert werden, falls

- a) freie Ladungsträger, in diesem Fall Elektronen, vorhanden sind, und
- b) freie 3d Zustände in der Nähe des Fermi-niveaus existieren, die mit den Donator-zuständen hybridisieren (gebundenes magnetisches Polaron).

Aufbauend auf diese Vorhersagen wurden im Rahmen dieser Arbeit ZnCoO-Dünnschichten im Sol-Gel-Verfahren durch Tauchbeschichtung hergestellt. Diese nasschemische Methode ermöglichte eine variable Dotierung mit Co Konzentrationen

zwischen 1 % und 30 % während des Depositionsprozesses. In Form dünner Schichten sind die Proben einer großen Zahl an Charakterisierungsmethoden zugänglich. Da "reines" ZnCoO üblicherweise einen hohen spezifischen Widerstand aufweist, erforderte Bedingung a) eine zusätzliche Dotierung. Hierzu wurde das hergestellte Material in zinkreicher Atmosphäre ausgeheilt, um einen Einbau von Zinkatomen auf Zwischengitterplatz zu erreichen. Dieses interstitielle Zink führt in ZnO zur Bildung eines flachen Donatorniveaus [5, 6].

Die Erfüllung von Bedingung b) ist an die Existenz eines Co Energieniveaus nahe dem Leitungsband des Zinkoxids geknüpft. Um ein genaueres Bild der Materialeigenschaften zu erhalten, wurden die Proben hinsichtlich ihrer strukturellen, optischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften untersucht. Besonderes Augenmerk lag dabei auf einem Verständnis des Ursprungs der magnetischen Eigenschaften.

Die Arbeit gliedert sich in insgesamt fünf Kapitel. Zunächst werden die relevanten Grundlagen, wie etwa die Eigenschaften des Materialsystems Zinkoxid, das Konzept der verdünnten magnetischen Halbleiter, die Mechanismen magnetischer Wechselwirkungen und die verschiedenen theoretischen Vorhersagen, vorgestellt. Im nächsten Kapitel werden die zur Charakterisierung eingesetzten Verfahren und Apparaturen erläutert. Anschließend wird die Präparation der ZnCoO-Dünnschichten vom Dispergieren der Vorstufen bis zur abschließenden Temperaturbehandlung in Zn-Atmosphäre beschrieben. Der vorletzte Teil der Arbeit ist der Vorstellung der gewonnenen Ergebnisse, ihrer Auswertung und Interpretation gewidmet. Das letzte Kapitel fasst die Ergebnisse der Arbeit zusammen.

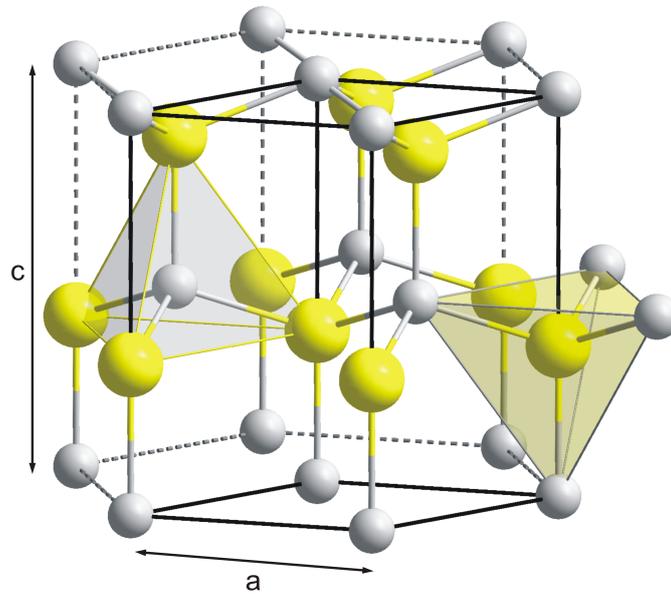


## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die zum Verständnis der durchgeführten Experimente relevanten Grundlagen erläutert werden. Dazu gehören unter anderem die Eigenschaften des verwendeten Halbleitermaterials Zinkoxid, sowie die Grundzüge des Konzepts der verdünnten magnetischen Halbleiter. Desweiteren wird eine Übersicht über die verschiedenen Mechanismen magnetischer Wechselwirkungen in Halbleitern gegeben, gefolgt von den daraus abgeleiteten Vorhersagen.

### 2.1 Das Materialsystem Zinkoxid

Zinkoxid (ZnO) gehört zur Gruppe der II-VI Verbindungshalbleiter. Diese Gruppe besteht aus den binären, ternären und quaternären Verbindungen von Elementen der Gruppe II<sup>b</sup> (Zn, Cd und Hg) mit Elementen der Gruppe VI (Chalkogene: O, S, Se und Te). ZnO kristallisiert bevorzugt in hexagonaler Wurtzitstruktur, die Punktgruppe wird je nach Notation mit  $6\text{ mm}$  oder  $C_{6v}$ , die Raumgruppe mit  $P6_3mc$  oder  $C_{6v}^4$  bezeichnet. Im Wurtzitgitter schließen die primitiven Gittervektoren  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$  einen Winkel von  $120^\circ$  in der x-y-Ebene ein, während die polare  $\mathbf{c}$ -Achse senkrecht dazu in z-Richtung liegt. Das Verhältnis der Gitterkonstanten  $a = b = 0,3249\text{ nm}$  und  $c = 0,5206\text{ nm}$  weicht mit  $c/a = 1,602$  geringfügig vom Idealwert 1,633 für hexagonale Kristallsysteme ab [7]. Im Kristallgitter sind die Zinkionen von jeweils vier Sauerstoffionen, die Sauerstoffionen von jeweils vier Zinkionen tetraedrisch umgeben. Die primitive Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten ZnO. Tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen (Diamant-, Zinkblende- und Wurtzit-Strukturen) sind typisch für chemische Bindungen, denen eine  $sp^3$ -Hybridisierung zugrunde liegt. Während die Elementhalbleiter der vierten Hauptgruppe noch vollständig kovalent gebunden sind, nimmt für die Gruppen der III-V- und II-VI-Verbindungshalbleiter jeweils der Anteil der ionischen Beimischung am Bindungscharakter zu. Die Bindungen der I-VII-Verbindungen weisen schließlich vollständig ionischen Charakter auf.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Kristallstruktur des Zinkoxids. Angedeutet sind die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  des hexagonalen Wurtzitgitters. Im Schema sind die Zinkionen grau, die Sauerstoffionen gelb gekennzeichnet. Die Ionen einer Atomsorte sind jeweils tetraedrisch von den Ionen der anderen Atomsorte umgeben.

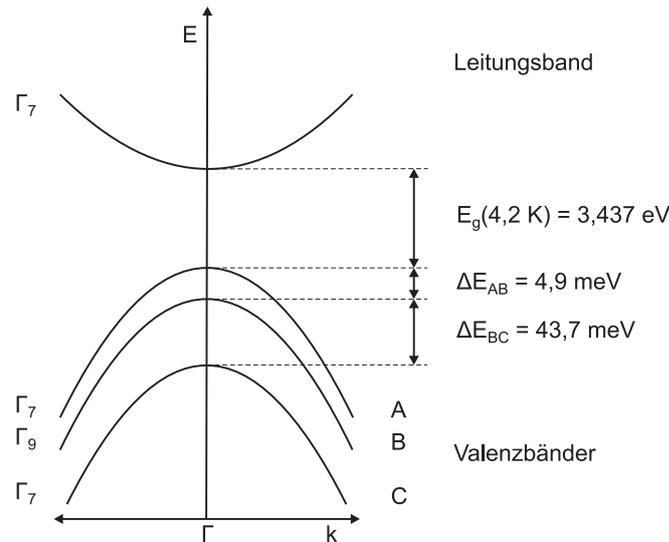
Diese Stoffe sind elektrisch isolierend und kristallisieren durchweg in Natriumchlorid-Struktur. Der Bindungscharakter von ZnO, als Element der Gruppe der II-VI Halbleiter, besitzt dementsprechend bereits eine bedeutende ionische Komponente.

Die Leitungsbandkante (LUMO<sup>1</sup>) des ZnO wird von den elektronischen 4s-Zuständen des Zn<sup>2+</sup>, die Valenzbandkante (HOMO<sup>2</sup>) durch die 2p-Niveaus des O<sup>2-</sup> gebildet. Das Leitungsband-Minimum und das Valenzband-Maximum befinden sich am gleichen Punkt der Brillouin-Zone bei  $\mathbf{k} = 0$  ( $\Gamma$ -Punkt). Die Bandlücke ist dementsprechend direkt, ihr Größe beträgt bei tiefen Temperaturen  $E_g(4, 2 \text{ K}) = 3,437 \text{ eV}$  und nimmt bei Raumtemperatur auf  $E_g(300 \text{ K}) = 3,37 \text{ eV}$  ab.

Unter Berücksichtigung des Spins hat das Leitungsband  $\Gamma_7$ -Symmetrie. Das Valenzband ist bereits ohne Berücksichtigung des Spins durch das Kristallfeld in zwei Unterbänder aufgespalten, die  $\Gamma_5$  und  $\Gamma_1$ -Symmetrie aufweisen. Unter Spin-Bahn-

<sup>1</sup>Lowest Unoccupied Molecular Orbital

<sup>2</sup>Highest Occupied Molecular Orbital



**Abbildung 2.2:** Schema der Valenz- und Leitungsbander des Zinkoxids im Bereich des direkten Bandübergangs am  $\Gamma$ -Punkt. Abbildung nach [8].

Wechselwirkung spalten sie weiter in drei je zweifach entartete Unterbänder auf, die in Richtung abnehmender Energie mit A, B und C bezeichnet werden und  $\Gamma_7$ -,  $\Gamma_9$ - und  $\Gamma_7$ -Symmetrie aufweisen [8].

Die effektive Elektronenmasse beträgt  $m_e^* = 0,28 m_0$ , die effektive Lochmasse für die Valenzbänder A und B  $m_{h,A,B}^* = 0,59 m_0$ . Für Valenzband C ist sie geringfügig kleiner.

Die teilweise ionische Bindung sowie das Fehlen eines Inversionszentrums sind die Ursachen für die Piezoelektrizität des Zinkoxids. Nichtstöchiometrisches reines ZnO ist ein n-Typ Halbleiter.

Während ZnO in Form des Minerals Zinkit auch natürlich vorliegt, kommt für Forschungszwecke und technologische Anwendungen ausschließlich synthetisches ZnO zum Einsatz [9, 10]. Dabei liegt die jährliche weltweite Produktion in der Größenordnung von einigen hunderttausend Tonnen, die zum größten Teil als Additive in der Gummi- und Zementherstellung Verwendung finden. ZnO dient außerdem als UV-Blocker in Sonnenschutzmitteln sowie als Nahrungsergänzungsmittel. Aufgrund seiner antiseptischen Wirkung wird es in der Medizin als Wirkstoff in Wundsalben und in der Zahnmedizin im Rahmen von Wurzelkanalbehandlungen eingesetzt. Im Bereich elektronischer Bauteile stellt ZnO den Hauptbestandteil von Mischoxid-Varistoren dar, die bereits bei niedrigen Schwellspannungen ansprechen.

## 2 Grundlagen

Durch seine große Bandlücke ist ZnO im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums transparent. Es stellt nach Dotierung mit Aluminium, Gallium, Indium oder ähnlichen Elementen, als transparentes, hoch leitfähiges Oxid (TCO), eine günstige und ungiftige Alternative zum teuren Indium-Zinn-Oxid (ITO) dar. Mögliche Anwendungen als TCO bestehen in transparenten Frontkontakten für Solarzellen oder Flüssigkristallanzeigen sowie allgemein in transparenten elektronischen Schaltkreisen.

Hoffnungen ruhen auf der Entwicklung optoelektronischer Bauelemente, wie Leucht- oder Laserdioden, auf Basis von ZnO. Diese könnten im blauen und ultravioletten Spektralbereich eine Alternative zu Galliumnitrit-basierten Bauteilen darstellen. Die Verarbeitung von Galliumnitrit (GaN) ist technologisch sehr anspruchsvoll. Das Erreichen einer ausreichend hohen, reproduzierbaren und stabilen p-Dotierung des Zinkoxids stellt jedoch ein bisher unüberwundenes Hindernis dar.

ZnO weist im Verhältnis zu Silizium oder Galliumarsenid eine geringere mechanischen Härte auf. Strahlungsinduzierte Defekte können so schneller ausheilen – ein Effekt, der dem Material den Anwendungsbereich der strahlungsharten Elektronik eröffnet.

Darüber hinaus existieren theoretische Modellrechnungen, die in ZnO ein potentielles Wirtsmaterial für verdünnte magnetische Halbleiter sehen. Nach Dotierung der diamagnetischen ZnO-Matrix mit Übergangsmetallen ist demzufolge mit semi- oder ferromagnetischen Eigenschaften des ZnO:Y (Y=Mn,V,Co,...) Materialsystems zu rechnen. Besonders für die Dotierung mit Mangan, Eisen, Cobalt oder Nickel existieren theoretische Vorhersagen, die Ferromagnetismus mit einer Curie-Temperatur deutlich oberhalb der Raumtemperatur erwarten lassen. Gelingt es, diese Eigenschaften im Rahmen der Materialsynthese systematisch und reproduzierbar zu realisieren, läge in ZnO ein vielversprechendes Ausgangsmaterial für die Spintronik vor.

Aus der Gruppe der übergangsmetalldotierten ZnO-Verbindungen sind Co und Mn-dotiertes ZnO die am intensivsten untersuchten Systeme. Unterschiedliche Präparationsmethoden sind, mit wechselndem Erfolg im Hinblick auf die angestrebten ferromagnetischen Eigenschaften, zur Synthese eingesetzt worden [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19]. Während ZnO Volumenkristalle üblicherweise keine ferromagnetischen Eigenschaften aufweisen, variieren die nach zusätzlichem Cobalt-Einbau beobachteten magnetischen Eigenschaften erheblich.

## 2.2 Elektronenspin als Informationsträger

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, beschäftigt sich das mit Spintronik bezeichnete Forschungsgebiet mit der Erweiterung der Eigenschaften und Anwendungen elektronischer Halbleiter-Bauelemente. Untersucht wird die Möglichkeit – zusätzlich zur Ladung – den Spin der Elektronen als Informationsträger zu etablieren [20].

Auf Spinpolarisation beruhende Bauteile könnten dann wesentlich schneller, energiesparender und effizienter arbeiten als gegenwärtig verfügbare.

Bedingung für das Erreichen dieser Ziele ist jedoch eine genaue Kenntnis der Spin-Relaxations- und Spin-Transportprozesse in den verschiedenen Materialsystemen. Dieses Forschungsgebiet hat als relativ junger Bereich physikalischer Grundlagenforschung große Bedeutung gewonnen.

Bereits seit mehr als einem Jahrzehnt werden spinabhängige Transporteigenschaften in elektronischen GMR- und MRAM-Bauelementen auf Basis ferromagnetischer Metalle genutzt. Diese aus dem Gebiet der sogenannten Magnetoelektronik stammenden Entwicklungen konnten in Produkte umgesetzt werden, die ihre Überlegenheit gegenüber herkömmlicher Technologie bereits bewiesen haben.

Eine Anwendung der Magnetoelektronik ist in gängigen Produkten verfügbar: Aktuelle Festplatten verfügen über Leseköpfe, die auf Ausnutzung des sogenannten Riesenmagnetowiderstand-Effekts<sup>3</sup> (GMR-Effekt) beruhen [21]. Für die Entdeckung dieses Effekts wurde der Physik-Nobelpreis des Jahres 2007 an *Albert Fert* und *Peter Grünberg* vergeben. Der Effekt ermöglicht die Detektion sehr kleiner magnetischer Domänen, wodurch eine deutliche Steigerung der Speicherdichte erreicht werden konnte. Die GMR-Leseköpfe bestehen aus einem Schichtsystem bei dem eine nicht-magnetische Metallschicht zwischen zwei ferromagnetischen Metallschichten eingebettet ist. Bei einer derartigen Anordnung hängt der elektrische Widerstand durch das Schichtsystem empfindlich von der relativen Magnetisierungsrichtung der beiden ferromagnetischen Schichten ab. Von der sehr großen Änderung dieses “Magnetowiderstands” um mehrere Größenordnungen ist der Name Riesenmagnetowiderstand oder gigantischer Magnetowiderstand abgeleitet.

Der GMR-Effekt ist ein quantenmechanischer Effekt, der auf der Streuung von Elektronen an Grenzflächen beruht. Elektronen können sich in einem ferromagnetischen Medium deutlich besser ausbreiten und unterliegen einer wesentlich geringeren Streuung, falls ihr Spin parallel zur Magnetisierungsrichtung des Materials ausge-

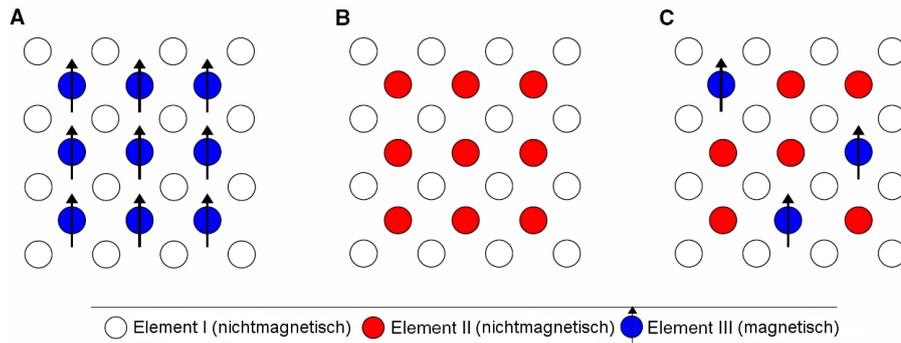
---

<sup>3</sup>Giant Magnetoresistance

richtet ist. Treten in der GMR-Lesekopf-Anordnung Elektronen aus dem ersten der beiden Ferromagneten in die nichtmagnetische Schicht über, sind ihre Spins vollständig in Magnetisierungsrichtung der ferromagnetischen Schicht polarisiert. Innerhalb der nichtmagnetischen Schicht unterliegen sie dem normalen ohmschen Widerstand. Beim Eintritt in die zweite ferromagnetische Metallschicht hängt die Streuwahrscheinlichkeit und damit der elektrische Widerstand dagegen stark von der Magnetisierungsrichtung dieses Mediums ab. In der Praxis verwendet man zwei ferromagnetische Schichten unterschiedlicher Koerzitivität, die durch eine dazwischenliegende dünne nichtmagnetische Schicht getrennt sind. Die Dicke dieser Zwischenschicht liegt üblicherweise im Bereich weniger Nanometer. Aufgrund der unterschiedlichen magnetischen Härte der beiden Ferromagneten ist es möglich, die Magnetisierungsrichtung der weicheren Schicht bereits durch ein kleines externes Magnetfeld zu ändern. Diese Änderung erfolgt relativ zur unbeeinflussten Schicht größerer magnetischer Härte. Auf diese Weise kann eine parallele oder anti-parallele Ausrichtung der Magnetisierungsrichtungen erreicht werden. Dabei ist im anti-parallelen Fall der elektrische Widerstand normalerweise höher. Die Änderung des Magnetowiderstands ist stark von Material und Dicke der Schichten abhängig und kann für ein System aus drei Schichten Werte zwischen 2 % (Fe/Cr/Fe) und 19 % (Co/Cu/Co) annehmen. Für Mehrschichtsysteme sind Werte bis 65 % ( $[\text{Co/Cu}]_{16}$ ) gefunden worden. Aufgrund seiner Eigenschaften wird dieses Bauteil üblicherweise als Spinventil (engl. spin-valve) bezeichnet.

### 2.3 Verdünnte magnetische Halbleiter – DMS

Für die im vorhergehenden Kapitel erwähnten Bauelemente kommen bisher als Materialien weitestgehend ferromagnetische Metalle zur Anwendung, wie etwa die bereits erwähnten Co/Cu/Co-Schichtsysteme. Ein grundlegender Nachteil elektronischer Bauteile auf Metallbasis besteht in der Unmöglichkeit, signalverstärkende Elemente zu realisieren. Zudem lassen sich die Metalllegierungen nur sehr schwer in die etablierten Wachstumsprozesse bei der Fertigung von Halbleiterschaltkreisen auf Basis von Silizium oder Galliumarsenid integrieren. Eine Lösung dieses Problems könnten magnetische Materialien auf Halbleiterbasis darstellen. Mit diesen ließen sich sowohl Spinpolarisations-Effekte nutzen, als auch eine signalverstärkende Wirkung erzielen. Bauteile, aufgebaut aus diesen Materialien, könnten somit multifunktionelle Aufgaben übernehmen.



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung eines magnetischen Halbleiters (A), eines nichtmagnetischen Halbleiters (B) und eines verdünnten magnetischen Halbleiters (C). Abbildung nach [23].

Die gleichzeitige Existenz ferromagnetischer und halbleitender Eigenschaften ist tatsächlich für einige Materialsysteme bekannt, darunter Chalkogenide des Europiums und ferri- oder ferromagnetische Spinelle<sup>4</sup>, die aus einer periodischen Anordnung magnetischer Elemente bestehen [22]. Diese Verbindungen erfordern jedoch aufwändige und mit typischen Halbleitermaterialien inkompatible Wachstumsprozesse. Zudem sind sie mit *Curie*-Temperaturen deutlich unter 100 K für Anwendungen bei Raumtemperatur ungeeignet.

Eine Alternative zu den angeführten Materialsystemen stellen die sogenannten verdünnten magnetischen Halbleiter<sup>5</sup> (DMS) dar. Diese bestehen prinzipiell aus nichtmagnetischen Halbleitern, dotiert mit Atomen ferromagnetischer Elemente. In Abschnitt (C) von Abbildung 2.3 ist der prinzipielle Aufbau eines verdünnten magnetischen Halbleiters dargestellt. Verschiedene Halbleitersysteme wurden auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Da insbesondere II-VI-Halbleiter aufgrund der (2+)-Valenz ihrer Kationen über eine hohe Löslichkeit in Bezug auf Dotierstoffe aus der Gruppe der 3d-Übergangsmetalle, wie z.B. Mangan verfügen, wurde typischen Vertretern wie CdTe oder ZnSe in diesem Zusammenhang wegen ihrer interessanten magneto-optischen Eigenschaften viel Interesse zuteil [24]. Als problematisch hat sich hier die Art der magnetischen Wechselwirkung in diesen Systemen herausgestellt: Die eingebauten magnetischen Ionen koppeln vorwiegend in antiferromagnetischer Ordnung. Das Einbringen zusätzlicher Ladungsträger vom n- oder

<sup>4</sup>Im kubischen Kristallsystem kristallisierendes Oxid oder Sulfid des Typs  $AB_2X_4$ , mit A = zweiwertiges Metallion, B = dreiwertiges Metallion, X = Sauerstoff oder Schwefel; Bsp.:  $MgAl_2O_4$ ,  $ZnAl_2O_4$ .

<sup>5</sup>Diluted Magnetic Semiconductor

## 2 Grundlagen

p-Typ zur Vermittlung einer ferromagnetischen Ordnung erwies sich jedoch bisher als schwierig [23]. Experimentell beobachtet wurden ferromagnetische Effekte infolgedessen lediglich im für praktische Anwendungen irrelevanten Temperaturbereich unterhalb von 4 K.

Vielversprechender in Bezug auf potentielle magnetische Anwendungen erschienen Systeme auf Grundlage von Materialien aus der Gruppe der III-V-Halbleiter, wie z.B. Galliumarsenid oder Indiumarsenid. Bei Dotierung mit Atomen magnetischer Übergangsmetalle werden hier, im Gegensatz zur isoelektrischen Substitution im Fall der II-VI-Halbleiter, trivalente Kationen durch divalente substituiert. Diese unterschiedliche Valenz führt zu einer gleichzeitigen p-Dotierung des Systems. Die auf diese Weise ins System eingebrachten Elektronen-Fehlstellen dienen zur Vermittlung einer ferromagnetischen Ordnung. Bisher publizierte *Curie*-Temperaturen für III-V-Systeme liegen mit Werten bis ca. 170 K ( $\text{Ga}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{As}$ ) zwar generell höher als entsprechende Werte für II-VI-Systeme, sind jedoch ebenfalls weit vom Bereich praktischer Anwendbarkeit entfernt [25].

Etwa ab dem Jahr 1999 wurde in mehreren Veröffentlichungen über die Beobachtung von Raumtemperatur-Ferromagnetismus an oxidischen DMS-Systemen berichtet. Insbesondere mit Cobalt dotiertes Titandioxid  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  erfuhr diesbezüglich große Aufmerksamkeit [26]. In weiteren Untersuchungen wurde über *Curie*-Temperaturen bis zu 650 K berichtet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen ergaben jedoch kein einheitliches Bild. Stattdessen hingen Magnetisierung und *Curie*-Temperatur stark von Verteilung und Konzentration des Cobalts, sowie von den genauen Herstellungsbedingungen ab. In einigen Fällen wurde die Bildung von Cobalt-Clustern ( $T_C \approx 1180$  K) als Ursache des beobachteten Ferromagnetismus vermutet. Auch am Materialsystem Zinkoxid wurden im gleichen Zeitraum entsprechende Untersuchungen durchgeführt: 1999 wurde von *Fukumura et al.* ein positiver Magnetowiderstand, jedoch kein Ferromagnetismus, an  $\text{ZnO:Mn}$  beobachtet [27]. Diesen experimentellen Beobachtungen folgte die Veröffentlichung einer Reihe theoretischer Modelle und Vorhersagen, auf die in einem späteren Abschnitt näher eingegangen werden soll.

Angeregt durch diese Vorhersagen entwickelte sich eine rege internationale Forschungstätigkeit im Bereich der oxidischen DMS-Systeme. Zahlreiche Forschungsgruppen veröffentlichten Berichte über die Herstellung Übergangsmetall-dotierten Zinkoxids. Dabei kamen diverse Verfahren zur Anwendung. Ähnlich wie im Fall des Cobalt-dotierten Titandioxids, ergab die Charakterisierung in Hinblick auf die ma-

netischen Eigenschaften jedoch kein klares Bild. Während zu Beginn in zahlreichen Veröffentlichungen von ferro- oder antiferromagnetischen Eigenschaften berichtet wurde, überwog im Laufe der Zeit die Zahl der Meldungen, die auf der Beobachtung von paramagnetischen Eigenschaften des Materialsystems beruhen.

## 2.4 Magnetische Wechselwirkungen in DMS-Systemen

Allgemein ist eine ferromagnetische Ordnung im Festkörper gleichzusetzen mit einer parallelen Ausrichtung einzelner, im Material vorhandener, magnetischer Momente. Eine direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung scheidet dabei als Ursache der Kopplung der einzelnen magnetischen Momente aus. Sie ist um Größenordnungen zu schwach und würde eine ferromagnetische Wechselwirkung nur in unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunkts ermöglichen.

Die Bildung ferromagnetischer Ordnungen wird stattdessen mit Hilfe der sogenannten Austauschwechselwirkung erklärt, die auf einer Coulombwechselwirkung zwischen einzelnen Elektronenspins unter Beachtung des Pauliprinzips beruht. Eine Parallelstellung der Spins führt dabei zu einer Absenkung der Coulombenergie bei gleichzeitiger Zunahme der kinetischen Energie. Nach Pauli müssen die beteiligten Elektronen bei paralleler Spinausrichtung verschiedene Zustände besetzen, was gleichzusetzen ist mit einem größeren Abstand der Elektronen. Für eine antiparallele Ausrichtung der Elektronenspins tritt der umgekehrte Effekt auf. Der Energieunterschied zwischen paralleler und antiparalleler Anordnung der wechselwirkenden Spins  $\mathbf{s}_i$  und  $\mathbf{s}_j$  lässt sich durch den *Heisenberg-Hamilton-Operator*

$$H_{Aust} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$$

über das Austauschintegral  $J_{ij}$  beschreiben [28]. Gehören beide betrachteten Zustände zu einem freien Atom, wird das Vorzeichen von  $J_{ij}$  positiv. Die Spins der beteiligten Elektronen sind parallel ausgerichtet, entsprechend der Hundschen Regel. Findet die Wechselwirkung stattdessen zwischen lokalisierten Elektronen benachbarter Atome innerhalb eines Festkörpers statt, so nimmt  $J_{ij}$  einen negativen Wert an. Die Ausrichtung der betrachteten Elektronenspins ist demzufolge antiparallel, entsprechend der Situation in einem bindenden Zustand. Für den Fall, dass im

Festkörper ungepaarte Elektronen vorliegen, kann das Austauschintegral prinzipiell positive oder negative Werte annehmen.

In diesem Abschnitt sollen die wichtigsten Modelle zur Beschreibung magnetischer Wechselwirkungen in verdünnten magnetischen Halbleitern vorgestellt werden. Die Situation in magnetischen Halbleitern gestaltet sich dabei reichlich komplex: Die magnetischen Ionen können sowohl untereinander, als auch mit freien Ladungsträgern in Bandzuständen wechselwirken. Diese können wiederum untereinander gekoppelt sein. Magnetische Ionen wie auch freie Ladungsträger unterliegen zusätzlich dem Einfluss eines eventuell vorhandenen äußeren Magnetfelds. Die Art der resultierenden magnetischen Ordnung ist somit von der Stärke der einzelnen Kopplungen abhängig, die letztlich durch den Typ der chemischen Bindung, die Geometrie des Gitters, die Struktur und Konzentration der verschiedenen Defekte, die Ladungsträgerkonzentration und die Temperatur beeinflusst werden [29].

Einige der im Weiteren genannten Modelle, wie die Doppel-Austauschwechselwirkung, beschreiben ausschließlich die Ausbildung einer ferromagnetischen Ordnung. Andere Modelle sind hingegen in der Lage auch antiferromagnetische Ordnungen zu erklären.

### 2.4.1 Wechselwirkungen in Isolatoren: Direkte Austauschwechselwirkung und Superaustauschwechselwirkung

#### Direkte Austauschwechselwirkung

Diese Art der Wechselwirkung tritt auf, falls ein ausreichend großer Überlapp der beteiligten Wellenfunktionen besteht. Gewöhnlich ist dies nur für die elektronischen Zustände direkt benachbarter magnetischer Atome der Fall. Die direkte Austauschwechselwirkung ist im Vergleich zu den anderen Formen der Austauschwechselwirkung deutlich stärker aber nur von sehr geringer Reichweite.

#### Superaustauschwechselwirkung<sup>6</sup>

Damit wird die indirekte antiferromagnetische Kopplung benachbarter magnetischer Kationen durch dazwischenliegende diamagnetische Anionen bezeichnet. Diese Si-

---

<sup>6</sup>auch Kramers-Anderson Superaustausch

tuation tritt vorzugsweise in Übergangsmetalloxiden und ähnlichen Verbindungen auf. Auch diese Art der Wechselwirkung kann durch den oben genannten *Heisenberg-Hamilton*-Operator beschrieben werden. Das Vorzeichen des Austauschintegrals  $J_{ij}$  wird in diesem Fall durch den Metall-Sauerstoff-Metall-Bindungswinkel und die d-Elektronen Konfiguration des Übergangsmetall-Kations bestimmt. Ein teilweise besetztes Orbital (meist d-Orbital) eines Metall-Kations kann seinen Polarisationszustand auf ein direkt benachbartes vollständig besetztes Orbital eines Anions (meist p-Orbital) übertragen. In diesem muss aufgrund des Pauli-Verbots bereits eine antiparallele Ausrichtung der Spins herrschen. Durch diese Kopplung kann in einem weiteren – dem Anion benachbarten – Kation ebenfalls eine antiferromagnetische (Teil-) Ordnung der Spins induziert werden. Superaustausch tritt nur bei (annähernd) linear angeordneten Orbitalen auf. Beispiele hierfür sind in Kochsalzstruktur kristallisierende Oxide oder Spinelle. Bei Abweichungen von der linearen Anordnung zerfällt das System in viele unabhängig koppelnde „Orbital-Kettenstücke“. Diese Abhängigkeiten werden in den halbempirischen *Goodenough-Kanamori-Anderson* Regeln zusammengefasst [28].

### 2.4.2 Durch Ladungsträger vermittelte Wechselwirkungen

Diese Modelle beschreiben die Kopplung lokalisierter magnetischer Momente, die durch Vermittlung von freien Ladungsträgern zustande kommt. Prinzipiell werden drei Fälle unterschieden:

Bei der sogenannten *Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida* Wechselwirkung (RKKY-Wechselwirkung) handelt es sich um die formelle Beschreibung einer magnetischen Austauschwechselwirkung zwischen einzelnen lokalisierten magnetischen Momenten und einem freien Elektronengas. Dabei werden die Spins um die magnetischen Momente derart polarisiert, dass sich in Abhängigkeit des Abstands abwechselnd ferro- und antiferromagnetisch polarisierte Schichten bilden. Dieser Mechanismus kann zur Kopplung mit weiteren magnetischen Momenten in der Umgebung führen. Auch dieses Modell ist quantenmechanisch exakt lösbar und kann über das Austauschintegral  $J_{ij}$  im *Heisenberg-Hamilton*-Operator beschrieben werden. Im Unterschied zum oben genannten Fall der direkten Wechselwirkung oszilliert jedoch das Vorzeichen von  $J_{ij}$  in Abhängigkeit des Abstands der lokalisierten magnetischen Momente und

## 2 Grundlagen

der Dichte des Elektronengases:

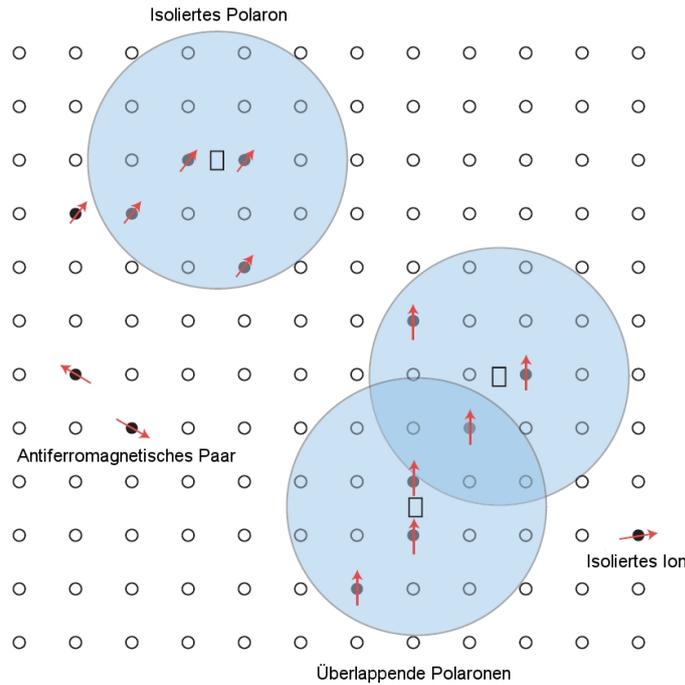
$$J_R = \frac{m^* k_F^4}{\hbar^2} F(2k_F R)$$

In das Austauschintegral gehen die effektive Masse  $m^*$ , der *Fermi*-Wellenvektor des freien Elektronengases  $k_F$  und die oszillierende Funktion  $F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}$  ein [29].

Das Modell der *Zener* Austauschwechselwirkung dient zur Beschreibung der magnetischen Wechselwirkung in einem System aus einzelnen lokalisierten magnetischen Momenten und delokalisierten Ladungsträgern [30]. Dies entspricht zum Beispiel der Situation in hoch extrinsisch dotierten DMS Systemen. Die Ladungsträger ermöglichen hier die Vermittlung einer ferromagnetischen Ordnung zwischen den verdünnt eingebrachten magnetischen Kationen. Eine Umverteilung der Ladungsträger auf, durch Austauschwechselwirkung aufgespaltene, Spin-Unterbänder kann eine Energieabsenkung der Ladungsträger und damit des Gesamtsystems bewirken. Die in diesen Unterbändern polarisiert vorliegenden Ladungsträger sind dann ihrerseits in der Lage, eine Polarisation der magnetischen Momente der Kationen hervorzurufen.

In einem äußeren Magnetfeld kann auf diese Weise, zusätzlich zur Aufspaltung der Spin-Unterbänder des Leitungsbands aufgrund des klassischen *Zeeman*-Effekts, eine Aufspaltung durch die *Zener*-Austauschwechselwirkung zwischen den Cobalt-Ionen eintreten. Im Experiment wird dann infolge der Überlagerung beider Aufspaltungen eine im Vergleich zum klassischen *Zeeman*-Effekt viel größere Aufspaltung der Niveaus beobachtet, die als "gigantischer *Zeeman*-Aufspaltung" bezeichnet wird. Beschreibt man die Größe dieser Aufspaltung analog zur klassische *Zeeman*-Aufspaltung  $\Delta E = m_{eff} g_{eff} \mu_B B$ , ergeben sich im Fall magnetischer Halbleiter sehr große Werte für  $g_{eff}$  die den Wert  $g_e \approx 2$  für freie Elektronen um das Hundertfache übersteigen können. Während bei kleinen Magnetfeldern der klassische *Zeeman*-Effekt durch seine lineare Feldabhängigkeit im Verhältnis zur Austausch-Aufspaltung vernachlässigt werden kann, dominiert er bei großen Feldern wenn sich die Austausch-Aufspaltung aufgrund der vollständigen Polarisation der magnetischen Momente in der Sättigung befindet.

Im *Zener* Doppel-Austauschwechselwirkungs-Modell bewirken nichtmagnetische Anionen eine indirekte ferromagnetische Wechselwirkung zwischen benachbarten magnetischen Kationen unterschiedlicher Valenz [31]. Eine parallele Ausrichtung der magnetischen Momente der Kationen senkt die Gesamtenergie des Systems, indem sie den Transfer der Elektronen von einem Kation zum nächsten begünstigt. Das Mo-



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung gebundener magnetischer Polaronen (nach [4]).

dell unterscheidet sich vom oben genannten Superaustausch durch die unterschiedliche Valenz der Kationen und die notwendige Beteiligung der Ladungsträger und wurde zur Erklärung der beobachteten ferromagnetischen Wechselwirkung in dotierten Perovskit-Manganiten vorgeschlagen. Dabei handelt es sich um Verbindungen der Form  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (mit  $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$  oder  $\text{Ba}$ ), für die im Bereich  $0 < x < 1$  immer sowohl  $\text{Mn}^{4+}$  als auch  $\text{Mn}^{3+}$  gleichzeitig vorliegen.

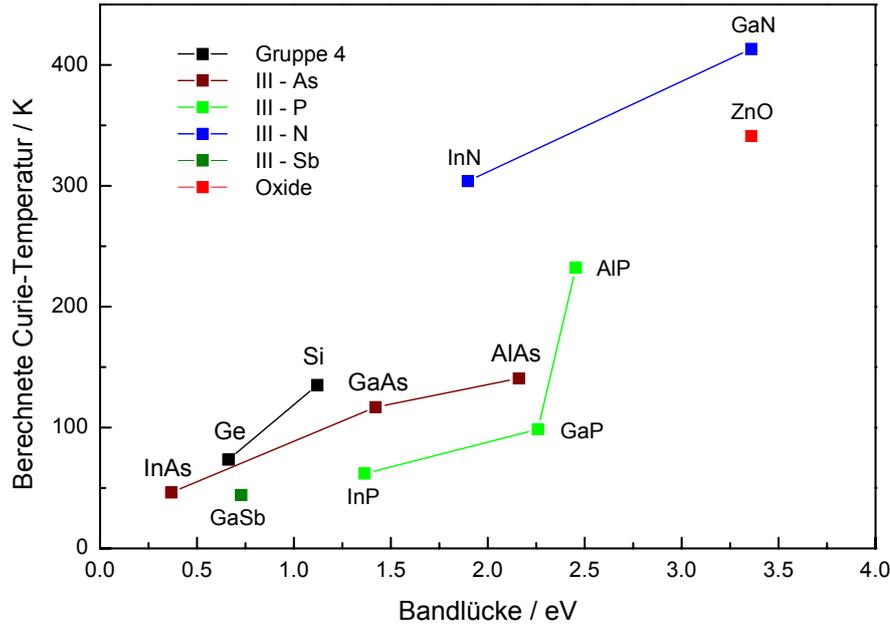
### 2.4.3 Gebundene magnetische Polaronen

Das Konzept der gebundenen magnetischen Polaronen wurde eingeführt, um magnetische Wechselwirkungen in Übergangsmetall-dotierten oxidischen Halbleitern mit Sauerstoff-Fehlstellen zu beschreiben [32, 33]. In diesen Materialsystemen bilden die Sauerstoff-Lücken flache Donatorzustände, hier gebundene Elektronen befinden sich in s-artigen Orbitalen. Sie sind in der Lage die Spins der im Wirtsgitter eingebetteten Übergangsmetall-Ionen innerhalb ihrer Orbitale ferromagnetisch zu koppeln. Dabei kann die Zahl der magnetischen Momente die der schwach gebundenen Elektronen deutlich überwiegen. Auf diese Weise können gebundene Polaronen mit

großem resultierenden magnetischen Moment entstehen. Die Ausdehnung der Polaronen steigt mit fallender Temperatur an. Durch Überlappung der einzelnen Polaronen kann so eine langreichweitige Wechselwirkung entstehen, die die Ausbildung einer Spinpolarisation energetisch begünstigt. Für den Fall, dass die Wechselwirkung der benachbarten Polaronen untereinander nur schwach ausgeprägt ist, entsteht eine paramagnetische isolierende Phase. Für bestimmte Polaron-Polaron Abstände und Kombinationen der Austauschkonstanten zwischen Elektronen und Elektronen oder Elektronen und lokalen magnetischen Momenten im Wirtsgitter ist jedoch eine Kopplung in ferromagnetischer Ordnung möglich. Eine Vorhersage der notwendigen Bedingungen für diese Art der Kopplung gestaltet sich jedoch schwierig. Eine ferromagnetische Wechselwirkung der beteiligten Polaronen tritt üblicherweise oberhalb einer kritischen Distanz von einigen *Bohrschen* Radien auf. Mit zunehmendem Abstand der Polaronen nimmt die Stärke der Wechselwirkung dann stark ab. Überschreitet die Elektronendichte im Material eine kritische Schwelle, kommt es zu einer Abschirmung des Potentials der Sauerstoff-Fehlstellen. Die dort gebundenen Elektronen werden frei und das System geht in eine metallisch entartete Phase über. Das Modell ist daher besonders zur Beschreibung von Systemen mit niedriger Ladungsträgerkonzentration geeignet. Dabei ist es gleichermaßen für n- und p-Typ Materialien anwendbar [34].

## 2.5 Vorhersagen magnetischer Wechselwirkungen in ZnO

*Dietl et al.* haben das oben beschriebene Modell der *Zener*-Austauschwechselwirkung auf magnetisch dotierte III-V- und II-VI-Halbleiter angewandt, um so die Ordnungstemperaturen in diesen Systemen zu erklären [1, 35]. In diesem Modell ist die Vermittlung einer ferromagnetischen Ordnung von der Konzentration des magnetischen Dotanden, sowie von der Art und Dichte der Ladungsträger abhängig. Infolge dieser Abhängigkeit kann die Bildung einer ferromagnetischen Ordnung als Lokalisierungseffekt, analog zum Metall-Isolator-Übergang, aufgefasst werden: Mit zunehmender Dichte der Ladungsträger findet ein Übergang von lokalisierten zu freien Ladungsträgerzuständen statt. Auf der metallischen Seite des Übergangs können sich die Elektronen sowohl in ausgedehnten Zuständen als auch an Störstellen befinden. Die ausgedehnten Zustände gehen auf der Isolatorseite in gebundene Zustände über,



**Abbildung 2.5:** Von Dietl et al. berechnete Curie-Temperaturen für verschiedene *p*-Typ-Halbleiter. Bei den Berechnungen wurde von einer 5 prozentigen Mangan-Dotierung und einer Lochkonzentration von  $3,5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  ausgegangen.

was effektiv einer Abnahme der (auf der metallischen Seite unendlich großen) Lokalisierungslänge entspricht. Für Wechselwirkungen auf einer Längenskala kleiner als die der Lokalisierungslänge, erscheinen die Wellenfunktionen der Ladungsträger weiterhin ausgedehnt. Elektronen oder Löcher in diesen Zuständen könnten dann eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen lokalisierten Spins vermitteln. In Systemen wie hoch dotierten oxidischen Halbleitern könnte dies zu einer Ladungsträgervermittelten ferromagnetischen Wechselwirkung führen.

Von Dietl et al. wurden insbesondere die Auswirkungen einer kationischen Substitution durch Mangan untersucht. Die zugrundeliegende Idee ist die Vermittlung einer ferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den einzelnen lokalisierten Spins der magnetischen Dotieratome durch Löcher aus flachen Akzeptorzuständen. Die hierfür benötigten lokalisierten Spin-Momente könnten durch Mn-Atome geliefert werden. Im Fall von III-V-Halbleitern würde der Mn-Einbau gleichzeitig für den benötigten Akzeptorzustand sorgen. Aus dem von Dietl et al. entwickelten Modell resultiert die Vermutung, dass eine hohe Loch-Konzentration in der Lage wäre, eine ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Mn-Ionen zu vermitteln.

## 2 Grundlagen

Insbesondere wird für eine 5 prozentige Mangandotierung von GaN, Diamant und ZnO eine *Curie*-Temperatur über 300 K vorhergesagt [1]. Bei diesen Berechnungen wurde von einer p-Dotierung mit einer Lochkonzentration von  $3,5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  für sämtliche der untersuchten Systeme ausgegangen. Da die direkte Austauschwechselwirkung zwischen Mn-Atomen antiferromagnetischer Art ist, wird für hohe Konzentrationen an Mn oder Elektronen kein Ferromagnetismus erwartet. Für n-Typ Material wird Ladungsträger-vermittelter Ferromagnetismus nur bei tiefen Temperaturen, falls überhaupt, vorhergesagt. In p-Typ-Material kann er auch bei höheren Temperaturen auftreten. Das Modell sagt sehr erfolgreich die Übergangstemperaturen von  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  voraus.

Desweiteren sagt das Modell von *Dietl et al.* einen Anstieg der magnetischen Übergangstemperatur mit abnehmender Masse der beteiligten Elemente voraus. Dies geschieht aufgrund der hiermit verbundenen Zunahme der p-d-Hybridisierung und Abnahme der Spin-Bahn-Kopplung [36]. Insbesondere werden für p-Typ GaN und p-Typ ZnO *Curie*-Temperaturen  $T_C > 300$  K vorhergesagt, die von der Konzentration der magnetischen Ionen und der Löcher abhängen.

*Sato* und *Katayama-Yoshida* haben Grundlagenberechnungen für potentielle oxidische Spintronic-Materialien durchgeführt [2, 37]. Sie vermuteten, dass auch ohne zusätzliche Ladungsträger durch eine indirekte Austauschwechselwirkung über das Valenzband, eine ferromagnetische Ordnung induziert werden kann. Durch Berechnung der Energiedifferenz zwischen ferromagnetischem und Spinglas-Zustand versuchten sie Aussagen über die Stabilität dieser Zustände in Übergangsmetall-dotiertem ZnO zu machen. Speziell wurden V, Cr, Fe, Mn, Co und Ni als Dotanden untersucht. Dabei erwies sich auch ohne Annahme einer zusätzlichen n- oder p-Dotierung der ferromagnetische Zustand als stabiler für Systeme aus V-, Cr-, Fe-, Co- und Ni-dotiertem ZnO. Durch Einbringen zusätzlicher n-Typ Ladungsträger soll weiterhin eine Erhöhung der *Curie*-Temperatur für Fe-, Co- oder Ni-dotiertes ZnO möglich sein. Für Mn-dotiertes ZnO wurden andere Eigenschaften gefunden: Hier ist für eine Ladungsträgerkonzentration von 0 % der Spinglas-Zustand stabiler, p-Dotierung kann jedoch zur Begünstigung einer ferromagnetischen Ordnung führen. Als Ursache für die Ausbildung der jeweiligen magnetischen Ordnung wird eine Konkurrenz zwischen Doppel-Austauschwechselwirkung und antiferromagnetischer Super-Austauschwechselwirkung vermutet. Aufgrund ihrer Berechnungen stellten *Sato* und *Katayama-Yoshida* eine einfache Regel auf: Um eine ferromagnetische Ordnung durch Doppel-Austauschwechselwirkung zu ermöglichen, müssen im

Material ausreichend quasifreie Elektronen vorhanden sein. Ferromagnetismus ist demnach dann zu erwarten, wenn die (delokalisierten) antibindenden Zustände der Übergangsmetall-Ionen (d-Orbitale) teilweise besetzt sind.

*Coey et al.* gingen in ihren Vorhersagen davon aus, dass bei niedriger Konzentration magnetischer Ionen weder Super-Austauschwechselwirkung noch Doppel-Austauschwechselwirkung in der Lage sind, eine langreichweitige ferromagnetische Ordnung in DMS-Systemen zu vermitteln [38, 4, 18]. Ihr Modell steht damit im Widerspruch zu den Annahmen von *Dietl et al.*, *Sato* und *Katayama-Yoshida*. Stattdessen führten sie die Bildung einer ferromagnetischen Ordnung auf die Existenz gebundener magnetischer Polaronen durch Elektronen aus flachen Donatorzuständen zurück. Die Polaronen bewirken dabei eine ferromagnetische Kopplung der magnetischen Momente innerhalb ihrer Orbitale. Oberhalb einer kritischen Donorkonzentration kann es zur Bildung eines Spin-aufgespaltenen Störstellenniveaus durch Überlapp der gebundenen magnetischen Polaronen kommen. Sind im Material zusätzlich Übergangsmetall-Ionen mit nur teilweise besetzten 3d-Zuständen vorhanden, die sich außerdem energetisch im Bereich des Störstellenniveaus befinden, ist über eine Hybridisierung der beiden Zustände ein Ladungstransfer aus dem Donatorniveau in unbesetzte 3d-Zustände möglich. Für ZnO-basierte DMS-Systeme werden eine ferromagnetische Wechselwirkung und hohe *Curie*-Temperaturen besonders für Vanadium und Cobalt als Dotanden vorhergesagt.

Aus dem Modell von *Coey et al.* lassen sich konkrete Forderungen ableiten, die als Voraussetzungen für die Herstellung eines verdünnten (ferro-) magnetischen Halbleiters auf Basis von Zinkoxid aufgefasst werden können. Die Ausbildung einer ferromagnetischen Ordnung in Zinkoxid ist demzufolge zu erwarten, falls zum einen

- a) freie Ladungsträger, in diesem Fall Elektronen, vorhanden sind und zum anderen
- b) freie 3d Zustände in der Nähe des Fermi-niveaus existieren, die mit den Donatorzuständen unter Bildung gebundener magnetischer Polaronen hybridisieren.



# 3 Verwendete Charakterisierungsmethoden

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die verwendeten Methoden zur Charakterisierung der nanokristallinen Zinkoxid Dünnschichten und beschreibt die verwendeten Messapparaturen. Um eingehende Informationen über das Material zu erhalten, wurde es hinsichtlich seiner strukturellen, optischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften untersucht: Röntgenbeugungsmessungen und Messungen der optischen Reflexion dienten dabei zur Bestimmung von Kristallstruktur, Vorzugsorientierung und Größe der Nanokristalle, sowie der Dicke der abgeschiedenen Schichten. Optische Absorptions- und Transmissionsmessungen lieferten Informationen über die Bandlücke des Wirtsmaterials und, durch Beobachtung seiner Kristallfeldübergänge, auch über den Einbau des Cobalts. Weitere Informationen über den Einbau des Cobalts und zusätzlich über den Einbau des interstitiellen Zinks wurden durch ESR-Messungen gewonnen. Zur Untersuchung des Materials auf seine magnetischen Eigenschaften, wurden SQUID-Magnetisierungsmessungen durchgeführt. Messungen des magnetischen Zirkulardichroismus dienten dazu, einen Einblick in den mikroskopischen Ursprung des Magnetismus zu erlangen. Da eine Verwendbarkeit des Materials als Grundlage spintronischer Bauelemente letztlich von seinen Transporteigenschaften abhängig ist, wurden diese durch Magnetowiderstandsmessungen ermittelt.

## 3.1 Röntgenbeugung - XRD

Röntgendiffraktometrie (XRD)-Messungen stellen eine Methode zur routinemäßigen strukturellen Charakterisierung von Halbleiterschichten dar. Sie ermöglichen die Bestimmung von Struktur, Orientierung und Größe kristalliner Bereiche. Trifft monochromatische Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda$  auf einen Kristall, so können unter einem Winkel  $\Theta$  Maxima der Reflexion beobachtet werden, die der *Bragg*

Bedingung [39] genügen:

$$2d_{hkl} \sin \Theta = k\lambda \quad (3.1)$$

Dabei ist  $d_{hkl}$  der Netzebenenabstand,  $2\Theta$  der Beugungswinkel und  $k$  eine natürliche Zahl. Ist diese Bedingung erfüllt, so entspricht der Gangunterschied der an den verschiedenen Netzebenen (hkl) des Kristalls reflektierten Wellen genau dem Vielfachen einer Wellenlänge. Unter dem Winkel können dann - in Folge konstruktiver Interferenz - Röntgenreflexe beobachtet werden. Die Messung der Lage dieser Winkel ermöglicht somit die Bestimmung von Gittertyp und Atomabständen des jeweiligen Materials. Im Fall sehr kleiner Teilchen kann eine Aufweitung der Linien im XRD-Spektrum beobachtet werden. Dieser Effekt gestattet eine Abschätzung der Korngröße und wurde zuerst von *Scherrer* untersucht. Unter der Annahme, dass die Linienverbreiterung allein auf die geringe Teilchengröße eines Pulvers aus kubischen Kristallen zurückzuführen ist und nicht auf Gitterfehlern oder -verspannungen beruht, kann die Teilchengröße mit Hilfe der *Scherrer*-Gleichung

$$2R = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \Theta} \quad (3.2)$$

abgeschätzt werden, die einen Zusammenhang zwischen Teilchendurchmesser  $2R$ , Wellenlänge  $\lambda$ , Halbwertsbreite der Beugungslinie  $\beta$  und Beugungswinkel  $2\Theta$  herstellt [39]. Intensitätsabweichungen vom Standardspektrum einer polykristallinen Probe mit gleichverteilten Körnern treten auf, wenn die Kristallite eine Vorzugsorientierung aufweisen. Für die Messungen stand im Institut ein Siemens D-5000 Diffraktometer mit Cu-Röhre ( $k_\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ) zur Verfügung. Alle Messungen wurden bei einer Spannung von 40 kV und Röhrenströmen zwischen 20 und 30 mA durchgeführt.

## 3.2 Optische Absorption

Messungen der optischen Absorption beruhen auf der Möglichkeit, Elektronen durch Lichteinstrahlung in höhere Zustände anzuregen. Gemessen wird die Intensität der Transmission in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts. Der Zusammenhang zwischen eingestrahelter Intensität  $I_0$  und transmittierter Intensität

$I$  ist durch das *Lambert-Beersche* Gesetz gegeben:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha d) \quad (3.3)$$

Dabei ist  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient und  $d$  die Dicke der Probe. Werden beide Intensitäten gemessen, kann der Absorptionskoeffizient für alle Wellenlängen berechnet werden:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (3.4)$$

Zur Ermittlung der benötigten Probendicke wurden Reflexionsmessungen unter Verwendung des Prinzips der Interferenz dünner Schichten durchgeführt. Die Methode bietet den Vorteil, zerstörungsfrei ausreichend genaue Werte bei geringem Aufwand zu liefern. Sie funktioniert im Schichtdickenbereich von ca. 400 nm bis über einen Mikrometer unter der Voraussetzung, dass eine ausreichende Anzahl von Schichtdickenoszillationen in Reflexions- oder Transmissionsmessungen beobachtet werden kann. Durch Bestimmung der genauen Wellenlängenpositionen der auftretenden Minima kann die Dicke der untersuchten Schichten mit Hilfe des folgenden Zusammenhangs bestimmt werden:

$$d = \frac{N \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2}{2(\lambda_2 - \lambda_1)(n^2 - \sin^2 \gamma)^{1/2}} \quad (3.5)$$

Mit  $d$ : Schichtdicke in nm,  $N$ : Anzahl der Maxima zwischen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ ;  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ : Wellenlängenposition frei wählbarer Minima,  $n$ : Brechungsindex des Schichtmaterials ( $n = 2.24$  für ZnO) und  $\gamma$ : Einfallswinkel ( $\gamma = 6^\circ$  für die im Aufbau verwendete Geometrie).

Die Messungen wurden mit Hilfe eines Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR Spektrometers durchgeführt. Messungen im Temperaturbereich zwischen 5 und 300 K waren in Kombination mit einem Oxford-Flusskryostaten möglich. Für die Reflexionsmessungen stand ein spezieller Reflexionsaufsatz zur Verfügung, als Referenz wurde ein Aluminiumspiegel verwendet.

### 3.3 Magnetischer Zirkulardichroismus - MCD

Unter dem magnetischen Zirkulardichroismus der Absorption versteht man die Differenz der Absorption von links- und rechtszirkular polarisiertem Licht in einem äußeren Magnetfeld. Die Ausbreitungsrichtung des Lichtes muss dabei mit der Magnetfeldrichtung übereinstimmen. Durch das Magnetfeld wird die Spin-Entartung

### 3 Verwendete Charakterisierungsmethoden

aufgehoben und die Beobachtung von optischen Übergängen zwischen den nun aufgespaltenen *Zeeman*-Niveaus ermöglicht. Die Methode stellt somit eine Kombination aus Absorptions- und *Zeeman*-Spektroskopie dar. Als Maß für den MCD wird die Größe

$$\epsilon = \frac{d}{4}(\alpha_+ - \alpha_-) \quad (3.6)$$

eingeführt, die die Absorptionskoeffizienten für rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht  $\alpha_+$  und  $\alpha_-$ , sowie die durchstrahlte Probendicke  $d$  enthält. Die Absorptionskoeffizienten können analog (3.4) aus dem *Lambert-Beerschen* Gesetz (3.3) gewonnen werden:

$$\alpha_{+,-} = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I_{+,-}}\right)$$

Im Experiment werden die Intensitäten  $I_+$  und  $I_-$  des transmittierten und die Intensität  $I_0$  des eingestrahnten Lichts gemessen. Unter Verwendung der Größen  $\Delta I = I_+ - I_-$  und  $I_m = \frac{1}{2}(I_+ + I_-)$  lässt sich (3.6) zu

$$\epsilon = \frac{\Delta I}{4I_m}$$

vereinfachen. Dabei wurde  $\Delta I \ll I_m$  und somit  $d(\alpha_+ - \alpha_-) \ll 1$  berücksichtigt.

Die Größe  $\epsilon$  kann experimentell im Lock-in-Verfahren unter Verwendung eines piezoelastischen Modulators mit hoher Genauigkeit gemessen werden. Unter Berücksichtigung der Auswahlregeln für zirkular polarisierte Dipolübergänge im Magnetfeld ergeben sich für das MCD-Signal zwei Beiträge [40]:

$$\epsilon = \epsilon_p(P) + \epsilon_d(B_0)$$

Term  $\epsilon_p(P)$  wird als paramagnetischer Term bezeichnet und ist von der Spinpolarisation  $P = \frac{n_- - n_+}{n_- + n_+}$  des Grundzustands und somit vom Magnetfeld  $B_0$  und der Temperatur  $T$  abhängig. Dabei stellen  $n_{+,-}$  die Besetzungszahlen der  $m_S = \pm 1/2$ -Zustände dar. Der Term  $\epsilon_d(B_0)$  ist lediglich vom äußeren Magnetfeld  $B_0$  abhängig und beruht auf der *Zeeman*-Aufspaltung der angeregten Zustände. Er liefert einen diamagnetischen Beitrag zum MCD-Signal  $\epsilon$ .

Der paramagnetische Term ist der Spinpolarisation  $P$  proportional und für  $S = 1/2$  durch

$$\epsilon_p(P) \propto P = \frac{n_- - n_+}{n_- + n_+} = \tanh(g_e \mu_B B_0 / k_B T) \quad (3.7)$$

gegeben. Aus dem Ausdruck wird die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit des des paramagnetischen Terms deutlich.

Im Fall  $S > 1/2$  ist die Spinpolarisation durch die *Brillouin*-Funktion gegeben und der tanh-Ausdrucks in (3.7) muss durch

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} \cdot x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (3.8)$$

mit  $x = Jg_J\mu_B B_0/k_B T$  ersetzt werden. Dabei sind  $g_J$  der (*Landé*- oder) g-Faktor des Zustands,  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$  das *Bohrsche* Magneton und  $k_B T$  die thermische Energie. Die MCD-Messung, als Funktion von Magnetfeld und Temperatur, charakterisiert auf diese Weise den Grundzustand eines Übergangs durch seinen spezifischen Drehimpuls und g-Faktor.

Im Experiment werden für die Größe  $\epsilon_p$  oft sehr kleine Werte ermittelt. Die Nachweisgrenze liegt bei ca.  $10^{-5}$  für optische Dichten im Bereich  $\approx 1$  [41].

Zur Messung des magnetischen Zirkulardichroismus wurde am ODMR/MCD-Messplatz des I. Physikalischen Instituts eine 150 W Halogenlampe in Kombination mit einem  $1/4$  m - Monochromator verwendet. Ein Photomultiplier und ein Germaniumdetektor der Firma Northcoast ermöglichten Messungen im Spektralbereich von 300 bis 1800 nm. Das zirkular polarisierte Licht wurde durch eine Kombination aus piezo-elastischem Modulator und Linearpolarisator erzeugt. Die Intensität des magnetischen Zirkulardichroismus wurde entsprechend

$$I(MCD) = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-}$$

aufgenommen, wobei  $I^+$  und  $I^-$  die Intensitäten der links- und rechts-zirkular polarisierten Komponenten und  $I^+ + I^-$  die Gesamtintensität des transmittierten Lichts darstellen. Für temperaturabhängige Messungen ist das Kryosystem des MCD-Messplatzes mit einem supraleitenden 4 T Magneten mit geteilter Spule ausgestattet.

## 3.4 Magnetisierung - SQUID

Sämtliche Magnetisierungsmessungen wurden am Institut für Experimentalphysik der Universität Duisburg-Essen in der Arbeitsgruppe von A. Ney durchgeführt. Verwendet wurde das SQUID<sup>1</sup> Magnetometer MPMS (XL) der Firma *Quantum Design*.

Das Verfahren beruht auf der Ausnutzung des *Josephson*-Effekts, sowie der Flussquantisierung innerhalb eines supraleitenden Rings.

Ein Strom in supraleitendem Material wird, laut BCS<sup>2</sup>-Theorie, von *Cooper*-Paaren getragen. Liegt im Material eine Barriere derart vor, dass eine schwache Kopplung der makroskopischen Wellenfunktionen in den Supraleitern über die Barriere hinweg möglich ist (*Josephson*-Effekt), so wird diese Anordnung als *Josephson*-Kontakt bezeichnet. Die in den Supraleiter eingebettete Barriere kann aus einer dünnen ( $\sim 1$  nm) isolierenden oder normalleitenden Schicht bestehen. Die Interferenz der schwach gekoppelten Wellenfunktionen in den Supraleitern führt zu einem zeitlich konstanten Tunnelstrom  $I_S$  über die Barriere, der von *Cooper*-Paaren getragen wird (*Josephson*-Gleichstrom). Der Strom hängt von der Phasendifferenz der Supraleiter-Wellenfunktionen  $\varphi$  ab und wird durch die 1. *Josephson*-Gleichung beschrieben:

$$I_S = I_{S,max} \sin(\varphi_2 - \varphi_1)$$

Dabei ist  $I_{S,max}$  der maximale Strom durch den *Josephson*-Kontakt, der durch *Cooper*-Paare getragen werden kann. Anlegen einer äußeren Gleichspannung  $U_T$  über der Tunnelschicht führt zu einer zusätzlichen (konstanten) Phasenverschiebung und beeinflusst so  $I_S$ . Die *Cooper*-Paare nehmen dann innerhalb der Tunnelstrecke die Energie  $2eU_T$  auf. Für den Fall, dass diese Energie die Bindungsenergie der *Cooper*-Paare ( $\sim 10^{-3}$  eV) übersteigt, kommt es zum Zerfall der Paare und der Strom wird widerstandsbehaftet von Einzelelektronen getragen. Die Phasenverschiebung ist dann jedoch nicht mehr zeitlich konstant, was einen oszillierenden Stromfluss bewirkt, dessen Oszillationsfrequenz  $f(U_T)$  eine Funktion der angelegten Spannung ist (*Josephson*-Wechselstrom).

Der zweite quantenmechanische Effekt, der einem SQUID zu Grunde liegt ist die oben genannte Quantisierung des Flusses in einem supraleitenden Ring. Sie tritt auf als Folge der gemeinsamen, quasi makroskopischen Wellenfunktion aller *Cooper*-

---

<sup>1</sup>Supraconducting QUantum Interference Device

<sup>2</sup>*Bardeen, Cooper, Schrieffer, 1957*

Paare. Ein, zum Beispiel durch ein äußeres Magnetfeld im Ring induzierter, Strom erzeugt ein weiteres Magnetfeld, das dem ersten zwar betragsgleich, in der Richtung jedoch entgegengesetzt ist. Das neu erzeugte Feld kompensiert somit das Äußere und hält so das Innere des Supraleiters weitgehend feldfrei (*Meissner-Ochsenfeld-Effekt*). Im supraleitenden Ring fließt der Strom jetzt widerstandslos und das durch ihn erzeugte Magnetfeld bleibt auch nach Abschalten des äußeren Feldes nach Betrag und Richtung bestehen. Der magnetische Fluss  $\Phi$  durch den Ring - das Produkt aus Magnetfeld und vom Ring eingeschlossener Fläche - kann keine kontinuierlichen Werte annehmen, sondern lediglich Werte, die dem Vielfachen des magnetischen Flussquants  $\Phi_0 = h/2e$  entsprechen:  $\Phi = n \cdot \Phi_0$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ).

In den weit verbreiteten Gleichstrom-SQUIDs wird üblicherweise eine Kombination aus zwei *Josephson*-Kontakten verwendet, die zusammen einen supraleitenden Ring bilden. In diesem fließt ein *Josephson*-Gleichstrom. Zusätzlich wird der Fluss der Cooper-Paare durch Anlegen eines kleinen Gleichstroms erhöht. Wird das SQUID senkrecht zum Tunnelstrom von einem magnetischen Fluss  $\Phi$  durchsetzt, so ändert sich, wie oben beschrieben, über die Phasenverschiebung zwischen den Kontakten, der Strom  $I_S$  durch das SQUID. Eine gleichmäßige Änderung des magnetischen Flusses führt zu einem Schwanken des Stroms zwischen den beiden Extremen  $I_S = 0$  und  $I_S = I_{S,max}$  gemäß:

$$I_{S,max}(\Phi) = I_{S,max}(0) \frac{\sin(\pi\Phi/\Phi_0)}{\pi\Phi/\Phi_0}$$

Dabei wird der Strom maximal für  $\Phi = 0$  und  $\Phi = \frac{(2n+1)}{2}\Phi_0$  mit ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ), für ganzzahlige Vielfache von  $\Phi_0$  wird der Strom dagegen minimal. Diese Bedingung für den Strom durch das SQUID führt zu einer periodischen Fluss-Strom-Kennlinie  $I(\Phi)$ , deren Periode genau einem magnetischen Flussquant  $\Phi_0 = h/2e$  entspricht. Im Gegensatz zum oben beschriebenen Fall eines, vom Magnetfeld durchsetzten, ausschließlich supraleitenden Rings, kann der Fluss durch ein SQUID kontinuierliche Werte annehmen. Dies ist möglich, da das Magnetfeld im Bereich der *Josephson*-Kontakte in den Ring eintreten kann und so eine Änderung der Gesamtwellenfunktion bewirkt.

In der Praxis wird anstelle des Stroms  $I_S$  jedoch üblicherweise die über dem SQUID abfallende, ebenfalls periodische, Spannung  $U(\Phi)$  gemessen. Entsprechende Messdaten zeigen, in Analogie zu einem optischen Interferometer, zahlreiche Maxima mit Abstand  $\Phi_0$ , aus deren Lage der magnetische Fluss bestimmt werden kann.

## M(H) - Messungen

Zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften eines Materials, ist der magnetische Fluss ungeeignet. Stattdessen betrachtet man die magnetische Suszeptibilität  $\chi_m = \frac{dM}{dH}$  als Abhängigkeit der Magnetisierung  $M(H)$  von einem angelegten Feld  $H$ . Die Magnetisierung kann dabei über  $M = \frac{1}{\mu_0}B - H$  und  $B = \frac{\Phi}{A}$  auf den magnetischen Fluss und die durchflossene Fläche zurückgeführt werden.

Die Auftragung von  $M$  über  $H$  liefert charakteristische Kurven für die verschiedenen Formen der magnetischen Ordnung: In diamagnetischem Material können durch Anlegen eines äußeren Feldes magnetische Dipole induziert werden, die im Material ein, dem angelegten Feld entgegen gerichtetes, Feld erzeugen. Da für diamagnetische Stoffe  $-1 < \chi_m < 0$  gilt, ist in der  $M(H)$ -Auftragung eine Konstante mit negativer Steigung zu erwarten. Eine Konstante mit positiver Steigung ist hingegen im paramagnetischen Fall zu erwarten, da hier  $\chi_m > 0$  gilt. Für Materialien, in denen eine ferromagnetische Ordnung existiert, führt die spontane Ausrichtung der magnetischen Momente innerhalb des Materials zu einer Verstärkung des äußeren Feldes ( $\chi_m \gg 1$ ). Für einen vollständig magnetisierten Ferromagneten zeigt die Suszeptibilität zudem einen Sättigungseffekt. Zusätzlich ist sie von einer eventuell bereits zuvor vorhandenen Magnetisierung abhängig. In diesem Fall kann in der  $M(H)$ -Auftragung kein lineares Verhalten mehr erwartet werden, stattdessen folgt die Kurve der Form einer charakteristischen Hystereseschleife.

## Field-cooled und zero-field-cooled - Messungen

Diese Methode wurde ursprünglich zur Charakterisierung der besonderen Eigenschaften von Spin-Gläsern entwickelt. Insbesondere erlaubt sie die Bestimmung der kritischen Temperatur, unterhalb der das sog. Spin-Glas-Verhalten auftritt. Im Fall einer ferromagnetischen Ordnung stellt sie eine Möglichkeit zur Bestimmung der Curie-Temperatur  $T_C$  dar [42]. Gemessen wird die Magnetisierung  $M$  der Probe in Abhängigkeit der Temperatur.

Zur Aufnahme der Zero-Field-Cooled (ZFC) Messungen wird die Probe feldfrei bis deutlich unter die kritische Temperatur gekühlt (hier: bis 5 K). In diesem Temperaturbereich können die magnetischen Momente innerhalb des Materials als "eingefroren" betrachtet werden. Für geordnete magnetische Systeme ist zudem für Temperaturen unterhalb  $T_C$  eine zufällige Verteilung der magnetischen Momente zu erwarten. Durch Anlegen eines kleinen Magnetfeldes können, im Fall einer schwachen magne-

tischen Anisotropie, die Spins als Träger der magnetischen Momente rotiert und in Feldrichtung polarisiert werden. Für diesen Fall liefert die Messung eine deutlich stärkere Magnetisierung als im Fall einer starken Anisotropie, in dem die ‐eingefrorenen‐ Spins durch das schwache Feld nicht aus ihrer ursprünglichen Richtung zu bewegen sind. Die Proben wurden während der Messung schrittweise bis auf 350 K erwärmt, die zur Messung verwendete Magnetfeldstärke betrug 10 mT.

Zur Aufnahme der Field-Cooled (FC) Daten wurden die Proben unter Anlegen eines externen Magnetfelds bis auf 5 K abgekühlt. Dabei betrug das angelegte Magnetfeld maximal 5 T. Hier ist zu erwarten, dass die Spins in polarisiertem Zustand ‐eingefroren‐ sind. Für die geringe Feldstärke während der Messung sind jetzt wieder zwei Fälle möglich: Für Stoffe mit schwacher magnetischer Anisotropie hängt die Magnetisierung kaum von der Temperatur ab und verläuft in der  $M/T$ -Auftragung nahezu konstant. Stoffe, die eine starke Anisotropie besitzen, zeigen eine stärkere Abhängigkeit, hier nimmt die Magnetisierung mit abnehmender Temperatur deutlich zu.

Die ZFC- und FC-Messkurven verlaufen für Temperaturen oberhalb einer kritischen Ordnungstemperatur parallel, unterhalb weichen sie aufgrund ihres oben beschriebenen unterschiedlichen Verhaltens voneinander ab. Eine Abweichung zwischen den beiden Kurven liefert so einen direkten Hinweis auf das Vorhandensein einer magnetischen Hysterese. Durch direkten Vergleich der Messungen kann die Existenz einer magnetischen Ordnung überprüft und die entsprechende Ordnungstemperatur bestimmt werden. Basierend auf ihren charakteristischen Kurvenformen können zudem die verschiedenen Arten magnetischer Ordnungen, wie Ferro-, Antiferro-, Ferri- und Paramagnetismus, unterschieden werden.

## 3.5 Elektronenspinresonanz - ESR

Messungen der Elektronenspinresonanz<sup>3</sup> (ESR) liefern Informationen über die Art des Einbaus paramagnetischer Ionen in Kristallen. Dazu gehören Informationen über Art und Umgebung von Defekten im Festkörper sowie die chemische Natur der Grundzustände. Die Methode stellt eine der wenigen Möglichkeiten dar, die direkte Umgebung von ungebundenen Elektronen im Festkörper zu untersuchen und ermöglicht es beispielsweise, Aussagen über die Art des Einbaus von paramagnetischen Übergangsmetall-Ionen in Zinkoxid-Nanoteilchen zu treffen.

---

<sup>3</sup>auch paramagnetische Elektronenresonanz, engl.: Electron Paramagnetic Resonance (EPR)

### 3 Verwendete Charakterisierungsmethoden

Der Grundzustand dieser isoelektrisch eingebauten 3-d-Metalle ist gewöhnlich stark entartet, durch das Kristallfeld kann diese Entartung teilweise aufgehoben werden. Die verbleibende Entartung (*Kramer* Dublette) kann durch ein externes statisches Magnetfeld aufgehoben werden, da es in Folge der Wechselwirkung zwischen Feld und magnetischem Moment der Elektronen zu einer Aufspaltung der elektronischen Energieniveaus kommt (*Zeeman*-Effekt). Dabei ist die sogenannte *Zeeman*-Aufspaltung proportional zum angelegten Magnetfeld  $H$  [41]:

$$E_{Zee} = g \cdot \mu_0 \cdot \mu_B \cdot m_J \cdot H$$

mit dem *Landé*-Faktor  $g$ , der magnetischen Permeabilität  $\mu_0$ , dem *Bohrschen* Magneton  $\mu_B$  und der magnetischen Quantenzahl  $m_J$ . Für Dipolübergänge zwischen benachbarten Energieniveaus gilt grundsätzlich:  $\Delta m_j = \pm 1$ . Der Abstand benachbarter elektronischer Energieniveaus ist daher äquidistant und muss

$$E_0 = g \cdot \mu_0 \cdot \mu_B \cdot H$$

betragen. Zusätzlich können Wechselwirkungen, wie etwa mit dem magnetischen Moment der Kerne, zu weiteren Effekten, z.B. der Hyperfeinaufspaltung der elektronischen Zustände, führen.

Durch Anlegen eines elektromagnetischen Wechselfeldes im Mikrowellenbereich können Übergänge zwischen benachbarten Energieniveaus angeregt werden. Dies geschieht, falls die Quantenenergie  $h\nu$  der Mikrowelle (X-Band,  $\nu = 9 - 10$  GHz) derjenigen der Energieniveau-Aufspaltung entspricht, die unter anderem von der Umgebung des Elektronenspins abhängt. Da die Größe der Aufspaltung zusätzlich von der Feldstärke  $H$  des angelegten Magnetfelds abhängig ist, kann durch deren Variation die Bedingung für eine Resonanzabsorption der Mikrowelle gefunden werden. Für paramagnetische Resonanz lautet diese Bedingung:

$$g \cdot \mu_0 \cdot \mu_B \cdot H = h \cdot \nu$$

Messungen der Mikrowellenabsorption in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld liefern somit Informationen über die auftretenden Übergänge und die an der Absorption beteiligten Energieniveaus. Der *Landé*-Faktor  $g$  stellt den Zusammenhang zwischen dem magnetischen Moment eines Atoms mit dessen Gesamtdrehimpuls dar. Durch Bestimmung von  $g$  und Vergleich mit dem Wert für freie Elektronen können

Aussagen über Umgebung und Einbau der paramagnetischen Ionen getroffen werden. Dabei gilt für diamagnetische Ionen, deren magnetisches Moment allein auf dem Bahndrehimpuls beruht ( $s = 0$ ):  $g = 1$ , für paramagnetische Ionen mit reinem "Spinmagnetismus" ( $l = 0$ ):  $g = 2$  (genauer  $g = 2,002322$ ). Allgemein besteht folgender Zusammenhang zwischen dem *Landé*-Faktor und den atomaren Drehimpulsen:

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

Zur Erhöhung der Messgenauigkeit wird in der Regel ein Modulationsverfahren eingesetzt und die Mikrowellen-Absorption  $A$  in Abhängigkeit des modulierten Magnetfelds  $H$  gemessen:  $I = dA/dH$ . Trägt man die Ergebnisse als Abhängigkeit der Intensität  $I$  vom statischen Magnetfeld  $H$  auf, erscheinen die Resonanzen im Spektrum in Form einer Ableitung der gaussförmigen Absorptionskurve.

Alle ESR-Messungen wurden am Bruker ESP 300E X-Band - Spektrometer des I. Physikalischen Instituts durchgeführt. Das Gerät arbeitet bei 9 GHz und ist mit einem Helium-Flusskryostaten ausgerüstet. Es ermöglicht Messungen im Temperaturbereich zwischen 4 und 300 K bei einer Magnetfeldstärke von maximal 2 Tesla. Zur Durchführung von winkelabhängigen Messungen ist der Probenhalter senkrecht zur Magnetfeldrichtung um  $360^\circ$  drehbar.

## 3.6 Magnetowiderstand - MR

Als Magnetowiderstand<sup>4</sup> (MR) bezeichnet man die Änderung des spezifischen elektrischen Widerstands  $R$  eines Materials unter Einwirkung eines Magnetfelds  $H$ . Die Änderung  $\Delta R$  des Widerstands wird dabei relativ zum magnetfeldfreien Fall betrachtet und ist von Betrag und Richtung von  $H$ , sowie der Temperatur  $T$  abhängig:

$$MR = \frac{\Delta R}{R} = \frac{\rho(H, T) - \rho(0, T)}{\rho(0, T)}$$

Magnetowiderstandseffekte können den Widerstand sowohl von magnetischen, wie auch von nicht-magnetischen Materialien beeinflussen und positiv oder negativ sein. In nicht magnetischen Leitern ist der MR-Effekt eine direkte Folge der auf die Ladungsträger wirkenden Lorentzkraft und wird auch als gewöhnlicher Magnetowider-

---

<sup>4</sup>engl.: MagnetoResistance (MR)

stand<sup>5</sup> (OMR) bezeichnet. Der OMR wirkt sich für Metalle und Halbleiter unterschiedlich aus: Betrachtet man Metalle im einfachen Modell freier Elektronen, die lediglich der Phononenstreuung unterliegen, so ist hier keine magnetfeldabhängige Widerstandsänderung zu erwarten. Aufgrund des *Hall*-Effekts baut sich ein elektrisches *Hall*-Feld auf, welches eine Coulombkraft ausübt, die der Lorentzkraft entgegen gerichtet ist und diese kompensiert. In Halbleitern kann sich ein entsprechendes Hall-Feld nicht, oder nicht vollständig ausbilden, so dass selbst unter der stark vereinfachten Annahme freier Elektronen und Löcher eine Widerstandsänderung zu erwarten ist.

In magnetischen Materialien können vorhandene magnetische Momente mit delokalisierten Elektronen wechselwirken und so verschiedene Magnetowiderstands-Effekte verursachen:

Der “Anisotrope Magnetowiderstands-Effekt” (AMR) tritt in ferromagnetischen Metallen oder Legierungen unterhalb der *Curie*-Temperatur für niedrige Magnetfeldstärken auf. Die Ausrichtung der Spins im Magnetfeld führt zu einer Verzerrung der Orbitale der magnetischen Ionen. Das Magnetfeld wird durch die Rumpfelektronen bestimmte Streuquerschnitt anisotrop. Abhängig von der Richtung des Magnetfelds ist dann der Widerstand im Material richtungsabhängig erhöht oder erniedrigt, was einem positiven oder negativen AMR entspricht. Die maximale Größe des AMR-Effekts liegt bei Raumtemperatur und 0,5 Tesla für spezielle magnetische Legierungen (z.B. NiFe-Permalloy) bei 3 %.

An einigen Übergangsmetallen kann für stärkere Felder auch ein negativer MR-Effekt beobachtet werden, verursacht durch eine Verringerung der s-d-Streuung im Magnetfeld.

Der in Abschnitt 2.2 beschriebene “Riesenmagnetowiderstands-Effekt” (GMR-Effekt) beruht auf dem AMR-Effekt und tritt in Schichtsystemen auf, in denen ferromagnetische und nichtferromagnetische Metalle wechselweise angeordnet sind.

Ähnlich wie bei den FC/ZFC-Magnetisierungsmessungen kann aus einer temperaturabhängigen Änderung des Magnetowiderstands auf die Existenz einer magnetischen Ordnungstemperatur, wie zum Beispiel *Curie*- oder *Néel*-Temperatur geschlossen werden. Zusätzlich zu diesen magnetischen Phasenübergängen beeinflussen noch temperaturabhängige Änderungen in der Besetzungswahrscheinlichkeit der elektronischen Zustände das Temperaturverhalten des MR.

---

<sup>5</sup>engl.: Ordinary MagnetoResistance

Die Magnetowiderstands-Messungen wurden am I. Physikalischen Institut in der Arbeitsgruppe von Prof. Klar durchgeführt. Für temperatur- und magnetfeldabhängigen Messungen stand dort ein He-Badkryostat der Firma *Oxford* zu Verfügung, dessen Ausstattung mit einer supraleitenden Spule Messungen im Temperaturbereich zwischen 1,6 und 280 K bei Magnetfeldstärken bis zu 10 Tesla ermöglicht. Sämtliche Messungen wurden in *van-der-Pauw* Geometrie durchgeführt, die verwendeten elektrischen Kontakte bestanden aus Indium und wurden bei 220°C unter Stickstoff-Atmosphäre einlegiert. Während der Messung war das externe Magnetfeld senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichtet, die auftretenden Gleichströme variierten je nach Probe zwischen 25 und 500  $\mu\text{A}$ .



## 4 Präparation der Schichten aus ZnO-Nanoteilchen

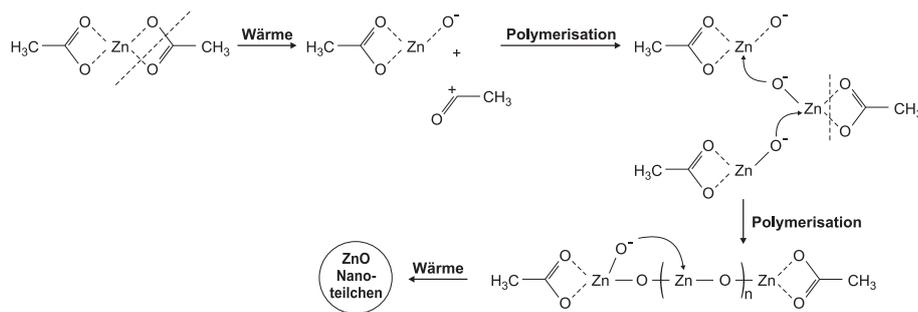
Zur Herstellung dünner ZnO Schichten sind verschiedene Depositionsmethoden etabliert. Diese lassen sich prinzipiell in physikalische und chemische Verfahren unterteilen: Zu den physikalischen Verfahren zählen unter anderem die Molekularstrahl-epitaxie (MBE), die chemische Gasphasenabscheidung (CVD), die gepulste Laserdeposition (PLD), das Magnetron Sputtern und die Spraypyrolyse. Zu den chemischen Methoden sind die elektrochemische Abscheidung, der Einschluss in poröse Silika, die Dispersion, die Kondensation oder das Sol-Gel-Verfahren zu rechnen. Das Sol-Gel-Verfahren zeichnet sich im Vergleich mit den anderen Herstellungsmethoden durch niedrige Kosten und die Unabhängigkeit von Vakuum aus. Zudem ermöglicht es eine Schichtabscheidung bei niedrigen Substrattemperaturen. Eine Grundvoraussetzung für das Sol-Gel-Verfahren ist die Fähigkeit der Ausgangsstoffe zur Bildung polymerisierter Hydroxide. Da Zink in Form von Zinkacetat zu diesen Stoffen gehört, ist das Verfahren zur Herstellung von ZnO Dünnschichten gut geeignet [43].

Als Ausgangsmaterialien für Sol-Gel-Prozesse werden häufig Metall-Alkoxide<sup>1</sup> verwendet, die zur Bildung eines Sols hydrolysiert werden. Diese Stoffe weisen jedoch mehrere Nachteile auf: Zum einen sind die Verbindungen recht teuer, zum anderen werden, sowohl bei der Synthese der Alkoxide als auch bei der Bildung der Hydroxide, explosive Reaktanden freigesetzt. Zur Vermeidung dieser Nachteile greift man zur Herstellung von Dünnschichten auf Metallsalze zurück. Probleme können hier allerdings bezüglich der Stabilität des Sols auftreten. Eine vorzeitige Ausfällung oder Gelierung der kolloidalen Vorstufe kann die Qualität der abgeschiedenen Schicht stark beeinflussen, bzw. den Abscheidungsprozess selbst unmöglich machen. Zur Verhinderung dieser Effekte werden der Vorstufe gewöhnlich Stabilisatoren in Form schwacher Säuren hinzugefügt.

---

<sup>1</sup>Verbindung aus Metall-Kation und Alkoholat-Anion der allg. Form  $(C_2H_5O)_nMe$ . Me ist das Metall-Kation mit Wertigkeit n. Auch als Alkoholat bezeichnet.

#### 4 Präparation der Schichten aus ZnO-Nanoteilchen



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung des Übergangs von Zinkacetat zu Zinkoxid durch thermischen Zerfall.

In der vorliegenden Arbeit beruht die Herstellung der nanokristallinen ZnO-Dünnschichten auf dem thermischen Zerfall einer Zinkacetat-Vorstufe. Dazu wird ein dünner Film einer kolloidalen Zinkacetat-Dispersion auf der Oberfläche eines Substrats aus poliertem synthetischem Quarzglas aufgebracht, der unter einer nachfolgenden Temperaturbehandlung bei Temperaturen oberhalb von 250°C zu Zinkoxid zerfällt. Bei dieser Temperatur geht das Zinkacetat durch den Verlust einer Acetatgruppe in zwei Polymerisationsschritten in Zinkoxid über [44]. Diese Schritte können bis zum Erreichen der gewünschten Schichtdicke wiederholt werden.

Das beschriebene Verfahren bietet mehrere Vorteile: Die Herstellung der Zinkacetatvorstufe ist ein technisch unkomplizierter, chemischer Prozess und war mit den im physikalischen Institut zur Verfügung stehenden Mitteln problemlos zu verwirklichen. Sämtliche Prozessschritte, vom Ansetzen der Dispersionen bis zum abschließenden Tempern der abgeschiedenen Schichten, waren ohne besondere Sicherheitsvorkehrungen in Laboratmosphäre durchführbar.

Zur Abscheidung von Zinkacetatschichten aus flüssigen Vorstufen stehen mehrere etablierte Methoden zur Verfügung. Dazu zählen unter anderem die Tauchbeschichtung (dip coating), die Abscheidung auf ein rotierendes Substrat (spin coating), sowie die Sprühbeschichtung (Spraypyrolyse).

In Vorversuchen wurden die Verfahren des spin coatings und der Tauchbeschichtung hinsichtlich der strukturellen Qualität der hergestellten Schichten, sowie der Durchführbarkeit der erforderlichen Prozessschritte verglichen. Dabei ergaben sich, für die gewählte Kombination aus Substrat und Zinkacetat-Vorstufe, unter beiden Gesichtspunkten deutliche Vorteile für das Tauchbeschichtungsverfahren. Die zusätzlich relativ unkomplizierte Kontrolle der variablen Prozessparameter sowie die

Möglichkeit der weitgehenden Automatisierung des Herstellungsprozesses führten zur Wahl des Tauchbeschichtungsverfahrens als Methode der Schichtabscheidung.

Der verwendete Prozess wird in Abschnitt 4.4 detailliert beschrieben.

## 4.1 Grundlagen des Tauchbeschichtungsverfahrens

Die Herstellung kristalliner Festkörperdünnschichten aus Flüssigkeitsfilmen stellt einige besondere Anforderungen an die physikalischen und chemischen Eigenschaften der verwendeten Sol-Gel-Vorstufen [45]:

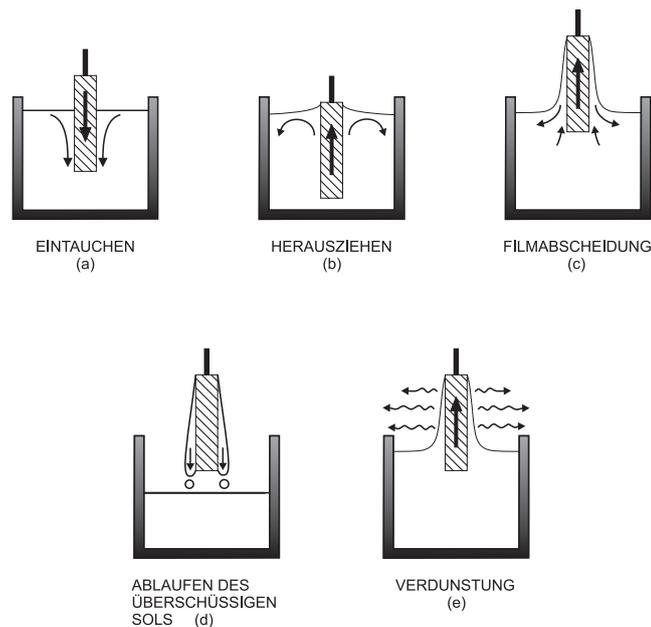
Die Ausgangskomponenten müssen im verwendeten Lösungsmittel in ausreichender Konzentration löslich, bzw. dispergierbar sein. Gleichzeitig dürfen die dispergierten Stoffe nur eine geringe Tendenz aufweisen, schon während der Verdunstung des Lösungsmittels zu kristallisieren. Diese Anforderungen werden in der Regel von denjenigen Substanzen erfüllt, die in gelöster Form als Kolloid oder Polymer vorliegen.

Um die vollständige Benetzung des Substrats zu gewährleisten, muss der Kontaktwinkel zwischen Sol und Substrat genügend klein sein. Für die Benetzung sind außerdem die ausreichende Glattheit, sowie Reinheit der Substratoberfläche von großer Bedeutung. Eventuell vorhandene Kratzer oder Polierspuren können die Homogenität der Schicht negativ beeinflussen. In einigen Fällen kann die Benetzung der Oberfläche durch Hinzufügen von Benetzungsmitteln zum Sol verbessert werden.

Die kolloidale Vorstufe muss über eine ausreichend hohe Stabilität verfügen, so, dass die oben genannten Eigenschaften auch während des Depositionsprozesses erhalten bleiben. Aus dem gleichen Grund ist auch die Beibehaltung konstanter Prozessbedingungen von großer Bedeutung.

Eine wesentliche Rolle für die Herstellung kristalliner Festkörperdünnschichten ist die Transformierbarkeit des abgeschiedenen Gel-Films in eine feste homogene Oxidschicht. Das Trocknen und Ausheizen der abgeschiedenen Schicht soll zu einer hohen Bindungsstärke zum Substrat und gleichzeitig zur Verfestigung der Schichtstruktur führen, ohne dabei Risse oder Eintrübungen innerhalb der Schicht entstehen zu lassen. Da die Fähigkeit zur Volumenänderung während der Temperaturbehandlung durch die Struktur der entstehenden Kristallite beschränkt ist, sollten Schichtbestandteile, die während der Kristallisation entweichen, keinen großen Anteil am Volumen der ursprünglichen Gelschicht ausmachen.

#### 4 Präparation der Schichten aus ZnO-Nanoteilchen

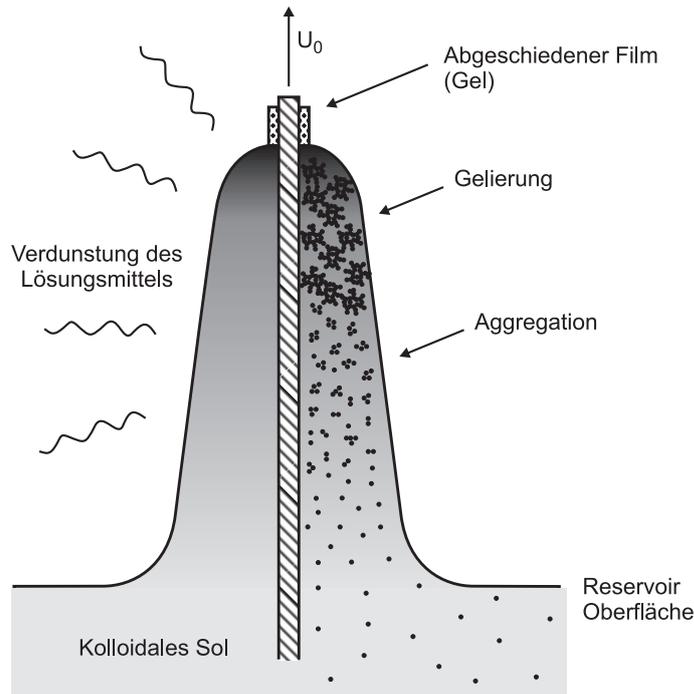


**Abbildung 4.2:** Übersicht über die verschiedenen Phasen des Sol-Gel dip coating Prozesses (nach [46]).

Der Prozess der Schicht-Abscheidung im Tauchbeschichtungsverfahren kann prinzipiell in fünf Schritte eingeteilt werden:

- Eintauchen und Benetzung des Substrats
- Herausziehen (Aufwärtsbewegung des Substrats innerhalb der Flüssigkeit)
- Filmabscheidung (Bewegung des Substrats durch die Flüssigkeitsoberfläche)
- Abfließen des überschüssigen Sols über der Flüssigkeitsoberfläche
- Gelbildung und Trocknung der Schicht durch Verdunstung des Lösungsmittels

Eine Übersicht über die einzelnen Schritte zeigt Abbildung 4.2. Bei Verwendung von flüchtigen Lösungsmitteln wie z.B. Alkoholen ist eine strikte Trennung der einzelnen Phasen nicht möglich. Vielmehr kommt es aufgrund der Verdunstung ab dem Moment der Schichtabscheidung zu fließenden Übergängen zwischen den Schritten. Für Flüssigkeiten geringer Viskosität stellt sich die Dicke der abgeschiedenen Schicht entsprechend dem Gleichgewicht aus innerer Reibung und Oberflächenspannung an



**Abbildung 4.3:** Schematische Darstellung der Trockenphase eines kontinuierlichen Sol-Gel dip coating Prozesses. (nach [46])

der Flüssigkeits-Gas-Grenzfläche ein. Die Schichtdicke  $h$  hängt dann im wesentlichen von der Geschwindigkeit  $U$  des Substrats beim Herausziehen und der Viskosität  $\eta$  des verwendeten Sols ab und wird durch die *Landau-Levich-Gleichung* beschrieben [46]:

$$h = 0.94 \left( \frac{\eta U}{\sigma_{LV}} \right)^{1/6} \left( \frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (4.1)$$

Zusätzlich gehen hier die Größen  $\sigma_{LV}$  = Oberflächenspannung,  $\rho$  = Dichte und  $g$  = Gravitationsbeschleunigung ein. Da für ein gegebenes Sol und eine gleichbleibende Arbeitsumgebung die übrigen Parameter im allgemeinen konstant sind, ist eine Variation der Schichtdicke über die Wahl der Substratgeschwindigkeit möglich. Dabei führt eine höhere Geschwindigkeit sowohl zu einer größeren Schichtdicke, als auch zu einer stärkeren Vermischung der anfangs beschriebenen einzelnen Phasen der Filmabscheidung.

Zur Abscheidung eines Schicht mit homogener Schichtdicke, muss das Herausziehen der Probe mit konstanter Geschwindigkeit, sowie schwingungs- und erschütterungsfrei erfolgen. Auf das eingetauchte Substrat übertragene Vibrationen führen zu Unregelmäßigkeiten in der Flüssigkeitsoberfläche des Sols, z. B. in Form von

Wellen. Diese Unregelmäßigkeiten bewirken eine (periodische) Änderung der effektiven Ziehgeschwindigkeit und infolgedessen Schwankungen in der Schichtdicke des abgeschiedenen Films.

Die Struktur der sich bildenden Schicht wird vom verwendeten Ausgangsmaterial und vom Verlauf der Trockenphase beeinflusst.

Abbildung 4.3 zeigt die während des Beschichtungsvorgangs auftretenden Vorgänge. Die Verdunstung des Lösungsmittels führt zu einer Konzentration der gelösten Stoffe in der auf der Substratoberfläche abgeschiedenen Sol-Schicht. Das Lösungsvolumen nimmt ab und es kommt zur Gelbildung. Der Gelpunkt ist erreicht, sobald die entstandene Vernetzung der gelösten Substanzen ein Abfließen des Gels von der Oberfläche verhindert. Die weitere Verdunstung des im Gel eingeschlossenen Lösungsmittels kann letzten Endes zu Porosität oder strukturellen Defekten wie Rissen oder Brüchen in der Schicht führen.

## 4.2 Herstellung der Kolloide

Ausgangspunkt bei der Herstellung von Schichten mit Hilfe der Sol-Gel-Methode ist das Sol. In dieses wird im Laufe des Tauchbeschichtungsprozesses das Substrat eingetaucht und beim anschließenden Herausziehen eine Schicht abgeschieden. Da in dieser Arbeit Zinkacetat als Vorstufe für die Zinkoxid Nanoteilchen fungieren sollte, wurde als Sol eine kolloidale alkoholische Zinkacetatdispersion verwendet. Die Herstellung des Sols orientiert sich dabei an der von *Ohyama et al.* für ZnO [47] und *Lee und Park* für In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO [48] beschriebenen Verfahrensweisen und wird im Folgenden kurz vorgestellt.

### 4.2.1 Undotierte Nanoteilchen

Das Sol wird durch Dispergierung von Zinkacetat in einer Mischung aus 2-Methoxyethanol und Monoethanolamin (MEA) bei Raumtemperatur wie folgt hergestellt: 35 mmol (7,68 g) Zinkacetat Dihydrat,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , werden unter Rühren in 100 ml 2-Methoxyethanol,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ , gegeben. Durch Zugabe von 2 ml 2-Aminoethanol (MEA),  $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$  wird das molare Verhältnis von MEA zu Zn auf 1,0 mol/l eingestellt. Mehrere Minuten im Ultraschallbad sowie fortgesetztes Rühren führen zur Bildung einer farblosen klaren, kolloidalen Dispersion. Der Dispergierungsvorgang des kristallinen Zinkacetats kann beschleunigt werden, indem die Reagenzien

im Ultraschallbad bis auf ca. 60°C erhitzt werden. Um dabei ein Entweichen des verdampfenden Lösungsmittels zu verhindern, empfiehlt sich die Verwendung einer druckbeständigen Glasflasche. Die Flüssigkeit muss dann vor ihrer weiteren Verwendung zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Als Ergebnis erhält man ca. 100 ml eines klaren, 0,35 molaren alkoholischen Kolloids, welches als Sol im nachfolgenden dip coating Prozess dient.

### 4.2.2 Dotierung mit Cobalt

Die Dotierung mit Cobalt kann durch Zugabe von Cobaltacetat-Salz zur Zinkacetat-Vorstufe erreicht werden. Dazu wurden entsprechende Cobaltacetat-Dispersionen angesetzt. Dies geschieht, analog zur Herstellung des Zinkacetat-Kolloids, durch Dispergierung von Cobaltacetat Tetrahydrat,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 2-Methoxyethanol und Zugabe von 2-Aminoethanol. Die Dispersionen sind aufgrund der geringeren »Löslichkeit« von Cobaltacetat lediglich 0,23 molar. Durch Mischen der Kolloide im entsprechenden Verhältnis ist eine Einstellung der nominellen Dotierkonzentration möglich.

### 4.2.3 Stabilität der kolloidalen Dispersionen

Das entsprechend 4.2.1 hergestellte Sol aus reinem Zinkacetat weist eine hervorragende Stabilität auf, so dass an einer entsprechenden Referenzprobe auch nach Lagerung über 36 Monate keinerlei Anzeichen einer Trübung oder Ausfällung zu beobachten sind. Die Lagerung erfolgte dabei in einem luftdichten Glasgefäß in Laboratmosphäre. Die reine Cobaltacetat-Dispersion weist, im Vergleich mit der oben beschriebenen Zinkacetat-Dispersion, eine geringere Stabilität auf. So waren an den zur Dotierung angesetzten 0,23 molaren Dispersionen nach einem Zeitraum von ca. 12 Stunden Anzeichen einer Eintrübung zu beobachten. Erfolgt die Mischung des »dotierten« Sols innerhalb dieses Zeitraums, so verfügt die Mischung selbst über eine deutlich höhere Stabilität. Für Cobaltanteile im Bereich bis 20 % sind die Kolloide ähnlich stabil, wie die reine Zinkacetat-Dispersion. Für höhere Cobaltanteile treten Eintrübung und Ausfällung konzentrationsabhängig erst nach einem Zeitraum von einigen Tagen oder Wochen auf.

Bei der Herstellung der Dünnschichten wurde darauf geachtet, dass als Sol nur dem

Augenschein nach vollkommen klare, transparente Dispersionen zum Einsatz kamen. Die nach dem Depositionsprozess verbleibenden Restmengen wurden verworfen.

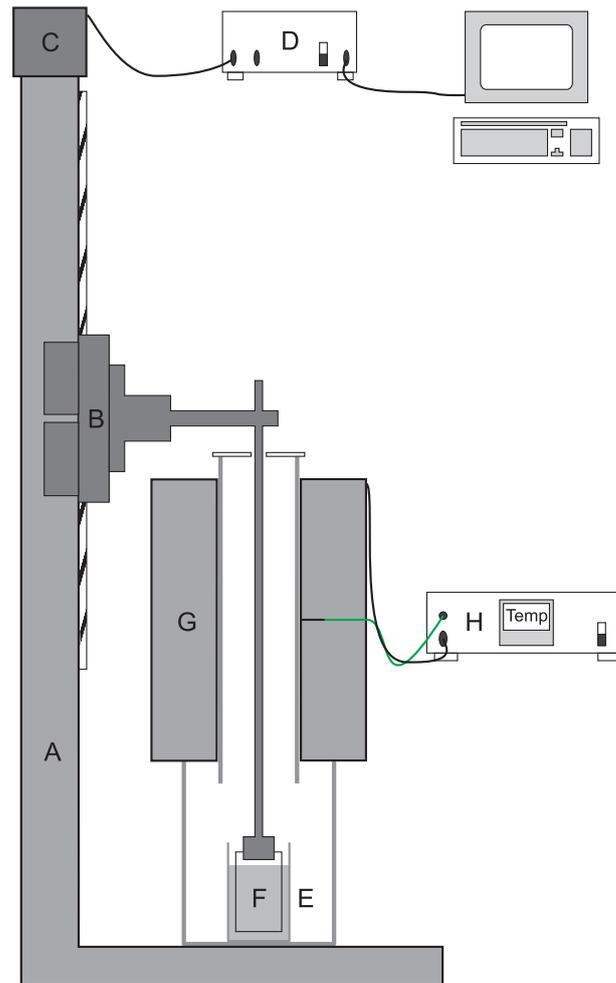
### 4.3 Anlage zur Tauchbeschichtung - dip coater

Da für die experimentelle Anlage hohe Anforderungen an die Flexibilität in Bezug auf Anzahl und Variationsbereich der benötigten Prozessparameter bestanden, wurde eine entsprechende Anlage eigens aufgebaut. Eine schematische Darstellung des Aufbaus findet sich in Abbildung 4.4. Herzstück des selbstentworfenen Gerätes ist ein linear geführter Schlitten, an dem über einen Ausleger der Probenhalter befestigt ist. Über einen Schrittmotor angetriebene Fahrbewegungen des Schlittens ermöglichen präzise, schwingungsfreie Bewegungen des Probenhalters in vertikaler Richtung. Der Probenhalter ragt durch den Rohrofen bis zur Oberfläche eines Tiegels der sich direkt unter dem Ofen befindet und das Sol enthält. Durch Fahrbewegungen des Probenhalters ist das Eintauchen und Herausziehen der Probe aus dem Tiegel, sowie ein weiterer Transport in den Ofen möglich. Um den Probenbereich vor Luftströmungen und Temperaturschwankungen abzuschirmen, ist der Tiegel selbst von einem weiteren Glassgefäß umgeben. Zum gleichen Zweck ist die obere Öffnung des Rohrofens bis auf eine Durchführung für den Probenhalter verschlossen. Die PC-basierte Steuerung des Bewegungsablaufs erlaubt eine frei wählbare Anzahl flexibler, mehrstufiger Prozesse mit variablen Fahr- und Ziehgeschwindigkeiten zwischen 0.1 und 50 mm/s. In Kombination mit dem in den Aufbau integrierten Rohrofen können zudem Trocken- und Ausheilschritte bis zu 900°C im laufenden Prozess durchgeführt werden.

### 4.4 Abscheidung der Schichten

Die im Rahmen der Arbeit hergestellten ZnO-Dünnschichten wurden auf Substraten aus beidseitig poliertem synthetischem Quarzglas (*Suprasil*<sup>®</sup> der Firma *Heraeus*) abgeschieden. Die Substrate mit den Abmessungen 60 x 26 x 0,5 mm wurden vor der Beschichtung jeweils für fünf Minuten in Aceton, Methanol und destilliertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt.

Die Abscheidung der Zinkacetat-Schichten geschah mit Hilfe des oben beschriebenen dip coaters. Dazu wird ein, im Probenhalter des dip coaters fixiertes Quarzglas-



**Abbildung 4.4:** Schema der zur Herstellung der nanokristallinen ZnO-Dünnschichten verwendeten Tauchbeschichtungsanlage (dip coater): In der vom Stativ (A) gehaltenen Linearführung läuft spiel- und schwingungsfrei ein Schlitten (B), dessen Bewegung in vertikaler Richtung durch einen Schrittmotor (C) angetrieben wird. Die Strom- und Spannungsversorgung des Motors erfolgt über ein PC-gesteuertes Schrittmotor-Interface (D). Am Schlitten ist ein Probenhalter befestigt, in den ein Substrat (F) eingespannt werden kann. Durch Bewegen des Schlittens kann das Substrat aus dem Sol-Tiegel (E) gezogen und nach dem Trocknen der Schicht weiter in den Rohrofen (G) bewegt werden. Während des Prozesses wird der Ofen durch die Temperatursteuerung (H) exakt auf eine vorgegebene Temperatur eingeregelt. Zum Schutz vor Konvektion ist der Probenraum unter dem Ofen von einem Glasgefäß umgeben, desweiteren ist die obere Öffnung des Rohrofens bis auf eine Durchführung für den Probenhalter verschlossen.

#### 4 Präparation der Schichten aus ZnO-Nanoteilchen

Substrat in die oben beschriebene Dispersion, das Sol, getaucht. Die im Weiteren verwendeten Tauchbeschichtungs-Parameter wurden empirisch auf die verwendete Kombination aus Substrat und Sol optimiert. Da eine Blasenbildung im Sol zu Inhomogenitäten innerhalb der abgeschiedenen Schicht führen kann, wurde die Substratgeschwindigkeit mit  $60 \text{ cm/s}$  entsprechend niedrig gewählt. Das nach 20 s vollständig benetzte Substrat wird anschließend in mit einer konstanten Geschwindigkeit von  $15 \text{ cm/s}$  aus dem Sol gezogen. Dabei wird eine Zinkacetat-Schicht auf der gesamten benetzten Oberfläche des Quarzglas-Substrats abgeschieden. Oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche ruht die Schicht zur Trocknung für 120 s, dabei verdunstet das alkoholische Lösungsmittel und es kommt zur Gelbildung des Zinkacetats. Nach dem Trocknen der Schicht und dem Abschluss des Gelierungsprozesses werden Schicht und Substrat weiter in den Rohofen transportiert. Die Temperatur beträgt  $350^\circ\text{C}$  in der Mitte der Heizzone und ca.  $320^\circ\text{C}$  außerhalb der Heizzone. Die Ausdehnung der Heizzone des verwendeten Ofens beträgt 10 cm, so dass sich die gesamte Probe auf konstantem Temperaturniveau befindet. Im Ofen findet der thermische Zerfall des Zinkacetats unter Bildung der Zinkoxid Nanokristalle, entsprechend Abbildung 4.1, statt. Aufgrund der geringen Dicke der Zinkacetat-Schicht ist dieser Prozess nach 60 s Sekunden abgeschlossen und die Probe kühlt außerhalb des Ofens über 120 s auf Raumtemperatur ab.

Da die entstandene Schicht aus Zinkoxid Nanokristallen nicht in Alkohol löslich ist, kann der Prozess bis zum Erreichen der gewünschten Schichtdicke wiederholt werden.

Die strukturellen und optischen Eigenschaften der Dünnschichten lassen sich durch eine abschließende Temperaturbehandlung verbessern [49]. Die Proben werden daher nach dem Ende der Schichtabscheidung für 60 Minuten einer Temperaturbehandlung bei  $500^\circ\text{C}$  bis  $700^\circ\text{C}$  unterzogen. Dieser Schritt findet in einem separaten Rohofen ebenfalls unter Laboratmosphäre statt. Er dient zum Ausheilen von Defekten innerhalb der Nanokristalle, sowie zum Entfernen etwaiger organischer Restverunreinigungen.

Das derart hergestellte ZnO weist einen hohen spezifischen Widerstand auf. Um einerseits den Anforderungen des Modells von *Coey et al.* zu entsprechen und andererseits die Magnetotransportmessungen zu ermöglichen, wurde die zusätzliche Dotierung mit einem flachen Donator angestrebt. Für interstitiell eingebautes Zink in ZnO ist die Bildung eines solchen flachen Donatorniveaus bekannt [5, 6]. Um interstitielles Zink in die ZnO- oder ZnCoO-Dünnschichten einzubringen, kann die

die abschließende Temperaturbehandlung, alternativ zum Ausheilen in Luft, in einer Atmosphäre aus Zinkdampf durchgeführt werden. Dazu werden 0,5 g hochreinen Zinks zusammen mit der Probe unter Vakuum in einer Glasampulle eingeschmolzen und anschließend für eine Stunde im Rohrofen bei einer Temperatur von 460°C getempert. Diese Bedingungen wurden empirisch ermittelt. Ziel ist das Verdampfen einer geringen Menge metallischen Zinks und eine Diffusion in die ZnO-Schicht. Die Abscheidung eines metallischen Zinkfilms auf der Probenoberfläche konnte dabei vermieden werden.



# 5 Ergebnisse

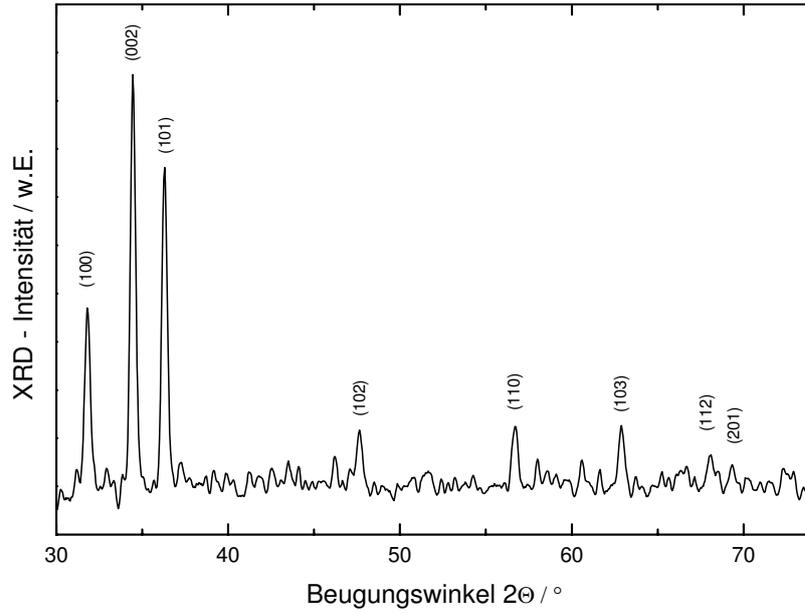
Das folgende Kapitel befasst sich mit der Charakterisierung der hergestellten Schichten und der Interpretation der gewonnenen Informationen. Es ist im wesentlichen in drei Abschnitte untergliedert, in denen auf die Ergebnisse der strukturellen, der optischen und der elektrischen Charakterisierung separat eingegangen wird.

## 5.1 Strukturelle Eigenschaften

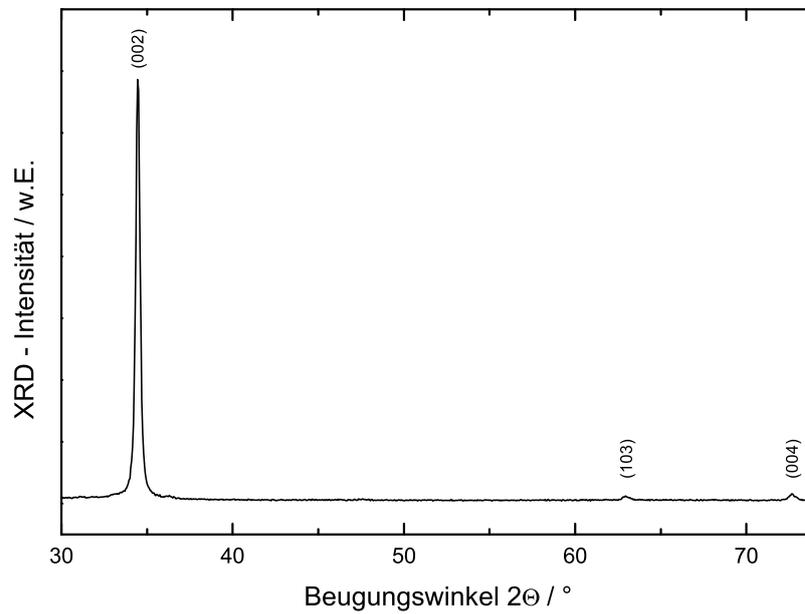
Die hergestellten Dünnschichten wurden zur Aufklärung ihrer strukturellen Eigenschaften unter anderem mit Hilfe von Röntgenbeugungsmessungen charakterisiert. Abbildung 5.1 zeigt das Spektrum einer XRD-Messung, die direkt nach Herstellung der Probe durchgeführt wurde. Auf der Abszisse ist der Beugungswinkel  $2\Theta$  in Grad, auf der Ordinate die zugehörige Intensität aufgetragen. Position und Verteilung der Reflexe entsprechen der hexagonalen Zinkoxids und ermöglichen eine Identifizierung des Materials als Zinkoxid in Wurtzitstruktur.

Um die strukturellen und optischen Eigenschaften der Dünnschichten zu verbessern wurden die Proben einer abschließenden Temperaturbehandlung unterzogen. Abbildung 5.2 zeigt das Röntgenbeugungsspektrum einer der oben gezeigten gleichartigen Probe nach einer zusätzlichen einstündigen Temperaturbehandlung bei  $500\text{ °C}$  an Laboratmosphäre. Deutlich zu erkennen ist die Zunahme des (002)-Hauptreflexes, einhergehend mit dem nahezu vollständigen Verschwinden der übrigen Reflexe. Die starke Zunahme des (002)-Reflexes deutet auf ein stärker orientiertes Wachstum der Nanokristalle senkrecht zur Substratoberfläche (c-Achsenrichtung) hin.

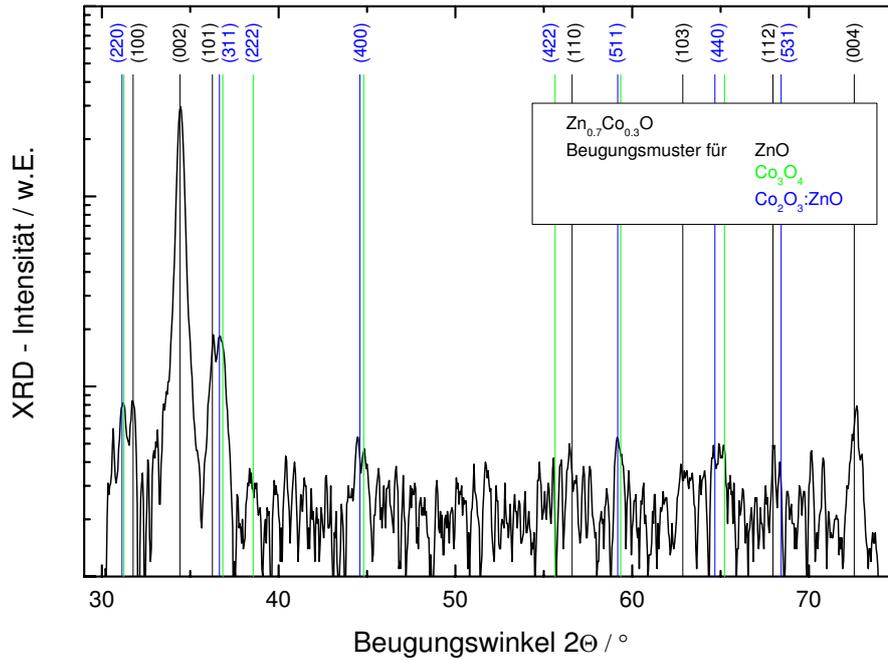
Um den Einfluss der Cobalt-Dotierung auf das Kristallgitter zu untersuchen, wurden auch an dotierten Proben Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt. Die gewonnenen Spektren zeigen die charakteristischen Reflexe des ZnO in Wurtzitstruktur. Für Proben mit einer Cobalt-Dotierkonzentration oberhalb von 20 % treten zusätzliche Maxima auf, die nicht dem ZnO zugeordnet werden können. Stattdessen lassen sich



**Abbildung 5.1:** Röntgenbeugungsspektrum einer Dünnschicht aus ZnO Nanoteilchen direkt nach der Schichtabscheidung. Das Material war während jedes Tauchzyklus für 60 s einer Temperatur von 350 °C ausgesetzt.



**Abbildung 5.2:** Röntgenbeugungsspektrum einer Dünnschicht aus ZnO Nanoteilchen nach einstündiger Temperaturbehandlung bei 500 °C.

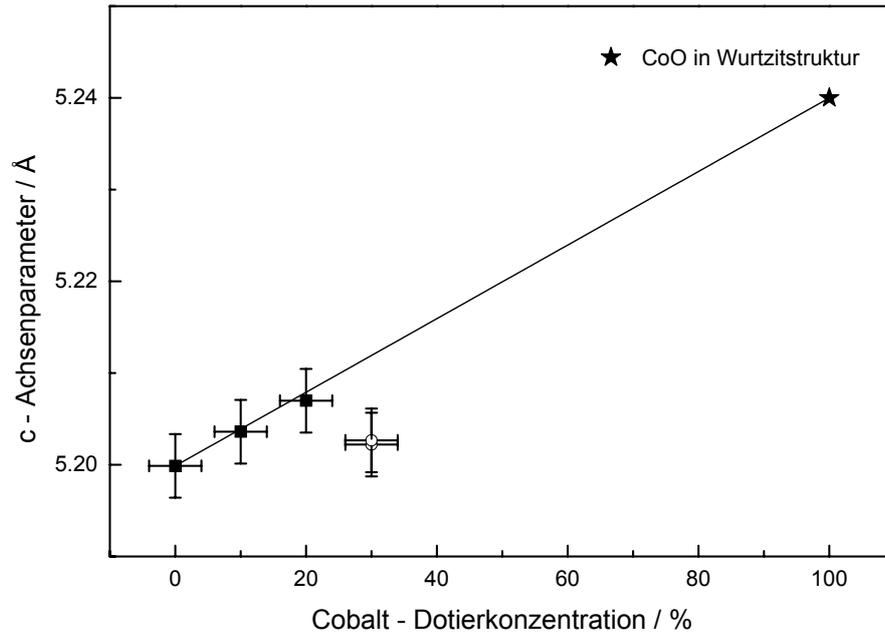


**Abbildung 5.3:** Röntgenbeugungsspektrum einer Dünnschicht aus  $Zn_{0,7}Co_{0,3}O$  Nanoteilchen nach einstündiger Temperaturbehandlung bei  $500^\circ C$ . Das Auftreten von Cobalt-basierten Fremdphasen ist in der logarithmischen Darstellung gut zu erkennen. Die Linien markieren die Positionen der Beugungsreflexe von ZnO (schwarz),  $Co_3O_4$  (grün) und  $Co_2O_3 \cdot ZnO$  (blau) nach [50].

die zusätzlichen Reflexe Co-basierten kubischen Fremdphasen zuordnen, namentlich  $Co_3O_4$  und  $Co_2O_3$ . Das Beugungsspektrum einer mit 30 % Cobalt dotierten Probe ist in Abbildung 5.3 exemplarisch dargestellt. Die Zuordnung der Reflexe erfolgte anhand bekannter Winkelpositionen aus Messungen an Pulverproben [50].

Für sämtliche Dotierkonzentrationen wurde der c-Achsenparameter aus der Winkel-lage der (002)-Reflexe ermittelt und in Abbildung 5.4 über der jeweiligen Cobalt-Konzentration aufgetragen. Zu beobachten ist eine Zunahme des Gitterparameters mit der nominellen Dotierkonzentration im Bereich zwischen 0 % und 20 %. Oberhalb von 20 % bricht dieser Trend ab und es werden kleinere Werte für den c-Achsenparameter ermittelt.

Der lineare Anstieg im Konzentrationsbereich bis 20 % Co lässt sich durch das Gesetz von Vegard beschreiben, das eine lineare Änderung der Gitterkonstanten ( $a$ ) mit der Dotierkonzentration (stöchiometrischer Faktor  $x$ ) vorhersagt:



**Abbildung 5.4:** Die lineare Änderung des (0002)-Gitterparameters durch Einbau von Co ins ZnO-Wirtsgitter folgt Vegards Gesetz (volle Symbole). Für Dotierkonzentrationen über 20% geht der lineare Zusammenhang verloren (offene Symbole). Wert für reines CoO in Wurtzitphase nach [51].

$$a_{\text{Zn,Co}} = a_{\text{Zn}}(1 - x_{\text{Co}}) + a_{\text{Co}}x_{\text{Co}} \quad (5.1)$$

Als Referenzwerte der Gitterkonstanten in c-Achsenrichtung wurden  $a_{\text{Zn}} = 5,1999 \text{ \AA}$  für undotiertes ZnO und  $a_{\text{Co}} = 5,24 \text{ \AA}$  für reines CoO verwendet. Der Wert für CoO in Wurtzitstruktur stammt aus Messungen an Pulverproben und wurde [51] entnommen. Für die mit 30 % Co dotierte Probe weicht der Wert der Gitterkonstanten deutlich vom Vorhergesagten ab. Diese Abweichung kann mit einer Überschreitung der Löslichkeitsgrenze für Co in ZnO erklärt werden. Oberhalb dieser Grenze kristallisiert ein Teil des Cobalts in Fremdphasen, die auch in den entsprechenden Röntgenbeugungsmessungen (siehe Abbildung 5.3) beobachtet werden können. Dieses, in Form von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  oder  $\text{Co}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$  Clustern vorliegende Cobalt, steht für substitutionellen Einbau nicht mehr zur Verfügung. Die Gitterkonstante nimmt denjenigen Wert an, der der verminderten effektiven Dotierung entspricht.

Allgemein kann die Misch- oder Legierbarkeit unterschiedlicher Metalle mit Hilfe der Regeln von *Hume-Rothery* abgeschätzt werden. Legierungen können dabei zwischen

ähnlichen Metallen oder zwischen ähnlichen gleichwertigen Elementen innerhalb einer Verbindung gebildet werden. In den vier empirisch aufgestellten Regeln werden die legierbaren Metalle als ähnlich in Bindungscharakter, Valenz und Atomradius identifiziert. Entsprechende Richtlinien gelten für die Mischbarkeit von Kationen oder Anionen in Verbindungen:

- **Atomradius:** Eine vollständige Mischbarkeit ist nur zu erwarten, falls die relative Abweichung der Atomradien kleiner 7,5 % beträgt. Eine Löslichkeit von mindestens 5 % kann für Abweichungen des Radius unter 15 % erwartet werden.

$$\text{Abweichung} = \left( \frac{r_A - r_B}{r_B} \right) \times 100 \leq 15\%$$

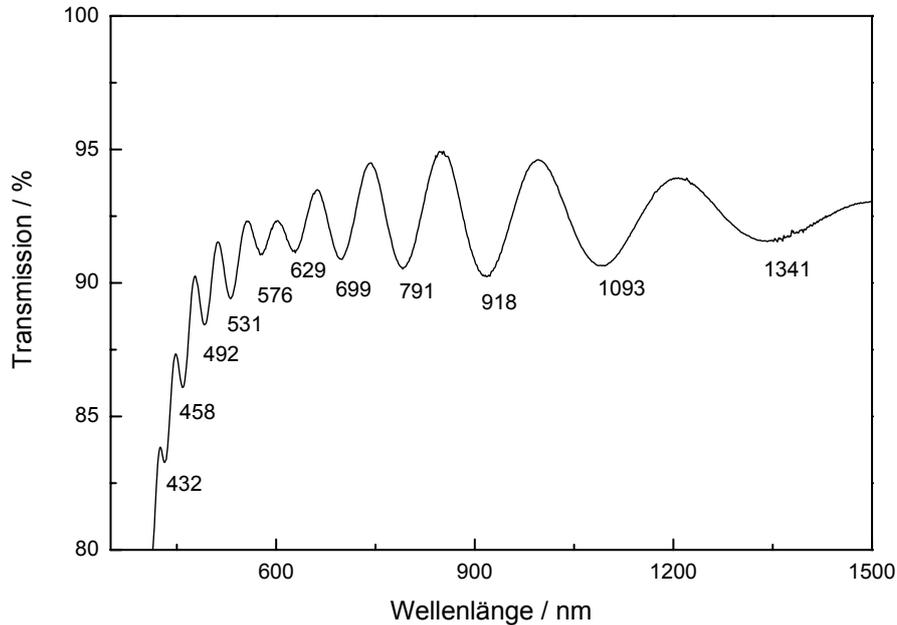
- **Kristallstruktur:** Um eine nennenswerte Mischbarkeit zu gewährleisten, muss die Kristallstruktur der zu legierenden Elemente identisch sein.
- **Valenz:** Eine im Verhältnis zur Hauptkomponente höhere Valenz führt zu einer höheren Löslichkeit als eine im Verhältnis zur Hauptkomponente geringere Valenz. Allgemein ist eine maximale Löslichkeit für isovalente Komponenten zu erwarten.
- **Elektronegativität:** Für relative Abweichung der Elektronegativitäten kleiner 20 % kann eine vollständige, für Abweichungen kleiner 40 %, noch eine 5 %ige Mischbarkeit erwartet werden.

Für die Elemente Zink und Cobalt im untersuchten ZnCoO-System ergeben sich relative Abweichungen im Atomradius von  $\Delta r_{\text{Zn,Co}} = 9,2\%$  und in der Elektronegativität von  $\Delta X_{\text{Zn,Co}} = 0,14$  [52, 53]. In Form reiner Metalle sind beide Elemente isovalent und kristallisieren in hexagonaler Struktur. In oxidiert Form kristallisiert CoO unter Standardbedingungen in Kochsalzstruktur, es existieren jedoch auch Modifikationen in Wurtzit- und Zinkblendestruktur. Unter den Gesichtspunkten der *Hume-Rothery*-Regeln wird die zu erwartende Löslichkeit der Verbindung im Bereich oberhalb von 5 % liegen, eine vollständige Lösung kann jedoch nicht erwartet werden. Die in der Literatur genannten Werte schwanken beträchtlich, die Löslichkeitsgrenze für Co in ZnO wird zwischen 10 % und 50 % angegeben [11, 17, 13, 12, 54, 15, 55]. Ein klarer Zusammenhang zwischen den verschiedenen Herstellungsmethoden und Löslichkeitsgrenzen ist dabei nicht zu erkennen.

Eine Auswertung der Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe mit Hilfe der *Scherrer*-Formel (siehe Gleichung 3.2) führt zu Werten für die Teilchengröße zwischen 24 und 30 nm. Diese Werte stimmen gut mit Ergebnissen aus rasterelektronenmikroskopie-

schen Untersuchungen gleichartiger Proben überein, in denen eine mittlere Teilchengröße von 27 nm ermittelt wurde [56]. Allgemein ist eine Abnahme der Teilchengröße mit steigender Co-Konzentration zu beobachten. Dies lässt auf eine Hemmung des Kristallitwachstums durch Cobalt-Einbau ins Kristallgitter schließen. Ein derartiger Trend wurde bereits an Pulverproben verschiedener Materialsysteme beobachtet [57, 58, 59, 60]. Eine Ursache kann im Unterschied der Bildungsenthalpien von Zn und Co vermutet werden.

## 5.2 Optische Eigenschaften



**Abbildung 5.5:** *Transmissionsspektrum einer undotierten Zinkoxid-Dünnschicht auf Quarzglas. Die zur Bestimmung der Schichtdicke verwendeten Positionen der Interferenzminima sind im Spektrum markiert.*

Um weitere Informationen über die Art des Cobalt-Einbaus zu erhalten, wurden an sämtlichen hergestellten Dünnschichten Messungen der Absorption und Reflexion oder Transmission durchgeführt. Mit Hilfe der gewonnenen Daten wurde, ähnlich wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, die Dicke der Dünnschichten ermittelt und der Absorptionskoeffizient  $\alpha(\lambda)$  bestimmt. Soweit nicht anders erwähnt, wurden sämtliche Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt und die Ergebnisse um die Transmission, bzw. Absorption des Substrats bereinigt.

Abbildung 5.5 zeigt das Transmissionsspektrum einer undotierten ZnO-Dünnschicht. Zu beobachten ist eine oszillatorische Struktur die durch den Effekt der "Interferenz an dünnen Schichten" hervorgerufen wird und das Spektrum überlagert. Voraussetzung für das Auftreten dieser Interferenzstruktur ist eine gleichmäßige Dicke der durchstrahlten Schicht, sowie eine ausreichend geringe Rauigkeit der Oberfläche. Die Beobachtung der Interferenzen im Transmissionsspektrum weist somit auf die gute optische Qualität der Schichten hin und ermöglicht zudem die Bestimmung der Schichtdicke alternativ zu der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Methode der Schicht-

dickenbestimmung durch Reflexionsmessung. Dies erweist sich in doppelter Hinsicht als vorteilhaft. Zum einen gestaltet sich die Durchführung von Transmissionsmessungen einfacher als die von Reflexionsmessungen, zum anderen entfällt die Abhängigkeit von den für Reflexionsmessungen unverzichtbaren Referenzspiegeln. Zur Bestimmung der Schichtdicke mittels Transmissionsmessung muss in der entsprechenden Gleichung (3.5) lediglich der abweichende Einfallswinkel von  $\alpha_{Trans} = 0^\circ$  berücksichtigt werden:

$$d_{Trans} = \frac{N \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2}{2(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot n} \quad (5.2)$$

Für das in Abbildung 5.5 dargestellte Spektrum ergibt die Berechnung der Schichtdicke anhand Gleichung 5.2 bei Annahme eines über alle Wellenlängen konstanten Brechungsindex für ZnO von  $n = 2,24$  einen Wert von

$$\bar{d} = 1420 \pm 144 \text{ nm}$$

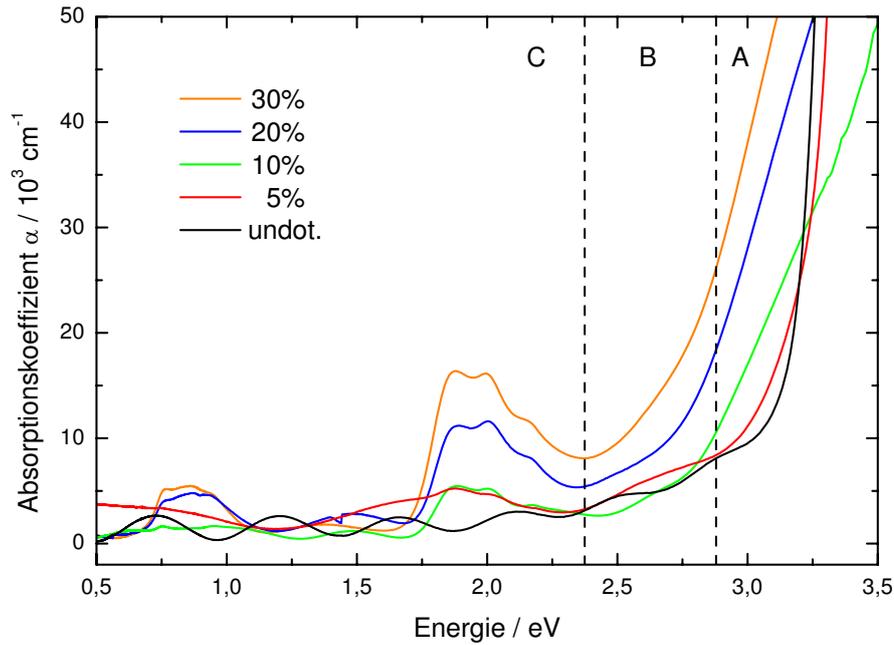
wobei über sämtliche Kombinationen der Interferenzminima im Spektralbereich zwischen 458 und 1093 nm gemittelt wurde. Der Fehler entspricht der größten Abweichung eines Einzelwertes vom Mittelwert.

Mit Hilfe der so ermittelten Schichtdicken kann der Absorptionskoeffizient des Materials bestimmt werden. Übersichtsspektren der optischen Absorption Cobalt-dotierter ZnO-Schichten sind für verschiedene Dotierkonzentrationen in Abbildung 5.6 exemplarisch dargestellt. Die Spektren sind teilweise durch Oszillationen überlagert, die auf den bereits erwähnten Interferenzeffekten beruhen. In Abschnitt A ist auf der höherenergetischen Seite der Spektren ein Anstieg der Absorption zu erkennen. Er liegt in dem Energiebereich, für den der Band-Band-Übergang von ZnO zu erwarten ist. Mit zunehmender Dotierkonzentration verschiebt sich dieser Anstieg in Richtung niedrigerer Energien. Zusätzlich sind in Bereich C zwischen 1,7 und 2,2 eV und zwischen 0,7 und 1,1 eV Absorptionsbanden zu erkennen, die mit steigender Dotierkonzentration an Intensität zunehmen.

Für ZnO ist ein direkter Bandübergang zu erwarten, für den folgender Zusammenhang gilt [61]:

$$\alpha(h\nu) = A_0(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (5.3)$$

Dabei ist  $h\nu$  die Energie der Photonen,  $E_g$  die Bandlückenenergie und  $A_0$  ein von der Übergangswahrscheinlichkeit abhängiger Parameter. Zur Bestimmung der genauen



**Abbildung 5.6:** *Optische Absorption an Dünnschichten aus  $Zn_{1-x}Co_xO$ -Nanoteilchen für Werte der nominellen Dotierkonzentration zwischen  $x = 0,05$  und  $x = 0,3$ . Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.*

Bandlückenenergien wurde entsprechend  $\alpha^2$  über der Energie aufgetragen. Nach Extrapolation des linearen Bereichs des Anstiegs bis  $\alpha^2 = 0$ , liefert der Schnittpunkt mit der Abszisse die Größe der Bandlücke  $E_g$ . Für das in Abbildung 5.6 dargestellte Spektrum des undotierten ZnO wurde die Bandlückenenergie auf diese Weise zu  $E_g = 3,28$  eV bestimmt. Die Werte der dotierten Proben nehmen mit steigender Dotierkonzentration scheinbar zu. Für niedrige Co-Konzentrationen, wie die der undotierten und der mit 5 % dotierten Proben, weist der Anstieg der Absorption in Bereich A einen nahezu linearen Verlauf auf und ermöglicht eine verlässliche Bestimmung der Bandkantenposition. Für höhere Dotierkonzentrationen kommt der Effekt der Legierungsverbreiterung zum Tragen, der den Einsatz der Fundamentalabsorption zu niedrigeren Energien hin (Bereich B) zu verschieben scheint. Gleichzeitig ändert sich die Form der Absorptionskante vom nahezu linearen Anstieg hin zu einem mehr gekrümmten Verlauf. Dieser Effekt wurde ebenfalls in optischen Untersuchungen sowohl nano-, als auch einkristalliner Proben beobachtet [62, 63, 64]. Als Ursache für die Zunahme der Verbreiterung im Bereich unterhalb der Bandkante (Abschnitt B)

kann eine starke Wechselwirkung von Elektronen in s- und p-artigen Zuständen mit lokalisierten d-Elektronen des Cobalts vermutet werden.

Die weiteren, in den Spektren beobachteten Übergänge (Abschnitt C), sind aus detaillierten Untersuchungen an ZnO:Co Volumenkristallen bekannt und charakteristisch für tetraedrisch auf Zinkplatz eingebautes  $\text{Co}^{2+}$  [65, 66]. Auch an entsprechenden Nanoteilchen konnten diese internen Kristallfeldübergänge bereits beobachtet werden [67]. Ein Vergleich mit den Daten der erwähnten Arbeiten ergab eine gute Übereinstimmung der Positionen der Maxima und ermöglichte so die eindeutige Zuordnung zu den Übergängen:

$$\begin{aligned} 1,88 \text{ eV} : & \quad {}^4A_2 \rightarrow {}^2E_1(G) \\ 2,00 \text{ eV} : & \quad {}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P) \\ 2,17 \text{ eV} : & \quad {}^4A_2 \rightarrow {}^2A_1(G) \end{aligned}$$

Diese erstrecken sich über den Wellenlängenbereich von 520 bis 730 nm und damit den niederenergetischen Teil des sichtbaren Spektralbereichs. Die Absorption in dieser Region stellt folglich die Ursache für die grüne Färbung der Cobalt-dotierten Schichten dar.

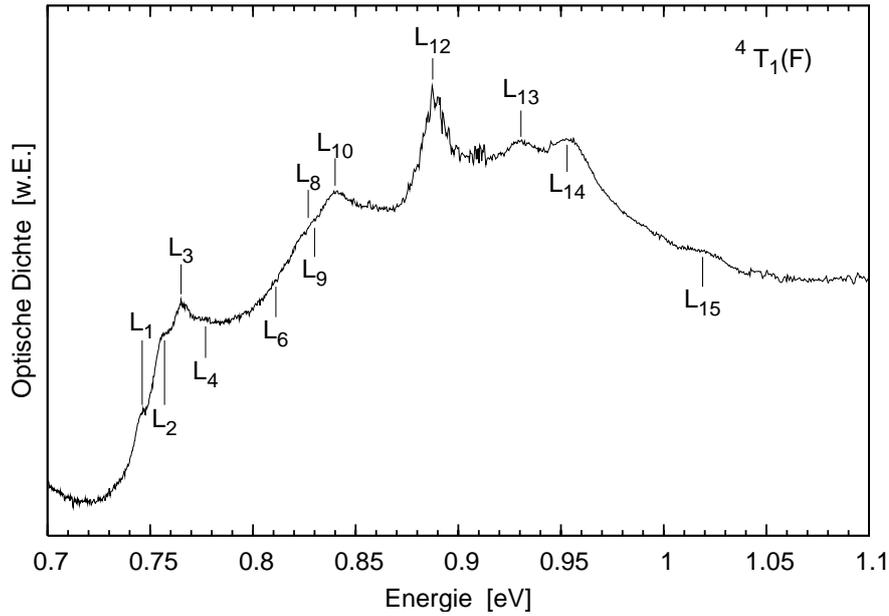
Im nahen infraroten Spektralbereich ist eine weitere Struktur zu beobachten, die sich über einen Bereich von ca. 400 nm erstreckt. Hier ist der

$$0,7 - 1,1 \text{ eV} : \quad {}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$$

Übergang zu erwarten.

Abbildung 5.7 zeigt das Ergebnis der Messung an einer mit 2 % Cobalt dotierten Probe. Die Messung wurde bei ca. 7 K durchgeführt und liefert ein detailreiches Spektrum, so dass die Aufspaltung des angeregten Zustands aufgelöst werden kann. Eine Zuordnung der im Spektrum gefundenen Linien zu den Feinstruktur-Übergängen des  ${}^4T_1(F)$ -Bands ist in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Positionen der Übergänge sind im Spektrum oberhalb der Kurve, Positionen der um ein, maximal zwei, optische (opt. Ph.), bzw. akkustische (TA) Phononen verschobenen Repliken, unterhalb der Kurve angedeutet. Dabei betragen die Energien für die auftretenden Phononen 65,5 meV für das optische und 12,4 meV für das akkustische Phonon [66].

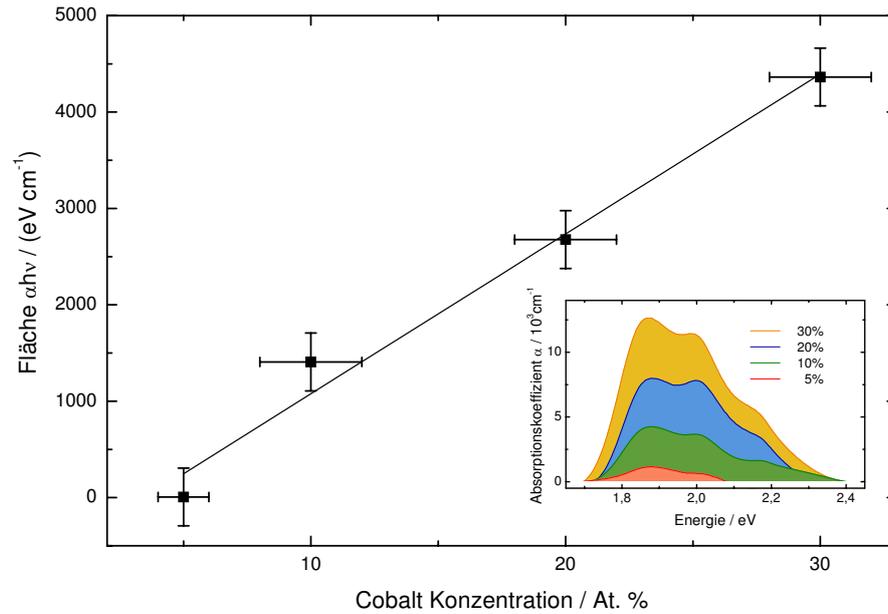
Außerhalb des in Abbildung 5.6 dargestellten Spektralbereichs kann bei 0,455 eV ein weiterer Übergang beobachtet werden. Dieser lässt sich dem  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$  Übergang von tetraedrisch eingebautem  $\text{Co}^{2+}$  in ZnO zuordnen. Trotz der höheren



**Abbildung 5.7:** *Optische Absorption von  $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$  im Infrarotbereich bei  $< 10$  K. Die Positionen der internen d-d Übergänge sind oberhalb, ihre Phononenrepliken unterhalb des Graphen markiert.*

**Tabelle 5.1:** *Zugeordnete Feinstruktur-Übergänge des  ${}^4T_1(F)$ -Bandes in Abbildung 5.7 gemäß [66]. Die nicht aufgeführten Übergänge (z.B.:  $L_5$ ,  $L_7$ ) konnten in den Messungen nicht beobachtet werden. zpl: Nullphononenlinie*

Linie	Zuordnung
$L_1$	zpl
$L_2$	$L_1 + TA$
$L_3$	zpl
$L_4$	$L_3 + TA$
$L_6$	$L_1 + \text{opt.Ph.}$
$L_8$	zpl
$L_9$	$L_3 + \text{opt.Ph.}$
$L_{10}$	zpl
$L_{12}$	zpl
$L_{13}$	zpl
$L_{14}$	$L_{12} + \text{opt.Ph.}$
$L_{15}$	$L_{12} + 2 \text{ opt.Ph.}$

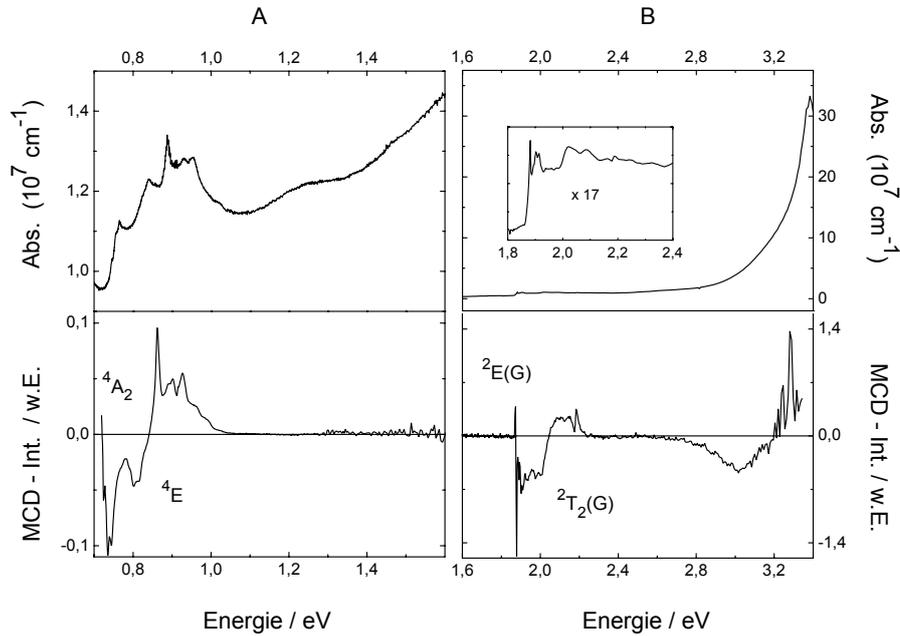


**Abbildung 5.8:** *Abhängigkeit der Absorption der internen  ${}^2T_1(G)$ ,  ${}^4T_1(P)$  und  ${}^2A_1(G)$  Übergänge des  $Co^{2+}$  von der Dotierkonzentration. Aufgetragen ist die Fläche unter der Kurve im Bereich zwischen 1,7 und 2,4 eV über der nominellen Dotierkonzentration in Atomprozent. Die Linie dient zur Verdeutlichung des linearen Zusammenhangs. Das Inset zeigt die gemessenen Absorptionskoeffizienten der ZnO:Co Schichten im entsprechenden Spektralbereich nach Bereinigung um einen linearen Untergrund.*

Intensität dieses Übergangs im Verhältnis zum  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$  Übergang, war aufgrund der reduzierten Empfindlichkeit des Spektrometers im mittleren Infrarotbereich eine detaillierte Auflösung der Struktur nicht möglich.

Um die Anhängigkeit der  $Co^{2+}$ -basierten Übergänge von der Dotierkonzentration zu untersuchen, wurde die Fläche unter den Übergängen im sichtbaren Bereich zwischen 1,7 und 2,4 eV ermittelt und über der Co-Konzentration aufgetragen. Der entsprechende Zusammenhang ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Die Zunahme der Absorption mit der Co-Konzentration lässt vermuten, dass der überwiegende Teil des Cobalts substitutionell eingebaut wurde [64].

## 5.3 Magneto-optische Eigenschaften



**Abbildung 5.9:** a) Absorptions und b) MCD-Spektren von  $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$  im nahen infraroten (links) und sichtbaren (rechts) Spektralbereich unterhalb der Bandlücke bei 1,4 K. Der eingefügte Graph zeigt eine Ausschnittsvergrößerung der  $\text{Co}^{2+}$ -Übergänge im sichtbaren Spektralbereich.

Abbildung 5.9 fasst die Ergebnisse der Absorptionsmessungen und der Messungen des magnetischen Zirkulardichroismus (MCD) an einer  $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$  Probe zusammen. Die Messungen erfolgten am MCD-Messplatz bei einer Temperatur von 1,4 K. Für die Empfindlichkeitsbereiche A und B der beiden Detektoren sind die Daten separat dargestellt. Die Bandkante liegt in Bereich B bei 3,4 eV, jedoch ist schon bei Energien oberhalb von 2,8 eV ein kontinuierlicher Anstieg der Absorption in Richtung zu höheren Energien zu beobachten. Zwischen 1,88 und 2,2 eV können in Bereich B die Kristallfeldübergänge  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$  und  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E(G)$  des  $\text{Co}^{2+}$  zugeordnet werden, die zusätzlich im Ausschnitt vergrößert dargestellt sind. Im Empfindlichkeitsbereich A des Germanium-Detektors, zwischen 0,75 und 1,6 eV, findet man zusätzlich den  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$  Übergang. Außerhalb des experimentell zugänglichen Spektralbereichs kann der  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(F)$  Übergang bei Energien um  $\sim 0,45$  eV erwartet werden. Der  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$  Übergang in Bereich A spaltet durch das trigonale Kristallfeld in einen Dublett  ${}^4A_2$ - und einen Quartett  ${}^4E$ -Zustand auf. Durch

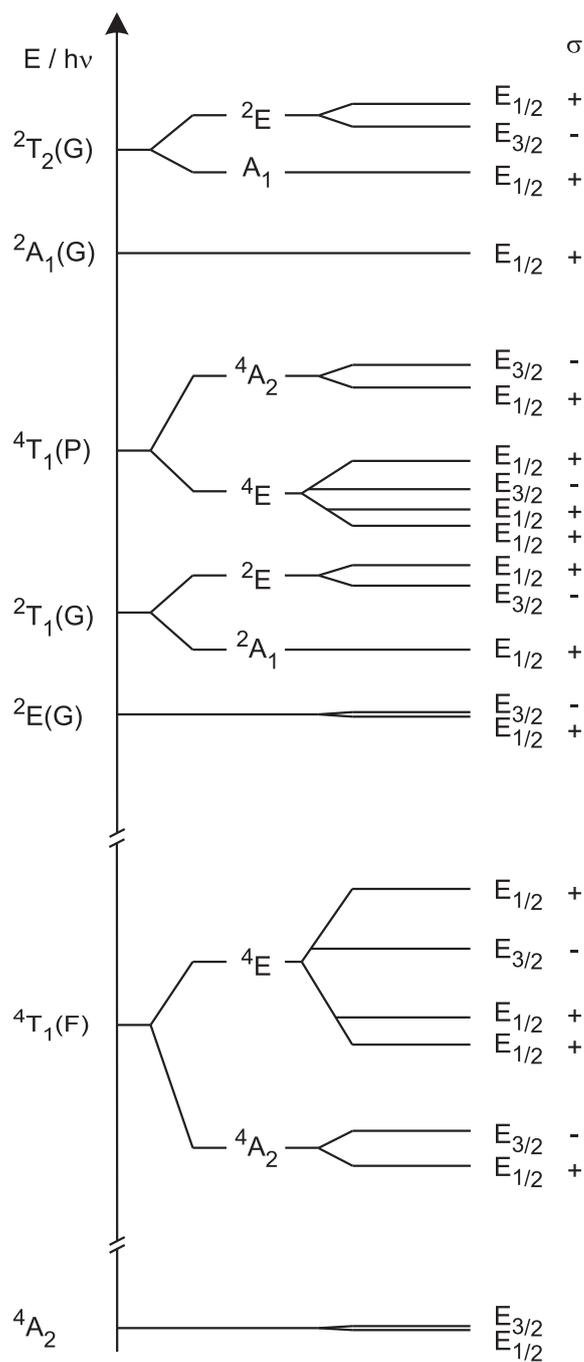
Spin-Bahn-Wechselwirkung spalten diese weiter in insgesamt sechs Übergänge auf [66]. Ein entsprechendes Zustandsschema ist in Abbildung 5.10 dargestellt.

Andere Übergangslinien im Spektrum können phononengekoppelten Übergängen zugeordnet werden.

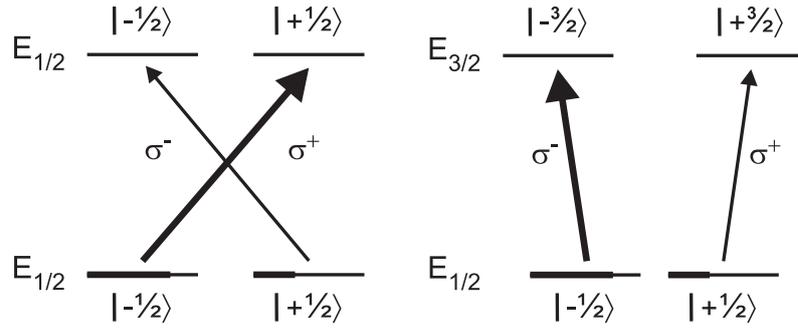
Zur Erklärung der Vorzeichenumkehr im MCD-Spektrum können die zugehörigen *Kastler*-Diagramme in Abbildung 5.11 herangezogen werden. Sie liefern die Polarisation der Übergängen zwischen den beteiligten magnetischen Subniveaus, die den  $E_{1/2}$  und  $E_{3/2}$  Zuständen entstammen. Berücksichtigt man die Unterschiede in der Population der  $|\pm 1/2\rangle$  Unterniveaus des  $E_{1/2}$  Zustands, so findet man den  $E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$  Übergang überwiegend rechts-zirkular (+) polarisiert, während die  $E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$  Übergänge vorwiegend links-zirkular (-) polarisiert sind. Man kann annehmen, dass unter den experimentellen Bedingungen von ca. 1,5 K und 2 T, lediglich der  $E_{1/2}$  Grundzustand besetzt ist, da der  $E_{3/2}$  Grundzustand energetisch  $5,4 \text{ cm}^{-1}$  höher liegt [66]. Eine ähnliche Analyse kann auf die Kristallfeldübergänge des  $\text{Co}^{2+}$  im sichtbaren Spektralbereich (Bereich B) angewandt werden. Hier liegen die Übergänge vom  ${}^4A_2$  Grundzustand in die angeregten Zustände  ${}^2E(G)$ ,  ${}^2T_1(G)$ ,  ${}^4T_1(P)$ ,  ${}^2A_1(G)$  und  ${}^2T_2(G)$ . Durch die Überlagerung der Absorptionslinien ist eine eindeutige Zuordnung des Vorzeichens der MCD-Übergänge nicht immer möglich. Für den  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E(G)$  Übergang auf der niederenergetischen Seite des Absorptionsbandes wird der Vorzeichenwechsel durch das Modell jedoch korrekt vorhergesagt.

Die zusätzliche schwache Absorption bei 1,2 eV (Bereich A in Abbildung 5.9) lässt sich nicht mit  $\text{Co}^{2+}$  in Zusammenhang bringen, da im MCD-Spektrum keine entsprechende Linie beobachtet werden kann. Für den breiten Absorptionsübergang in Bereich B unterhalb der Bandkante, der bei Energien um 2,8 eV beginnt, ist die Situation verschieden: Das Vorzeichen des entsprechenden MCD-Übergangs ist negativ; seine Intensität zeigt sowohl eine Magnetfeld- als auch eine Temperaturabhängigkeit, wie es für die  $\text{Co}^{2+}$  Kristallfeldübergänge allgemein der Fall ist (Abbildung: 5.12).

An einigen der im energieabhängigen Spektrum (Abbildung 5.9) auftretenden Übergänge wurden zusätzlich magnetfeldabhängige MCD-Messungen durchgeführt. Die bei 1,4 und 4,2 K gewonnenen Daten sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Sie zeigen die starke Ähnlichkeit der Feld- und Temperaturabhängigkeiten zwischen den  $\text{Co}^{2+}$  Kristallfeldübergängen bei 0,9 und 2,1 eV und dem Übergang unterhalb der Bandlücke. Es liegt nahe, dass in beiden Fällen der  $\text{Co}^{2+}$  Grundzustand den Ausgangszustand der Übergänge darstellt. Gleichzeitig weist der breite, unstrukturierte



**Abbildung 5.10:** Zustandsschema der  $Co^{2+}$  Kristallfeldübergänge im sichtbaren und infraroten Spektralbereich.



**Abbildung 5.11:** Kastler-Diagramm zur Ermittlung des Vorzeichens der beobachteten MCD-Übergänge.

spektrale Verlauf im MCD-Spektrum oberhalb von 2,8 eV die typische Form eines Umladungs-Übergangs auf. Für  $\text{Co}^{2+}$  sind prinzipiell die zwei folgenden Umladungs-Übergänge vorstellbar:



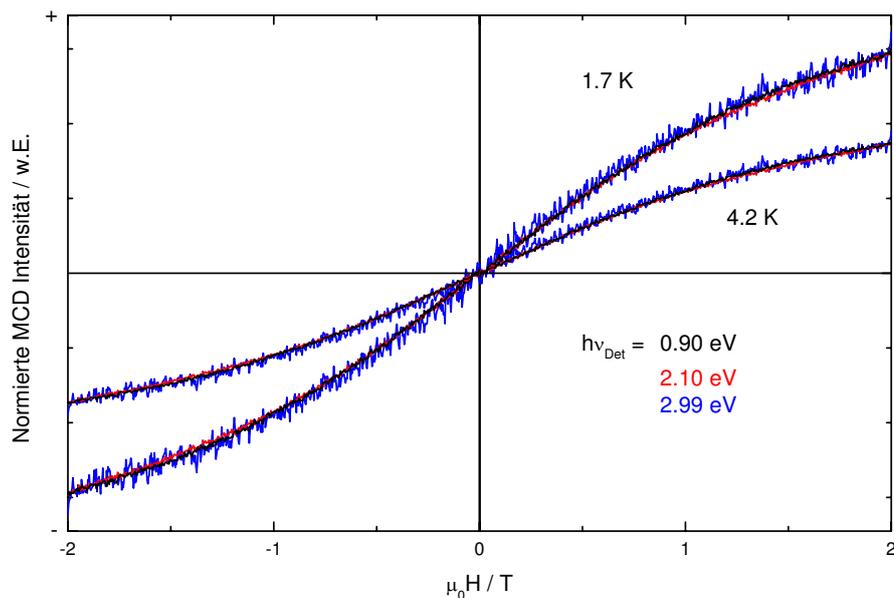
oder



Dabei bezeichnet  $h\nu$  ein Photon mit einer Energie  $> 2,8$  eV,  $h_{VB}$  und  $e_{LB}$  ein Loch im Valenzband, bzw. ein Elektron im Leitungsband. In der Literatur herrscht hinsichtlich dieser Frage keine einheitliche Auffassung: *Kittilstved et al.* halten Prozess (I) für wahrscheinlicher [68]. Prozess (II) wurde bereits zuvor von *Schulz* und *Thiede* mit der Begründung favorisiert, dass es bisher keinen experimentellen Nachweis für andere Ladungszustände als  $\text{Co}^{2+}$  gebe [69].

Unter Berücksichtigung der  $\Gamma_1$  ( ${}^2A_1$ )-Symmetrie des Leitungsbands und der resultierenden Aufspaltung in zwei  $E_{1/2}$  Komponenten im Magnetfeld, liefert das *Kastler*-Diagramm (Abbildung: 5.11) ein positives Vorzeichen für MCD-Prozess (II). Im Gegensatz dazu liefert das Experiment ein negatives Vorzeichen für den MCD-Übergang. Hinsichtlich Prozess (I) muss die Aufspaltung des ( $\Gamma_5, {}^2T_2$ ) Valenzbands in die zwei Zustände  ${}^2E$  ( $\Gamma_7$ ) und  ${}^2A_1$  ( $\Gamma_9$ ) durch Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt werden. Für Übergänge aus dem  $E_{3/2}$  Niveau des  $\Gamma_9$  Zustands wird dann ein negatives Vorzeichen des MCD erwartet. Somit ließe sich Prozess (I) mit den experimentellen Beobachtungen in Einklang bringen.

Eine vergleichbare Unterbandabsorption konnte ebenfalls an Proben mit 30 prozentiger Cobalt-Dotierung beobachtet werden, die durch gepulste Laserdeposition



**Abbildung 5.12:** Normierte Intensität magnetfeld- und temperaturabhängiger MCD-Messungen der  $\text{Co}^{2+}$  Kristallfeldübergänge bei 0,9 und 2,1 eV, sowie des Bandkanten-nahen Übergangs ( $> 2,8$  eV) an Co dotiertem ZnO.

(PLD) hergestellt worden waren [70]. Sie wurde als Oberflächen-Plasmaresonanz von nanometergroßen metallischen Cobalt-Agglomeraten interpretiert, die in der ZnO-Matrix verteilt vorliegen. Zusätzlich wurde in der genannten Studie eine ferromagnetische Resonanz beobachtet, die diese Interpretation zu bestätigen scheint. Eine breite Resonanz die der oben genannten in der Form stark ähnelt, konnte auch an den hier untersuchten, mit 30 % Co dotierten und mit  $\text{Zn}_i$  codotierten, Proben in Raumtemperatur-ESR-Messungen beobachtet werden (siehe Abschnitt 5.4.3).

Die Unterbandabsorption ist jedoch auch in Absorptions- und MCD-Messungen an Proben mit einem Co Gehalt von 2 % zu beobachten, für die in keinem der übrigen verwendeten Charakterisierungsverfahren Hinweise auf die Bildung von Fremdphasen gefunden werden konnten. Auch ESR-Messungen zeigen im Co Konzentrationsbereich von 0 bis 20 % keine entsprechende Resonanz. Wie aus Abbildung 5.12 zu erkennen ist, folgt die Unterbandabsorption der gleichen Magnetfeldabhängigkeit wie die übrigen untersuchten  $\text{Co}^{2+}$ -Übergänge bei 0,9 und 2,1 eV. Die Feldabhängigkeit entspricht in ihrem Verlauf der Brillouin-Funktion (Gleichung 3.8), wobei für  $\text{Co}^{2+}$  und eine senkrechte Ausrichtung der Kristall-c-Achse relativ zum Magnet-

feld  $L = 0$ ,  $S = 3/2$  und  $g_{\perp} = 4,5$  gilt. Diese Feldabhängigkeit weist auf ein rein paramagnetisches Verhalten der optischen Übergänge hin.

Insgesamt zeigen die optischen Messungen, dass im Spektralbereich zwischen 0,75 eV und der Bandkante Übergänge dominieren, die aus  $\text{Co}^{2+}$  Niveaus stammen. Neben detailreichen d-d Übergängen kann auch der  $\text{Co}^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Co}^{+} + h\nu_B$  Übergang beobachtet werden, laut theoretischer Vorhersagen eine der Grundbedingungen für das Auftreten einer ferromagnetischen Ordnung. Die magneto-optischen Eigenschaften der Dünnschichten sind jedoch paramagnetisch, speziell konnte in den MCD-Messungen kein hystereseartiges Verhalten beobachtet werden.

## 5.4 Codotierung mit interstitiellem Zink

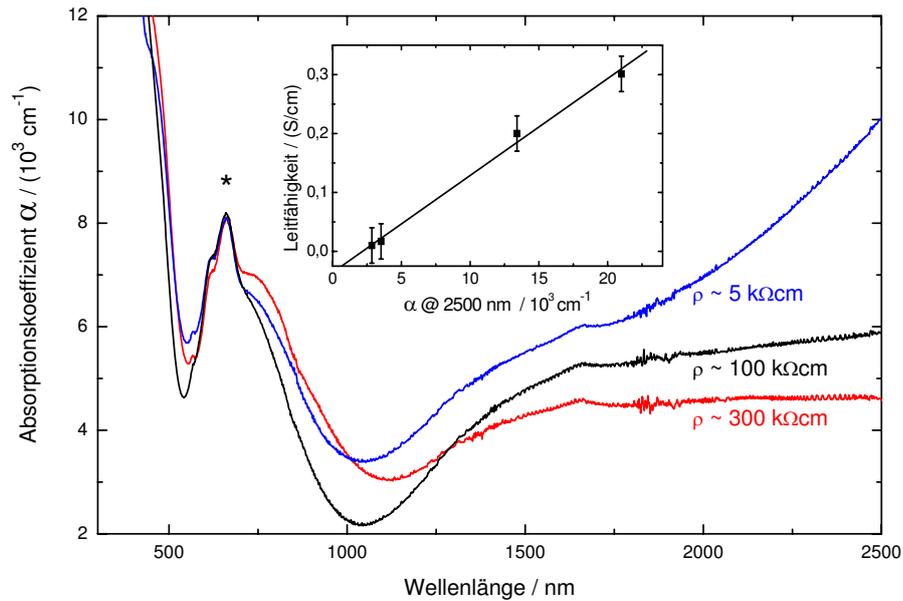
### 5.4.1 Änderung der optischen Absorption

Entsprechend den theoretischen Vorhersagen stellt die gute Leitfähigkeit des Materials eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten einer ferromagnetischen Wechselwirkung dar. Die auf Basis des Sol-Gel-Verfahrens per Tauchbeschichtung hergestellten Proben weisen im Ursprungszustand jedoch einen hohen spezifischen Widerstand auf. Zusätzlich wird durch die Dotierung mit Cobalt die Leitfähigkeit herabgesetzt und der spezifische Widerstand erreicht Werte, die üblicherweise im Bereich  $\rho \geq 60 \text{ M}\Omega\text{cm}$  liegen. Der, im Verhältnis zu epitaktisch hergestellten Proben, deutlich höhere spezifische Widerstand, kann durch die geringere Mobilität der Ladungsträger in der granularen Struktur der nanokristallinen Schichten erklärt werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass interstitiell eingebautes Zink ( $\text{Zn}_i$ ) einen flachen Donator ( $\sim 30 \text{ meV}$ ) in ZnO darstellt [71, 72, 5]. Um die Leitfähigkeit des Materials zu erhöhen wurde daher die Möglichkeit untersucht, mit Hilfe einer  $\text{Zn}_i$ -Codotierung, einen flachen Donatorzustand im ZnCoO-System zu erzeugen. Dazu wurden die Proben nach der Herstellung einem Ausheilprozess in einer Atmosphäre aus Zinkdampf unterzogen. Desweiteren wurden die Auswirkungen dieser Temperaturbehandlung auf die optische Absorption untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 5.13 dargestellt.

Der spezifische Widerstand liegt für unbehandelten Schichten im Bereich zwischen 10 und 100  $\text{M}\Omega\text{cm}$  und fällt nach einstündigem Ausheilen bei 760 K in Zinkdampf um drei Größenordnungen. Diese Veränderung geht einher mit einem Anstieg der optischen Absorption im infraroten Spektralbereich. Eine breite unstrukturierte Absorption in diesem Bereich ist üblicherweise auf eine Absorption durch freie Ladungsträger (*Drude*-Absorption) zurückzuführen [73]. In der Nähe der Bandkante lassen sich die Kristallfeldübergänge des  $\text{Co}^{2+}$  beobachten ( $\star$ ). Die Spektren sind teilweise von einer schichtdickenbedingten oszillatorischen Struktur überlagert.

### 5.4.2 Einfluss auf die Magnetisierung

Typische Ergebnisse der SQUID-Messungen sind in Abbildung 5.14 dargestellt. Die Stärke der Magnetisierung in Abhängigkeit eines externen Magnetfelds ( $M(H)$  Kurven) wurde bei 300 K und 5 K aufgenommen. Dabei kann ein deutlich paramagnetisches Verhalten der mit Co dotierten Probe beobachtet werden, während die

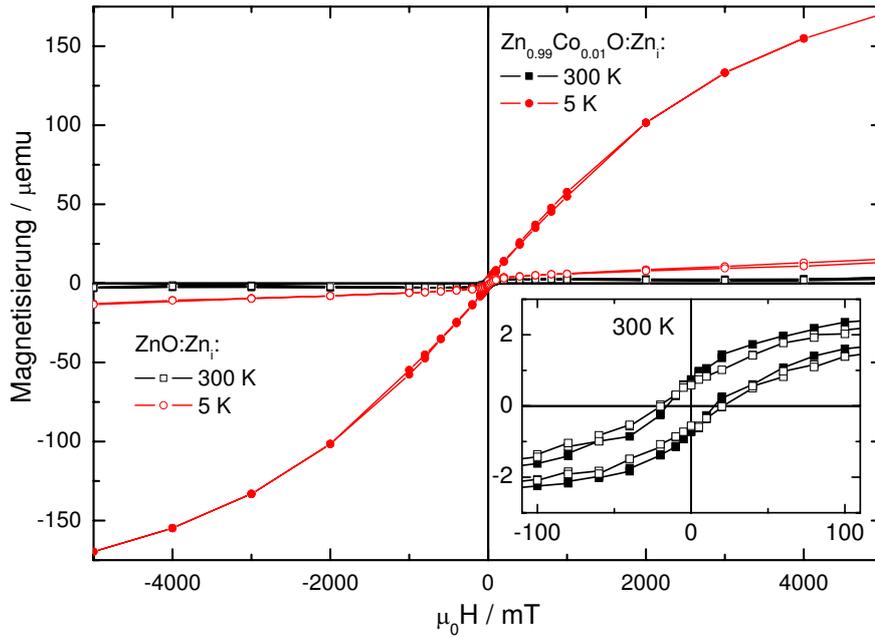


**Abbildung 5.13:** Änderung der Infrarotabsorption nach Ausheilen in Zinkdampf. Die Markierung ( $\star$ ) deutet die Position der  $\text{Co}^{2+}$  Kristallfeldübergänge an. Im Inset ist der entsprechende Anstieg der Leitfähigkeit dargestellt.

Magnetisierung der undotierten Probe sowohl bei 300 als auch bei 5 K geringer ausfällt. Die bei 300 K aufgenommenen Magnetisierungskurven sind im Inset zusätzlich vergrößert dargestellt. Obwohl hier eine magnetische Hysterese zu beobachten ist, sind die Unterschiede zwischen der dotierten und der undotierten Probe jedoch verschwindend klein.

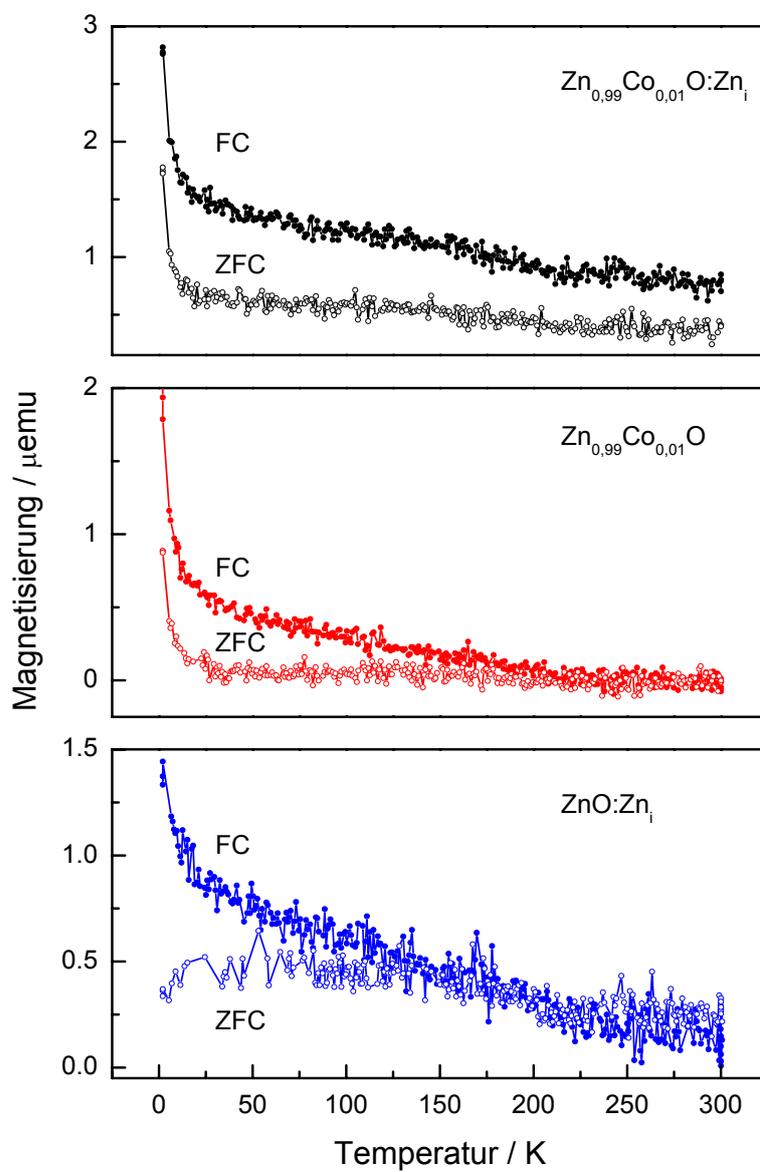
Zusätzlich zu den  $M(H)$ -Messungen wurde die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung mit Hilfe von "Field-Cooled" (FC) und "Zero-Field-Cooled" (ZFC) Messungen bestimmt. Dabei ist für alle Proben bei niedrigen Temperaturen eine Abweichung zwischen der FC und der ZFC-Kurve zu beobachten. Bei der  $\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}:\text{Zn}_i$ -Probe verlaufen die Kurven im gesamten Temperaturbereich bis 300 K getrennt. Für die  $\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}$  und die  $\text{ZnO}:\text{Zn}_i$ -Proben laufen die Kurven bei ca. 200 K, beziehungsweise 140 K zusammen. Die Stärke der Abweichung ist jedoch für alle Proben gering, was auf eine lediglich geringe Spinpolarisation und damit schwache ferromagnetische Kopplung hinweist.

Ein Vergleich der gemessenen Remanenzfelder ist gemeinsam mit den FC/ZFC-Schnittpunkttemperaturen in Abbildung 5.16 dargestellt. Zum Vergleich wurden dabei ein leeres Substrat, eine mit 1 % Cobalt dotierte ZnO-Probe, eine in Zinkdampf

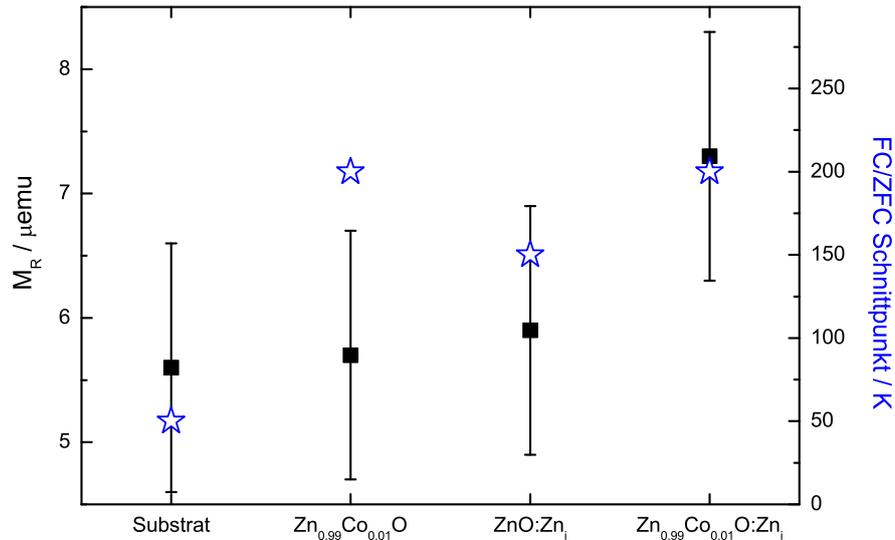


**Abbildung 5.14:** SQUID-Magnetisierungsmessung an  $\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}$  im Vergleich zu einer nominell undotierten Probe bei 300 und 5 K. Beide Proben wurden für 1 h bei  $460^\circ\text{C}$  in Zn-Dampf ausgeheilt. Im eingefügten Graph ist das Verhalten für niedrige Feldstärken bei 300 K vergrößert dargestellt.

getemperte ZnO-Probe, sowie eine in Zinkdampf getemperte mit einem Prozent Cobalt dotierte ZnO-Probe herangezogen. Dabei wurden kleine charakteristische Hysterese an allen untersuchten Proben beobachtet, ihre Werte liegen allerdings in der Nähe der Auflösungsgrenze des SQUID-Magnetometers [74]. Obwohl die FC/ZFC-Kurven für die ZnO:Co Proben bis in den Bereich von 200 K getrennt verlaufen, liefert der getrennte Verlauf auch der Werte für die ZnO-Probe einen Hinweis darauf, dass eine magnetische Kontamination der Proben nicht ausgeschlossen werden kann. Somit erscheinen die ZnO:Co Proben überwiegend paramagnetisch, unabhängig davon, ob sie in Zinkdampf getempert wurden, oder nicht. Die in [Abbildung 5.14](#) beobachtete kleine Hysterese bei 300 K kann als Anzeichen einer schwachen ferromagnetischen Phase gewertet werden. Jedoch kann die Möglichkeit, dass sie lediglich auf einer Verunreinigung der entsprechenden Probe mit magnetischen Atomen oder einer Cobalt-basierten Fremdphase beruht, nicht vollständig ausgeschlossen werden. In der Übersicht ([Abbildung 5.16](#)) ist kein klarer Zusammenhang zwischen der Gesamtmagnetisierung und der jeweiligen Cobalt-Dotierung zu erkennen. Die insge-



**Abbildung 5.15:** Temperaturabhängige "Field-Cooled" (FC) und "Zero-Field-Cooled" (ZFC) Magnetisierung an  $\text{Zn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}$  vor und nach einstündiger Behandlung in Zinkdampf, sowie einer undotierten Referenzprobe ebenfalls nach einstündiger Behandlung in Zinkdampf.

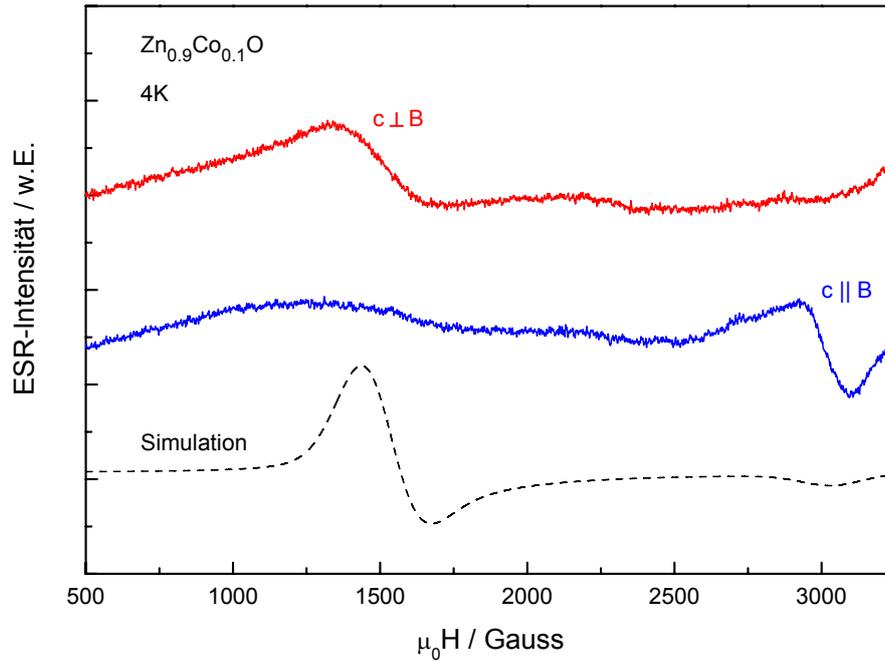


**Abbildung 5.16:** Auftragung der aus den SQUID-Magnetisierungsmessungen ermittelten Remanenzfelder (schwarze Symbole) und der FC/ZFC-Schmelzpunkttemperaturen (blaue Symbole) über der jeweiligen Probenzusammensetzung.

samt kleinen Magnetisierungswerte scheinen vielmehr statistisch verteilt zu sein. Da auch das zusätzliche Einbringen des interstitiellen Zinks die Magnetisierung nicht in der erwarteten Weise beeinflusst, lieferte diese Situation die Motivation für eine tiefere Untersuchung der zugrundeliegenden mikroskopischen Eigenschaften des Materials.

### 5.4.3 Magnetresonanz Eigenschaften

Die hohe Energieauflösung der ESR-Messungen bietet die Möglichkeit, den Grundzustand von Dotieratomen im Detail zu untersuchen. ESR-Spektren einkristalliner und epitaktischer ZnO:Co-Schichten wurden bereits eingehend untersucht [75, 76]. Dabei werden an Einkristallen mit niedriger Cobalt-Dotierkonzentration im Allgemeinen stark anisotrope ESR-Spektren beobachtet. Sie ermöglichten die Beobachtung der Hyperfeinaufspaltung aufgrund des Kernspins ( $I = 7/2$ ) und lieferten so verlässliche Informationen über den Grundzustand des  $\text{Co}^{2+}$  [75]. Die Positionen der Resonanzen liegen hier zwischen  $g_{\perp,eff} = 4,45$  für eine Orientierung der Probe (c-Achse) senkrecht zum angelegten Magnetfeld, bzw.  $g_{\parallel} = 2,25$  für die Orientierung parallel zum Magnetfeld (unter Annahme eines effektiven Spins von  $S = 1/2$ ). Die Spektren weisen des Weiteren eine Oktett-Struktur auf, die aus der Hyperfeinwechselwirkung mit



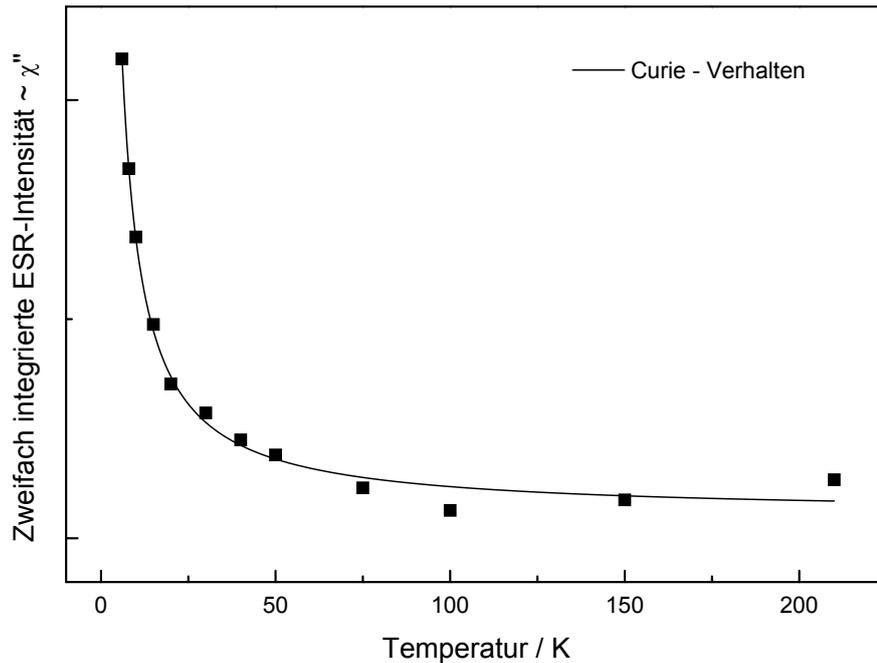
**Abbildung 5.17:** Tieftemperatur (4 K) ESR-Spektrum einer mit 10 % Co dotierten ZnO-Probe (durchgezogene Linien), sowie simuliertes Spektrum für die Werte  $g_{\perp} = 4,45$  und  $g_{\parallel} = 2,25$  aus [76] (unterbrochene Linie). Quelle: [79].

dem Kernspin ( $I = 7/2$ ) des, mit einer Isotopenhäufigkeit von 100 % vorkommenden,  $^{59}\text{Co}$  stammt.

Jedrecy et al. führten später detaillierte ESR-Untersuchungen an  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  Dünnschichten durch, die im PLD-Verfahren hergestellt worden waren. Dabei konnte jedoch, im Widerspruch zu den theoretischen Vorhersagen, kein Beweis für eine ferromagnetische Ordnung bei Raumtemperatur erbracht werden. Schichten mit einem Cobalt-Gehalt von 10 % zeigten die breite Resonanz antiferromagnetisch wechselwirkender  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen. Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen wurde in einer Reihe von Veröffentlichungen von ferromagnetischen Eigenschaften nass-chemisch synthetisierter Zinkcobaltoxide berichtet [77, 78, 68].

In nanokristallinen Schichten ist die Hyperfeinaufspaltung, aufgrund der zufälligen Orientierung der einzelnen Kristallite relativ zum Magnetfeld, nicht zu beobachten. Die Resonanzen erstrecken sich hier statistisch verteilt zwischen den Werten für  $g_{\perp}$  und  $g_{\parallel}$ .

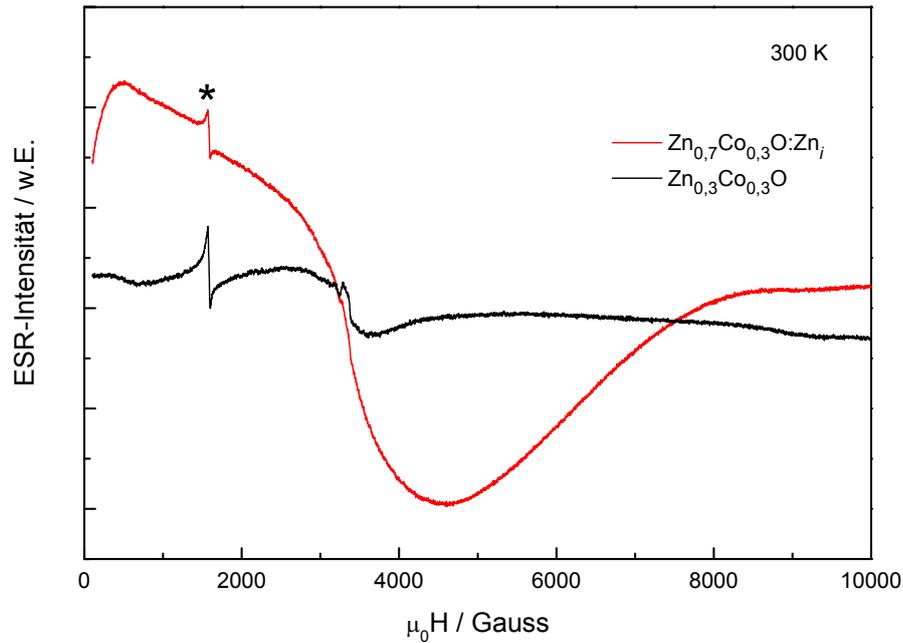
Ein typisches Spektrum ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Die Daten stammen aus



**Abbildung 5.18:** Temperaturabhängige Variation des zweifach integrierten ESR-Signals. Die Werte folgen der durch das Curie-Gesetz gegebenen Temperaturabhängigkeit für paramagnetische Materialien (durchgezogene Linie).

der Untersuchung einer mit 10 % Co dotierten Probe. Der spektrale Verlauf der gemessenen ESR-Intensität entspricht dabei dem, für paramagnetisches Cobalt in nanokristallinem ZnO, zu erwartenden. Die Differenzen in der Signalintensität für Orientierungen der Probe senkrecht und parallel zum externen Magnetfeld weisen auf eine Vorzugsorientierung der Kristallite relativ zum Substrat hin. Die unterbrochene Linie zeigt die errechnete Intensität unter Annahme einer vollständig zufälligen Verteilung der Kristallisierungsrichtungen. Die Abweichungen zwischen gemessenem und errechnetem Spektrum können durch Variationen der Kristallfeldstärke erklärt werden, da sich in den nanokristallinen Schichten ein nicht zu vernachlässigender Teil der Cobalt-Ionen in oberflächennahen Positionen befindet und damit einem Kristallfeld abweichender Stärke ausgesetzt ist. Dieser Effekt und eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen den Cobalt-Ionen können zur beobachteten spektralen Verbreiterung führen.

Die Temperaturabhängigkeit der ESR-Intensität ist in [Abbildung 5.18](#) dargestellt. Da die Intensität der Fläche unter den Absorptionsmaxima entspricht, wurden die



**Abbildung 5.19:** Raumtemperatur ESR-Spektrum von  $\text{Zn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}$ . Beide Proben stammen aus dem gleichen Herstellungsprozess und wurden entweder bei  $460^\circ\text{C}$  für 1 h in Zn-Atmosphäre, bzw. an Laboratmosphäre ausgeheilt. Das mit (\*) markierte schmale Signal stammt aus dem Substrat.

gemessenen magnetfeldabhängigen Spektren zweimal integriert und das Ergebnis über der Temperatur aufgetragen. Bemerkenswert ist hier, dass die Temperaturabhängigkeit keinem Curie-Weiß-artigen Verhalten, entsprechend  $I \sim \frac{C}{T-T_C}$ , folgt. Dieses Verhalten wäre im Fall ferromagnetischer Materialien zu erwarten. Stattdessen kann sie durch das Curie-Gesetz  $I \sim \frac{C}{T}$  beschrieben werden, was auf ein rein paramagnetisches Verhalten des Systems schließen lässt.

Das bei Raumtemperatur aufgenommene ESR-Spektrum von  $\text{Co}^{2+}$  in ZnO (Abbildung: 5.19) unterscheidet sich erheblich von dem bei tiefen Temperaturen aufgenommenen. Die Dotierkonzentration beträgt hier allerdings 30 %. Bei 300 K ist eine breite Resonanzstruktur zu beobachten, die fast den gesamten Feldstärkebereich des Spektrums überspannt.

Eine ähnliche Struktur wurde von Kittilstved *et al.* an, ebenfalls in Zinkdampf ausgeheilten, ZnCoO-Proben beobachtet [68]. Diese Beobachtung wurde als Hinweis auf eine ferromagnetische Wechselwirkung bei Raumtemperatur interpretiert. In diesem Fall ließe sich, für Temperaturen unterhalb der Curie-Temperatur  $T_C$ , ein tempe-

raturunabhängiges ESR-Signal erwarten. Durch die ferromagnetische Wechselwirkung würde das Spinsystem in diesem Temperaturbereich “einfrieren” und wäre so nicht länger in der Lage, der eingestrahlten Mikrowellenanregung zu folgen. In einem idealen System sollte das Signal für Temperaturen unter  $T_C$  sogar vollständig verschwinden. Fluktuationen durch Korngrenzen und oberflächennahe Anteile der Probe könnten jedoch zu erniedrigten Werten für  $T_C$  führen, so, dass auch bei tiefen Temperaturen eine verbleibende ESR-Intensität zu beobachten wäre.

Auch von *von Bardeleben et al.* wurde in einer Studie an Cobalt-dotierten ZnO-Proben eine vergleichbare breite Resonanz, allerdings bei tiefen Temperaturen (4 K), beobachtet [70]: Während die Dotierkonzentration der untersuchten PLD-Proben konstant bei 30 % lag, wurde für die verschiedenen Proben der Sauerstoff-Partialdruck in der PLD-Kammer während des Wachstums variiert. Interessant ist hier, dass die beobachtete breite Resonanz-Struktur nur für die bei niedrigem  $O_2$ -Partialdruck gewachsene Probe beobachtet werden konnte. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt in der Depositionsumgebung nimmt die Struktur stark an Intensität ab und verschwindet schließlich vollständig. Als Interpretation dieser Beobachtung schlagen *von Bardeleben et al.* die Bildung von Cobalt-basierten Fremdphasen aufgrund des niedrigen Sauerstoff-Partialdrucks vor. Insbesondere ferromagnetische metallische Cobalt-Nanoteilchen im Größenbereich um 5 nm, die innerhalb der ZnO-Matrix verteilt vorliegen, könnten eine Erklärung für das beobachtete Spektrum darstellen.

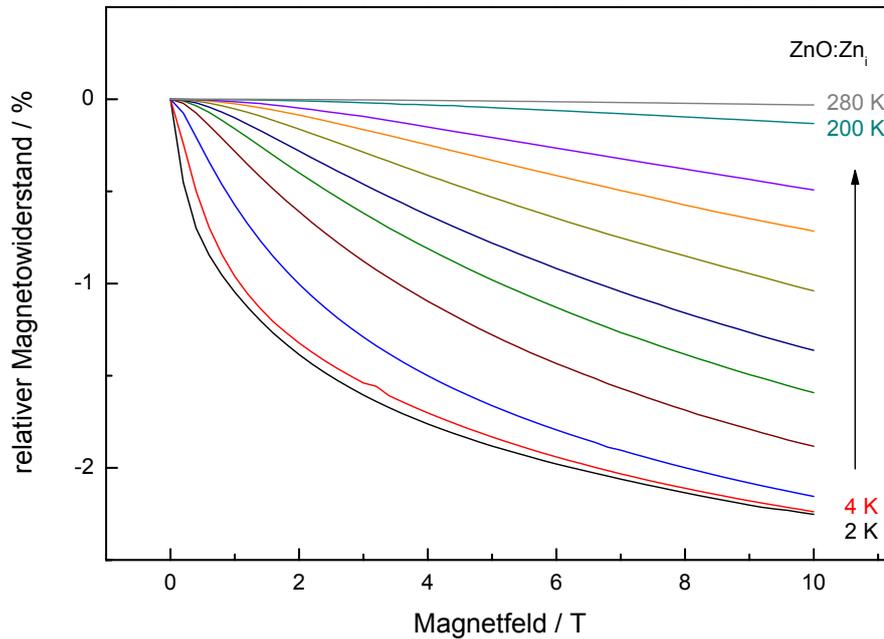
Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit unter Zinkdampf ausgeheilten Schichten verhalten sich, im Hinblick auf die gewonnenen ESR-Ergebnisse, deutlich abweichend: Bei niedrigen Temperaturen, d.h. im Temperaturbereich unterhalb von 150 K, lässt sich an den mit 10 % Co dotierten Proben ein “normales” paramagnetisches Spektrum beobachten (Abbildung: 5.17). Bei höheren Temperaturen nimmt das Signal stark ab und ist bei 300 K nicht länger vorhanden. Für die sehr hoch mit Cobalt dotierten Proben erscheint mit zunehmender Temperatur die breite Resonanz (Abbildung: 5.19), um schließlich bei Raumtemperatur das Spektrum zu dominieren. Die Bestimmung einer genauen Aktivierungsenergie aus diesen Messungen gestaltet sich schwierig, jedoch findet im entsprechenden Temperaturbereich gewöhnlich die Ionisation der flachen Donatoren statt. Die elektrische Leitfähigkeit der in Zinkdampf ausgeheilten Proben war im Temperaturbereich zwischen 10 und 100 K im Wesentlichen temperaturunabhängig, was einen Hinweis auf eine  $Zn_i$  Dotierung nahe am metallischen Limit liefert. Weiterhin könnte dies als Erklärung für die Beobachtung der breiten unstrukturierten Resonanz anstelle des schmalen Linienspektrums

dienen, welches für interstitielles Zink in niedriger Konzentration zu erwarten wäre [6].

In Anbetracht der experimentellen Ergebnisse scheint die von *Kittilstved et al.* vorgeschlagene Interpretation nicht geeignet, die Eigenschaften der hier untersuchten Proben zu erklären. Insbesondere das bei tiefen Temperaturen beobachtete Verhalten lässt sich mit der Interpretation nicht in Einklang bringen. Die von *von Bardeleben et al.* vorgeschlagene Interpretation wurde hingegen, anhand von mit 30 % Co sehr hoch dotierten Proben, entwickelt und ließe sich in der Tat mit den hier gewonnenen Ergebnissen in Übereinstimmung bringen. Für die hoch dotierten Proben konnten in Röntgenbeugungs- und Absorptionsmessungen, sowie in Messungen des magnetischen Zirkulardichroismus bereits Belege für die Existenz von Co-basierten Fremdphasen gefunden werden (siehe Abschnitte 5.1 und 5.3). Es kann zudem vermutet werden, dass diese Fremdphasen unter den Bedingungen der Temperaturbehandlung in Zn-Atmosphäre zum Teil reduziert werden, um anschließend in Form nanometergroßer metallischer Cobalt-Cluster vorzuliegen. Cobalt-Nanoteilchen in dieser Form wären dann tatsächlich in der Lage, die gewonnenen ESR-Ergebnisse zu erklären. Für die Proben mit niedrigerer Co Konzentration konnten innerhalb der übrigen Charakterisierungsverfahren keine Hinweise auf das Vorhandensein von Fremdphasen gefunden werden. Dementsprechend ist für diese Proben auch in den ESR-Messungen lediglich paramagnetisches Verhalten zu beobachten.

Bis zu diesem Punkt lässt sich sagen, dass die nass-chemisch hergestellten nanokristallinen Dünnschichten, in Bezug auf den Cobalt-Einbau, Eigenschaften zeigen, die denen anders hergestellter Schichten sehr ähneln. Die ESR-Messungen weisen auf einen höheren Grad an struktureller Unordnung, verglichen mit epitaktisch abgeschiedenen oder einkristallin gewachsenen Proben, hin. Diese Unordnung hat ihre Ursache in der granularen Struktur der Schichten. Gleichzeitig kann kein Hinweis auf eine erhöhte Konzentration unbekannter Defekte, weder intrinsisch noch extrinsisch, gefunden werden. Der Einbau von Cobalt und zusätzlich eines flachen Donators waren als notwendige Bedingungen für das Auftreten einer ferromagnetischen Wechselwirkung spezifiziert worden. Im Hinblick auf die gewonnenen Ergebnisse scheint dies jedoch keine ausreichende Bedingung zu sein.

## 5.5 Magnetowiderstand



**Abbildung 5.20:** Temperaturabhängigkeit des relativen Magnetowiderstands einer ZnO:Zn<sub>i</sub> Dünnschicht.

Die Eigenschaft, die über die Nutzbarkeit eines Materialsystems als Ausgangsstoff für Spintronic-Bauelemente entscheidet, ist die Fähigkeit zur Spin-Polarisation der Ladungsträger. Um direkte Informationen über diese Eigenschaften zu gewinnen, wurden die Magnetotransport-Eigenschaften des Materials untersucht.

Abbildung 5.20 zeigt exemplarisch Ergebnisse dieser Messungen an einer undotierten ZnO:Zn<sub>i</sub>-Referenzprobe. Zu beobachten ist ein schwach negativer Magnetowiderstand (MR) im gesamten Temperaturbereich, der mit der Stärke des angelegten Magnetfelds zunimmt. Mit steigender Temperatur nimmt der negative MR ab und verschwindet ab einer Temperatur von 280 K fast vollständig. Eine Erklärung für das Auftreten des negativen MR kann der Effekt der schwachen Lokalisierung (*Anderson* Lokalisierung) liefern. Nach *Pikus* und *Pikus* [80] kann die schwache Lokalisierung in Kristallen vom Wurzit-Typ einen negativen MR verursachen. Diese Beobachtung wurde von *Andrearczyk et. al* bestätigt [81]. Im Bereich der schwachen Lokalisierung stellt die elastische Streuung der Ladungsträger an Gitterfehlern den dominierenden Streuprozess dar. (Teilchen-) Wellen können durch Mehrfachstreuung auf geschlossene Bahnen gezwungen werden. Prinzipiell können die geschlossenen Bahnen dabei

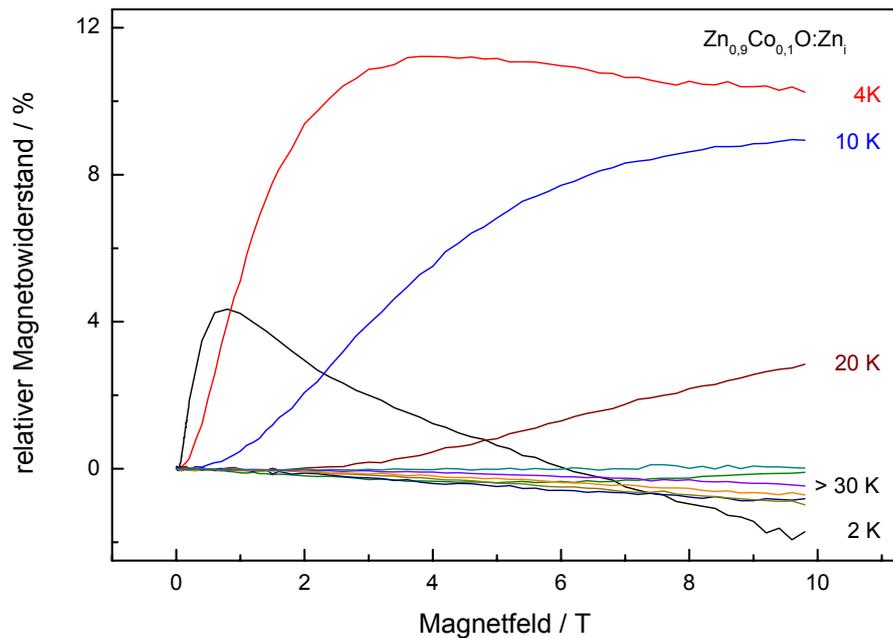


Abbildung 5.21: Temperaturabhängigkeit des relativen Magnetowiderstands einer  $Zn_{0,9}Co_{0,1}O:Zn_i$  Dünnschicht.

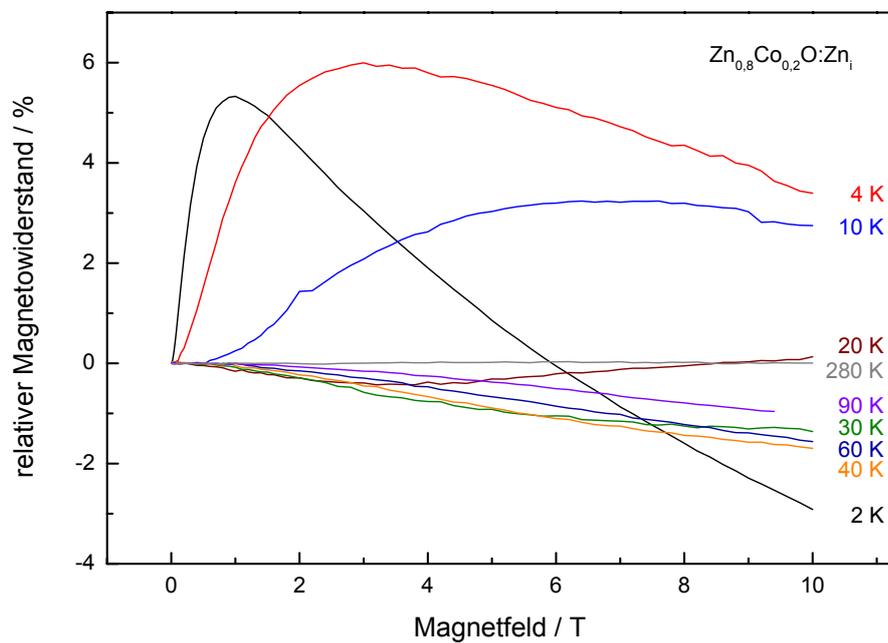
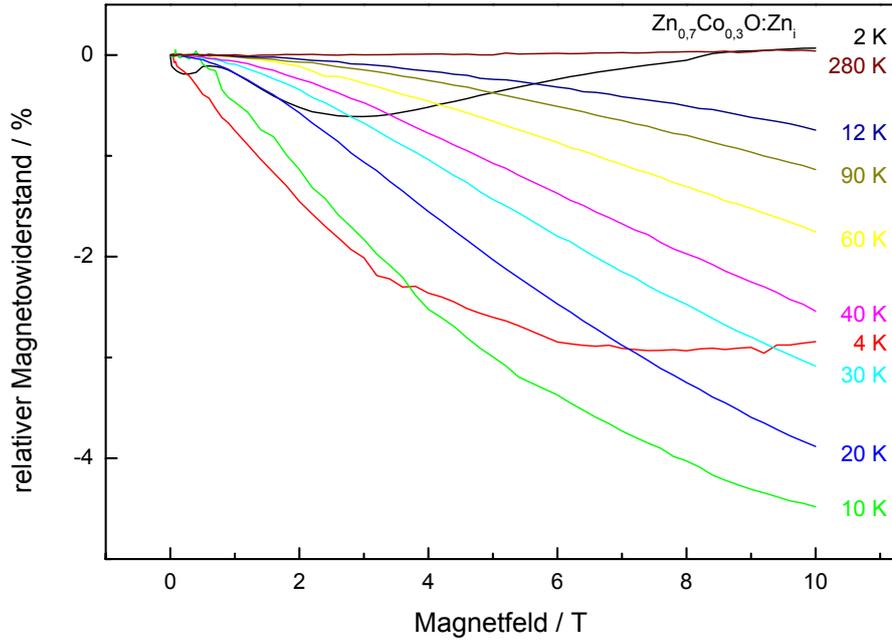


Abbildung 5.22: Temperaturabhängigkeit des relativen Magnetowiderstands von  $Zn_{0,8}Co_{0,2}O:Zn_i$ .



**Abbildung 5.23:** Temperaturabhängigkeit des relativen Magnetowiderstand einer  $\text{Zn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}:\text{Zn}_i$  Dünnschicht.

auch in entgegengesetzter Richtung durchlaufen werden (Zeitumkehr-Symmetrie). Da die Wellen in beiden Richtungen die gleiche Phasenänderung erfahren, können sie innerhalb ihrer Kohärenzlänge konstruktiv mit sich selbst interferieren. Konstruktive Interferenz zwischen zwei Elektronenwellen kann so einen zusätzlichen Beitrag zum Widerstand leisten. In einem Magnetfeld kann die Zeitumkehr-Symmetrie gebrochen werden und so zum beobachteten negativen MR führen [82, 83].

Die Dotierung der Proben mit Co bewirkt zwei wesentliche Änderungen des Transportverhaltens. Zum Einen führt es zu einer Zunahme des spezifischen elektrischen Widerstands im Material, zum Anderen ändert sich der MR drastisch, wie in den Abbildungen 5.21, 5.22 und 5.23 für verschiedene Co Konzentrationen gezeigt. Bei tiefen Temperaturen zeigen die Proben mit niedriger Co Dotierkonzentration einen zusätzlichen Anteil positiven Magnetowiderstands. Besonders die Probe mit einer Co Konzentration von 10 % zeigt bei 2 K und schwachem Magnetfeld einen starken positiven MR. Mit zunehmender Magnetfeldstärke steigt der MR auf einen Maximalwert bei 0,8 T an, für höhere Felder dominiert der negative Anteil des MR. Dies führt zu einer Abnahme und schließlich zu einem insgesamt schwachen negativen MR für hohe Magnetfeldstärken. Bei 4 K verschiebt sich das Maximum des MR in Richtung größerer Felder, zudem erscheint der positive MR stärker ausgeprägt.

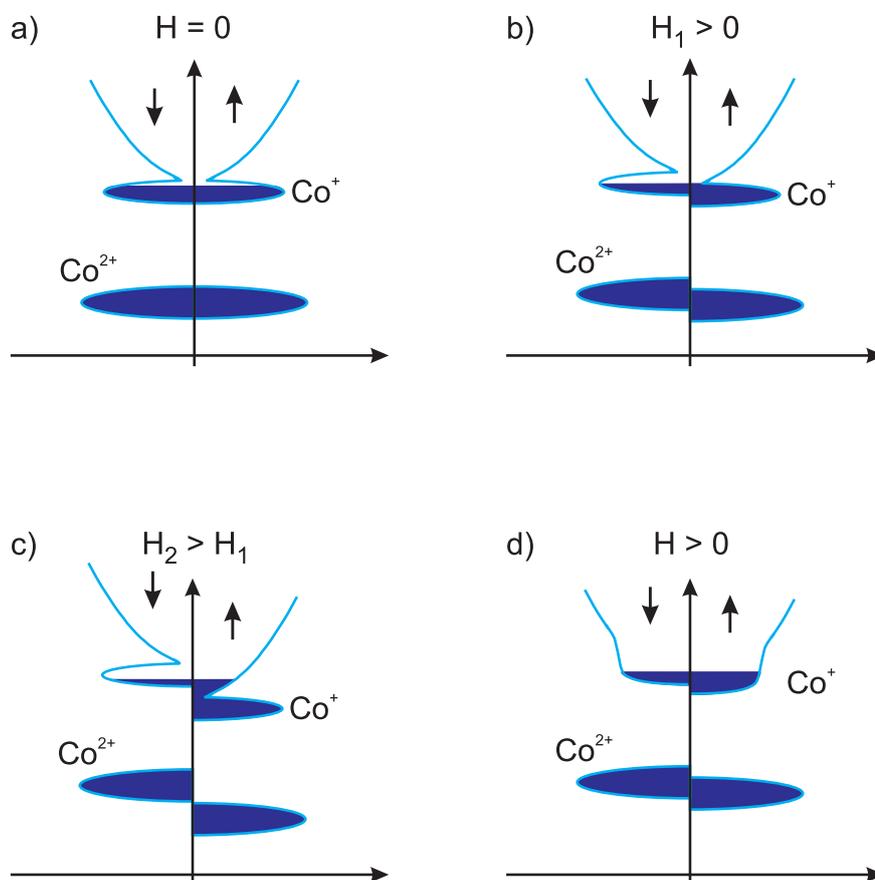
Dies führt zu einer nur geringen Abnahme des MR bei hohen Feldern. Für noch höhere Temperaturen nimmt der MR wieder ab, so dass oberhalb von 40 K nur ein schwacher negativer MR beobachtet werden kann.

Eine Erhöhung der Co Konzentration führt zu einer Abnahme des positiven MR. Für die mit 20 % Co dotierte Probe ist der positive MR bei 10 K mit 6 % wesentlich schwächer als für die mit 10 % Co dotierte Probe (11 %). Zusätzlich zum niedrigeren Maximalwert kann eine stärkere Abnahme des MR in Richtung höherer Magnetfeldstärken für diese Probe beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen zeigt diese Probe einen deutlich stärkeren negativen MR als die mit 10 % Co dotierte. Die mit 30 % Co dotierte Probe weist beinahe über den gesamten Temperaturbereich einen negativen MR auf. Lediglich bei 2 und 4 K kann ein schwacher zusätzlicher MR beobachtet werden, insbesondere für hohe Feldstärken. Für Temperaturen oberhalb von 10 K wird nur negativer MR beobachtet.

Die durch den Einbau von Co bewirkten Änderungen in den Transporteigenschaften könnten qualitativ durch Annahme eines zusätzlichen Störstellenniveaus unterhalb des Leitungsbands erklärt werden. Diese Interpretation stünde mit den Ergebnissen der hier durchgeführten MCD-Messungen in Einklang und würde auch durch die Ergebnisse anderer Gruppen bestätigt [68, 5]. Das interstitielle Zink ( $Zn_i$ ) bildet als flacher Donator zusammen mit dem Co Niveau durch Umladung ein breites  $Zn_i/Co$  Störstellenniveau. Die Ausbildung dieses Bands führt effektiv zu einer Abnahme der Ladungsträger und damit zu einer Zunahme des Widerstands. Die sich ergebende Bandstruktur ist schematisch in Abbildung 5.24 (a) dargestellt.

Durch Anlegen eines äußeren Magnetfelds kommt es durch Spin-Bahn-Wechselwirkung zu einer gigantischen *Zeeman*-Aufspaltung der verschiedenen Spin-Unterbänder des Leitungsbands.

Aufgrund der Neuverteilung der Ladungsträger führt dies zu einer Änderung der Zustandsdichte (DOS) im Bereich der Fermienergie  $E_F$ . Diese Änderungen sind für den beobachteten positiven MR verantwortlich. Die Situation für ZnCoO mit einer Co Dotierkonzentration von 10 %, schwachen Magnetfeldern und niedrigen Temperaturen ist schematisch in Abbildung 5.24 (b) dargestellt. Der Überlapp zwischen Störstellen- und Leitungsband ist relativ klein, so dass die Zustandsdichte bei  $E_F$  zwischen diesen Bändern gering ist. Die s-d-Austauschwechselwirkung bewirkt eine Bandverschiebung der verschiedenen Spin-Unterbänder. Die Fermienergie, die im Störstellenband liegt, wird im Unterband der Majoritätsladungsträger effektiv angehoben und im Minoritätsladungsträger-Unterband abgesenkt. Durch die Form der



**Abbildung 5.24:** a) Bandstrukturschema des Zn/Co Störstellen-niveaus in ZnCoO in Abwesenheit eines externen Magnetfelds. b) bis d) Einfluss eines externen Magnetfelds auf die Bandstruktur von ZnCoO. Bei kleinen Magnetfeldern und niedrigen Dotierkonzentrationen (a) führt das Magnetfeld zu einer Abnahme der Zustandsdichte (DOS) und damit zu einem positiven Magnetowiderstand (MR). b) Für höhere Felder nimmt die DOS wieder zu, was in einem negativen MR resultiert. c) Eine hohe Co Dotierkonzentration führt zu einer Verbreiterung des Störstellenbands. Durch die Aufspaltung des Bands kommt es zu einer Zunahme der DOS und damit zu einem negativen MR.

Bänder führt dies zu einer Abnahme der Zustandsdichte im Bereich der Fermienergie und so zu einem positiven Magnetowiderstand bei schwachen Magnetfeldern und tiefen Temperaturen. Für stärkere Felder vergrößert sich die Bandverschiebung, die Zustandsdichte bei  $E_F$  nimmt wieder zu, wie in Abbildung 5.24 (c) gezeigt. Dies führt zu einem negativen MR bei hohen Magnetfeldstärken. Eine Erhöhung der Temperatur hat im Wesentlichen zwei Effekte: Auf der einen Seite wird der Besetzungsunterschied verringert, auf der anderen Seite wird der Transport zunehmend von Zuständen im Leitungsband anstatt des Störstellenbands dominiert. Beide Einflüsse verringern den positiven Beitrag zum MR. Für hohe Temperaturen ( $> 40$  K) findet der Transport vollständig über Leitungsbandzustände statt, so dass sich nur noch negativer MR beobachten lässt. Durch Erhöhung der Co Dotierkonzentration verbreitert sich das Störstellenband, wie in Abbildung 5.24 (d) schematisch dargestellt. Der Überlapp zwischen Störstellen- und Leitungsband nimmt zu. Die Änderung der Zustandsdichte mit dem Magnetfeld ist daher weniger ausgeprägt als für niedrigere Dotierkonzentrationen. Infolgedessen führt die Bandaufspaltung im Magnetfeld hauptsächlich zu einem negativen Beitrag zum MR. Lediglich für tiefe Temperaturen lässt sich ein kleiner positiver Anteil zum Magnetowiderstand beobachten.

## 6 Zusammenfassung

Für einen Einsatz des Halbleiters Zinkoxid als Ausgangsmaterial für spintronische Bauelemente sind die magnetischen Eigenschaften des Materialsystems von wesentlicher Bedeutung. Insbesondere die Fähigkeit zur Erzeugung spinpolarisierter Ladungsträger stellt eine notwendige Bedingung an das Materialsystem dar.

Seit dem Jahr 1999 veröffentlichte theoretische Modelle sagen für Systeme auf Basis von Cobalt-dotiertem Zinkoxid die Bildung einer ferromagnetischen Ordnung mit *Curie*-Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur voraus. Wesentliche Bedingung für das Auftreten der ferromagnetischen Wechselwirkung ist das Vorhandensein von zusätzlichen Ladungsträgern, die mit den d-Zuständen des Cobalts wechselwirken.

Mit der Methode der Tauchbeschichtung steht ein Verfahren zur Herstellung von dotierten nanokristallinen Zinkoxid-Dünnschichten aus kolloidalen Vorstufen zur Verfügung. Die derart hergestellten Schichten weisen eine hohe optische Qualität auf und sind für zahlreiche Charakterisierungsverfahren zugänglich.

Das Ziel dieser Arbeit stellt die Herstellung von Cobalt-dotierten Zinkoxid-Dünnschichten mit Hilfe des Tauchbeschichtungsverfahrens, die Charakterisierung der Eigenschaften des Materials sowie die Untersuchung der durch zusätzliche Dotierung mit flachen Donatoren entstehenden Effekte auf die magnetischen Eigenschaften und den Ladungsträgertransport dar.

Die strukturelle Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie weist auf ein einphasiges nanokristallines Wachstum des ZnO in Wurtzitstruktur bei einer mittleren Teilchengröße zwischen 20 und 30 nm hin. Cobalt-basierte Fremdphasen können lediglich für Dotierkonzentrationen oberhalb von 20 % beobachtet werden.

Die Interpretation der optischen Messungen und der Magnetresonanz-Untersuchungen lässt keinen Zweifel am Einbau des Co im  $2+$  Ladungszustand auf dem Gitterplatz des Zinks in  $3d^7$  Konfiguration. In Messungen der optischen Absorption und des magnetischen Zirkulardichroismus (MCD) sind die internen Kristallfeldübergänge des  $\text{Co}^{2+}$  im sichtbaren und zusätzlich im nahen infraroten Spektralbereich zu beobach-

ten. Zusätzlich kann oberhalb von 2,8 eV ein breiter Absorptionsübergang beobachtet werden, der ein ähnliches Verhalten bzgl. des MCD aufweist wie das  $\text{Co}^{2+}$  und bereits früher einem  $\text{Co}^{2+/+}$  Ladungsträgerübergang zugeordnet wurde [68]. Sowohl MCD- als auch ESR-Messungen lassen auf ein rein paramagnetisches Verhalten des Materials schließen.

Für interstitiell in ZnO eingebautes Zn ( $\text{ZnO}:\text{Zn}_i$ ) ist die Bildung eines flachen Donatorniveaus bekannt. Durch Ausheilen der Proben in Zinkdampf konnte ein interstitieller Einbau des Zinks erreicht werden. Die Bildung eines entsprechenden flachen Donatorzustands lässt sich durch Beobachtung der Absorption durch freie Ladungsträger im nahen Infrarotbereich kontrollieren.

Damit können die oben genannten wesentlichen Bedingungen des theoretischen Modells als erfüllt betrachtet werden.

Tatsächlich ließen sich in SQUID-Magnetisierungsmessungen charakteristische Hysteresekurven bis 300 K beobachten. Die Ergebnisse dieser Messungen scheinen jedoch einer statistischen Verteilung zu unterliegen und lassen keine Korrelation mit der spezifischen Dotierung der jeweiligen Probe erkennen. Diese widersprüchliche Situation diente als Anlass einer detaillierten Untersuchung im Hinblick auf die Ladungsträgereigenschaften des Materials.

Um den Einfluss der Dotierung auf die Ladungsträger zu untersuchen, wurden Magnetotransport-Experimente durchgeführt. Wiederum und entsprechend den Ergebnissen der MCD- und ESR-Untersuchungen, konnten keine Anzeichen einer ferromagnetischen Ordnung gefunden werden. Statt dessen lässt sich das in den Experimenten beobachtete Verhalten durch die Bildung eines gemeinsamen Störstellenbandes aus flachem Donator- und Co-Niveau erklären.

Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Experimente weisen darauf hin, dass eine kombinierte Dotierung von ZnO mit Co und einem flachem Donator wie interstitiellem Zink nicht ausreichend ist, um ferromagnetische Eigenschaften im Material zu induzieren. Obwohl in SQUID-Messungen charakteristische Hysteresen beobachtet werden konnten, sind die Ergebnisse dieser Experimente kaum reproduzierbar und lassen sich nicht mit den Ergebnissen der anderen Untersuchungsmethoden in Einklang bringen.

Während die beobachteten Eigenschaften der nass-chemisch synthetisierten Proben denen, kürzlich in hoher struktureller Perfektion hergestellter, PLD-Proben [74] ähneln, weisen aktuelle Studien auf einen Einfluss von Defekten, entweder intrinsischen

Ursprungs oder durch verborgene Fremdphasen, auf die magnetischen Eigenschaften hin [84].

Diese Vermutungen können insoweit unterstützt werden, als dass die nass-chemisch mit Hilfe eines Tauchbeschichtungsprozesses hergestellten Proben keine derartigen Defekte in ausreichender Konzentration enthalten. Gleichwohl können die Proben als Ausgangsmaterial zur kontrollierten Einbringung solcher Defekte im Rahmen zukünftiger Studien dienen.



# Literaturverzeichnis

- [1] DIETL, T., H. OHNO, F. MATSUKURA, J. CIBERT und D. FERRAND: *Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors*. Science, 287(5455):1019–1022, 2000. [1](#), [2.5](#), [2.5](#)
- [2] SATO, K. und H. KATAYAMA-YOSHIDA: *Electronic structure and ferromagnetism of transition-metal-impurity-doped zinc oxide*. Physica B: Condensed Matter, 308-310:904–907, Dezember 2001. [1](#), [2.5](#)
- [3] WANG, K. Y., R. P. CAMPION, K. W. EDMONDS, M. SAWICKI, T. DIETL, C. T. FOXON und B. L. GALLAGHER: *Magnetism in (Ga,Mn)As Thin Films With TC Up To 173K*. 2004. [1](#)
- [4] COEY, J. M. D., M. VENKATESAN und C. B. FITZGERALD: *Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides*. Nat Mater, 4(2):173–179, Februar 2005. [1](#), [2.4](#), [2.5](#)
- [5] SCHWARTZ, D. A. und D. R. GAMELIN: *Reversible 300K Ferromagnetic Ordering in a Diluted Magnetic Semiconductor*. Advanced Materials, 16(23-24):2115–2119, 2004. [1](#), [4.4](#), [5.4.1](#), [5.5](#)
- [6] SANN, J., J. STEHR, A. HOFSTAETTER, D. M. HOFMANN, A. NEUMANN, M. LERCH, U. HABOECK, A. HOFFMANN und C. THOMSEN: *Zn interstitial related donors in ammonia-treated ZnO powders*. Phys. Rev. B, 76(19):195203–6, November 2007. [1](#), [4.4](#), [5.4.3](#)
- [7] LANDOLT-BOERNSTEIN: *New Series*, Band 17 B. Springer, Heidelberg, 1999. [2.1](#)
- [8] MEYER, B. K., H. ALVES, D. M. HOFMANN, W. KRIEGSEIS, D. FORSTER, F. BERTRAM, J. CHRISTEN, A. HOFMANN, M. STRASSBURG, M. DWORZAK, U. HABOECK und A. V. RODINA: *Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO*. Phys. Stat. Sol. (b), 241(No. 2):231–260, Januar 2004. [2.2](#), [2.1](#)

- [9] KLINGSHIRN, C.: *ZnO: From basics towards applications*. *physica status solidi* (b), 244:3027–3073, 2007. [2.1](#)
- [10] KLINGSHIRN, C.: *ZnO: Material, Physics and Applications*. *ChemPhysChem*, 8:782–803, 2007. [2.1](#)
- [11] JIN, ZHENGWU, T. FUKUMURA, M. KAWASAKI, K. ANDO, H. SAITO, T. SEKIGUCHI, Y. Z. YOO, M. MURAKAMI, Y. MATSUMOTO, T. HASEGAWA und H. KOINUMA: *High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: A series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties*. *Applied Physics Letters*, 78:3824–3826, Juni 2001. [2.1](#), [5.1](#)
- [12] KIM, JAE HYUN, HYOJIN KIM, DOJIN KIM, YOUNG EON IHM und WOONG KIL CHOO: *Magnetic properties of epitaxially grown semiconducting  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films by pulsed laser deposition*. *Journal of Applied Physics*, 92:6066–6071, November 2002. [2.1](#), [5.1](#)
- [13] LEE, HYEON-JUN, SE-YOUNG JEONG, CHAE RYONG CHO und CHUL HONG PARK: *Study of diluted magnetic semiconductor: Co-doped ZnO*. *Appl. Phys. Lett.*, 81(21):4020–4022, November 2002. [2.1](#), [5.1](#)
- [14] PRELLIER, W., A. FOUCHET und B. MERCEY: *Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(37):R1583–R1601, 2003. [2.1](#)
- [15] PARK, JUNG H., MIN G. KIM, HYUN M. JANG, SANGWOO RYU und YOUNG M. KIM: *Co-metal clustering as the origin of ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films*. *Applied Physics Letters*, 84:1338–1340, Februar 2004. [2.1](#), [5.1](#)
- [16] RAMACHANDRAN, S., ASHUTOSH TIWARI und J. NARAYAN:  *$Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ -based diluted magnetic semiconducting thin films*. *Applied Physics Letters*, 84:5255–5257, Juni 2004. [2.1](#)
- [17] UEDA, KENJI, HITOSHI TABATA und TOMOJI KAWAI: *Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films*. *Appl. Phys. Lett.*, 79(7):988–990, August 2001. [2.1](#), [5.1](#)
- [18] VENKATESAN, M., C. B. FITZGERALD, J. G. LUNNEY und J. M. D. COEY: *Anisotropic Ferromagnetism in Substituted Zinc Oxide*. *Physical Review Letters*, 93:177206, Oktober 2004. Copyright (C) 2008 The American Physical Society; Please report any problems to [prola@aps.org](mailto:prola@aps.org). [2.1](#), [2.5](#)

- [19] YIN, ZHIGANG, NUOFU CHEN, CHUNLIN CHAI und FEI YANG: *Structural and magnetic properties of insulating  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films*. Journal of Applied Physics, 96:5093–5096, November 2004. 2.1
- [20] DAS SARMA, SANKAR: *Spintronics*. American Scientist, 89:516, 2001. Feature Article. 2.2
- [21] GRÜNBERG, PETER: *Kopplung macht den Widerstand*. Physik Journal, 6:33, 2007. 2.2
- [22] MAUGER, A und C. GODART: *The magnetic, optical, and transport properties of representatives of a class of magnetic semiconductors: The europium chalcogenides*. Physics Reports, 141(2-3):51–176, August 1986. 2.3
- [23] OHNO, H.: *Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic*. Science, 281(5379):951–956, August 1998. 2.3
- [24] FURDYNA, J. K.: *Diluted magnetic semiconductors*. Journal of Applied Physics, 64(4):R29–R64, 1988. 2.3
- [25] JUNGWIRTH, T., K. Y. WANG, J. MAŠEK, K. W. EDMONDS, JÜRGEN KÖNIG, JAIRO SINOVA, M. POLINI, N. A. GONCHARUK, A. H. MACDONALD, M. SAWICKI, A. W. RUSHFORTH, R. P. CAMPION, L. X. ZHAO, C. T. FOXON und B. L. GALLAGHER: *Prospects for high temperature ferromagnetism in (Ga,Mn)As semiconductors*. Phys. Rev. B, 72(16):165204, Oct 2005. 2.3
- [26] MATSUMOTO, YUJI, MAKOTO MURAKAMI, TOMOJI SHONO, TETSUYA HASEGAWA, TOMOTERU FUKUMURA, MASASHI KAWASAKI, PARHAT AHMET, TOYOHIRO CHIKYOW, SHIN YA KOSHIHARA und HIDEOMI KOINUMA: *Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide*. Science, 291(5505):854–856, Februar 2001. 2.3
- [27] FUKUMURA, T., ZHENGWU JIN, A. OHTOMO, H. KOINUMA und M. KAWASAKI: *An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO*. Applied Physics Letters, 75(21):3366–3368, November 1999. 2.3
- [28] BERGMANN, SCHÄFER: *Lehrbuch der Experimentalphysik: Festkörper*, Band 6. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1992. 2.4, 2.4.1
- [29] JANISCH, REBECCA, PRIYA GOPAL und NICOLA A SPALDIN: *Transition metal-doped  $TiO_2$  and ZnO - present status of the field*. Journal of Physics: Condensed Matter, 17(27):R657–R689, 2005. 2.4, 2.4.2
- [30] ZENER, C.: *Interaction Between the d Shells in the Transition Metals*. Phys. Rev., 81(3):440–, Februar 1951. 2.4.2

- [31] ZENER, CLARENCE: *Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure*. Physical Review, 82(3):403, Mai 1951. Copyright (C) 2009 The American Physical Society; Please report any problems to prola@aps.org. 2.4.2
- [32] WOLFF, P. A., R. N. BHATT und A. C. DURST: *Polaron-polaron interactions in diluted magnetic semiconductors*. The 40th annual conference on magnetism and magnetic materials, 79(8):5196–5198, 1996. 2.4.3
- [33] KAMINSKI, A. und S. DAS SARMA: *Polaron Percolation in Diluted Magnetic Semiconductors*. Phys. Rev. Lett., 88(24):247202, May 2002. 2.4.3
- [34] DAS SARMA, S., E. H. HWANG und A. KAMINSKI: *Temperature-dependent magnetization in diluted magnetic semiconductors*. Physical Review B, 67(15):155201, April 2003. Copyright (C) 2009 The American Physical Society; Please report any problems to prola@aps.org. 2.4.3
- [35] DIETL, T.: *Ferromagnetic semiconductors*. Semiconductor Science and Technology, 17(4):377–392, 2002. 2.5
- [36] DIETL, T., F. MATSUKURA und H. OHNO: *Ferromagnetism of magnetic semiconductors: Zhang-Rice limit*. Physical Review B, 66(3):033203, Juli 2002. Copyright (C) 2009 The American Physical Society; Please report any problems to prola@aps.org. 2.5
- [37] SATO, K. und H. KATAYAMA-YOSHIDA: *Ab initio Study on the Magnetism in ZnO-, ZnS-, ZnSe- and ZnTe-Based Diluted Magnetic Semiconductors*. physica status solidi (b), 229(2):673–680, 2002. 2.5
- [38] COEY, J.M.D., M. VENKATESAN, C.B. FITZGERALD, L.S. DORNELES, P. STAMENOV und J.G. LUNNEY: *Anisotropy of the magnetization of a dilute magnetic oxide*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 290-291:1405–1407, 2005. 2.5
- [39] TAYLOR, A.: *X-ray Metallography*. Wiley publishing company, New York, 1990. 3.1, 3.1
- [40] MOLLENAUER, L. F. und S. PAN: *Dynamics of the Optical-Pumping Cycle of F Centers in Alkali Halides-Theory and Application to Detection of Electron-Spin and Electron-Nuclear-Double-Spin Resonance in the Relaxed-Excited State*. Phys. Rev. B, 6(3):772–, August 1972. 3.3
- [41] SPAETH, J.-M., J. R. NIKLAS und R. H. BARTRAM: *Structural Analysis of Point Defects in Solids*, Band 43 der Reihe *Springer Series in Solid-State*

- Sciences*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1992. 3.3, 3.5
- [42] JOY, P. A., P. S. ANIL KUMAR und S. K. DATE: *The relationship between field-cooled and zero-field-cooled susceptibilities of some ordered magnetic systems*. Journal of Physics: Condensed Matter, 10(48):11049–11054, 1998. 3.4
- [43] KAUR, R., A. V. SINGH und R. M. MEHRA: *Development of highly transparent and conducting yttrium-doped ZnO films: the role of sol-gel stabilizers*. Materials Science-Poland, 22(3):201, 2004. 4
- [44] GHULE, A. V., K. GHULE, C. CHEN, W. CHEN, S. TZING, H. CHANG und Y. LING: *In situ thermo-TOF-SIMS study of thermal decomposition of zinc acetate dihydrate*. J. Mass Spectrometry, 39(39):1202–1208, 2004. 4
- [45] SCHROEDER, H.: *Oxide Layers Deposited from Organic Solutions*. Physics of Thin Films, 5:87, 1969. 4.1
- [46] BRINKER, C. J. und G. W. SCHERER: *Sol-Gel-Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 1990. 4.2, 4.3, 4.1
- [47] OHYAMA, M., H. KOUZUKA und T. YOKO: *Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution*. Thin Solid Films, 306:78–85, 1997. 4.2
- [48] LEE, SEUNG-YUP und BYUNG-OK PARK: *Electrical and optical properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO thin films prepared by sol-gel method*. Thin Solid Films, 484:184–187, July 2005. 4.2
- [49] ZHOU, H., C. KNIES, D. M. HOFMANN, J. STEHR, N. VOLBERS, B. K. MEYER, L. CHEN, P. KLAR und W. HEIMBRODT: *Optical and magnetic properties of c -oriented ZnCoO films*. Physica Status Solidi Applied Research, 203:2756–2759, 2006. 4.4
- [50] JCPDS: *PCPDFWIN 1.30*. International Centre for Diffraction Data, 1997. 5.3, 5.1
- [51] GRIMES, ROBIN W. und K. PETER D. LAGERLOEF: *Polymorphs of Cobalt Oxide*. Journal of the American Ceramic Society, 74:270–273, 1991. 5.4, 5.1
- [52] SHANNON, R. D.: *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, 32(5):751–767, Sep 1976. 5.1
- [53] WEAST, ROBERT C. (Herausgeber): *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 55 Auflage, 1974. 5.1

- [54] PRELLIER, W., A. FOUCHET, B. MERCEY, CH. SIMON und 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*. Applied Physics Letters, 82:3490–3492, Mai 2003. 5.1
- [55] KOLESNIK, S., B. DABROWSKI und J. MAIS: *Structural and magnetic properties of transition metal substituted ZnO*. Journal of Applied Physics, 95(5):2582–2586, März 2004. 5.1
- [56] KNIES, CHRISTOPH: *Synthese und Charakterisierung duenner Schichten Uebergangsmetall-dotierter Zinkoxid-Nanoteilchen*. Diplomarbeit, I. Physikalisches Institut Justus-Liebig-Universität Giessen, 2006. 5.1
- [57] VOLBERS, N.: *Synthese und Charakterisierung dotierter Halbleiter-Nanoteilchen*. Diplomarbeit, I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität Giessen, September 2004. 5.1
- [58] DAVIS, STEVEN R., ALAN V. CHADWICK und JOHN D. WRIGHT: *A Combined EXAFS and Diffraction Study of Pure and Doped Nanocrystalline Tin Oxide*. The Journal of Physical Chemistry B, 101(48):9901–9908, November 1997. 5.1
- [59] HAYS, J., A. PUNNOOSE, R. BALDNER, M. H. ENGELHARD, J. PELOQUIN und K. M. REDDY: *Relationship between the structural and magnetic properties of Co-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles*. Physical Review B, 72(7):075203, 2005. Copyright (C) 2009 The American Physical Society; Please report any problems to prola@aps.org. 5.1
- [60] HAYS, J., K. M. REDDY, N. Y. GRACES, M. H. ENGELHARD, V. SHUTTHANANDAN, M. LUO, C. XU, N. C. GILES, C. WANG, S. THEVUTHASAN und A. PUNNOOSE: *Effect of Co doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles*. Journal of Physics: Condensed Matter, 19(26):266203, 2007. 5.1
- [61] SIMMONS, J.H. und K.S. POTTER: *Optical Materials*. Academic Press, San Diego, 2000. 5.2
- [62] OZEROV, IGOR, FRANÇOISE CHABRE und WLADIMIR MARINE: *Incorporation of cobalt into ZnO nanoclusters*. Materials Science and Engineering: C, 25(5-8):614–617, Dezember 2005. 5.2
- [63] PENG, Y. Z., T. LIEW, W. D. SONG, C. W. AN, K. L. TEO und T. C. CHONG: *Structural and Optical Properties of Co-Doped ZnO Thin Films*. Journal of Superconductivity, 18(1):97–103, Februar 2005. 5.2

- [64] IVILL, M., S. J. PEARTON, S. RAWAL, L. LEU, P. SADIK, R. DAS, A. F. HEBARD, M. CHISHOLM, J. D. BUDAI und D. P. NORTON: *Structure and magnetism of cobalt-doped ZnO thin films*. New Journal of Physics, 10:065002, 2008. [5.2](#), [5.2](#)
- [65] WEAKLIEM, H. A.: *Optical Spectra of Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, and Cu<sup>2+</sup> in Tetrahedral Sites in Crystals*. Journal of Chemical Physics, 36(8):2117–2140, April 1962. [5.2](#)
- [66] KOIDL, P.: *Optical absorption of Co in ZnO*. Physical Review B, 15(5):2493–2499, 1977. [5.2](#), [5.2](#), [5.1](#), [5.3](#), [5.3](#)
- [67] VOLBERS, N., H. ZHOU, C. KNIES, D. PFISTERER, J. SANN, D.M. HOFMANN und B.K. MEYER: *Synthesis and characterization of ZnO:Co<sup>2+</sup> Nanoparticles*. Applied Physics A, 88:153–155, April 2007. [5.2](#)
- [68] KITTLSTVED, KEVIN R., JIALONG ZHAO, WILLIAM K. LIU, J. DANIEL BRYAN, DANA A. SCHWARTZ und DANIEL R. GAMELIN: *Magnetic circular dichroism of ferromagnetic Co<sup>2+</sup>-doped ZnO*. Appl. Phys. Lett., 89(6):062510–3, August 2006. [5.3](#), [5.4.3](#), [5.4.3](#), [5.5](#), [6](#)
- [69] SCHULZ, H.-J. und M. THIEDE: *Optical spectroscopy of 3d<sup>7</sup> and 3d<sup>8</sup> impurity configurations in a wide-gap semiconductor (ZnO:Co,Ni,Cu)*. Physical Review B, 35(1):18–35, January 1987. [5.3](#)
- [70] BARDELEBEN, H. J. VON, N. JEDRECY und J. L. CANTIN: *Ferromagnetic resonance signature of metallic Co clusters in ferromagnetic ZnCoO thin films*. Applied Physics Letters, 93:142505–3, Oktober 2008. [5.3](#), [5.4.3](#)
- [71] THOMAS, D. G.: *Interstitial zinc in zinc oxide*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 3(3-4):229–237, 1957. [5.4.1](#)
- [72] LOOK, D. C., J. W. HEMSKY und J. R. SIZELOVE: *Residual Native Shallow Donor in ZnO*. Phys. Rev. Lett., 82(12):2552–2555, Mar 1999. [5.4.1](#)
- [73] BÖER, KARL WOLFGANG: *Survey of semiconductor physics*, Band 1. Wiley-Interscience, New York, 2 Auflage, 2002. [5.4.1](#)
- [74] NEY, A., K. OLLEFS, S. YE, T. KAMMERMEIER, V. NEY, T. C. KASPAR, S. A. CHAMBERS, F. WILHELM und A. ROGALEV: *Absence of Intrinsic Ferromagnetic Interactions of Isolated and Paired Co Dopant Atoms in Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O with High Structural Perfection*. Physical Review Letters, 100:157201–4, April 2008. [5.4.2](#), [6](#)

- [75] ESTLE, T. und M. DE WIT. In: *Bulletin of the American Physical Society*, Band 6, Seite 445, 1961. [5.4.3](#)
- [76] JEDRECY, N., H.J. VON BARDELEBEN, Y. ZHENG und J-L. CANTIN: *Electron paramagnetic resonance study of  $Zn_{1-x}Co_xO$ : A predicted high-temperature ferromagnetic semiconductor*. *Physical Review B*, 69:041308, Januar 2004. [5.4.3](#), [5.17](#)
- [77] KITTLILSTVED, KEVIN R., NICK S. NORBERG und DANIEL R. GAMELIN: *Chemical Manipulation of High- $T_C$  Ferromagnetism in ZnO Diluted Magnetic Semiconductors*. *Phys. Rev. Lett.*, 94(14):147209–4, April 2005. [5.4.3](#)
- [78] KITTLILSTVED, KEVIN R., DANA A. SCHWARTZ, ALLAN C. TUAN, STEVE M. HEALD, SCOTT A. CHAMBERS und DANIEL R. GAMELIN: *Direct Kinetic Correlation of Carriers and Ferromagnetism in  $Co^{2+}$ : ZnO*. *Physical Review Letters*, 97(3):037203, 2006. [5.4.3](#)
- [79] BRUKER: *WINEPR SimFonia 1.25*, 1996. [5.17](#)
- [80] PIKUS, F. G. und G. E. PIKUS: *Weak localization and negative magnetoresistance in wurtzite-type crystals*. *Solid State Communications*, 100(2):95–99, Oktober 1996. [5.5](#)
- [81] ANDREARCZYK, T., J. JAROSZYNSKI, G. GRABECKI, T. DIETL, T. FUKUMURA und M. KAWASAKI: *Spin-related magnetoresistance of n-type ZnO:Al and  $Zn_{1-x}Mn_xO$ :Al thin films*. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 72(12):121309, 2005. [5.5](#)
- [82] ALTSHULER, B. L. und A. G. ARONOV: *Electron-Electron Interaction in Disordered Systems*. North-Holland, Amsterdam, 1985. [5.5](#)
- [83] BERGMANN, GERD: *Physical interpretation of weak localization: A time-of-flight experiment with conduction electrons*. *Phys. Rev. B*, 28(6):2914–, September 1983. [5.5](#)
- [84] KASPAR, T. C., T. DROUBAY, S. M. HEALD, M. H. ENGELHARD, P. NACHIMUTHU und S. A. CHAMBERS: *Hidden ferromagnetic secondary phases in cobalt-doped ZnO epitaxial thin films*. *Phys. Rev. B*, 77(20):201303–4, Mai 2008. [6](#)

# Publikationsliste

Einige Resultate dieser Arbeit wurden in wissenschaftlichen Zeitschriften oder auf Konferenzen veröffentlicht. Sie werden im Folgenden aufgelistet:

## Veröffentlichungen

1. ZHOU, H.; KNIES, C.; HOFMANN, D. M.; STEHR, J.; VOLBERS, N.; MEYER, B. K.; CHEN, L.; KLAR, P.; HEIMBRODT, W. *Optical and magnetic properties of c -oriented ZnCoO films*. Physica Status Solidi (a) **203**, 2756 (2006).
2. ZHOU, H.; CHEN, L.; MALIK, V.; KNIES, C.; HOFMANN, D. M.; BHATTI, K. P.; CHAUDHARY, S.; KLAR, P. J.; HEIMBRODT, W.; KLINGSHIRN, C.; KALT, H. *Raman studies of ZnO:Co thin films*. Physica Status Solidi (a) **204**, 112 (2007).
3. VOLBERS, N.; ZHOU, H.; KNIES, C.; PFISTERER, D.; SANN, J.; HOFMANN, D.; MEYER, B. *Synthesis and characterization of ZnO : Co<sup>2+</sup> Nanoparticles*. Applied Physics A **88**, 153 (2007).
4. STEHR, J.; KNIES, C.; HOFMANN, D. M.; XU, W.; ZHOU, Y.; ZHANG, X. *Magnetic Resonance Properties of Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O thin films grown by Using Molecular Beam Epitaxy*. Journal of Korean Physical Society **53**, 67 (2007).
5. STEHR, J.; KNIES, C.; HOFSTAETTER, A.; HOFMANN, D. M.; XU, W.; ZHOU, Y.; ZHANG, X. *Trivalent molybdenum in ZnO*. Solid State Communications **145**, 95 (2008).
6. KNIES, C.; STEHR, J.; HOFMANN, D. M.; XU, W.; ZHOU, Y.; ZHANG, X. *Electron paramagnetic resonance investigation on Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O thin films grown by MBE*. Physica Status Solidi (b) **246**, 237 (2009).
7. KNIES, C.; ELM, M. T.; KLAR, P. J.; STEHR, J.; HOFMANN, D. M.; ROMANOV, N.; KAMMERMEIER, T.; NEY, A. *Nonferromagnetic nanocrystalline*

*ZnO:Co thin films doped with Zn interstitials*. Journal of Applied Physics **105**, 073918 (2009).

## Tagungsbeiträge

1. KNIES, C.; STEHR, J.; VOLBERS, N.; ZHOU, H.; HOFMANN, D. M.; MEYER, B. K.; KLAR, P. J.; HEIMBRODT, W. *Optical and Magnetic Properties of c-oriented ZnCoO Thin Films*. Poster auf der Tagung ICTMC in Japan (2006).
2. KNIES, C.; STEHR, J.; VOLBERS, N.; ZHOU, H.; HOFMANN, D. M.; MEYER, B. K.; NEY, A.; KAMMERMEIER, T. *Optical and Magnetic Properties of nanocrystalline ZnCoO*. Poster in der Heraeus Summerschool on Nanomagnetism in Rauschholzhausen (2006).
3. KNIES, C.; VOLBERS, N.; GRAUBNER, S.; STEHR, J.; HOFMANN, D. M.; ZHOU, H.; NEY, A.; KAMMERMEIER, T. *Synthesis and Characterization of Co doped ZnO*. Poster auf dem ZnO Workshop in Gießen (2006).
4. KNIES, C.; VOLBERS, N.; GRAUBNER, S.; STEHR, J.; HOFMANN, D. M.; NEY, A.; KAMMERMEIER, T.; ROMANOV, N. *Magnetic circular dichroism of Co doped ZnO*. Poster auf der DPG-Frühjahrstagung in Regensburg (2007).
5. KNIES, C.; VOLBERS, N.; HOFMANN, D. M.; NEY, A.; KAMMERMEIER, T.; ROMANOV, N.; ELM, M. T.; KLAR, P. J. *Magnetism and semiconductors: ZnCoO*. Poster auf dem Materialforschungstag in Rauschholzhausen (2007).
6. KNIES, C.; GRAUBNER, S.; STEHR, J.; ELM, M. T.; HOFMANN, D. M.; KLAR, P. J.; MEYER, B. K.; ROMANOV, N. *Magneto Properties of Nanocrystalline Co-doped ZnO Thin Films*. Poster auf dem MRS Fall Meeting in Boston (2007).
7. KNIES, C.; GRAUBNER, S.; STEHR, J.; ELM, M. T.; HOFMANN, D. M.; MICHEL, C.; KLAR, P. J.; MEYER, B. K.; ROMANOV, N. *Magneto transport properties of Zn-annealed ZnCoO*. Poster auf der DPG-Frühjahrstagung in Berlin (2008).

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all allen danken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die Möglichkeit in seinem Institut promovieren zu dürfen danke ich Prof. Dr. Bruno K. Meyer.

Mein Dank gilt Prof. Dr. Detlev M. Hofmann für die Betreuung der Arbeit, für fachkundige Gespräche, wertvolle Anregungen und das stets offene Ohr bei allen auftauchenden Problemen.

Prof. Dr. Peter J. Klar danke ich für die Begutachtung der Arbeit.

Jan Stehr danke ich für zahlreiche ESR-Messungen.

Mein Dank geht an Dr. Andreas Ney und Tom Kammermeier von der Universität Duisburg-Essen für die SQUID-Messungen.

Für die Durchführung der MCD-Messungen danke ich Dr. Nikolai "Kolja" Romanov vom Ioffe-Institut in St. Petersburg, Russland.

Dr. Manfred Böhm danke ich für die Hilfe bei der Interpretation der MCD-Ergebnisse.

Ein großes Dankeschön geht an Prof. Dr. Yingxue Zhou und Prof. Dr. Xinyi Zhang für ihre Gastfreundschaft am Synchrotron Radiation Research Center in Shanghai und den Zugang zu EXAFS und XANES Messungen am National Synchrotron Radiation Laboratory in Hefei, China. Ihren Mitarbeitern, darunter Jing Jin, Xiaodong Pang und Zhiyun Pan danke ich für die herzliche Aufnahme und die Durchführung der Messungen.

Matthias Elm danke ich für die Durchführung der Magnetotransport-Messungen und Gert Homm für die Kontaktierung der Proben.

Bei Dr. Niklas Volbers bedanke ich mich für die Durchführung von SIMS-Messungen.

Jennifer Stiebich danke ich für geduldige REM-Messungen an kaum leitfähigen Proben.

Für ESCA-Messungen danke ich Thomas Leichtweiss und Andreas Laufer.

## *Publikationsliste*

Bei Melanie Pinnisch, Markus Schäfer und Steffen Barczyk bedanke ich mich für die tolle Atmosphäre im Büro.

Meinen Kollegen die hier nicht namentlich erwähnt sind möchte ich für die angenehme Zeit im Institut danken.

Danken möchte ich auch allen technischen Mitarbeitern, insbesondere Norbert Kurmann, Hans-Peter Jorde, Werner Kuhl, Peter Weiss, Thomas Nimmerfroh, Björn Bellof und Timo Schumacher.

Für das Korrekturlesen danke ich meiner Mutter.

Schließlich möchte ich meiner Familie und besonders meiner Frau Hannah ganz großen Dank aussprechen für die Geduld und Unterstützung, ohne die die Durchführung dieser Arbeit kaum möglich gewesen wäre.