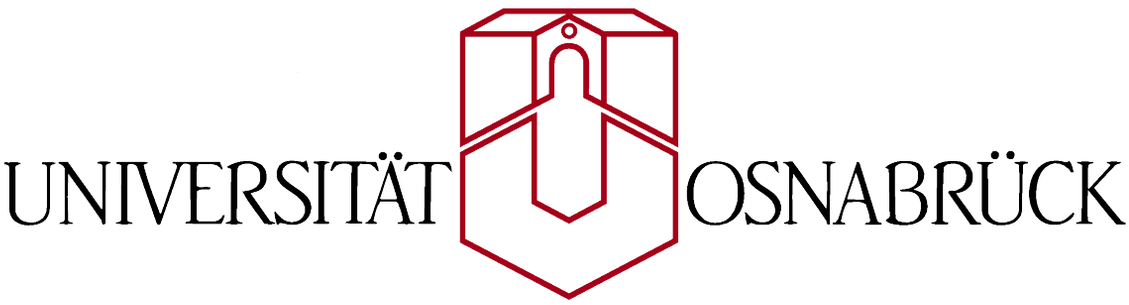

Elektrischer Transport in ultradünnen epitaktischen NiO_x-Schichten

Bachelorarbeit vorgelegt im Rahmen der Prüfung
für den 2-Fächer-Bachelor-Studiengang im Teilstudiengang Physik

Matrikel-Nummer: 984191

Osnabrück, Juli 2023

Autor: Laurenz HÜFFMEIER

Erstprüfer: Prof. Dr. Joachim WOLLSCHLÄGER

Zweitprüfer: Dr. Karsten KÜPPER

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Theoretische Grundlagen **2**

2.1 Elektronischer Transport 2

2.1.1 Elektrische Leitfähigkeit 2

2.1.2 Ladungsträger und Bandstruktur 4

2.1.3 Beweglichkeit 9

2.1.4 Hall-Effekt 11

2.2 XRR-Röntgenreflektometrie 13

2.3 XPS-Röntgenphotoelektronenspektroskopie 15

3 Materialsystem **18**

3.1 Magnesiumoxid (MgO) 18

3.2 Nickel(II)oxid (NiO) 18

4 Experimentelle Grundlagen **20**

4.1 Ultrahochvakuum 20

4.2 Probenpräparation 21

4.3 XPS-Messplatz 22

4.4 XRR-Messplatz 23

4.5 Van-der-Pauw-Messplatz 24

4.6 Van-der-Pauw-Messmethode 25

4.6.1 Messung des Flächenwiderstandes 25

4.6.2 Messung des Hall-Widerstandes 27

5 Ergebnisse **30**

5.1 Reproduzierbarkeit der Van-der-Pauw-Messungen 30

5.2 Ergebnisse der XPS-Messungen 32

5.3 Ergebnisse der XRR-Messungen 34

5.4 Einfluss des Sauerstoffdrucks auf die Stöchiometrie von NiO_x 35

5.5 Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen 36

5.5.1 Spezifischer Widerstand 36

5.5.2 Ladungsträgerdichte 37

6 Diskussion **39**

7 Zusammenfassung **41**

8 Abstract **42**

Literaturverzeichnis **44**

1 Einleitung

Vor allem Oxidschichten als Teil der Spintronik geraten in den Blickwinkel der Untersuchung von Isolierungen und schnellerer Informationsvermittlung [1]. Die Spintronik oder auch Spinelektronik genannt macht sich den quantenmechanischen Spin zunutze [2]. Elektronen verfügen über einen inneren Drehsinn, den sogenannten „Spin“. Veranschaulicht werden kann dieser als Drehung um die eigene Achse, welche ein magnetisches Moment zur Folge hat. Je nachdem, in welche Richtung der Spin erfolgt, handelt es sich um einen Spin Up- oder Spin Down-Zustand. Anwendung kann die Spintronik unter anderem in Festplatten finden. Hierbei muss die Voraussetzung gelten, dass in diesen Festplatten die sogenannten „Spinvalve“-Dünnschicht-Leseköpfe verbaut sind und sie den GMR-Effekt (Riesenmagnetowiderstand) nutzen [3]. Mithilfe dieses Effektes können Kapazitäten von Festplatten deutlich gesteigert werden. Ein anderes Anwendungsgebiet von Oxidschichten kann die Isolierung sein. Zum Beispiel bei Gaskraft- oder Flugtriebwerken sind gewisse Elemente sehr hohen Temperaturen ausgesetzt. Oxidschichten können hierbei als Isolationsschichten genutzt werden, um die darunterliegenden Materialien zu schützen. Verwendet wird dabei häufig Chromoxid (Cr_2O_3) oder Aluminiumoxid (Al_2O_3) [4]. Diese Isolationsschichten sind allerdings einige Mikrometer und nicht, wie in dieser Arbeit, zweistellige Nanometer dick.

Die Herstellung von Gläsern, Keramiken oder Emaillen mittels Nickeloxid stellt ein weiteres Anwendungsgebiet der Oxidschichten dar. Für die Herstellung von Emaillen dient Nickeloxid als Haftmittel [5]. Des Weiteren kann Nickeloxid als Anodenmaterial in einer Brennstoffzelle dienen [6]. Somit ist zu erkennen, dass Nickeloxid vielseitige Anwendungen und Eigenschaften besitzt. Daher widmet sich diese Arbeit der Untersuchung von Nickeloxid bezüglich dessen mikroskopischen und elektrischen Eigenschaften.

In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen erläutert, die zum Verstehen dieser Arbeit notwendig sind. Anschließend werden in Kapitel 3 die verwendeten Materialien vorgestellt. Bei diesen handelt es sich um Magnesiumoxid sowie Nickel und Nickeloxid. Kapitel 4 beschreibt den Messaufbau und die Messmethoden sowie die Durchführung der Versuche, welche für diese Arbeit benötigt wurden. Die Darstellung der Ergebnisse aus den Versuchen geschieht in Kapitel 5 und die Diskussion dieser in Kapitel 6. Kapitel 7 bildet eine deutschsprachige und Kapitel 8 eine englischsprachige Zusammenfassung dieser Arbeit.

2 Theoretische Grundlagen

Das folgende Kapitel thematisiert die grundlegenden physikalischen Hintergründe, auf denen die Untersuchungen in dieser Arbeit beruhen. Zunächst wird der elektrische Transport und die damit einhergehende elektrische Leitfähigkeit thematisiert. Anschließend werden sowohl die Bandstruktur und die Ladungsträger als auch die Beweglichkeit dieser näher erläutert. Ferner wird der Hall-Effekt beschrieben. Zuletzt wird genauer auf die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy) und die Röntgenreflektometrie zur Bestimmung der Schichtdicke (engl.: X-ray reflectometry) eingegangen.

2.1 Elektronischer Transport

Freie Elektronen sind in Metallen für den elektrischen Transport verantwortlich. Zudem liefern diese in Metallen den alleinigen Beitrag für die elektrische Leitfähigkeit. Bei Halbleitern muss der Zusammenhang etwas differenzierter betrachtet werden. In diesen sind nicht nur die freien Elektronen als Ladungsträger verantwortlich für den elektrischen Transport. Weitere Ladungsträger sind die sogenannten „Löcher“. Zudem besteht eine Temperaturabhängigkeit der Dichte der Ladungsträger. Die Dichte der Ladungsträger ist variabel. Diese beiden Faktoren haben einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der Halbleiter. Um Kenntnis über diese Eigenschaften erlangen zu können, kann eine Hall-Messung vorgenommen werden.

2.1.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit ist ein Maß dafür, wie gut ein Material den Strom leitet. Metalle besitzen im Vergleich zu Isolatoren eine hohe elektrische Leitfähigkeit. In Metallen liegt ein Ionengitter vor, das aus den Atomrümpfen und gebundenen Elektronen besteht. Innerhalb des Gitters befindet sich ein Elektronengas aus frei beweglichen Elektronen. Ohne äußere Kraft sind diese Elektronen ungeordnet. Wird nun ein elektrisches Feld von außen angelegt, so werden die freien Elektronen innerhalb des Gitters in die entgegengesetzte Feldrichtung bewegt und beschleunigt. Mithilfe der Stromdichte

$$\vec{j} = q n_e \vec{v}_{dr} \tag{2.1}$$

kann die Bewegung der Elektronen näher beschrieben werden. Hierbei ist $\vec{j}$ die Stromdichte und q die Ladung der Ladungsträger. Wenn Elektronen vorliegen, ist $q = -e$

mit der Elementarladung von $e \approx 1,6 * 10^{-19}\ C$. Des Weiteren beschreibt n_e die Ladungsträgerdichte und $\vec{v}_{dr}$ die Driftgeschwindigkeit der einzelnen Elektronen. Die Stromdichte

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \tag{2.2}$$

kann allerdings auch über die Leitfähigkeit und die Stärke des elektrischen Felds angegeben werden. Eine Umformung nach σ mit Einbeziehung der Gleichung 2.1 ergibt

$$\sigma \ = \ q n_e \frac{|\vec{v}_{dr}|}{|\vec{E}|}. \tag{2.3}$$

Der Faktor $\frac{|\vec{v}_{dr}|}{|\vec{E}|}$ beschreibt die Mobilität μ_q. So vereinfacht sich die Gleichung 2.3 zu

$$\sigma \ = \ q n_e \mu_q. \tag{2.4}$$

Ein Phänomen, welches bei der Betrachtung der Leitfähigkeit außerdem nicht außer Acht gelassen werden darf, ist, dass Elektronen durch Stöße mit den Ionen im Ionengitter Energie abgeben. Nach dem Drude-Modell werden dahingehend nun auch klassische Stoßgesetze zur Betrachtung hinzugezogen. Für die Beschleunigung von Teilchen ergibt sich der Zusammenhang

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} \ = \ m \frac{d\vec{v}_{dr}}{dt} \ = \ q\vec{E} - \frac{m\vec{v}_{dr}}{\tau}. \tag{2.5}$$

Die Größe m beschreibt hierbei die Masse des Teilchens und mit τ wird die mittlere Stoßzeit zwischen zwei Stößen angegeben. Wenn weitere Stöße, wie zum Beispiel mit Phononen oder Defekten, angenommen werden, so wird die Gesamtheit der Stoßprozesse mithilfe der Matthiesenschen-Regel

$$\frac{1}{\tau} \ = \ \sum_i \frac{1}{\tau_i} \tag{2.6}$$

berechnet. τ_i gibt die Stoßzeit eines einzelnen Stoßprozesses an.

Im stationären Zustand gilt $\dot{\vec{v}}_{dr} \ = \ 0$. Mit dieser Annahme vereinfacht sich die Gleichung 2.5 zu

$$q\vec{E} \ = \ \frac{m\vec{v}_{dr}}{\tau}. \tag{2.7}$$

Nach $\vec{v}_{dr}$ aufgelöst und in die Gleichung 2.1 eingesetzt, ergibt sich

$$\vec{j} \;=\; qn_e\vec{v}_{dr} \;=\; qn_e\frac{q\tau}{m}\vec{E} \tag{2.8}$$

als Ausdruck für die Stromdichte. Hieraus resultiert

$$\sigma \;=\; \frac{|\vec{j}|}{|\vec{E}|} \;=\; \frac{q^2\tau n_e}{m} \tag{2.9}$$

als Formel für die elektrische Leitfähigkeit σ.

2.1.2 Ladungsträger und Bandstruktur

Neben der zuvor erläuterten klassichen Betrachtungsweise kann der Ladungstransport von Elektronen in Kristallstrukturen auch, quantenmechanisch betrachtet, über die Bandstruktur erfolgen. Die Bandstruktur wird durch eine Wechselwirkung mit dem sogenannten periodischen Potentialgitter des Kristalls und den Elektronen gebildet. Das Potentialgitter entsteht durch periodische Anordnung der Ionen oder Atome im Kristallgitter. Die Abbildung 1 zeigt ein Schema einer solchen Bandstruktur.

Die Energie eines Elektrons ist von dem Band, in welchem es sich befindet, sowie von dem Wellenvektor $\vec{k}$ abhängig und wird durch $E_n(\vec{k})$ angegeben. Die Anzahl der Energiezustände ist dabei nicht variabel, sondern davon abhängig, wie viele wechselwirkende Atome vorliegen. Die volle Besetzung der Energiezustände erfolgt nur dann, wenn die Elektronen entgegengesetzte Spins aufweisen. Der Elektronenspin ist eine quantenmechanische Eigenschaft von Elektronen und hat den Betrag von $s = \frac{1}{2}$. Der Spin kann als Rotation um die eigene Längsachse verstanden werden. Die Energiebänder können, wie in Abbildung 1 zu sehen ist, vollständig oder nur teilweise besetzt sein. Mit der Fermi-Energie wird jene Energie beschrieben, die das Elektron in einem sich im Grundzustand befindenden Vielteilchensystem höchstens besitzen kann. Volle und unbesetzte Leitungsbänder tragen nicht zur Leitfähigkeit bei. Festkörper dieser Art sind daher Isolatoren. Nur Leitungsbänder, welche teilweise besetzt sind, tragen zur Leitfähigkeit bei. Das Leitungsband von Metallen ist bei $T = 0\ K$ nicht unbesetzt. Dies hat zur Folge, dass Metalle eine elektrische Leitfähigkeit besitzen, welche temperaturunabhängiger ist als die von Halbleitern. Das vollständig besetzte Valenzband ist vom unbesetzten Leitungsband durch eine sogenannte Bandlücke bei Halbleitern und Isolatoren getrennt. Halbleiter sind bei einer Temperatur von $T = 0\ K$ ebenfalls isolierend, da hierbei das Leitungsband vollständig leer ist. Wird ein Halbleiter allerdings zum Beispiel thermisch angeregt, so kann die Energielücke überwunden werden und es können Elektronen

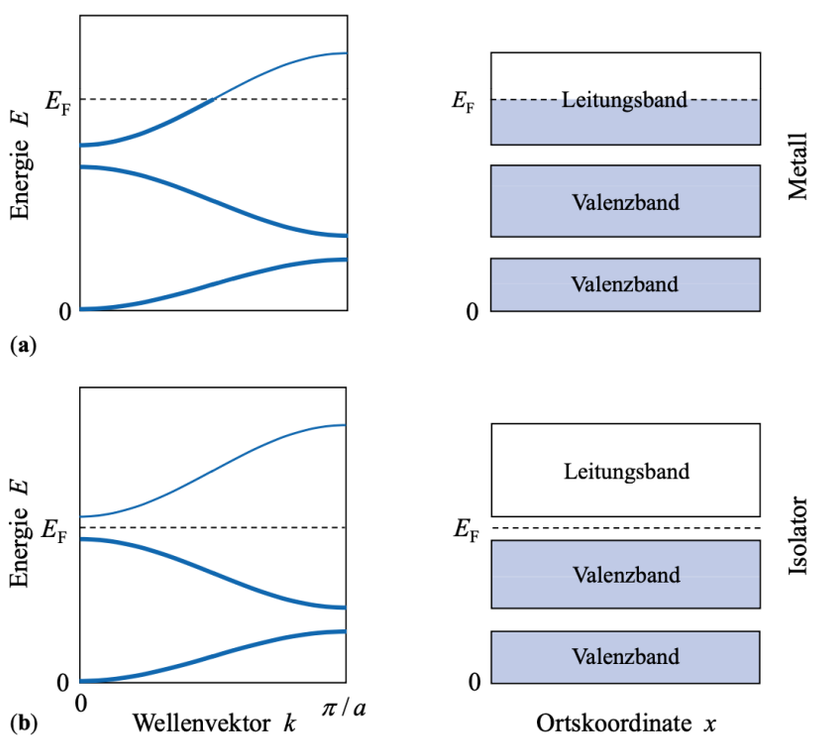

Abbildung 1: Darstellung des Bändermodells von Kristallen mit einatomiger Basis. Links sind Dispersionskuren mit besetzten Zuständen als dicke Linie dargestellt. Die rechts Seite beschreibt die Energiebänder symbolisch als Kästen. **a)** Die Valenzbänder des Metalls sind vollständig, das Leistungsband nur halb besetzt. **b)** Die Valenbänder des Isolators sind vollständig, das Leitungsband allerdings gar nicht besetzt. Entnommen aus [7].

aus dem Valenzband in das Leitungsband übergehen. Quantenmechanisch betrachtet können Elektronen als Wellengruppe oder Wellenpaket aufgefasst werden und stellen eine räumlich oder zeitlich begrenzte Welle dar. Die Geschwindigkeit, mit der sich diese Wellengruppe fortbewegt, heißt Gruppengeschwindigkeit und ist über den Ausdruck

$$\vec{v} \;=\; \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \tag{2.10}$$

beschreibbar. $\hbar$ stellt das reduzierte Plank'sche Wirkumsquantum dar und ergibt sich aus $\frac{h}{2\pi}$. Der Faktor $\frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$ beschreibt die partiale Ableitung des Energie-Ausdrucks nach dem Wellenfaktor $\vec{k}$.

Wird nun die klassische Bewegungsgleichung (vgl. Gleichung 2.5) semiklassisch angenähert, folgt

$$\frac{d}{dt}\hbar\vec{k} \;=\; q\vec{E} \;-\; \frac{\hbar\vec{k}}{\tau_e} \tag{2.11}$$

als Ausdruck für die zeitliche Ableitung des Wellenfaktors $\vec{k}$, multipliziert mit dem reduzierten Plank'sche Wirkumsquantum. Der Ausdruck $\hbar\vec{k}$ steht analog zur klassischen Betrachtung für den Impuls. Hieraus ergibt sich für den stationären Zustand

$$\hbar\Delta\vec{k} \;=\; q\vec{E}\tau_e. \tag{2.12}$$

Aus diesem Zusammenhang kann $\hbar\Delta\vec{k}$ als $m_e^*\Delta v_e$ angenommen werden. Die reziproke effektive Masse

$$\frac{1}{m_e^*} \;=\; \frac{1}{\hbar^2}\Big(\frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial^2 \vec{k}}\Big) \tag{2.13}$$

beschreibt die Wechselwirkungen zwischen Atomrümpfen und Elektronen. Die Gleichung 2.12 kann daher zu

$$\Delta v_e \;=\; \frac{q\tau_e}{m_e^*}\vec{E} \tag{2.14}$$

vereinfacht werden. Δv_e stellt die mittlere Geschwindigkeit dar. Die elektrische Leitfähigkeit ist nach Gleichung 1 durch

$$\vec{j} \;=\; -en_e\Delta\vec{v} \tag{2.15}$$

gegeben. Wie zuvor schon erwähnt, können unbesetzte oder vollständig besetzte Bänder

keinen Beitrag für die Leitfähigkeit leisten. Bei symmetrischer Dispersion exisitiert für die Geschwindigkeit $\vec{v}(\vec{k})$ ein gleichwertiges Pendant $\vec{v}(-\vec{k}) = -\vec{v}(\vec{k})$. Daraus folgt, dass die mittlere Geschwindigkeit Null beträgt und keine Stromdichte resultieren kann. In nur teilweise besetzten Leitungsbändern ist dies nicht der Fall. In diesen exisitieren unbesetzte Energiezustände, welche dafür sorgen, dass die mittlere Geschwindigkeit nicht Null beträgt und somit eine von Null verschiedene Stromdichte resultiert. Durch thermische Anregung können Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden. Dadurch entstehen sowohl teilweise besetzte Energiezustände im Leitungsband als auch teilweise unbesetzte Energiezustände im Valenzband, da die angeregten Elektronen diese zurück lassen. Diese frei gewordenen Energiezustände, die auch als Ladungsträger dienen, werden als Löcher oder Defektelektronen bezeichnet. Diese zeichnen sich durch ihre entgegengesetzte Ladung $+e$ und der negativen effektiven Masse $m_l^* = -m_e^*$ aus. Sowohl die Elektronen als auch die Löcher tragen zur Leitfähigkeit bei, weswegen die Leitfähigkeit

$$\sigma \;=\; en\mu_e \;+\; ep\mu_l \tag{2.16}$$

aus der Summe der Einzel-Leitfähigkeiten gebildet werden kann. Die Ausdrücke μ_e und μ_l beschreiben die Mobilität der beiden Ladungsträger. Das Thema der Mobiltät wird in Kapitel 2.1.3 näher erläutert. Die Ladungsträgerdichten der Elektronen und Löcher können über die Funktionen n und p beschrieben werden. Diese Funktionen sind aufgrund der thermischen Anregung der beiden Ladungsträger temperaturabhängig. Sie setzen sich aus der Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände, kombiniert mit den Zustandsdichten, zusammen. Es ergeben sich

$$n(T) \;=\; 2\Big(\frac{m_e^* k_b T}{2\pi\hbar^2}\Big)^{2/3} \exp\Big(-\frac{E_L - E_F}{k_b T}\Big) \;=\; n_{eff} \exp\Big(-\frac{E_L - E_F}{k_b T}\Big) \tag{2.17}$$

und

$$p(T) \;=\; 2\Big(\frac{m_l^* k_b T}{2\pi\hbar^2}\Big)^{2/3} \exp\Big(-\frac{E_F - E_V}{k_b T}\Big) \;=\; p_{eff} \exp\Big(-\frac{E_F - E_V}{k_b T}\Big) \tag{2.18}$$

als Funktionen der Ladungsträgerdichte für die Elektronen und die Löcher. Die effektiven Ladungsträgerdichten werden mit n_{eff} und mit p_{eff} bezeichnet. E_F beschreibt das Fermi-Niveau. Um dieses Niveau aus den Funktionen zu eliminieren, kann das Produkt der beiden Funktionen gebildet werden. Es ergibt sich

$$n(T)p(T) \;=\; n_{eff}p_{eff} \exp\Big(-\frac{E_g}{k_B T}\Big) \tag{2.19}$$

mit der Bandlücke $E_g = E_L - E_V$. Für defektfreie Halbleiter gilt $p(T) = n(T)$. Die Gleichung 2.19 vereinfacht sich zu dem Ausdruck

$$n(T) \;=\; p(T) \;=\; \sqrt{n_{eff} p_{eff}}\, \exp\Big(-\frac{E_g}{2k_B T}\Big). \tag{2.20}$$

Auch kleine Kontaminationen verändern das FERMI-Niveau und lassen die Ladungsträger in Minoritäts- und Majoritätsladungsträger aufspalten. Da die Eletronen eher nahe der Leitungsbandkante angeordnet sind, wird der Halbleiter als n-leitend bezeichnet, sobald auch das FERMI-Niveau nah an der Leitungsbandkante liegt. Analog dazu liegen die Löcher im Wesentlichen eher an der Valenzbandkante. Ist nun das FERMI-Niveau nah an der Valenzbandkante angeordnet, wird der Halbleiter als p-leitend betitelt.

Die Abbildung 2 zeigt den Verlauf einer Ladungsträgerdichte n_c eines n-leitenden Halbleiters in Abhängigkeit der inversen Temperatur im Leitungsband.

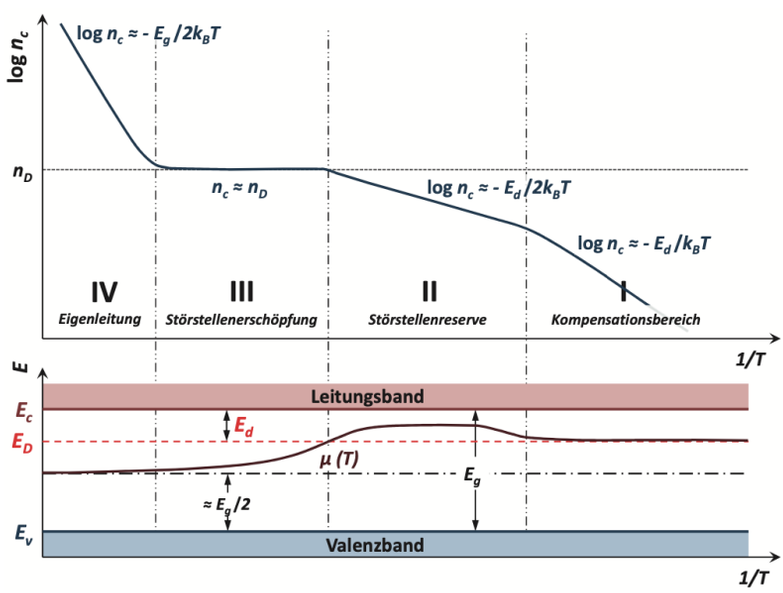

Abbildung 2: **Oben:** logarithmierte Ladungsträgerdichte eines n-leitenden Halbleiters in Abhängigkeit der inversen Temperatur. **Unten:** Die nach oben zugehörige Lage des FERMI-Niveaus. Im Bereich I steigt die Ladungsträgerdichte mit der Temperatur an. Es handelt sich um den Kompensationsbereich. In dem zweiten Bereich (Störstellenreserve) steigt die Ladungsträgerdichte weiter mit der Temperatur an, allerdings mit geringerer Steigung als in Bereich I. Sämtliche Störstellen sind in Bereich III ionisiert, weswegen die Ladungsträgerdichte konstant bleibt. In Bereich IV weist der Halbleiter Eigenleitung auf. Entnommen aus [8].

Liegen geringe Temperaturen vor, so ist die Anzahl der angeregten Ladungsträger verschwindend klein. Dies hat zur Folge, dass das FERMI-Niveau dem Donator-Niveau E_D entspricht. Das bedeutet, dass alle abgegebenen Eletronen von freien Zuständen aufgenommen werden. Da diese die Elektronen kompensieren, wird dieser Bereich mit

„Kompensationsbereich“ betitelt. Es gilt daher der Zusammenhang

$$n(T) \;\propto\; \exp\Big(-\frac{E_d}{2k_BT}\Big) \tag{2.21}$$

für die Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit von der Position des FERMI-Niveaus (vgl. Abb. 2). Eine weitere Erkenntis aus diesem Zusammenhang ist, dass die Dichte abhängig von der Temperatur T und der Energie E_d ist. Bei steigender Temperatur werden nun Ladungsträger in das Leitungsband angehoben und das FERMI-Niveau nähert sich dem Leitungsband an. Hieraus resultiert eine Steigung der Ladungsträgerdichte. Die Donatoren können als Elektronenquelle angesehen werden. Diese sind allerdings noch nicht vollständig ionisiert, weswegen dieser Bereich den Titel „Störstellenreserve“ trägt. Steigt die thermische Anregung weiter an, so werden alle Donatoren ionisiert und die Ladungsträgerdichte bleibt zunächst konstant auf dem Level der Donatorendichte n_D. In diesem Bereich befindet sich das FERMI-Niveau zwischen dem Valenz- und Leitungsband. Der Bereich wird „Störstellenerschöpfung“ genannt. Ist nun die Temperatur groß genug, um Ladungsträger direkt aus dem Valenzband in das Leitungsband anzuregen, steigt die Ladungsträgerdichte in dem Valenzband an. In diesem Bereich verhält sich der Halbleiter wie ein Halbleiter ohne Kontaminationen oder Verunreinigungen. Dieser thermische Bereich wird daher mit „Eigenleitung“ bezeichnet.

2.1.3 Beweglichkeit

Wie schon in Gleichung 2.4 erwähnt, kann neben der Ladungsträgerdichte auch die Beweglichkeit dieser betrachtet werden. Sie bildet neben der Ladungsträgerdichte eine entscheidene Größe für die Leitfähigkeit. Der Ausdruck

$$|\vec{v}_{dr}| \;=\; \frac{q\tau}{m}|\vec{E}| \tag{2.22}$$

stellt den Zusammenhang zwischen der Driftgeschwindigkeit und der Stärke des elektrischen Feldes nach dem DRUDE-Modell dar. Die Größe q beschreibt die Art der Ladungsträger, τ stellt die mittlere Stoßzeit zwischen zwei Stößen dar und m gibt die Masse der Ladungsträger an. Daraus ergibt sich mit der Definition aus Kapitel 2.1.1 für die Mobilität

$$\mu \;=\; \frac{e\tau}{m}. \tag{2.23}$$

Dieser Zusammenhang gilt allerdings nur für Metalle. Da für die Leitfähigkeit in Halbleitern auch Löcher verantwortlich sind, muss die Art der Ladungsträger etwas

genauer betrachtet werden. Die Formel

$$\mu = \frac{p\mu_l^2 - n\mu_e^2}{p\mu_l + n\mu_e} \tag{2.24}$$

repräsentiert die Beweglichkeit der Elektronen in Halbleitern, zusammengesetzt aus der Mobilität der einzelnen Ladungsträger. Die Größe μ_l beschreibt hierbei die Mobilität der Löcher, μ_e die Beweglichkeit der Elektronen und p bzw. n die jeweiligen Volumenkonzentrationen.

Hauptsächlich stoßen Elektronen in Halbleitern an Phononen und Defekten. Die Phononenstreuung hängt stark von der Temperatur ab, weil auch die Phononendichte stark temperaturabhängig ist. Die Abbildung 3 schematisiert die Abhängigkeit der Mobilität von der Temperatur in Halbleitern:

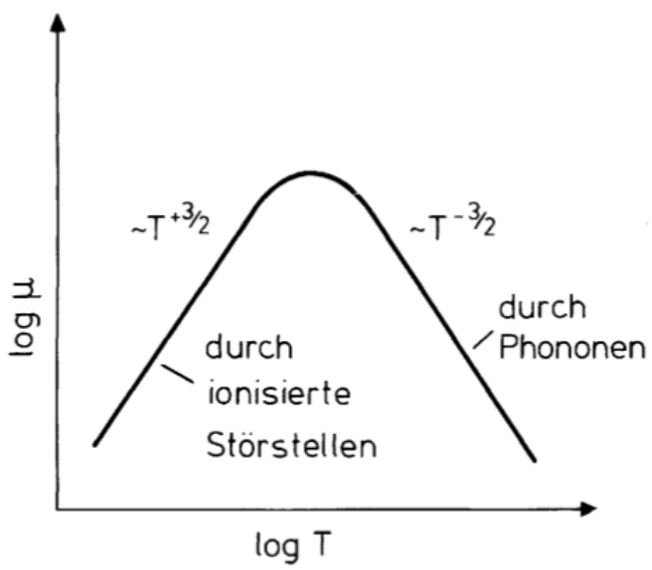

Abbildung 3: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Mobilität von der Temperatur bei Streuung an den überwiegend vorkommenden Phononen und geladenen Störstellen. Entnommen aus [9].

Die Stoßzeiten für ionisierte Störstellen und für Phononen weisen Ähnlichkeiten auf. Allgemein kann folgende Abhängigkeit

$$\mu \propto T^{\alpha} \tag{2.25}$$

definiert werden. Anhand des Parameters α kann festgestellt werden, welcher Ladungsträger überwiegt. Wird nur die überwiegende Art der Ladungsträger angenommen, folgt aus Gleichung 2.24 folgender Zusammenhang

$$\mu = \frac{1}{nq\rho} \tag{2.26}$$

für die Mobilität μ. Der Paramter n beschreibt die Ladungsträgerdichte, q stellt die vorliegende Ladung dar und ρ bezieht sich auf den spezifischen Widerstand.

2.1.4 Hall-Effekt

Wenn sich ein stromdurchflossener Leiter innerhalb eines Magnetfeldes befindet, entsteht aufgrund einer Verschiebung der Ladungsträger eine zusätzliche elektrische Spannung. Dieses Phänomen wird als „Hall-Effekt“ bezeichnet.
Auf Ladungsträger innerhalb eines Magnetfeldes wirkt die Lorentzkraft

$$\vec{F} = q\,(\vec{v} \times \vec{B}). \tag{2.27}$$

Diese lässt sich in eine skalare Form vereinfachen

$$F_l = qvB, \tag{2.28}$$

wenn das Magnetfeld $\vec{B}$ senkrecht zu der Geschwindigkeit der Elektronen $\vec{v}$ steht. Durch diese Kraft werden die Ladungsträger innerhalb des Leiters verschoben. Daraus resultiert ein Bereich mit einem Elektronenüberschuss und ein Bereich mit einem Elektronenmangel. Vereinfacht kann gesagt werden, dass sich ein neuer „Plus-“ und ein neuer „Minuspol“ bildet. Dies hat zur Folge, dass sich ein zusätzliches elektrisches Feld ausbildet. Dieses elektrische Feld

$$F_{el} = qE \tag{2.29}$$

wirkt der Lorentzkraft entgegen. Wenn betragsweise beide elektrischen Felder gleich groß sind, entsteht ein Kräftegleichgewicht

$$F_{el} = F_l \Leftrightarrow qE = qvB. \tag{2.30}$$

Folglich kann das q eliminiert werden. Durch die Ladungsverschiebung ähnelt der Aufbau einem Plattenkondensator. In einem Plattenkondensator gilt für das elektrische Feld $E = \frac{U_H}{b}$. Wird nun auch dieser Zusammenhang einbezogen, so ergibt sich der Ausdruck

$$U_H = vBb \tag{2.31}$$

für die Hall-Spannung. b ist hierbei die Breite des Leiters. Die Abbildung 4 visualisiert den dargestellten Zusammenhang.

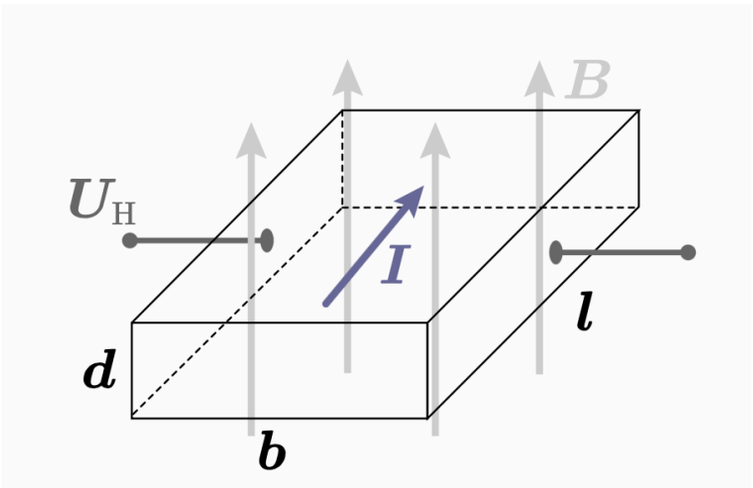

Abbildung 4: Beispielhafte Darstellung eines stromdurchflossenen Leiters innerhalb eines Magnetfelds B. Das Magnetfeld verläuft nach oben wirkend. Die Größe l stellt die Länge, b die Breite und d die Dicke des Materials dar. Entnommen aus [10].

Weiter gilt für die Geschwindigkeit der Elektronen

$$v = \frac{j}{nq} = \frac{I}{nqbd}. \tag{2.32}$$

j ist dabei die Stromdichte. Für die Stromstärke

$$I = jbd \tag{2.33}$$

ergibt sich dieser Zusammenhang. Die Größe d beschreibt die Dicke des Materials. Der in der Gleichung 2.32 vorkommende Faktor $\frac{1}{nq}$ wird als Hall-Koeffizient A_H bezeichnet. Der folgende Ausdruck

$$U_H = \frac{IB}{nqd} \tag{2.34}$$

stellt eine Schreibweise der Hall-Spannung dar. Der sogenannte Hall-Widerstand

$$R_H = \frac{U_H}{I} = \frac{B}{nqd} \tag{2.35}$$

ergibt sich aus der Teilung der Hall-Spannung durch die Stromstärke. Hieraus wird nun

eine Formel für die in dieser Arbeit untersuchten Ladungsträgerdichten

$$n \;=\; \frac{BI}{U_H q d} \;=\; \frac{B}{R_H q d} \tag{2.36}$$

abgeleitet. Jenes bedeutet, um die Ladungsträgerdichte bestimmen zu können, muss lediglich der Wert der Stärke des Magnetfeldes, die Schichtdicke sowie die Stromstärke bekannt sein. Die Art der Ladungsträger wird anhand des Vorzeichens der Hall-Konstante $A_H \;=\; \frac{1}{nq}$ bestimmt.

2.2 XRR-Röntgenreflektometrie

Die Röntgenreflektometriemessung (engl.: **x-r**ay **r**eflectometry, kurz XRR) stellt eine zerstörungsfreie Art zur Bestimmung der Schichtdicke und der Rauheit einer Schicht dar. Hierbei wird die Reflektion von Röntgenstrahlung an Grenzflächen von Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes genutzt.

Der Brechungsindex kann über den Ausdruck

$$n \;=\; 1 \;-\; \delta \;+\; i\beta \tag{2.37}$$

beschrieben werden. δ ist der Dispersionskoeffizient, welcher elementspezifisch ist. β beschreibt den Absoroptionskoeffizienten. In dieser Arbeit wurde als elektromagnetische Strahlung die Röntgenstrahlung verwendet. Bei dieser Strahlung sind die beiden Parameter δ und β nur sehr minimal von 0 verschieden, sodass ein Brechungsindex von $n = 1$ angenommen werden kann. Eine Welle k_i wird an einer Grenzfläche vollständig reflektiert, solange der Einfallswinkel Θ_i kleiner als der sogenannte kritische Winkel Θ_k ist. Folgende Abbildung 5 zeigt den schematischen Zusammenhang einer Reflektion sowie Transmission.

Die einfallende Welle $\vec{k_i}$ wird, solange sie unter einem Winkel Θ_i, der weniger als $\Theta_k < \Theta_i < 5°$ beträgt, auf die Grenzfläche trifft, zu einem gewissen Teil reflektiert ($\vec{k}^1_{r,1}$) und zu einem anderen Teil transmittiert ($\vec{k}^1_{r,1}$). Dies geschieht an dem Übergang vom Film zum Substrat erneut. Aufgrund der Näherung des Brechungsindzies von $n \approx 1$ gilt Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel, also $\Theta_i = \Theta_r$. Daher steht der Streuvektor $\vec{q} = \vec{k_i} - \vec{k_r}$ immer orthogonal zum Einfallspunkt. Für den Betrag von q kann daher

$$\mid \vec{q} \mid \;=\; 2ksin(\Theta_i) \;=\; \frac{4\pi}{\lambda} sin(\Theta_i) \tag{2.38}$$

angenommen werden. Für $\mid \vec{k_i} \mid$ folgt

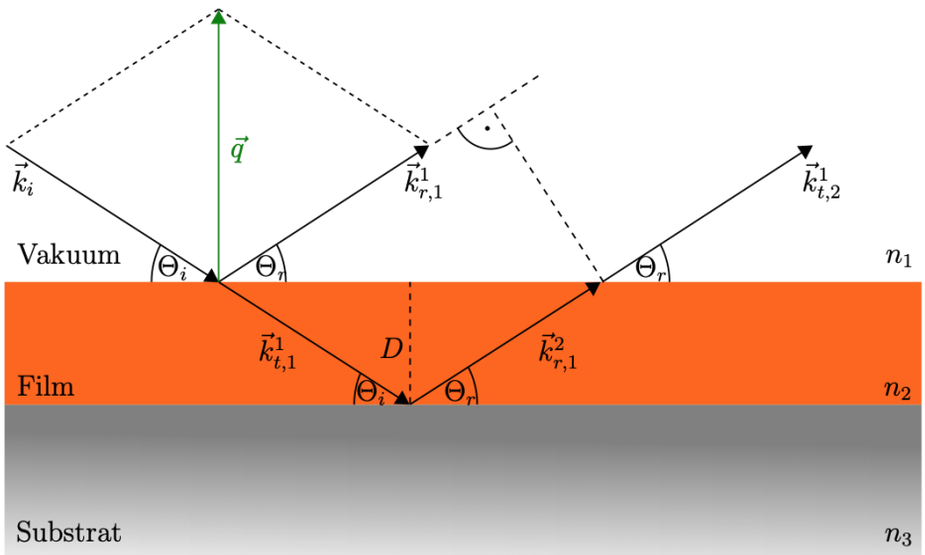

Abbildung 5: Schematische Darstellung der Funktionsweise der XRR-Messung, bei Brechungsindizes von $n \approx 1$. Die einfallende Welle wird an der Grenzfläche zwischen Vakuum und Film zum Teil reflektiert und zum Teil transmittiert. Mit der transmittierten Welle geschieht das Gleiche wiederum an der Grenzfläche zwischen Film und Substrat. Entnommen aus [11].

$$| \vec{k_i} | = | \vec{k_r} | = \ k \ = \frac{2\pi}{\lambda}. \tag{2.39}$$

Die in Abbildung 5 dargestellten Wellen $\vec{k}^1_{r,1}$ und $\vec{k}^1_{t,2}$ können interferieren. Wird der Zusammenhang $n_1 \approx n_2$ angenommen, ergibt sich folgender Gangunterschied

$$\Delta s \ = \ 2Dsin(\Theta_i) \tag{2.40}$$

für die beiden Wellen. Zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz kommt es je nach Verhältnis von Gangunterschied zu Wellenlänge. Wird der Einfallswinkel Θ_i, also der Streuvektor q, bei gleichbleibender Wellenlänge variiert, so zeigen sich Maxima- und Minimaoszillationen. Diese werden auch *Kiessig-Fringes* genannt. Sie werden in der Abbildung 6 gezeigt.

Die Schichtdicke kann letzendlich wie folgt über den Ausdruck

$$D \ = \ \frac{2\pi}{\Delta q} \tag{2.41}$$

berechnet werden.

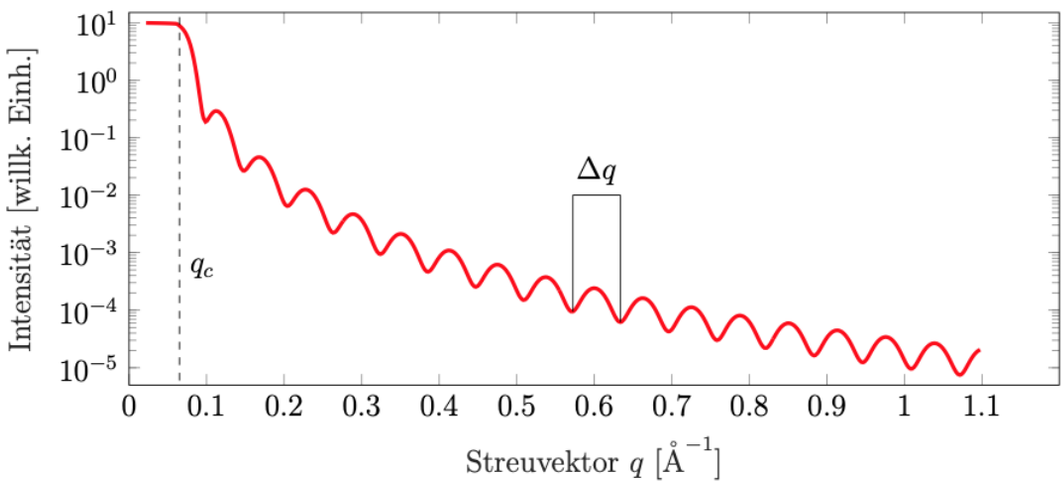

Abbildung 6: Beispielhafte Darstellung der *Kiessig-Fringes*. Auf der Abzisse wurde der Streuvektor q in *Angström*$^{-1}$[Å^{-1}] aufgetragen. Die Ordinate beschrebit die Intensität in einer willkürlichen Einheit. Aufgrund von Interferenz treten Oszillationen mit dem Abstand Δq auf. Unterhalb eines Winkels von $q_c = \frac{4\pi}{\lambda} sin(\Theta_k)$ tritt Totalreflektion des einfallenden Strahls auf. Entnommen aus [11].

2.3 XPS-Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Mithilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: **X**-ray **p**hotoelectron **s**pectroscopy, kurz XPS) kann oberflächensensitiv bestimmt werden, wie ein Material chemisch zusammengesetzt ist. Hierbei wird die Gegebenheit ausgenutzt, dass die Bindungsenergie der Elektronen innerhalb des Materials elementspezifisch ist und somit bestimmten Elementen zugeordnet werden kann. Während der XPS-Messung treffen Röntgenphotonen auf die Probe und regen die in der Probe enthaltenen Elektronen mit der Energie $E_{Ph} = \hbar\omega$ an. Dies bedeutet, dass diese in einen angeregten Energiezustand gelangen. Die Elektronen werden hierdurch herausgelöst und erhalten eine kinetische Energie E_{kin}. Für diese Arbeit wurden zum Anregen Al K_α-Photonen verwendet. Diese haben eine Energie von $E_{Ph}^{Al} = 1486,6\ eV$. Eine schematische Darstellung der Messmethode ist in der Abbildung 7 dargestellt.

Wirken keine äußeren Kräfte, wie zum Beispiel externe elektrische oder magnetische Felder an der Probe, so befinden sich die Elektronen im Grundzustand und sind mit der Bindungsenergie E_B gebunden. Treffen nun die oben genannten Photonen auf die Elektronen in dem Material, so wird die Energie der Photonen auf die Elektronen übertragen. Diese werden nun unter Umständen herausgelöst. Diese Einschränkung beruht darauf, dass die Anregungsenergie, welche die Elektronen erfahren, größer sein muss als die elementspezifische Austrittsarbeit ϕ_A des Materials. Der Zusammenhang

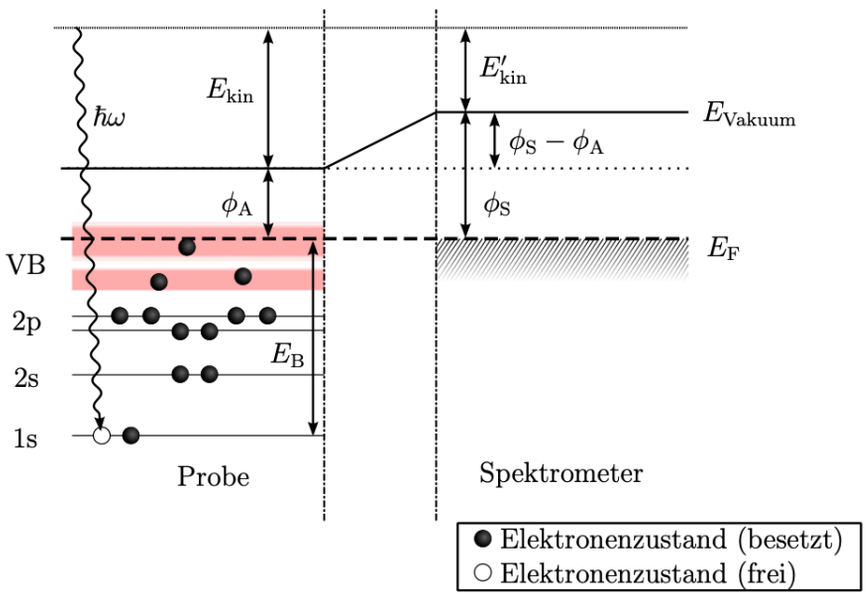

Abbildung 7: Darstellung der Energieniveaus bei XPS-Messungen. Gebundene Elektronen werden bei Eintreffen von Röntgenenergie mit der Energie E_B angeregt. Ist die Anregungsenergie groß genug, so werden die Elektronen aus dem Material herausgelöst und können mit einem Spektrometer mit der Austrittsarbeit ϕ_s detektiert und bezüglich ihrer kinetischen Energie $E_{kin}^{'}$ untersucht werden. Entnommen aus [11].

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_B - \phi_A \tag{2.42}$$

resultiert daher für die kinethische Energie. Aus dieser Gleichung wird ersichtlich, dass die für die Bestimmung der Bindungsenergie E_B lediglich die kinetische Energie E_{kin}, die Photonenenergie E_{Ph} und die Austrittsarbeit ϕ_A des Materials bekannt sein muss. Im Versuch werden hierbei die herausgelösten Elektronen in Abhängigkeit von der kinetischen Energie gemessen. Dies wird in dieser Arbeit dazu genutzt, um die Stöchiometrie der hergestellten Proben zu untersuchen. Für die Bestimmung des Sauerstoffanteils in der Probe wird das Verhältnis der Sauerstoffatome im Bezug zu der gesamten Anzahl an Atomen bestimmt. Hieraus ergibt sich der Quotient

$$\frac{O}{O + Ni}. \tag{2.43}$$

Die resultierenden XP-Spektren enthalten wichtige Informationen über die elektronische Struktur der besetzten Zustände. Aus diesen sind daher auch Satellitenbildungen erkennbar. Die Satelliten zeichnen sich als Nebenmaxima neben den Hauptmaxima aus. Sie entstehen durch die Anregung von Valenzelektronen in einem unbesetzten Zustand und die dadurch resultierende Abgabe von Energie. Werden Valenzelektronen

mit ausreichender Energie angeregt, so können diese auch bis in das Kontinuum angeregt werden.

Das verwendete Substrat MgO kann des Weiteren durch Verluste von Elektronen aufgeladen werden. Dies hat Auswirkungen auf vereinzelte Bindungsenergien. Der Wert der Aufladung kann der Literatur entnommen werden. Für Oxidproben eignet sich der O1s-Peak, welcher bei $E_{O1s} = 529.1 \pm 0.3\ eV$ liegt [12]. In dem benutzten Messprogramm besteht die Möglichkeit, diese Verschiebung zu eliminieren. Insofern werden die Spektren so verschoben, dass der O1s-Peak mit dem Literaturwert übereinstimmt.

Informationen für dieses Unterkapitel wurden aus [13] und [14] entnommen.

3 Materialsystem

Dieses Kapitel thematisiert die in dieser Arbeit verwendeten Materialien. Als Substrat wurde Magnesiumoxid (MgO) verwendet. Aufgedampft wurde Nickeloxid (NiO_x) ($0 \leq x \leq 1$) mit verschiedenen Sauerstoffdrucken zwischen $8 * 10^{-8}$ $mbar$ und $5 * 10^{-6}$ $mbar$.

3.1 Magnesiumoxid (MgO)

Magnesiumoxid (MgO), auch Magnesia genannt, ist ein Salz und besteht aus Magnesium- (Mg^{2+}) und Sauerstoff- (O^{2-}) Ionen. Es kristallisiert in der NaCl-Struktur. Magnesiumoxid weist eine kubische Kristallstruktur mit einem Gitterparameter von $a_{MgO} = 421$ pm auf [15]. Die Oberflächeneinheitszelle besitzt eine Gitterkonstante von $a_s = a_{MgO} / \sqrt{2} = 297.81$ pm. Die Einheitszelle der Oberfläche ist zudem um 45° zu der Volumeneinheitszelle gedreht. Die Bandlücke von Magnesiumoxid beträgt 7,8 eV. Damit gehört Magnesiumoxid zu den Isolatoren [16]. Abbildung 8 zeigt die Einheitszelle des Magnesiumoxids.

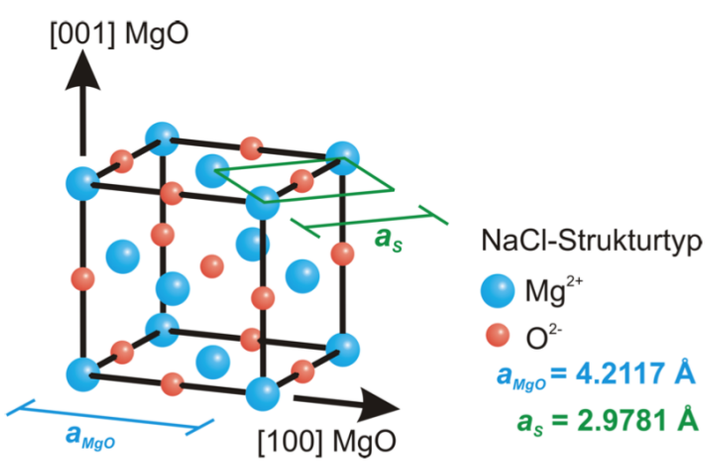

Abbildung 8: Skizze einer Magnesiumoxidzelle. Der Gitterparameter beträgt $a \approx 421$ pm. Die Oberflächeneinheitszelle der (001)-Oberfläche ist in grün eingezeichnet. Die Mg^{2+}-Ionen sind durch die blauen Punkte dargestellt. Die roten Punkte beschreiben die O^{2-}-Ionen. Entnommen aus [17].

3.2 Nickel(II)oxid (NiO)

Nickel(II)oxid, auch Nickelmonoxid genannt, ist ein Mineral, welches aus gleichen Teilen aus zweifach positiv geladenen Nickelionen (Ni^{2+}) und zweifach negativ geladenen Sauerstoffionen (O^{2-}) besteht. Nickeloxid weist eine hohe thermische Stabilität und eine gute Resistenz gegen Korrosion auf. Zudem ähnelt die Kristallstruktur der Kristallstruktur von Natriumchlorid und bildet ein kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter.

Der Gitterparameter von Nickeloxid beträgt $a \approx 416,8\ pm$ [18]. Des Weiteren weist Nickeloxid antiferromagnetische Eigenschaften auf [19]. Die Einheitszelle des Nickeloxids ist in Abbildung 9 dargestellt.

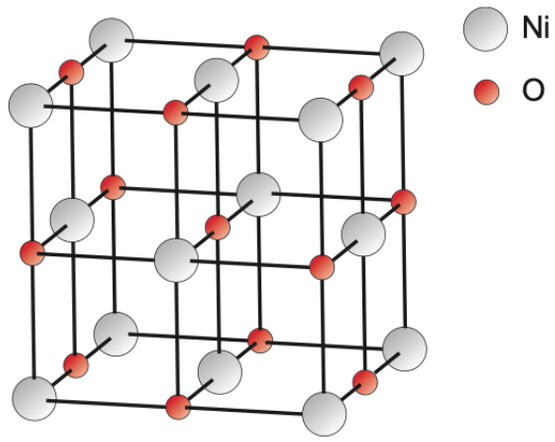

Abbildung 9: Skizze einer Nickeloxidzelle. Der Gitterparameter beträgt $a \approx 416.8\ pm$. Jedes Ion ist oktaedrisch von sechs Ionen des anderen Typs umgeben. Entnommen aus [20].

4 Experimentelle Grundlagen

Das folgende Kapitel thematisiert die verwendeten Aufbauten sowie deren Funktionsweise. Zunächst wird auf das Ultrahochvakuum und die Probenpräparation eingegangen. Anschließend werden die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden der Proben erläutert. Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wurde die Stöchiometrie der Proben untersucht. Die Röntgenreflektometrie (XRR) gab Aufschluss über die Schichtdicke. Der elektrische Transport wurde mit dem Van-der-Pauw-Messplatz analysiert. Die XPS-Messung wurde *in-situ*, die Van-der-Pauw-Messung *ex-situ* in Osnabrück durchgeführt. Die XRR-Messung fanden in Hamburg an PETRA III am DESY statt.

4.1 Ultrahochvakuum

Der Begriff „**U**ltra**h**och**v**akuum“ (kurz: UHV) beschreibt einen Druckbereich zwischen 10^{-7} *mbar* und 10^{-12} *mbar*. Sowohl die Probenpräparation als auch die *in-situ*-Charakterisierung der Proben durch die Röntgenphotoelektronenspektroskopie werden im Ultrahochvakuum durchgeführt. Mit *in-situ* wird die Voraussetzung betitelt, dass sich die Probe während der Herstellung und der Messung ohne Unterbrechung in einem Ultrahochvakuum befindet. Falls diese Bedingung nicht erfüllt ist, wird dies *ex-situ* genannt. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie basiert auf der Detektion von freien Elektronen. Damit verhindert werden kann, dass die Elektronen auf dem Weg zwischen der Probe und dem Detektor mit Materie jeglicher Art wechselwirken, muss die mittlere freie Weglänge groß genug sein. Hierfür dient das Ultrahochvakuum, bei dem die mittlere freie Weglänge der Elektronen zwischen 1 km und $1 \cdot 10^5$ km liegt. Die Abbildung 10 stellt ein Schema der für diese Arbeit verwendeten UHV-Anlage dar.

Mithilfe der Schleuse lassen sich die Proben in das System einbringen und über die Transferwege (rot gestrichelt) in andere Kammern verschieben. In der Präparationskammer I kann das Substrat sowohl geheizt als auch im Beisein mit dem molekularem Sauerstoff (gelb) gereinigt werden. Die Präparationskammer II hat die Funktion wie die Präparationskammer I. Es kann weiter noch Nickel (blau) verdampft werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden allesamt in der Präparationskammer II hergestellt. Die Proben können anschließend noch in der Analyse-Kammer mit dem XPS-Verfahren (rot) genauer untersucht werden.

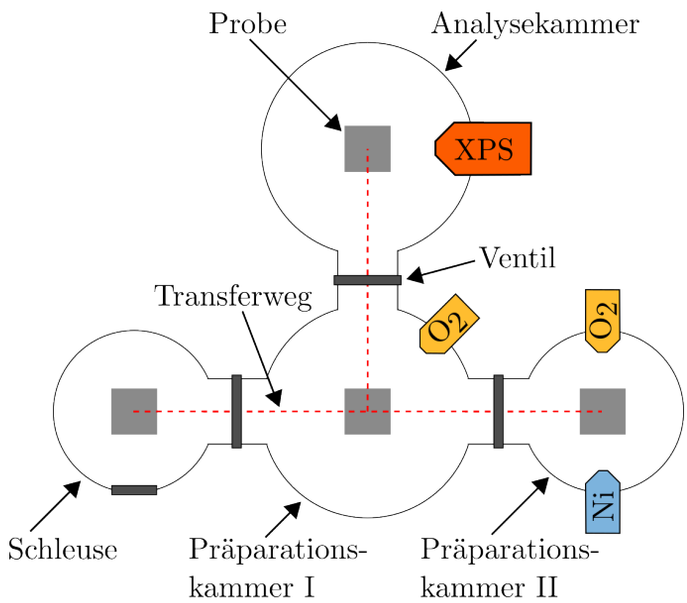

Abbildung 10: Schematische Darstellung der verwendeten UHV-Anlage. Diese besteht aus vier Kammern, welche alle über Transferwege miteinander verknüpft sind. In der Schleuse (links) werden die Proben in die Anlage eingebracht und können über die Transferwege (rot gestrichelt) in die anderen Kammern verschoben werden. Sowohl in der Präparationskammer I als auch in der Präparationskammer II, in denen molekularer Sauerstoff (gelb) eingelassen werden kann, können die Substrate gereinigt werden. Zudem kann in der Präparationskammer II auch Nickel (blau) auf die Probe aufgedampft werden. In der Analyse-Kammer können XPS-Messungen durchgeführt werden. Entnommen aus [11].

4.2 Probenpräparation

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden alle mittels reaktiver Molekularstrahlepitaxie (engl.: Reative Molecular Beam Epitaxy, kurz. RMBE) hergestellt. Hierfür wurde auf das MgO-Substrat(100) (vgl. Kap. 3) Nickeloxid unterschiedlicher Stöchiometrie aufgedampft. Bei der RMBE wird durch Anlegen einer Filamentspannung das in dieser Arbeit verwendete Wolframfilament so hoch erhitzt, dass aus diesem aufgrund des Photoelektrischeneffekts die Elektronen emittiert werden. Diese werden in Richtung der aus Nickel bestehenden Patrone durch die angelegte Hochspannung beschleunigt. Dadurch entsteht Hitze, sodass die Patrone sublimiert wird. Durch ein Kupfergehäuse, das um den Aufbau angebracht ist, wird sichergestellt, dass der austretende Molekülstrahl die Probe homogen bedampft. Zusätzlich zu der Sublimation von Nickel wird molekularer Sauerstoff in die Kammer gelassen, um Nickeloxid herzustellen. Der Sauerstoffpartialdruck wurde bei der Herstellung der Proben jeweils variiert (vgl. Kap. 3). Der tatsächliche Sauerstoffdruck, welcher während des Aufdampfprozesses angelegt wurde, errechnet sich aus dem Gesamtdruck während des Aufdampfens abzüglich des Basisdrucks innerhalb der Kammer. Der Basisdruck der Kammer beträgt $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ $mbar$. Dies hat zur Folge, dass erst ab einem Aufdampfdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ $mbar$ der Basisdruck

der Kammer vernachlässigt werden kann. Mit einem Abschirmblech kann der Aufdampfprozess, durch Blockieren des Molekularstrahls, beendet oder unterbrochen werden. Dies hat den Vorteil, bei jeder Probe die gleichen und gewünschten Aufdampfzeiten gewährleisten zu können. Bevor mit dem Aufdampfen der Schicht begonnen wurde, wurde die Probe bei 400°C für eine Stunde bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ $mbar$ gereinigt, um vor allem Kohlenstoffverbindungen von der Oberfläche zu desorbieren und Sauerstofffehlstellen zu verhindern.

4.3 XPS-Messplatz

Ein schematisches Abbild der XPS-Messapparatur ist in der Abbildung 11 dargestellt.

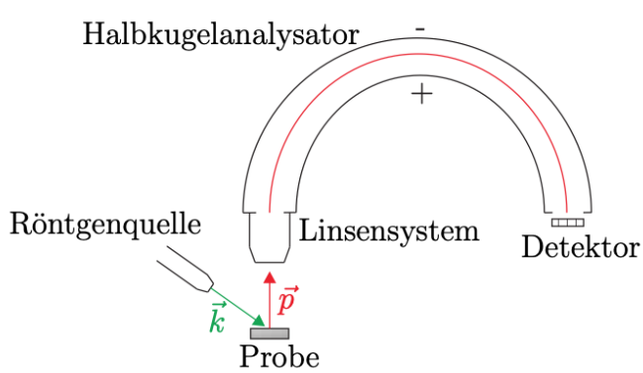

Abbildung 11: Darstellung des XPS-Messplatzes. Aufgrund des Photoeffekts werden die Photoelektronen nach Anregung mit Röntgenphotonen $\vec{k}$ aus der Probe herausgelöst. Die Photoelektronen $\vec{p}$ einer Energie werden dann nach dem Durchqueren des Linsensystems und des Halbkugelanalysators detektiert. Entnommen aus [11].

Die XPS-Messapparatur besteht aus einer Röntgenquelle, einem Linsensystem und einem Halbkugelanalysator sowie einem Detektor. Die Röntgenquelle wird mit einer Aluminiumanode verwendet. Die Anregungsenergie der Al-$K_{\alpha 1/2}$-Photonen ($\vec{k}$) beträgt $E_{ph}^{Al} = 1486.6\ eV$. Mithilfe dieser Energie werden die Photoelektronen ($\vec{p}$) aus der Probe herausgelöst und durch das Linsensystem auf den Eingang des Halbkugelanalysators fokussiert. Die zwei konzentrischen Halbkugeln, aus denen der Halbkugelanalysator besteht, weisen eine konstante Potentialdifferenz auf. Diese entscheidet darüber, welche Höhe die sogenannte Passenergie beträgt. Die Passenergie ist jene Energie, die die Elektronen besitzen müssen, um detektiert zu werden.

4.4 XRR-Messplatz

Für die Messung der Schichtdicke der Proben wurde mithilfe des Sechs-Kreis-Diffraktometers an der Beamline P08 am deutschen Elektronen Synchrotron (kurz: DESY) die Röntgenreflektion gemessen. Die Röntgenstrahlung hatte eine Wellenlänge von 124 pm und eine Energie von 10 keV. Die Apparatur wurde so justiert, dass der Strahl mittig auf die Probe trifft. Der Winkel Chi wurde insofern angepasst, als dass die Oberfläche der Probe nach oben zeigt. Die Messung wurde in der $\theta/2\theta$-Geometrie gemessen. Dies bedeutet, dass der Einfallswinkel θ zwischen Probe und Röntgenstrahl variiert wird und gleichzeitig der reflektierte Strahl unter dem Winkel 2θ zwischen einfallenden Strahl und Detektor detektiert wird. Der reflektierte Strahl wird erfasst und kann auf seine Intensität untersucht werden. Die Abbildung 12 zeigt den Versuchaufbau nochmals schematisch.

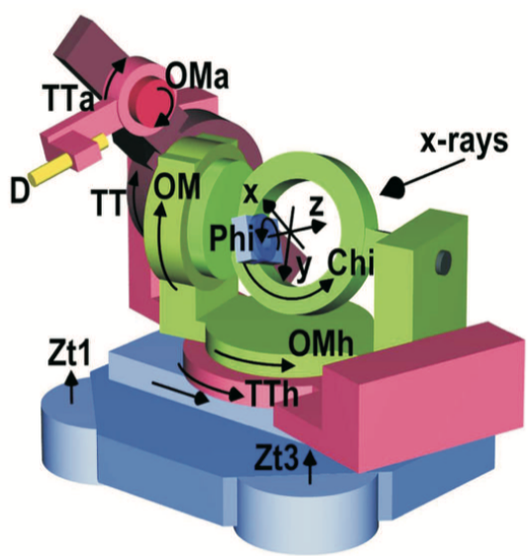

Abbildung 12: Darstellung des Aufbaus des Sechs-Kreis-Diffraktometers. Die Winkel TTa, TT und TTh bestimmen die Position des Detektors (gelb). Die Winkel Chi, OMh und OM stellen die Position der Probe dar. Mithilfe einer Veränderung des Parameters Zt kann die Probe in ihrer Höhe sowie in ihrer Neigung verstellt werden. Für die Rotation ist der Winkel Phi verantwortlich. Entnommen aus [11].

4.5 Van-der-Pauw-Messplatz

Der Van-der-Pauw-Messplatz ist in Abbildung 13 dargestellt.

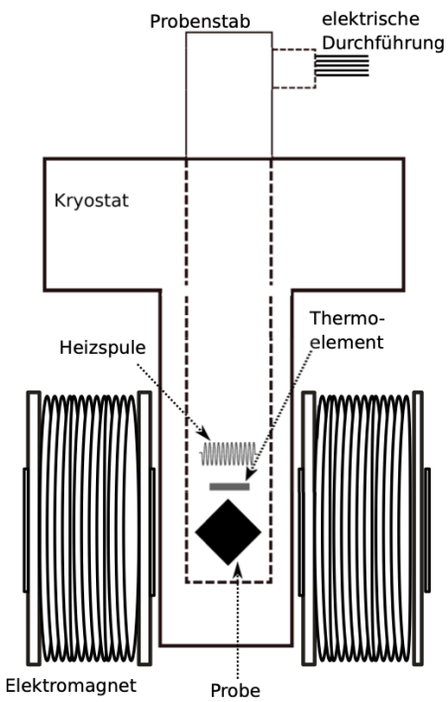

Abbildung 13: Skizze des Van-der-Pauw-Messplatzes. Die Probe ist in einem Probenstab innerhalb eines Kryostaten zwischen zwei Spulen platziert. Eine Heizspule, die oberhalb der Probe angebracht ist, erhöht die Temperatur an der Probe. Das Thermoelement gibt eine dauerhafte Auskunft über die momentane Temperatur an der Probe. Entnommen aus [21].

Der Aufbau besteht aus zwei Magnetspulen, in deren Mitte ein Kryostat befestigt ist. Innerhalb des Kryostaten wird die Probe auf einem Probenstab angebracht. Ist die Probe auf dem Probenstab befestigt, so drücken insgesamt vier Pins auf die Ecken der Probe. Eine schematische Darstellung einer Probe inklusive Substrat, Schicht und Pins zeigt Abbildung 14.

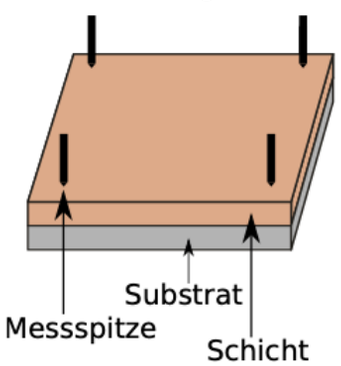

Abbildung 14: Skizze der Pins, welche auf die Oberfläche der Probe drücken. Entnommen und abgeändert aus [21].

Die Pins drücken nur leicht auf die Oberfläche der Probe, damit diese die Oberfläche nicht beschädigen. Während des Versuchs wird an zwei Pins ein Strom angelegt. Die

beiden anderen Pins messen die resultierende Spannung (vgl. Abb. 16). Die Schaltung, bei der verändert wird, an welche beiden Pins ein Strom angelegt wird und welche Pins die resultierende Spannung messen, übernimmt eine Schaltmatrix. Der Kryostat wird mit flüssigem Sticksoff befüllt und der Probenstab in eine mit gasförmigen Sticksoff versetzte Umgebung befestigt. Der Druck ist bei Raumtemperatur ungefähr 1 Bar. An dem Probenstab ist ein Heizdraht befestigt. Mit dem flüssigen Stickstoff und dem Heizdraht ist es möglich, die Temperatur der Probe anzupassen. Für diese Arbeit wurde ein Temperaturbereich zwischen 88K und 300K verwendet. Mithilfe eines Thermoelements, das bei der Probe befestigt wurde, wird die derzeitige Temperatur gemessen. Mit dem Helmholtzspulenpaar lässt sich ein im Bereich der Probe homogenes Magnetfeld erzeugen, dessen Feldstärke über die Stromstärke des durch die Spulen fließenden Stroms festgelegt wird. Sowohl die Schaltmatrix, als auch das Spulenpaar und die Heizspule werden über einen angeschlossenen Computer gesteuert. Auf diesem Computer werden alle Regulierungen mittels eines Matlab-Skriptes eingestellt.

4.6 Van-der-Pauw-Messmethode

Die Leitfähigkeit beziehungsweise der spezifische Widerstand sowie die Ladungsträgerdichte dünner Schichten kann mittels des Van-der-Pauw-Messverfahrens bestimmt werden. Vorraussetzung für dieses Messverfahren ist allerdings, dass die Probenschicht eine homogene Dicke aufweist und keine Löcher enthält. Außerdem sollte die Probe symmetrisch und deren Schicht deutlich dünner als deren Breite und Länge sein. Die nächsten beiden Unterkapitel beschreiben die genauen Messabläufe.

4.6.1 Messung des Flächenwiderstandes

Der Flächenwiderstand einer dünnen Schicht lässt sich mit dem Ausdruck

$$R_S \;=\; \frac{\rho}{d} \tag{4.1}$$

beschreiben. Dabei stellt ρ den spezifischen Widerstand und d die Dicke der Schicht dar. In Abbildung 15 ist ein Stromfluss in technischer Stromrichtung von D zu A gezeigt. Nach dem Ohmschen-Gesetz folgt der Widerstand

$$R_{DA,CB} \;=\; \frac{V_B - V_C}{I_{DA}} \;=\; \frac{U_{CB}}{I_{DA}}. \tag{4.2}$$

Ebenso gilt

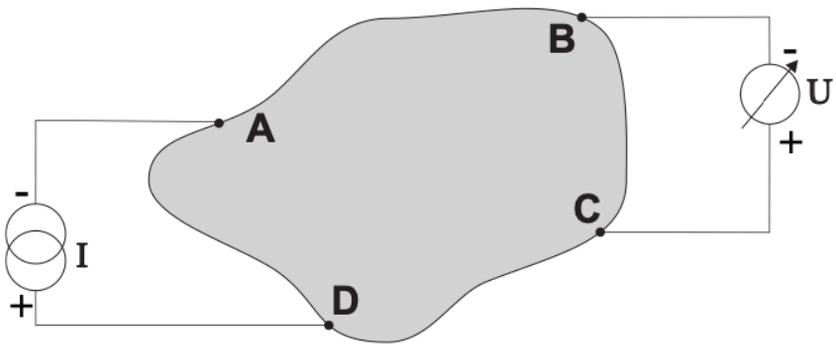

Abbildung 15: Dargestellt ist die Widerstandsmessposition $R_{DA,CB}$. Der Strom wird in technischer Richtung von D nach A angelegt und zwischen B und C wird eine Spannung gemessen. Entnommen aus [21].

$$R_{AB,DC} \;=\; \frac{V_C - V_D}{I_{AB}} \;=\; \frac{U_{DC}}{I_{AB}} \tag{4.3}$$

für eine um 90° gedrehte Probe. Wird nun eine zweidimensionale, radiale Stromausbreitung angenommen, so kann folgender Zusammenhang

$$exp\left(-\frac{\pi d}{\rho}R_{DA,CB}\right) \;+\; exp\left(-\frac{\pi d}{\rho}R_{AB,DC}\right) \;=\; 1 \tag{4.4}$$

angenommen werden. Liegen nun die Punkte A und C auf einer Symmetrieachse und sind die Punkte B und D zusätzlich noch symmetrisch zu dieser Linie, so ergibt sich folgender Ausdruck

$$R_{DA,CB} \;=\; R_{AB,DC}. \tag{4.5}$$

Die Gleichung 4.4 vereinfacht sich somit zu

$$\rho \;=\; \frac{\pi d}{ln(2)}R_{DA,CB} \tag{4.6}$$

für den spezifischen Widerstand ρ. Allgemein gilt diese Gleichung jedoch nicht. Van der Pauw führt daher folgende Formel an

$$\rho \;=\; \frac{\pi d}{ln(2)}\frac{R_{DA,CB} \;+\; R_{AB,DC}}{2}f, \tag{4.7}$$

welche allgemeine Gültigkeit im Kontext der Voraussetzungen für den Van-der-Pauw-Messplatz besitzt. Das f ist dabei ein Formfaktor, der [22] entnommen wird. Dieser Korrekturfaktor ist abhängig von dem Quotienten zweier Widerstände. In dieser Arbeit

resultiert aufgrund der quadratischen Form der Proben ein Verhältnis von nahezu 1 der Widerstände und daher kann ein Korrekturfaktor von $f = 1$ angenommen werden. Nach Van der Pauw reichen zwar zwei Widerstände aus, um allerdings Messungenauigkeiten oder Einflüsse durch die Struktur, wie zum Beispiel Unebenheit der Schicht, der Probe minimieren zu können, werden mit dem vorliegenden Versuchsaufbau acht Widerstände bestimmt. Diese können gemittelt werden, um genauere Ergebnisse zu erlangen. Die Abbildung 16 stellt die Messanordnung, welche für die Berechnung der acht Widerstände benötigt werden, schematisch dar.

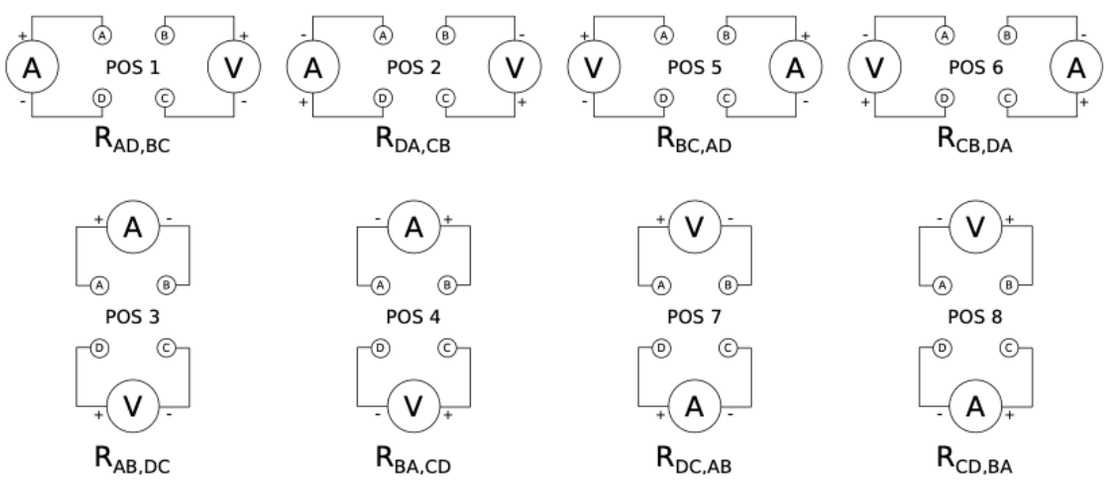

Abbildung 16: Dargestellt ist die Widerstandsmessposition $R_{AC,DB}$. Der Strom wird in technischer Richtung von A nach C angelegt und zwischen B und D wird eine Spannung gemessen. Entnommen aus [21].

4.6.2 Messung des Hall-Widerstandes

Mithilfe der Formel

$$n = \frac{B_z}{R_H q d} \tag{4.8}$$

lässt sich die Ladungsträgerdichte der jeweiligen Probe bestimmen. Der Hall-Widerstand R_H wird über

$$R_H = \frac{U_H}{I} \tag{4.9}$$

definiert und bildet die relevant zu messene Größe. Die Ladung des Teilchens wird mit q bezeichnet und d stellt die Dicke der Probe dar. Liegen Elektronen vor, so ergibt sich für die Elementarladung $q = -e = -1,602 \cdot 10^{-19} C$. B_z beschreibt das von

außen durch die Magneten erzeugte Magnetfeld in Z-Richtung und ist daher manuell betraglich steuerbar.

Die Messungen für die Bestimmung des spezifischen Widerstands und die Messung für die Bestimmung der Ladungsträgerdichte unterscheiden sich nur insoweit, als dass bei der Messung zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte zwischen zwei gegenüberliegenden Punkten ein Strom angelegt und an den anderen beiden Punkte quer dazu die Spannung gemessen wird. Die folgende Abbildung 17 zeigt die Messgeometrie:

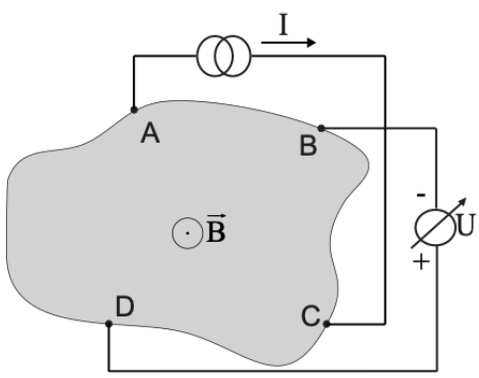

Abbildung 17: Darstellung einer Messposition des Van-der-Pauw-Messversuchs zur Bestimmung des Hall-Widerstands einer Schicht. Dargestellt ist der Widerstand $R_{AC,DB}$. Der Strom wird in technischer Richtung von D nach A angelegt und zwischen B und C wird eine Spannung gemessen. Entnommen aus [21].

Ein Magnetfeld $\vec{B}$ wird senkrecht zur Probe angelegt. Der Widerstand $R_{AC,DB}$ wird über

$$R_{AC,DB} = \frac{V_B - V_D}{I_{AC}} \tag{4.10}$$

definiert. Das Vorzeichen des Widerstands wird durch die Richtung des Magnetfeldes bestimmt. Allerdings kann mithilfe einer Umkontaktierung ein negatives Vorzeichen bei gleichbleibender Magnetfeldrichtung erreicht werden. In diesem Fall würde die Anordnung einem Aufbau mit umgekehrtem Magnetfeld entsprechen. Im Folgenden wird die Notation $R^{+}_{AC,DB}$ und $R^{-}_{AC,DB} = R_{BD,CA}$ verwendet, um die Änderung der Richtung des Magnetfelds anzuzeigen. Mit dieser Deklarierung ergeben sich acht Positionen für diese Messung. Diese sind in der Abbildung 18 dargestellt. Jeweils zwei Anordnungen entsprechen der gleichen Schaltung mit geändertem Magnetfeld.

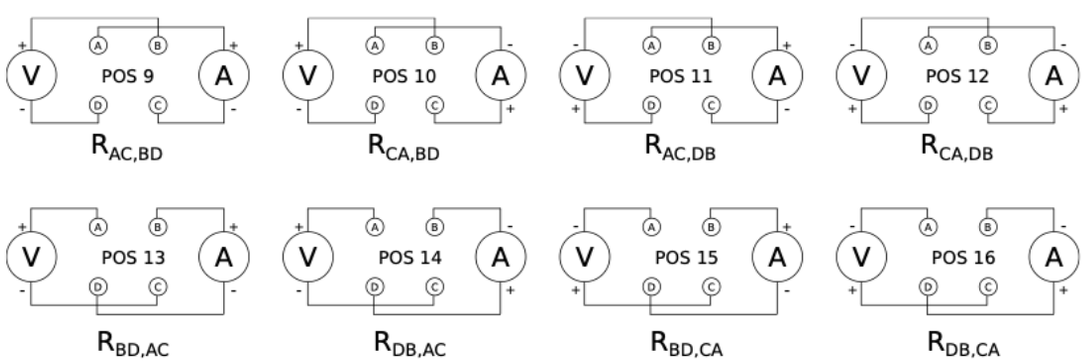

Abbildung 18: Darstellung der Messpositionen des Van-der-Pauw-Messversuchs zur Bestimmung des Hall-Widerstands einer Schicht. Dargestellt sind acht Widerstandspositionen mit den zugehörigen Widerständen. Entnommen aus [21].

5 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den vorher angeführten Messmethoden dargestellt und diskutiert. Dabei wird zunächst ein Versuch beschrieben, der zu der Bewertung der Reproduzierbarkeit des Van-der-Pauw-Messplatzes durchgeführt wurde. Anschließend wird auf die Ergebnisse der XPS- und XRR-Messungen eingegangen, welche die Proben näher charakterisieren. Zum Schluss werden die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen dargestellt. Hierbei werden die Resultate der Messung des spezifischen Widerstands und die Ergebnisse der Messung der Ladungsträgerdichte erläutert.

5.1 Reproduzierbarkeit der Van-der-Pauw-Messungen

Ziel dieses Versuchs ist es, den Van-der-Pauw-Messaufbau hinsichtlich seiner Reproduzierbarkeit zu untersuchen. Hierfür wurde temperaturabhängig der spezifische Widerstand eines Fe_3O_4-Films auf einem Al_2O_3-Substrat [11] an zwei aufeinanderfolgenden Tagen gemessen. Die Probe wurde zwischen den Tagen aus dem Aufbau ausgebaut und anschließend wieder eingebaut, um einen realisitischen Austausch von Proben zu generieren. Die Abbildung 19 zeigt den Zusammenhang zwischen dem spezifischen Widerstand und der inversen Temperatur für eine Fe_3O_4(111)-Schicht auf Al_2O_3 (0001) Substrat [11].

Beide Messungen wurden am Van-der-Pauw-Messplatz in einem Temperaturintervall von 88 K bis 303 K durchgeführt. Die Schichtdicke beträgt 28 nm. Die rote Kurve beschreibt die Messung an einem Tag. Die blaube Kurve stellt die gleiche Messung als Referenzmessung einen Tag später dar. Die gräuliche Schattierung beschreibt die Fehlerabschätzung der beiden Messungen. Zu sehen ist, dass bei beiden Messungen der spezifische Widerstand mit der Erhöhung der Temperatur ebenfalls ansteigt. Von deutlich höherer Bedeutung ist die Erkenntnis, dass sich die beiden Messkurven kaum voneinander unterscheiden. Dies wird dadurch gestärkt, dass die gräuliche Fehlerschattierung nur bei 5% liegt und zudem der Großteil der Messpunkte in dieser liegen. Die Messpunkte der Referenzmessung am zweiten Tag in dem Temperaturintervall von 148 K bis 168 K liegen als einzige Punkte außerhalb der Fehlerabschätzung. Dies ist auf das Nachfüllen von Stickstoff in den Kryostaten bei einer Temperatur von 148 K zurückzuführen. Dennoch zeigt der Versuch, dass der Messplatz reproduzierbare Ergebnisse liefert und daher grundsätzlich dafür geeignet ist, temperaturabhängige Messungen durchführen zu können.

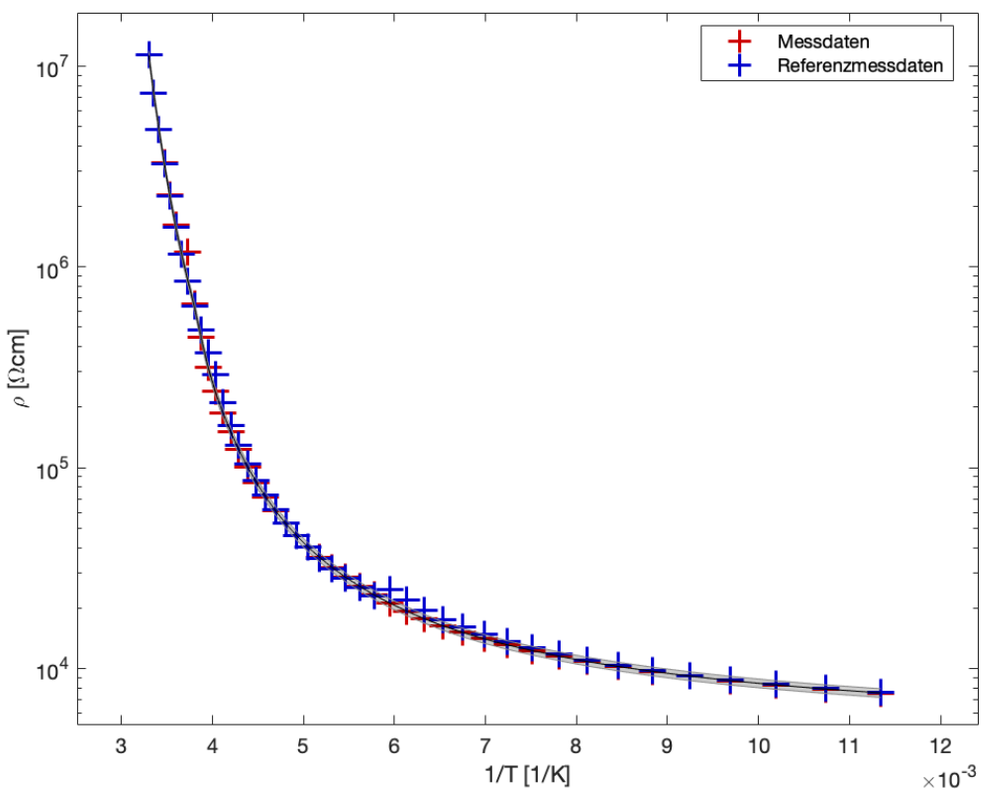

Abbildung 19: Der spezifische Widerstand für eine Fe_3O_4-Probe. Die roten Kreuze bilden die Ergebnisse einer Messung. Die blauen Kreuze beschreiben die Messergebnisse als Referenzmessung der gleichen Probe einen Tag später. Die gräuliche Schattierung stellt die Fehlerabschätzung der beiden Messungen dar.

5.2 Ergebnisse der XPS-Messungen

Mithilfe des in Kaptiel 2.3 beschriebenen Verfahrens wurde die chemische Zusammensetzung der vorliegenden Proben bestimmt. Die genaue Berechung der Stöchiometrie der Proben erfolgt mittels des Programms „Peakorino“. Hierfür werden die Peaks mit einzelnen „Unterpeakfunktionen“, auch Voigt-Funktionen genannt, angefittet. Die Abbildung 20 zeigt beispielsweise ein Ni2p-Sprektrum der Probe mit einem Sauerstoffgehalt von $x = 0.93$.

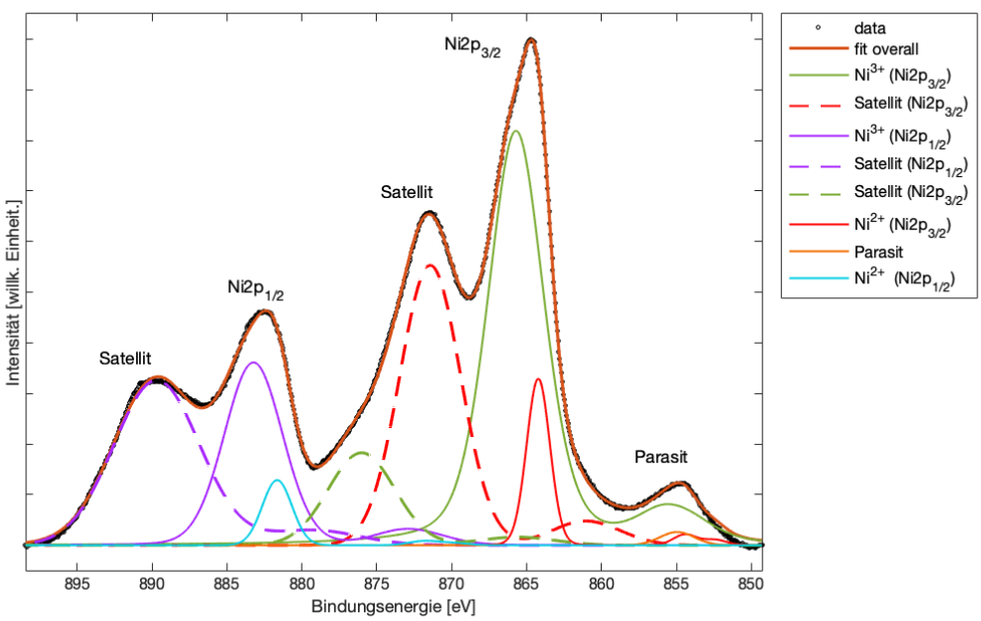

Abbildung 20: Auswertung des Ni2p-Peaks der Nickeloxidprobe mit $x = 0.93$.

Das Ni2p-Spektrum gliedert sich zum einen in die in Kapitel 2.3 thematisierten Satelliten, zum anderen aber auch in einen $Ni2p_{1/2}$- und einen $Ni2p_{3/2}$-Peak. Diese Energieaufspaltung erfolgt durch Spin-Bahn-Kopplungen, auch Spin-Bahn-Wechselwirkung genannt. Diese führen bei den vorliegenden, gebundenen Elektronen zu einer Aufspaltung der Energieniveaus. Es zeigt sich, dass sich der $Ni2p_{1/2}$- und der $Ni2p_{3/2}$-Peak jeweils aus Ni^{3+} und Ni^{2+} zusammensetzen (s. Legende der Abb. 20). Im weiteren Verlauf wird nun mithilfe von Peakorino das Verhältnis der Fläche unter dem Sauerstoffpeak (O1s-Peak) zu der Fläche unterhalb des Nickelpeaks (Ni2p-Peak) bestimmt. Der errechnete Wert stellt die Stöchiometrie dar.

In der Abbildung 21 sind die Ni2p-Peaks aller hergestellten Proben mit Sauerstoffanteilen zwischen $x = 0.1$ und $x = 0.93$ dargestellt.

Die Positionen der Ni2p-Peaks wurden alle an dem O1s-Peak kalibriert und die Ver-

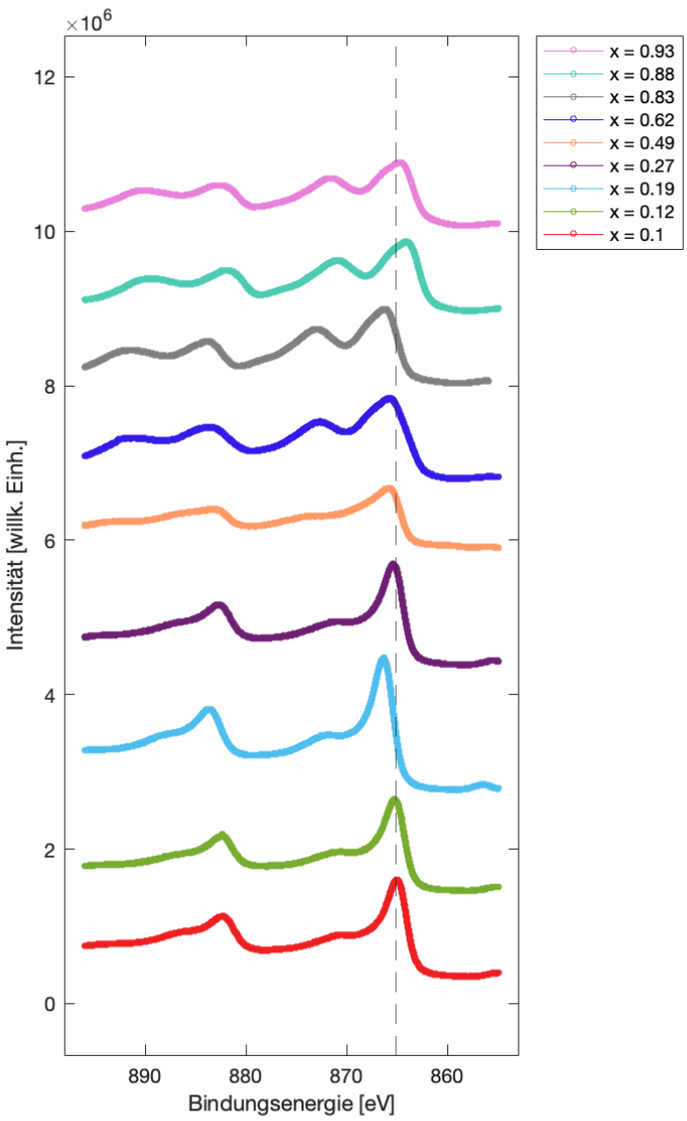

Abbildung 21: Messergebnisse der XPS-Messung für alle Proben mit einem Sauerstoffgehalt zwischen $x = 0.1$ und $x = 0.93$. Zu sehen sind lediglich die Ni2p-Positionen. Die gestrichelte Linie zeigt die Position des $Ni2p_{3/2}$-Peaks der Probe mit $x = 0.12$. Diese dient als Referenzlinie für die $Ni2p_{3/2}$-Positionen der restlichen Proben.

schiebung somit eliminiert (vgl. Kap. 2.3). Zu erkennen ist, dass mit steigendem Sauerstoffanteil der Probe die Peaks deutlich ausgeprägter werden. Ab der Probe mit einem Sauerstoffanteil von $x = 0.62$ sind zudem die Satelliten und die Aufteilung von dem Ni2p$_{3/2}$- und Ni2p$_{1/2}$-Peak in Ni^{3+} und Ni^{2+} „Unterpeakfunktionen“ erkennbarer als bei den Proben zuvor.

5.3 Ergebnisse der XRR-Messungen

Die Abbildung 22 zeigt die XRR-Kurven von acht verschiedenen Nickeloxidproben (NiO_x) mit Sauerstoffanteilen von $x = 0.1$ bis $x = 0.88$. Die Messungen wurden nach dem im Kapitel 2.2 beschriebenen Messverfahren am DESY durchgeführt. Mithilfe der Gleichung 2.41 wird die Schichtdicke der Proben errechnet. Diese ist in der Abbildung rechts neben den Kurven dargestellt.

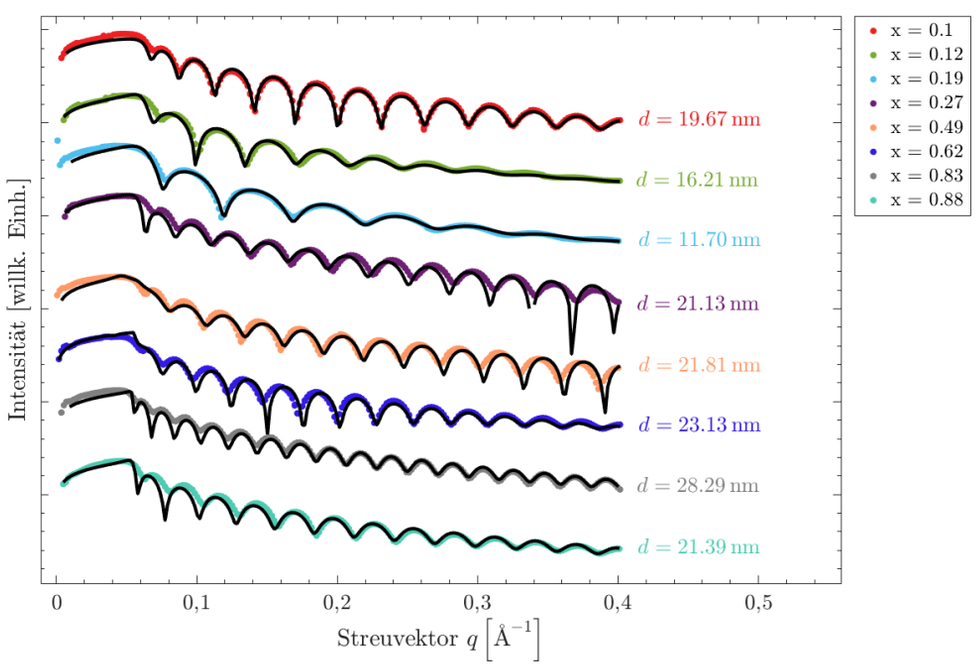

Abbildung 22: Messergebnisse der XRR-Messungen für alle Proben mit einem Sauerstoffgehalt zwischen $x = 0.1$ und $x = 0.88$. Rechts neben den Kurven ist die Schichtdicke dargestellt.

Die farblich markierten Kurven beschreiben die Intensität des reflektierten Strahls in Abhängigkeit des Streuvektors q (vgl. Kap. 2.2). Zur Näherung der Messwerte wurden die Werte angefittet. Die Fits sind durch die schwarzen Kurven gekennzeichnet. Zu erkennen ist, dass die Fits die Messwerte annähernd überlagern und es nur zu geringen Abweichungen kommt.

5.4 Einfluss des Sauerstoffdrucks auf die Stöchiometrie von NiO_x

In der Abbildung 23 wurde der Sauerstoffanteil im Nickeloxid gegen den logarithmierten Sauerstoffdruck, der während der Herstellung herrschte, aufgetragen.

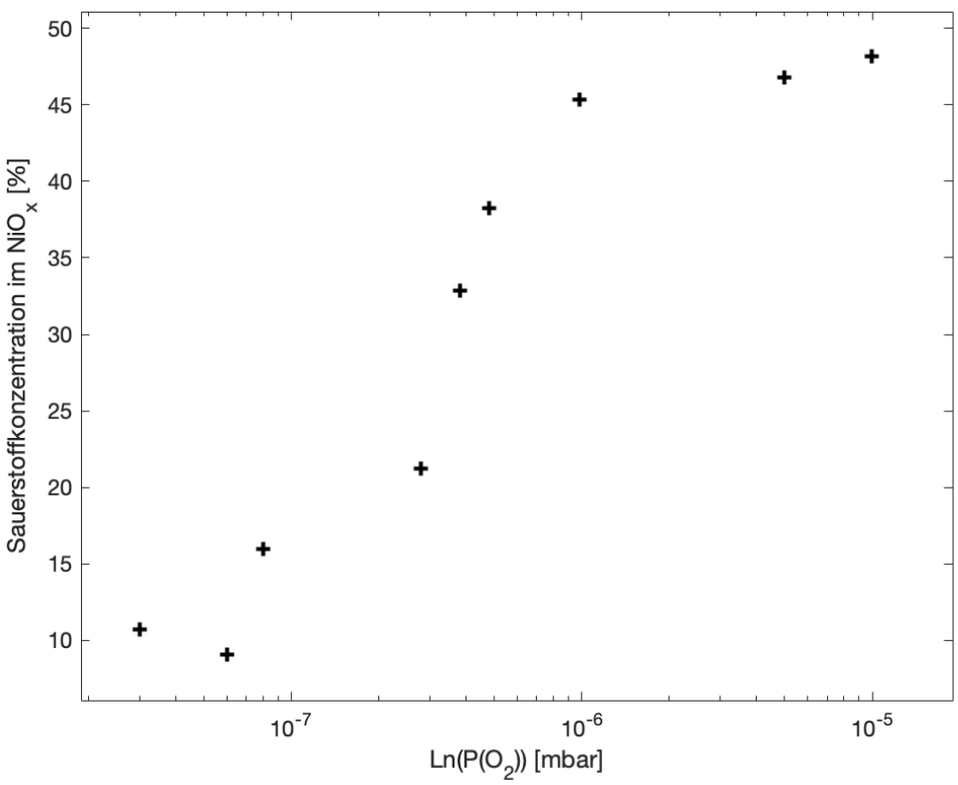

Abbildung 23: Visualisierung des Zusammenhangs zwischen dem ermittelten Sauerstoffanteil im Nickeloxid und des Sauerstoffdruckes, welcher beim Aufdampfen herrschte.

Der tatsächliche Sauerstoffdruck, der während des Aufdampfprozesses angelegt wurde, errechnet sich aus dem Gesamtdruck während des Aufdampfens abzüglich des Basisdrucks innerhalb der Kammer. Der Basisdruck der Kammer beträgt $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ $mbar$. Dies hat zur Folge, dass erst ab einem Aufdampfdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ $mbar$ der Basisdruck der Kammer vernachlässigt werden kann. Erkennbar ist, dass mit steigendem Sauerstoffdruck während der Herstellung auch der Sauerstoffanteil im Nickeloxid ansteigt und sich scheinbar einem Sättigungspunkt annährt.

Die folgende Tabelle 1 fasst noch einmal die Ergebnisse der XRR- und der XPS-Messung zur besseren Darstellung zusammen. In der zweiten Spalte ist der beim Aufdampfen herrschende Sauerstoffdruck angegeben.

Zu sehen ist, dass die Schichtdicke mit steigendem Sauerstoffgehalt bis auf einzelne

NiO_x	Sauerstoffdruck [mbar]	Schichtdicke [nm]
x = 0.12	$\sim 3 \cdot 10^{-8}$	16.21
x = 0.1	$6 \cdot 10^{-8}$	19.67
x = 0.19	$8 \cdot 10^{-8}$	11.70
x = 0.27	$2.8 \cdot 10^{-7}$	21.13
x = 0.49	$3.8 \cdot 10^{-7}$	21.81
x = 0.62	$4.8 \cdot 10^{-7}$	23.13
x = 0.83	$9.8 \cdot 10^{-7}$	28.29
x = 0.88	$4.8 \cdot 10^{-6}$	21.39
x = 0.93	$9.98 \cdot 10^{-6}$	23.22

Tabelle 1: Messergebnisse der XRR-Messung für alle Proben mit einem Sauerstoffgehalt zwischen $x = 0.1$ und $x = 0.93$. NiO_x beschreibt die Verhältnisformel der Proben und stellt den Sauerstoffanteil bei normiertem Nickelanteil dar.

Ausnahmen leicht ansteigt. Anzumerken ist dabei, dass die Schichten unter gleichen Bedingungen aufgedampft wurden. Das bedeutet, dass die Aufdampftemperatur sowie die Aufdampfdauer bei der Herstellung der Proben gleich waren. Zudem wurden alle Proben vorher bei gleicher Temperatur und gleichem Sauerstoffdruck gereinigt. Außerdem steigt, wie erwartet, der Sauerstoffanteil im Nickeloxid mit steigendem Sauerstoffdruck an.

5.5 Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen

Das folgende Kapitel behandelt die Auswirkung der Temperatur auf die elektrischen Transporteigenschaften von Nickeloxid. Die zu untersuchenden Proben waren NiO_x mit $0 \leq x \leq 1$.

5.5.1 Spezifischer Widerstand

Die Abbildung 24 zeigt den Verlauf des spezifischen Widerstands ρ von insgesamt sechs verschiedenen Proben unterschiedlicher Stöchiometrie in Abhängigkeit zur Temperatur. Die Schichtdicken der Proben liegen zwischen ~ 11 nm und ~ 29 nm und die Temperatur wurde von 88 K auf 303 K in 5 K-Schritten erhöht. Die Probe mit $x = 0.27$ konnte aufgrund von Kontaktierungsproblemen nur in einem Temperaturbereich von 88 K bis 243 K, die Proben mit $x = 0.83$, $x = 0.88$ und $x = 0.93$ konnten aufgrund ihres zu hohen Widerstands gar nicht gemessen werden. Ein äußeres Magnetfeld wurde nicht angelegt.

Klar zu erkennen ist, dass der spezifische Widerstand mit Erhöhung des Sauerstoffgehalts

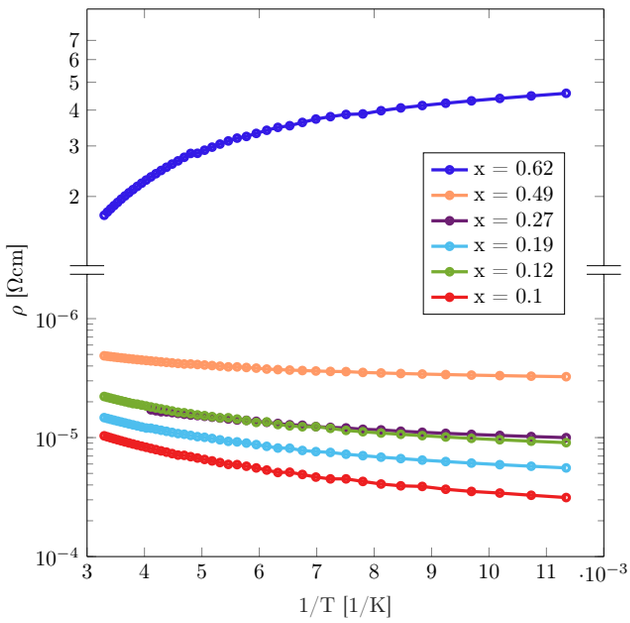

Abbildung 24: Der spezifische Widerstand von sechs Nickeloxid-Proben unterschiedlicher Stöchiometrie in Abhängigkeit zur inversen Temperatur.

in der Probe ebenfalls zunimmt. Abgesehen von der reinen Nickelprobe sind alle anderen Proben in einer Abfolge angeordnet. Diese ordnet sich bei der Probe mit einem Sauerstoffanteil von $x = 0.27$ ein. Des Weiteren fällt auf, dass ein deutlicher Anstieg des Widerstands zwischen der Probe mit einem Sauerstoffanteil von $x = 0.49$ und der Probe mit einem Sauerstoffanteil von $x = 0.62$ exisitiert. Aus dem Temperaturverhalten zeigt sich, dass die Probe mit einem Sauerstoffgehalt von $x = 0.62$ wie ein Halbleiter und die anderen Proben wie ein Metall, bezogen auf die Leitfähigkeit, verhält. Ein Indiz hierfür ist auch, dass bei dieser Probe bei steigender Temperatur die Leitfähigkeit zunimmt und nicht, wie bei den anderen Proben, abnimmt.

5.5.2 Ladungsträgerdichte

Die Abbildung 25 zeigt den Verlauf der nach Gleichung 2.36 errechneten Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit der Temperatur.

Auch bei dieser Messung wurde die Temperatur von 88 K auf 303 K in 5K-Schritten erhöht. Die Schichtdicken betragen zwischen 11 und 29 nm. Es wurde ein äußeres Magentfeld mit einer Stärke von ungefähr 300 mT angelegt.

Wie bei der Bestimmung des spezifischen Widerstandes, konnte die Probe mit $x = 0.27$ nur von 88 K bis 303 K gemessen werden. Zudem konnten auch diesmal keine Messungen mit den Proben mit $x = 0.83$, $x = 0.88$ und $x = 0.93$ aufgrund ihres zu hohen

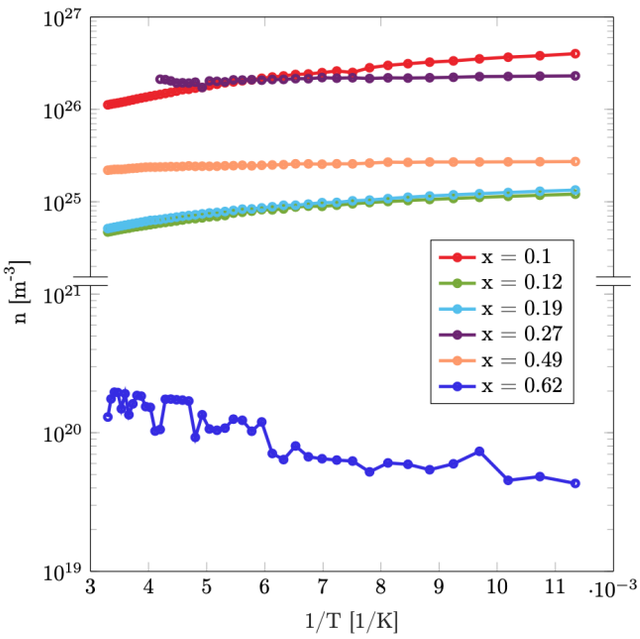

Abbildung 25: Die Ladungsträgerdichte von sechs NiO_x-Proben unterschiedlicher Stöchiometrie wurde in Abhängigkeit von der inversen Temperatur aufgetragen.

Widerstands durchgeführt werden. Die Kurven der $NiO_{0.12}$- und der $NiO_{0.19}$-Probe weisen ein unerwartetes Verhalten auf. Erwartet wurde die Position der beiden Kurven zwischen der Kurve der $NiO_{0.49}$-Probe und der Kurve der $NiO_{0.1}$-Probe. Außerdem zeigt sich eine Veränderung der Steigung in den Kurven. Während die Kurve der $NiO_{0.1}$-Probe noch eine positive Steigung aufweist, kann die Kurve der $NiO_{0.49}$-Probe schon als waagerechte Linie ohne Steigung aufgefasst werden. Wird nun die vorherige Hypothese angenommen, kann festgehalten werden, dass die Steigung der Kurven mit steigender Ladungsträgerdichte vom Negativen ins Positive wechselt. Des Weiteren ist erneut zu erkennen, dass die Probe mit dem größten Sauerstoffgehalt in der Größenordnung von 4,5 bis 5 Zehnerpotenzen geringere Ladungsträgerdichte aufweist als die anderen Proben. Auch hieraus kann geschlossen werden, dass es sich bei der Probe mit dem höchsten Sauerstoffanteil um einen Halbleiter handelt und die anderen Proben eher metallische Eigenschaften aufweisen.

Da sich bei der Bestimmung der Ladungsträgerdichte ein anderes Verhalten als angenommen gezeigt hat und die Beweglichkeit direkt von der Ladungsträgerdichte abhängt, wurde an dieser Stelle von der Bestimmung der Mobilität nach Gleichung 2.26 abgesehen.

6 Diskussion

Die Messergebnisse sowohl des Vorversuchs als auch der temperaturabhängigen Messungen zeigten, dass der verwendete Versuchsaufbau geeignet war, um die elektrischen Transporteingenschaften von ultradünnen Nickeloxidschichten bestimmen zu können. Bei der Messung zur Bestimmung des spezifischen Widerstands sowie der Hall-Spannung muss allerdings die gewählte Stromstärke angepasst werden. Werden zu geringe Ströme gewählt, können nur kleine, kaum detektierbare Spannungen gemessen werden. Zudem wurde festgestellt, dass mit steigendem Sauerstoffanteil in der Probe der Widerstand größer wurde, sodass die Stromstärke während der Messung weiter erhöht werden musste. Die Nickeloxidprobe mit einem Sauerstoffanteil von $x = 0.27$ konnte bei den temperaturabhängigen Messungen aufgrund von anschließenden Kontaktierungsproblemen nur in einem Temperaturbereich von 88 K bis 243 K gemessen werden. Die $NiO_{0.62}$-Schicht zeigte einen deutlich höheren Wert bezüglich des spezifischen Widerstands und einen deutlich geringeren Wert bezüglich der Ladungsträgerdichte gegenüber den anderen Proben. Das Verhalten wurde nicht erwartet, lässt allerdings schlussfolgern, dass diese Probe, im Gegensatz zu den anderen Proben, Halbleiter-Eigenschaften und nicht metallische Eigenschaften aufweist. Eine Studie, die von A. Hakim, J. Hossain und K.A. Khan durchgeführt wurde und den Titel „Temperature effect on the electrical properties of undoped NiO thin films“ [23] trägt, führt ähnliche Ergebnisse an. Bei dieser Studie wurde eine stöchiometrische NiO-Probe, welche eine Schichtdicke von 200 nm aufweist, auf den spezifischen Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die temperaturabhängige Messung wurde in einem Bereich von $\sim$ 300 K bis $\sim$ 500 K durchgeführt. Es zeigte sich, dass mit zunehmender Temperatur der spezifische Widerstand abnimmt. Das Verhalten ähnelt dem Verhalten der Probe mit $x = 0.62$.

Auch bei der Bestimmung der Ladungsträgerdichte zeigten die Ergebnisse ein unerwartetes Verhalten. Wie schon in Kapitel 5.5.2 erwähnt, wurde eine andere Reihenfolge der Messkurven erwartet. Zudem änderte sich die Steigung der jeweiligen Kurven mit Senkung der Temperatur. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, dass sich in den Schichten sowohl metallische als auch oxidische Phasen bilden und diese eine Inhomogenität des Films verursachen. Durch die Annahme, dass die Ausprägung dieser Phasenbildung in einer gewissen Art willkürlich sei, würde der Versuch je nach Anordnung der Phasen unterschiedliche und nicht erwartbare Ergebnisse liefern. Zu der Erkenntnis, dass bei der Herstellung metallische sowie oxidische Phasen entstehen, kommt auch eine Untersuchung, die von P. Mohanty et al. [24] durchgeführt wurde und den Titel „Evolution of NiO Phase at the Expense of Metallic Nickel: Structure, Magnetic and Electronic Properties“ trägt. Bei dieser Studie wurde eine XRD-Messung an

Nickeloxidpulver vorgenommen. Die Ergebnisse zeigten, dass sich neben den erwünschten Oxidphasen auch reine Nickelphasen bilden. Ausschließliche Oxidphasen würden erst bei einer Temperatur von 1000°C entstehen. Auch wenn dies nur für Nickeloxid in pulverform untersucht wurde, kann die Vermutung aufgestellt werden, dass ähnliche Effekte bei den vorhandenen Nickeloxidschichten auftreten.

Um den elektrischen Transport von NiO_x-Schichten weiter zu untersuchen, wäre es sinnvoll, eine stöchiometrische Nickeloxid-Probe herzustellen und die gleichen Messungen an dieser Probe durchzuführen. So könnte festgestellt werden, wie genau die Ergebnisse in dieser Arbeit von einer stöchiometrischen Nickeloxid-Probe abweichen und, ob es diesbezüglich einen systematischen Zusammenhang gibt. Des Weiteren wäre es interessant, überstöchiometrische Nickeloxidproben mit einem Nickel-Sauerstoff-Verhältnis von über 1 herzustellen, um zu untersuchen, inwiefern sich ein überstöchiometrisches Verhältnis auf den elektrischen Transport auswirkt. Außerdem können an den vorhandenen und an den neu hergestellten Proben HAXPES-Messungen durchgeführt werden. HAXPES-Messungen ermöglichen es, durch die Verwendung von härteren Röntgenstrahlen tiefer in die Schicht einzudringen und somit die elektronische Struktur von tieferen Schichten zu charakterisieren. Hierdurch kann ermittelt werden, welche Phasen bei der Herstellung sowohl in der Schicht, als auch am Substrat entstanden sind. Hilfreich hierfür kann auch eine XRD-Messung sein. Diese könnte darüber Aufschluss geben, inwieweit eine Homogenität der Schicht vorliegt und welche Phasen sich in der Schicht bilden.

7 Zusammenfassung

Mithilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie und der Röntgenreflektometrie wurden schichtspezifische Eigenschaften von insgesamt neun Nickeloxidschichten (NiO_x) mit $0 \leq x \leq 1$ untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass, wie erwartet, der Sauerstoffanteil in der Nickeloxidschicht mit steigendem Sauerstoffgehalt während des Aufdampfens zunimmt. Für die Schichtdicke kann gesagt werden, dass diese, bis auf kleine Ausnahmen, mit steigendem Sauerstoffanteil dicker wird und zwischen ~ 11 nm und ~ 28 nm liegt. Für die Bestimmung des Flächen- und des Hallwiderstands von sechs ultradünnen Schichten mit Sauerstoffanteilen zwischen $x = 0.1$ und $x = 0.62$ wurde die Van-der-Pauw-Messmethode verwendet. Die Messungen wurden temperaturabhängig, bis auf die Probe mit $x = 0.19$, in einem Intervall zwischen 88 K und 303 K durchgeführt. Hier zeigte sich, dass mit steigendem Sauerstoffanteil in der Probe der spezifische Widerstand zunimmt. Des Weiteren kann ein deutlicher Anstieg von ungefähr fünf Zehnerpotenzen zwischen der Probe mit $x = 0.62$ und den restlichen Proben beobachtet werden. Außerdem wurde festgestellt, dass der spezifische Widerstand der Probe mit $x = 0.62$ mit steigender Temperatur abnimmt und bei den restlichen Proben zunimmt. Dies lässt bei der Probe mit $x = 0.62$ auf Halbleiter-Eigenschaften bezüglich der Leitfähigkeit schließen. Die anderen Proben hingegen weisen metallische Eigenschaften auf. Des Weiteren wurde die Ladungsträgerdichte für die selben Schichten bestimmt. Hierbei wurde auch die Van-der-Pauw-Messmethode, diesmal allerdings mit zusätzlichem angelegten Magnetfeld verwendet. Es zeigte sich eine nicht erwartete Reihenfolge sowie eine Veränderung der Steigung der Kurven. Allerdings wurde erneut deutlich, dass die Probe mit $x = 0.62$ eine deutlich geringere Ladungsträgerdichte aufweist als die restlichen Proben. Dieser Umstand lässt ebenfalls darauf schließen, dass die Probe mit $x = 0.62$ Halbleiter-Eigenschaften und die restlichen Proben metallisches Leitfähigkeitsverhalten aufweisen.

8 Abstract

X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray reflectometry were used to investigate the layer-specific properties of a total of nine nickel oxide (NiO_x) layers with $0 \leq x \leq 1$. It was found that, as expected, the oxygen content in the nickel oxide layer increases with increasing oxygen content during vapor deposition. For the film thickness, it can be said that, with small exceptions, it becomes thicker with increasing oxygen content and ranges between $\sim$ 11 nm and $\sim$ 28 nm. The Van-der-Pauw-measurement method was used to determine the sheet resistivity and Hall resistivity of six ultrathin films with oxygen contents between $x = 0.1$ and $x = 0.62$. The measurements were carried out in a temperature-dependent manner, except for the sample with $x = 0.19$, in an interval between 88 K and 303 K. The reverberation resistance of the layers was determined by the Van-der-Pauw-method. Here it was shown that the resistivity increases with increasing oxygen content in the sample. Furthermore, a significant increase of about five powers of ten can be observed between the sample with $x = 0.62$ and the rest of the samples. It was also found that the resistivity of the sample with $x = 0.62$ decreases with increasing temperature and increases for the remaining samples. This suggests semiconductor properties in terms of conductivity for the sample with $x = 0.62$. The other samples, on the other hand, exhibit metallic properties. Furthermore, the charge carrier density was determined for the same layers. The Van-der-Pauw-measurement method was also used, but this time with an additional magnetic field applied. An unexpected sequence and a change in the slope of the curves were found. However, it was again clear that the sample with $x = 0.62$ had a significantly lower charge carrier density than the rest of the samples. This circumstance also suggests that the sample with $x = 0.62$ exhibits semiconductor properties and the remaining samples exhibit metallic conductivity behavior.

Literaturverzeichnis

[1] P. Laube, *Oxidation: Industrielle Verwendung*, URL: https://www.halbleiter.org/oxidation/uebersicht/, (besucht am 07.06.2023).

[2] Y. W. Windsor, S. E. Lee et al., *Exchange scaling of ultrafast angular momentum transfer in 4f antiferromagnets*. Nature Materials, 2022, S. 514–517.

[3] A. Fert, *Nobel Lecture: Origin, development, and future of spintronics*. Reviews of Modern Physics, 2008, S. 1517–1530.

[4] K. Ortner, *Oxidschichten für hohe Temperaturen*, URL: https://www.ist.fraunhofer.de/content/dam/ist/de/documents/jb/2018/jb2018_de_ortkai_oxidschichten_fuer_hohe_temperaturen.pdf, (besucht am 07.07.2023), 2018.

[5] M. Schrader, *Gusseisenöfen und Küchenherde: Ein historischer Rückblick*. Edition :anderweit Verlag, 2001.

[6] M. Pehnt, *Ganzheitliche Bilanzierung von Brennstoffzellen in der Energie- und Verkehrstechnik*, URL: https://www.ifeu.de/fileadmin/uploads/dissertation_pehnt.pdf, (besucht am 07.06.2023), 2001.

[7] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*. De Gruyter, 2017.

[8] R. Gross & A. Marx, *Festkörperphysik*. De Gruyter, 2018.

[9] H. Ibach & H. Lüth, *Festkörperphysik*. Springer Verlag, 2009, Bd. 7.

[10] A. Fufaev, *Aufgabe mit Lösung - Driftgeschwindigkeit, Kraft und Hall-Spannung berechnen*, URL: https://de.universaldenker.org/aufgaben/425, (besucht am 24.04.2023).

[11] T. Pollenske, *Präparation von Oxidkristalloberflächen und Epitaxie von Magnetitschichten*. Universität Osnabrück, 2022, Masterthesis.

[12] S. Uhlenbrock, C. Scharfschwerdt et al., *The influence of defects on the Ni2p and O1s XPS of NiO*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1992.

[13] R. Gross & A. Marx, *Festkörperphysik*. Oldenburg Verlag, 2012.

[14] K. Oura, V. Lifshits et al., *Surface Science - An Introduction*. Springer-Verlag, 2003.

[15] O. Kuschel, R. Buss et al., *Fe_3O_4/NiO bilayers to $NiFe_2O_4$-like thin films through Ni interdiffusion*. Physical Review B **94**, 2016, DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.094423.

[16] M. Klaua, D. Ullmann et al., *Growth, structure, electronic, and magnetic properties of MgO/Fe(001) bilayers and Fe/MgO/Fe(001) trilayers.* Physical Review B **64**, 2001, DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.134411.

[17] T. Schemme, *Oxidation von Eisenschichten auf MgO(001)-Substraten.* Universität Osnabrück, 2011, Mastersthesis.

[18] R. W. Cairns & E. Ott, *X-Ray Studies of the System Nickel-Oxygen-Water. I. Nickelous Oxide and Hydroxide.* Journal of the American Chemical Society, 1933, Bd. 50, S. 527–533, DOI: doi:10.1021/ja01329a013.

[19] C. Gatel, E. Snoeck et al., *Epitaxial growth and magnetic exchange anisotropy in Fe3O4/NiO bilayers grown on MgO(001) and Al2O3(0001).* Springer Verlag, 2005.

[20] W. Spiess, *Synchrotronbasierte XRD Untersuchungen zur Epitaxie von ultradünnen Magnetitschichten auf reinen und NiO bedeckten $SrTiO_3(001)$ Kristallen.* Universität Osnabrück, 2015, Masterthesis.

[21] T. Pollenske, *Untersuchung von elektronischen Transporteigenschaften an Magnetit- und Nickelferritschichten.* Universität Osnabrück, 2020, Bachelorthesis.

[22] L. J. Van der Pauw, *A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae and Arbitrary Shape*, URL: https://web.archive.org/web/20150824054524/http://electron.mit.edu/~gsteele/vanderpauw/vanderpauw.pdf, (besucht am 06.04.2023), 1958/59.

[23] A. Hakim, J. Hossain et al., *Temperature effect on the electrical properties of undoped NiO thin films.* Renewable Energy, 2009.

[24] P. Mohanty, C. J. Sheppard et al., *Evolution of NiO Phase at the Expense of Metallic Nickel: Structure, Magnetic and Electronic Properties.* Physica B: Physics of Condensed Matter, 2019.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mich während der Erstellung dieser Bachelorarbeit unterstützt haben.

Einen besonderen Dank möchte ich gegenüber Herrn Prof. Dr. Wollschläger aussprechen, der mich in die Arbeitsgruppe „Dünne Schichten und Grenzflächen“ aufgenommen und somit die Erstellung dieser Arbeit ermöglicht hat. Mit seiner lockeren und witzigen Art sorgte er für eine angenehme und entspannte Arbeitsatmosphäre. Zudem möchte ich mich bei Herrn Dr. Karsten Küpper bedanken, welcher sich bereit erklärt hat, die Position des Zweitgutachters zu übernehmen.

Einen weiteren besonderen Dank gilt meinem Betreuer Tobias Pollenske, welcher sich immer sehr viel Zeit genommen hat, um mich bei der Erstellung der Bachelorarbeit zu unterstützen. Auch nach anfänglichen Schwierigkeiten hat er nie den Mut verloren und mich weiterhin tatkräftig unterstützt. Ich konnte mich jederzeit mit allen Fragen und Problemen an ihn wenden. Er hat stets mit viel Geduld und Akribie meine Unklarheiten beseitigt. Außerdem hat er mit großer Sorgfalt diese Arbeit Korrektur gelesen.

Vielen Dank auch an die weiteren Mitglieder der Arbeitsgruppe für die freundliche Aufnahme in die AG, die Hilfsbereitschaft, die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie die vielen netten Gespräche zwischendurch.

Des Weiteren gilt mein Dank meiner Familie und meinen Freunden. Ihr habt sowohl netterweise die Arbeit Korrektur gelesen, als mich auch psychisch unterstützt und mir den richtigen und wichtigen Ausgleich neben der Bachelorarbeit ermöglicht. Ohne diese treue Zuwendung wäre ich nicht bis an diese Stelle in meinem Studium gelangt.

Eidesstattliche Erklärung zur Bachelorarbeit

Name: Laurenz Hüffmeier

Geburtsdatum: 26.06.2001

Matrikel-Nummer: 984191

Fach, in dem die Arbeit angefertigt wird: Physik

Titel der Bachelorarbeit:

Elektrischer Transport in ultradünnen epitaktischen NiO_x-Schichten.

Ich versichere, dass ich die eingereichte Bachelorarbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst habe. Anderer als der von mir angegebenen Hilfsmittel und Schriften habe ich mich nicht bedient. Alle wörtlich oder sinngemäß den Schriften anderer Autoren oder Autorinnen entnommenen Stellen habe ich kenntlich gemacht.

.....

Ort, Datum Unterschrift (L. Hüffmeier)