Untersuchung von elektronischen Transporteigenschaften an Magnetit- und Nickelferritschichten

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

Matrikel-Nummer: 958810
Osnabrück, 15. März 2020

Autor: Tobias Pollenske

Erstprüfender: Prof. Dr. Joachim Wollschläger

Zweitprüfende: Dr. Carola Meyer

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Theoretische Grundlagen **3**
2.1 Elektronischer Transport . . . 3
2.1.1 Elektrische Leitfähigkeit . . . 3
2.1.2 Ladungsträger und Bandstruktur . . . 4
2.1.3 Beweglichkeit . . . 9
2.1.4 HALL-Effekt . . . 10
2.1.5 ETTINGSHAUSEN-Effekt . . . 12
2.1.6 Nernst-Effekt . . . 13
2.1.7 Offsetspannung . . . 13

3 Materialsystem **15**
3.1 Magnesiumoxid (MgO) . . . 15
3.2 Magnetit (Fe_3O_4) . . . 15
3.3 Nickelferrit ($NiFe_2O_4$) . . . 16

4 Messmethode **17**
4.1 Versuchsaufbau . . . 17
4.2 Kalibrierung des Magnetfeldes . . . 18
4.3 VAN-DER-PAUW-Messmethode . . . 19
4.4 Messung des Flächenwiderstandes . . . 20
4.5 Messung des HALL-Widerstandes . . . 21

5 Ergebnisse **25**
5.1 Vorcharakterisierungen . . . 25
5.2 Einfluss von Kontaktierung und Störeffekten . . . 26
5.2.1 Kontaktierung der Probe . . . 26
5.2.2 Auswirkungen parasitärer Effekte . . . 30
5.3 Temperaturabhängige Messungen . . . 36
5.3.1 Spezifischer Widerstand . . . 36
5.3.2 Ladungsträgerdichte . . . 37
5.3.3 Ladungsträgerbeweglichkeit . . . 39
5.3.4 VERWEY-Übergang bei Magnetit . . . 40
5.3.5 Hopping-Modelle für Magnetit . . . 41
5.3.6 Hopping-Modelle für Nickelferrit . . . 43

6 Diskussion **45**

7 Zusammenfassung **47**

8 Abstract **49**

Literaturverzeichnis **51**

1 Einleitung

Dünne Oxidschichten stehen seit einigen Jahren im Fokus der Forschung, da sie vielfältige physikalische Eigenschaften aufweisen [1, 2]. Besonders Ferrite mit ihren hohen CURIE-Temperaturen und signifikanten magnetischen Sättigungsmomenten sind potentielle Kandidaten für zahlreiche Anwendungen in den Bereichen Spintronik [3–5] und Spinkaloritronik [6]. Spintronik bezeichnet den Bereich der spinbasierten Elektronik. Spinkaloritronik kombiniert Thermoelektrizität, also Elektronentransport durch Wärme, mit der Spintronik. Aber auch im Bereich der Elektrokatalyse [7, 8] spielen Ferrite als Superkondensatoren [9] und als Anodenmaterial mit hoher Kapazität in Lithium-Ionen Batterien eine entscheidende Rolle [10, 11]. Letztere finden sich nicht zuletzt bei aktuellen Themen, wie Elektromobilität und Energiespeicherung wieder [12, 13].
In der Spintronik sind hoch spinpolarisierte Elektronenströme das Ziel für spinbasierte Bauelemente. Vor allem Ferrite mit der inversen Spinell-Struktur, wie Nickel- oder Cobaltferrit, sind als Spinfilter geeignet [14–17]. Da die Tunnelstromdichte exponentiell mit der Dicke der Barriere abnimmt, werden ultradünne Schichten benötigt um eine nicht verschwindende Stromdichte zu erhalten.
Das Konzept hinter Spinfiltern besteht darin, dass sich die Energieniveaus von Spin-up- und Spin-down-Zuständen in dem Leitungsband eines magnetischen Isolators aufspalten. Daraus resultieren unterschiedliche Tunnelbarrieren für Spin-up- und Spin-down-Elektronen [18]. Der Spinstrom lässt sich somit polarisieren. Für Nickelferrit wurden Spinfiltereffizienzen von bis zu 22% bei einer Temperatur von 4 K gemessen [19]. Da die Effizienz mit steigender Temperatur abnimmt, ließ sich ab 140 K kein Spinfiltereffekt mehr feststellen. Bereits kleine stöchiometrische Abweichungen können zu direktem und nicht Spin gefiltertem Tunneln führen. Neben der chemischen Zusammensetzung ist auch die Kenntnis über die Transporteigenschaften der Spinfiltermaterialien für Anwendungen bei Raumtemperatur von entscheidender Bedeutung. Dafür werden in dieser Arbeit die elektronischen Eigenschaften von verschiedenen Nickelferriten und von Magnetit temperaturabhängig untersucht.

Zunächst werden in Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen, welche für das Verständnis der Arbeit notwendig sind, erläutert. Eine Beschreibung der drei verwendeten Materialien Magnetit, Nickelferrit und Magnesiumoxid folgt in Kapitel 3. Anschließend wird in Abschnitt 4 das Messverfahren und der verwendete Messplatz vorgestellt. Danach werden in Kapitel 5 die Messergebnisse präsentiert und ausgewertet, um sie schließlich in Abschnitt 6 kritisch zu diskutieren. Zum Abschluss der Bachelorarbeit wird in Kapitel 7 eine kurze Zusammenfassung der Arbeit gegeben.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen, auf welchen die Untersuchungen in dieser Arbeit beruhen, erläutert. Zunächst werden die elektrische Leitfähigkeit und das Bändermodell erklärt. Daraufhin wird die Beweglichkeit von Ladungsträgern genauer beschrieben. Zuletzt wird der HALL-Effekt samt auftretender Störeffekte dargelegt.

2.1 Elektronischer Transport

In Metallen findet der elektronische Transport ausschließlich durch freie Elektronen statt. Eine Temperaturabhängigkeit ergibt sich nur aus der Elektronenbeweglichkeit, die von Gitterschwingungen beeinflusst wird. Für Halbleiter stellt sich der Zusammenhang komplexer dar. Neben Elektronen besitzen Halbleiter auch noch Löcher als Ladungsträger. Außerdem ist die Dichte der Ladungsträger variabel und temperaturabhängig. Die Art der vorherrschenden Ladungsträger und ihre Dichte definieren die wesentlichen Eigenschaften von Halbleitern und ihre Bestimmung ist von besonderer Bedeutung. Um Kenntnis dieser Größen zu erlangen, ist eine Untersuchung der Leitfähigkeit nicht ausreichend. Zusätzlich ist eine HALL-Messung notwendig, welche den Einfluss eines Magnetfeldes auf die Löcher und Elektronen berücksichtigt.

2.1.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit ist ein Maß dafür, wie gut der Elektronenfluss in einem Material stattfinden kann. Zu den guten Leitern gehören Metalle. Sie bilden aus den Atomrümpfen mit gebundenen Elektronen ein Ionengitter. Ein weiterer Teil an Atomelektronen ist frei beweglich und bildet zwischen den Gitteratomen ein sogenanntes freies Elektronengas. Diese freien Elektronen sind die Ursache dafür, dass in Metallen Ladungstransport stattfinden kann. Ohne äußere Kraft ist die Bewegung der Elektronen wie bei Gasteilchen ungeordnet. In einem elektrischen Feld jedoch werden die Elektronen in entgegengesetzter Feldrichtung beschleunigt und gewinnen an Energie. Als ein Maß für die gerichtete Bewegung von Elektronen dient die Stromdichte

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

Dabei ist q die Ladung der Ladungsträger. Für Elektronen gilt $q = -e$, mit der Elementarladung e. Mit n_e wird die Elektronendichte bezeichnet und $\vec{v}_{dr}$ ist die Driftgeschwindigkeit, welche für alle Ladungsträger als gleich angenommen wird. Unter Einbeziehung des phänomenologischen Zusammenhangs zwischen dem elektrischen Feld $\vec{E}$, der Leitfähigkeit σ und der Stromdichte

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

folgt die Beziehung

$$\sigma = qn_e \frac{|\vec{v}_{dr}|}{\left|\vec{E}\right|}. \tag{2.3}$$

Wird die Beweglichkeit, auch Mobilität genannt, $\mu_q = \frac{|\vec{v}_{dr}|}{\left|\vec{E}\right|}$ eingeführt, vereinfacht sich Gleichung 2.3 zu

$$\sigma = qn_e\mu_q. \tag{2.4}$$

Jedoch stoßen die bewegten Elektronen in einem Kristallgitter auch mit den Atomrümpfen und geben Energie an das Ionengitter ab. Dieser Prozess der Energieabgabe wird durch das Drude-Modell beschrieben und kann als Reibungseffekt der Elektronen bezeichnet werden. Unter Berücksichtigung dieser Kräfte ergibt sich für die freien Elektronen die klassische Bewegungsgleichung

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

mit der Elektronenmasse m und der Stoßzeit τ, also jene Zeit die im Mittel zwischen zwei Stößen vergeht. Werden neben den Ionenrümpfen noch weitere Stoßquellen wie Defekte oder Phononen berücksichtigt, berechnet sich die Stoßzeit τ gemäß der Matthiesenschen Regel

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

aus den Streuzeiten τ_i der einzelnen Stoßprozesse.

Im stationären Fall löst sich Gleichung 2.5 unter Berücksichtigung von Gleichung 2.4 zu

$$\sigma = \frac{q^2 n_e \tau}{m}. \tag{2.7}$$

2.1.2 Ladungsträger und Bandstruktur

Im vorherigen Abschnitt wurde der Ladungstransport unter klassischen Gesichtspunkten betrachtet. Nun soll berücksichtigt werden, dass die Elektronen in Kristallstrukturen das periodische Potential der Rumpfionen erfahren. Außerdem können die Elektronen entsprechend quantenmechanischer Überlegungen nicht beliebige Energien annehmen. Stattdessen ergibt sich, wie in Abbildung 2.1 zu sehen, eine Bandstruktur. Die Energie eines Elektrons im Band n ist gegeben durch $E_n(\vec{k})$ und abhängig von dem Wellenvektor $\vec{k}$. Jeder elektronische Zustand kann mit bis zu zwei Elektronen besetzt sein, wobei die Elektronen allerdings entgegengesetzte Spins aufweisen müssen. Somit können die Energiebänder vollständig oder auch nur teilweise besetzt sein. Im Gegensatz zu Isolatoren und Halbleitern ist das Leitungsband von Metallen bei einer Temperatur von $T = 0\,\mathrm{K}$ nicht unbesetzt, sondern teilweise mit Elektronen gefüllt. Die Fermi-Energie E_F bezeichnet dabei die höchste Energie, die ein Elektron in dem System besitzen kann. Isolatoren und Halbleiter

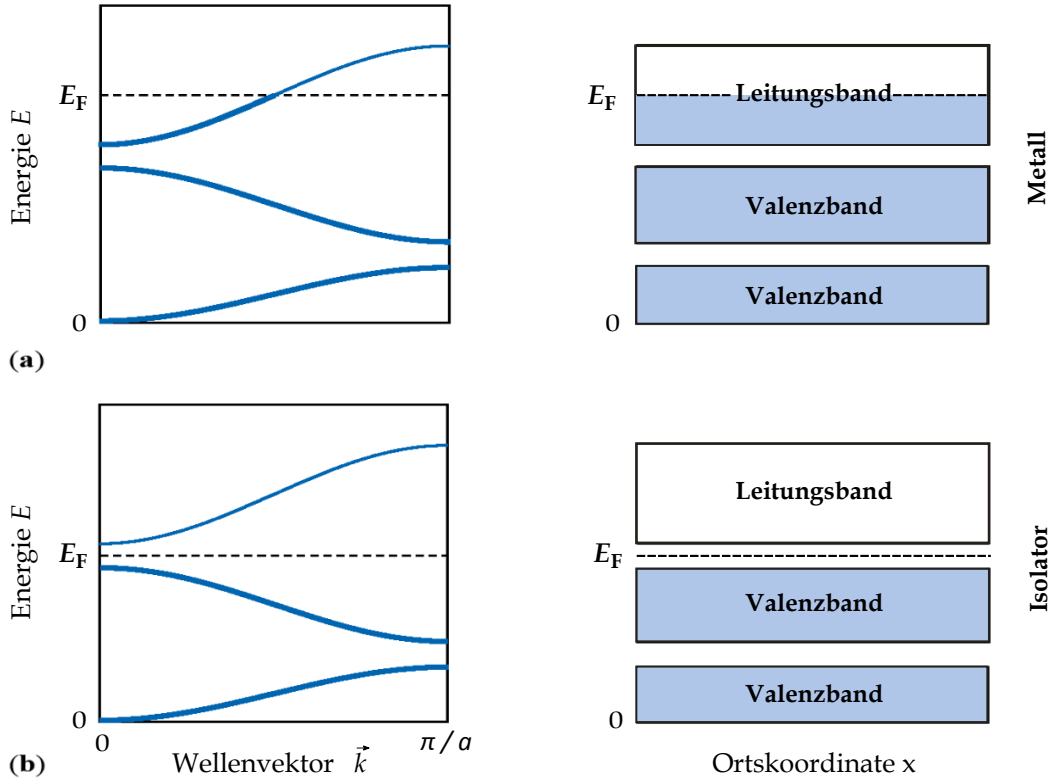


Abbildung 2.1: Bandstruktur von Kristallen einatomiger Basis. Links sind jeweils die Energiedispersionskurven dargestellt. Besetzte Zustände sind durch eine dickere Linie hervorgehoben. Rechts sind die Energiebänder symbolisch als Kästen dargestellt. In (a) ist das Leitungsband halb gefüllt. Dieses ist typisch für Metalle. In (b) ist das Leitungsband unbesetzt. Dieses ist bei Isolatoren und Halbleitern der Fall. Entnommen aus [20].

unterscheiden sich bei ihrer Bandstruktur nur hinsichtlich der Bandlücke zwischen dem obersten besetzten und dem untersten unbesetzten Energiezustand. In Halbleitern ist die Energiedifferenz klein genug um durch thermische Anregung überwunden zu werden und Elektronen können aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben werden.
Unter quantenmechanischen Gesichtspunkten lassen sich Elektronen als Wellenpakete beschreiben. Die Gruppengeschwindigkeit entspricht dann der Geschwindigkeit, die dem Elektron zugeordnet wird und sich als

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \tag{2.8}$$

ausdrücken lässt. Die Geschwindigkeit der Elektronen ist also direkt von dem Wellenvektor abhängig. Wird die klassische Bewegungsgleichung (vgl. Gl. 2.5) in das semiklassische Modell überführt, ergibt sich

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hbar\vec{k} = q\vec{E} - \frac{\hbar\vec{k}}{\tau_e}. \tag{2.9}$$

Dabei kann $\hbar\vec{k}$ als Analogon zum klassischen Impuls aufgefasst werden, wodurch sich im stationären Fall der mittlere Impulsübertrag

$$\hbar\Delta\vec{k} = q\vec{E}\tau_e \tag{2.10}$$

in einem äußeren elektrischen Feld $\vec{E}$ ableiten lässt. Analog zu der klassischen Beziehung $F = m \cdot \dot{v}$, kann $\hbar\Delta\vec{k}$ als $\Delta\vec{v_e} \cdot m_e^*$ aufgefasst werden. Dazu wurde die effektive Masse m_e^* eingeführt, welche die Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Atomrümpfen in die Bewegungsgleichung mit einbezieht. Die reziproke effektive Masse

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial^2\vec{k}}\right) \tag{2.11}$$

ist durch die Krümmung der Energiefläche bestimmt. Für eine isotrope Energiedispersion lässt sich damit Gleichung 2.10 zu

$$\Delta\vec{v_e} = \frac{q\tau_e}{m_e^*}\vec{E} \tag{2.12}$$

umstellen. Hierbei bezeichnet $\Delta\vec{v_e}$ die mittlere Geschwindigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit eines Festkörpers ist jedoch durch die Stromdichte

$$\vec{j} = -en_e\Delta\vec{v} \tag{2.13}$$

gegeben. Durch die Gleichungen 2.12 und 2.13 wird deutlich, dass voll besetzte Bänder auch bei einem äußeren elektrischen Feld keinen Beitrag zur Stromdichte und der elektrischen Leitfähigkeit leisten. Denn bei einer symmetrischen Dispersion existiert zu jedem $E(\vec{k})$ ein $E(-\vec{k})$ und damit gibt es zu jedem Elektron mit der Geschwindigkeit $\vec{v}(\vec{k})$ eines mit der Geschwindigkeit $\vec{v}(-\vec{k}) = -\vec{v}(\vec{k})$. Somit ergibt sich eine mittlere Geschwindigkeit von $\Delta\vec{v} = 0$. Durch ein äußeres elektrisches Feld erfährt zwar jedes Elektron einen zusätzlichen Quasiimpuls, aber die Besetzung des voll besetzten Bandes kann sich dadurch nicht ändern. In nur teilweise besetzten Bändern gilt das nicht. Es liegen unbesetzte Energiezustände vor und durch die Auszeichnung des Feldes ist die Verteilung der Energiezustände nicht mehr inversionssymmetrisch. Die mittlere Geschwindigkeit nimmt einen Wert verschieden von Null an und es resultiert eine nicht verschwindende Stromdichte [20]. Wie schon erwähnt, können durch thermische Anregung Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben werden. Dadurch entsteht ein teilweise besetztes Leitungsband, welches zur elektrischen Leitfähigkeit beiträgt. Zusätzlich ist auch das Valenzband jetzt nur noch teilweise besetzt, weil die angeregten Elektronen unbesetzte Zustände zurück lassen. Da im Valenzband sehr viele Elektronen vorhanden sind, wird die Beschreibung deutlich komplexer als für die wenigen Ladungsträger im Leitungsband. Für eine leichtere Beschreibung wird eine zusätzliche Art an Ladungsträgern eingeführt. Es werden die frei gewordenen Energiezustände betrachtet und als Löcher oder Defektelektronen bezeichnet. Sie weisen die entgegengesetzte Ladung $+e$ und die negative effektive Masse $m_h^* = -m_e^*$ auf. Die Elektronen befinden sich im Wesentlichen nahe der Leitungsbandkante und die Löcher nahe der Valenzbandkante. Deshalb ist es ausreichend die Dispersion $E_n(\vec{k})$ um das Valenzbandmaximum E_v und das Leitungsbandminimum E_c parabolisch durch

$$E_v(\vec{k}) = E_v + \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m_h^*} \tag{2.14}$$

und

$$E_c(\vec{k}) = E_c + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_e^*} \tag{2.15}$$

zu nähern. Da Löcher und Elektronen zum Ladungstransport beitragen, kann die Leitfähigkeit über

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

ausgedrückt werden. Dabei ist e die Elementarladung und μ_e bzw. μ_h sind die Beweglichkeiten der negativen und positiven Ladungsträger, welche später noch genauer beschrieben werden. Zur Beschreibung der Dichte von den Elektronen im Leitungsband dient die Funktion n. Das Äquivalent für die Löcher im Valenzband wird mit p bezeichnet. Da die Elektronen thermisch angeregt werden, ist die Ladungsträgerdichte stark temperaturabhängig und setzt sich aus der Zustandsdichte und der Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände zusammen. Die Ladungsträgerdichte lässt sich als

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

und als

$$p(T) = 2\left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{2/3} \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right) = p_{eff} \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right) \tag{2.18}$$

ausdrücken. Hierbei werden n_{eff} und p_{eff} auch als effektive Ladungsträgerdichten bezeichnet. Obwohl beide eine Temperaturabhängigkeit besitzen, kann diese im Vergleich zu dem exponentiellen Temperaturbeitrag vernachlässigt werden. Mit E_F wird das Fermi-Niveau bezeichnet, welches für Metalle der Fermi-Energie entspricht. Um einen Ausdruck unabhängig von dem Fermi-Niveau zu erhalten, kann das Produkt der Ladungsträgerdichten

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

gebildet werden. Bei einer festen Temperatur ist das Produkt vollständig durch die Massen der Ladungsträger und durch die Bandlücke $E_g = E_L - E_V$ charakterisiert. Für intrinsische, also defektfreie Halbleiter sind die Ladungsträgerdichten n und p gleich. Die Gleichung 2.19 vereinfacht sich zu

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

Kleinste Verunreinigungen verschieben das Fermi-Niveau und die Ladungsträger lassen sich in Majoritäts- und Minoritätsladungsträger aufteilen. Liegt das Fermi-Niveau nahe der Leitungsbandkante wird der Halbleiter als n-leitend bezeichnet. Liegt es nahe der Valenzbandkante wird er als p-leitend bezeichnet. Die Minoritätsladungsträger können jeweils für die Transporteigenschaften und den Hall-Effekt ausgeschlossen werden.

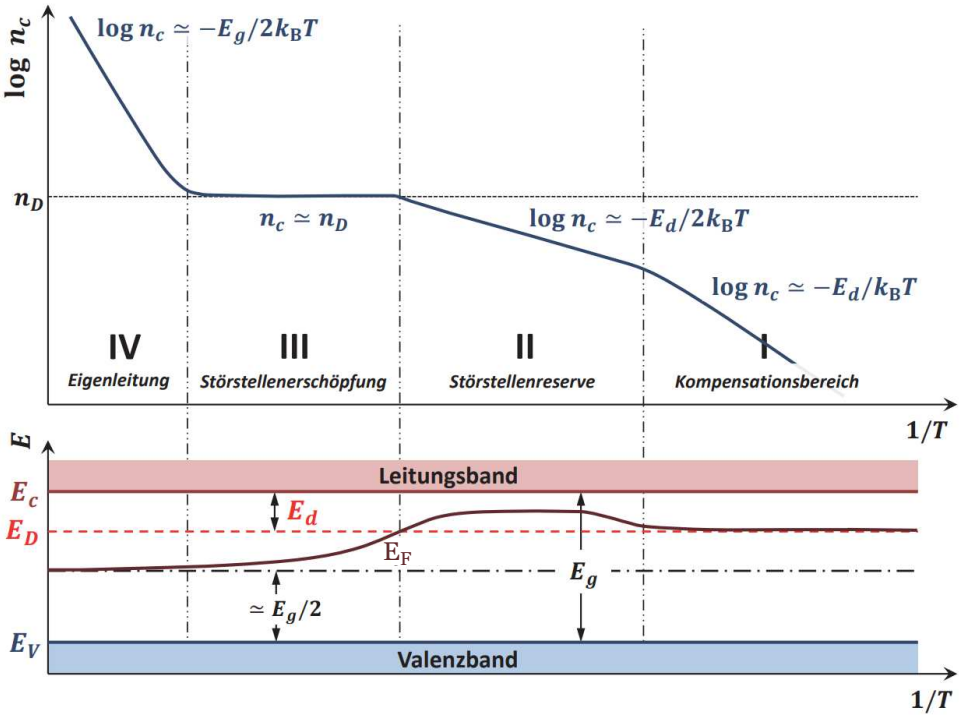


Abbildung 2.2: Beispielhafte Ladungsträgerdichte n_c im Leitungsband in Abhängigkeit von der inversen Temperatur (oben) und die zugehörige Lage des Fermi-Niveaus (unten) für einen n-dotierten Halbleiter. Im Bereich I liegt Störstellenkompensation vor. Bereich II zeichnet sich durch reine Störstellenleitung aus. Im Bereich III ist die Temperatur hoch genug, dass alle Störstellen ionisiert sind. Die Ladungsträgerdichte bleibt konstant, bis im Bereich IV der dotierte Halbleiter Eigenleitung aufweist. Die Ladungsträger werden aus dem Valenzband direkt in das Leitungsband angeregt. Entnommen aus [21] und bearbeitet.

In Abbildung 2.2 ist die resultierende Ladungsträgerdichte im Leitungsband n_c eines n-dotierten Halbleiters in Abhängigkeit von der inversen Temperatur skizziert. Durch Gleichung 2.17 erhält man aus der Ladungsträgerdichte direkt die Lage des Fermi-Niveaus, welches ebenfalls in der Abbildung dargestellt ist.
Bei sehr tiefen Temperaturen sind kaum Ladungsträger angeregt und das Fermi-Niveau entspricht dem Donator-Niveau E_D. In diesem Bereich werden alle von den Donatoren abgegebenen Elektronen von den Akzeptorzuständen aufgenommen. Deshalb wird dieser Temperaturbereich als **Kompensationsbereich** bezeichnet. Die Ladungsträgerdichte

$$n(T) \propto \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right), \tag{2.21}$$

ist abhängig von der Aktivierungsenergie E_d und der Temperatur T. Mit zunehmender Temperatur können auch Ladungsträger in das Leitungsband angeregt werden und das Fermi-Niveau nähert sich der Leitungsbandkante an. Gleichzeitig nimmt die Ladungsträgerdichte exponentiell zu. Steigt die Temperatur weiter, überschreitet die Elektronendichte die Akzeptordichte. Das Fermi-Niveau liegt in etwa energetisch mittig zwischen Leitungsbandunterkante und Donatorniveau. Die Donatoren agieren als Elektronenquelle. Da in

diesem Bereich noch nicht alle Donatoren ionisiert sind, wird er als **Störstellenreserve** bezeichnet. Entsprechend zu Gleichung 2.20 lässt sich in diesem Bereich die Ladungsträgerdichte durch

$$n(T) = \sqrt{n_{eff} n_d} \exp\left(-\frac{E_d}{2k_B T}\right), \tag{2.22}$$

mit der Dichte an Defekten n_d ausdrücken.
Bei einer mittleren Temperatur sind alle Donatoren ionisiert und die Ladungsträgerdichte bleibt für einen großen Temperaturbereich konstant auf dem Level der Donatorendichte n_D. Deshalb wird der Bereich auch als **Störstellenerschöpfung** betitelt. Das Fermi-Niveau nähert sich mit zunehmender Temperatur der Mitte zwischen Leitungsband und Valenzband an.
Erst wenn die Temperatur hoch genug ist, um Ladungsträger aus dem Valenzband direkt in das Leitungsband anzuheben, steigt die Ladungsträgerdichte im Valenzband wieder. Da sich in diesem Bereich der dotierte Halbleiter wie ein intrinsischer Halbleiter verhält, wird der Temperaturbereich als intrinsischer Bereich oder als **Eigenleitung** bezeichnet.
Generell unterscheidet man verschiedene Arten von Halbleitern. Ein Unterscheidungsmerkmal kann sein, ob der Halbleiter fremd dotiert ist oder Eigendotierungen aufweist. Letzteres ist bei oxidischen Halbleitern der Fall. Sie weisen ein Kationen- und ein Sauerstoff-Untergitter auf. Herstellungsbedingt können die Untergitter Vakanzen aufweisen. Dabei wird unterschieden, ob sich die im Untergitter fehlenden Ionen auf der Kristalloberfläche oder auf Zwischengitterplätzen befinden. Der erste Fall wird als Schottky-Defekt bezeichnet, der zweite Fall als Frenkel-Defekt. Wenn Sauerstoffionen aus diesen Gründen fehlen, verbleiben jedoch Elektronen im Kristall. Sind diese nur leicht an den Fehlstellen gebunden, können die Elektronen thermisch in das Leitungsband angeregt werden und der Oxidkristall wird n-leitend. Im Gegensatz dazu werden bei dem Einbau von nicht vollständig oxidierten Metallatomen in das Oxidgitter Elektronen aus dem Valenzband benötigt. Dadurch entstehen Löcher und der Kristall wird p-leitend.

2.1.3 Beweglichkeit

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, ist neben der Ladungsträgerdichte auch ihre Beweglichkeit, oder auch Mobilität,

$$\mu_q = \frac{e\tau}{m_q^*} \tag{2.23}$$

für die Leitfähigkeit von Materialien von entscheidender Bedeutung. Neben der effektiven Masse m_q^* bestimmt vor allem die Stoßzeit τ die Beweglichkeit. Für Metalle tragen nur Elektronen an der Fermi-Kante zum Ladungstransport bei. In Halbleitern gibt es mit den Löchern eine zusätzliche Sorte an Ladungsträgern und die Gesamtbeweglichkeit

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

berechnet sich aus den Beweglichkeiten der einzelnen Ladungsträger [22]. Elektronen in Halbleitern stoßen im Wesentlichen an Defekten und Phononen. Elektron-Elektron-Streuung und weitere Streuprozesse sind in diesem Zusammenhang vernachlässigbar. Da

die Phononendichte stark temperaturabhängig ist, hängt auch die Phononenstreuung von der Temperatur ab. Für die Streuung an Defekten ist die Temperatur weniger entscheidend. In Abbildung 2.3 ist schematisch diese Abhängigkeit der Beweglichkeit in Halbleitern von der Temperatur skizziert.

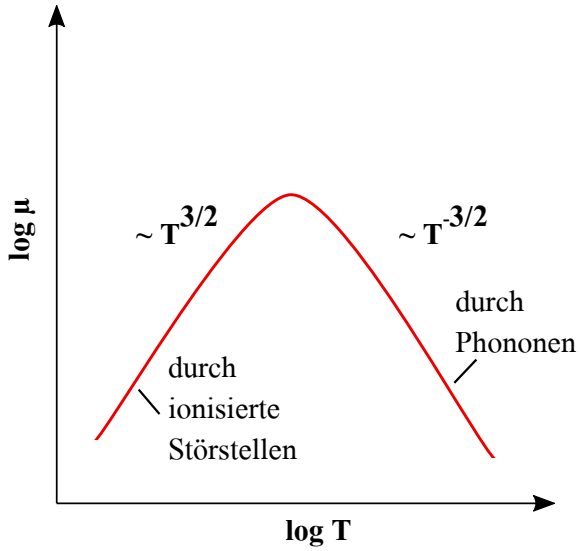


Abbildung 2.3: Schematischer Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit der Ladungsträger und der Temperatur in Halbleitern. Streuung an Störstellen und Streuung an Phononen konkurrieren. Gezeichnet nach [22].

Die Stoßzeiten für positive und negative Ladungsträger verhalten sich ähnlich zueinander. Dieses ist naheliegend, da die Streuung von Löchern letztendlich auf die Streuung von Elektronen zurückzuführen ist. Es wird deutlich, dass bei höheren Temperaturen die Bedeutung der Störstellenstreuung abnimmt. Allgemein gilt der Zusammenhang

$$\mu \propto T^a. \tag{2.25}$$

Anhand des Vorzeichens von dem Parameter a lässt sich interpretieren, welcher der beiden Streuprozesse überwiegt. Wird nur eine Sorte von Ladungsträgern, die Majoritätsladungsträger, berücksichtigt, folgt aus Gleichung 2.4 der Zusammenhang

$$\mu = \frac{\sigma}{qn} = \frac{1}{\rho q n} \tag{2.26}$$

zwischen Mobilität μ, Ladungsträgerdichte n und Leitfähigkeit σ, bzw. dem spezifischen Widerstand ρ.

2.1.4 Hall-Effekt

Befindet sich ein stromdurchflossener Leiter in einem magnetischen Feld, kann es zu Ladungsträgerverschiebungen und somit zu einer zusätzlichen elektrischen Spannung kommen. Die Voraussetzung dafür ist, dass das Magnetfeld nicht parallel zur Stromrichtung ausgerichtet ist. Es muss also eine senkrechte Komponente aufweisen. In diesem Kapitel

wird mit I bzw. I_x die Stromstärke gemäß der technischen Stromrichtung bezeichnet. Negative Ladungsträger bewegen sich in die entgegengesetzte Richtung. Auf bewegte Ladungen in Magnetfeldern mit der Feldstärke $\vec{B}$ wirkt die Lorentzkraft

$$\vec{F_L} = q\vec{v} \times \vec{B}. \tag{2.27}$$

Sind Stromfluss und Magnetfeld wie in Abbildung 2.4 genau senkrecht zueinander, vereinfacht sich Gleichung 2.27 zu der skalaren Form

$$F_L = qv_xB_z. \tag{2.28}$$

Dabei ist v_x die Geschwindigkeit der Elektronen in x-Richtung und B_z das anliegende Magnetfeld in z-Richtung.

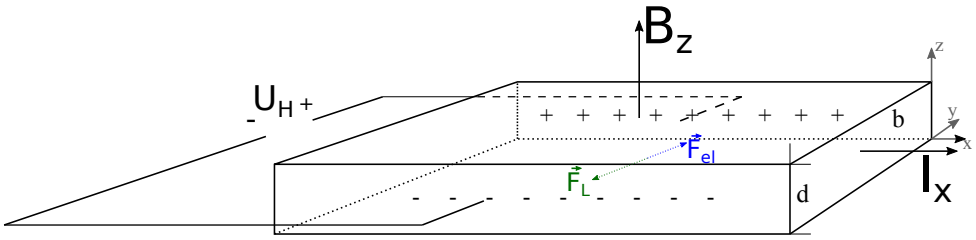


Abbildung 2.4: Senkrecht zu einem Stromfluss I_x durch einen elektrischen Leiter der Dicke d und der Breite b wirkt ein Magnetfeld B_z. Dadurch wirkt auf die Elektronen eine Lorentzkraft $\vec{F}_L$, welche sie in y-Richtung ablenkt. Die Ladungsträgerverschiebung sorgt für die Entstehung eines elektrischen Gegenfeldes $\vec{F}_{el}$. Im Kräftegleichgewicht liegt zwischen den Enden des Leiters, senkrecht zur Strom- und Magnetfeldrichtung eine Hall-Spannung U_H an.

Durch die so verschobenen Elektronen wird der Leiter an der vorderen Seite negativ und an der hinteren Seite positiv geladen. In y-Richtung bildet sich also ein elektrisches Feld E_y aus und die Kraft

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

wirkt der Lorentzkraft entgegen, sodass sich ein Gleichgewicht der Kräfte

$$qv_xB_z = qE_y \tag{2.30}$$

einstellt. Unter Einbeziehung des Zusammenhangs $E_y = U_y/b$ ergibt sich die Hall-Spannung

$$U_H = v_xB_zb. \tag{2.31}$$

Dabei ist b die Breite des Leiters in y-Richtung. Wird nur der Stromfluss in x-Richtung betrachtet, ist $\vec{v}_{dr} = v_x$ und aus Gleichung 2.1 folgt für die Geschwindigkeit der Elektronen

$$v_x = \frac{j_x}{nq} = \frac{I_x}{n\ q\ b\ d} \tag{2.32}$$

mit der Stromstärke

$$I_x = j_x \cdot b \cdot d \tag{2.33}$$

und der Dicke d des Materials. Der Faktor $1/(nq)$ wird auch als HALL-Koeffizient A_H bezeichnet. Aus der Kombination von Gleichungen 2.31 und 2.32 resultiert für die HALL-Spannung der bekannte Ausdruck

$$U_H = \frac{I_x B_z}{n\ q\ d}. \tag{2.34}$$

Wird anstelle des Verhältnisses von der Spannung zum Strom der HALL-Widerstand

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

verwendet, folgt für die Ladungsträgerdichte

$$n = \frac{B_z}{R_H q d}. \tag{2.36}$$

Der HALL-Effekt kann somit unter anderem zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte eines Materials benutzt werden. Dazu muss nur die anliegende Magnetfeldstärke, die Stromstärke, und die Dicke des Materials bekannt sein. Durch Messung der resultierenden HALL-Spannung lässt sich mit Gleichung 2.34 die Ladungsträgerdichte berechnen. Außerdem ist anhand des Vorzeichens der HALL-Spannung ersichtlich, ob es sich um positive oder negative Ladungsträger handelt.

2.1.5 Ettingshausen-Effekt

Zusammen mit dem HALL-Effekt tritt der ETTINSGHAUSEN-Effekt auf. Dieser beschreibt eine transversal auftretende Temperaturdifferenz ΔT in einem stromdurchflossenden Leiter, also einen Temperaturgradienten der parallel zur Lorentzkraft steht. Entsprechend des Koordinatensystems in Abbildung 2.4 ist die Temperaturdifferenz in y-Richtung

$$\Delta T_y = P_K\ B_z\ j_x \tag{2.37}$$

proportional zur magnetischen Flussdichte B_z in z-Richtung und der Stromdichte j_x in x-Richtung. Der materialspezifische ETTINGSHAUSEN-Koeffizient wird mit P_K bezeichnet. Zu dem Temperaturunterschied kommt es, da die freien Elektronen von der Lorentzkraft zu einer Seite des Leiters gelenkt werden. Die erhöhte Elektronendichte sorgt aufgrund eines höheren Widerstandes für Wärmeentwicklung. Bei Materialien mit einer geringen thermischen Leitfähigkeit kann sich die entstandene Wärme nur langsam in der Probe verteilen. Diese Materialien haben einen hohen ETTINGSHAUSEN-Koeffizienten und der Effekt wirkt sich deutlich aus. In besseren thermischen Leitern hingegen verteilt sich die Wärme schnell gleichmäßig und der Effekt wirkt sich nur schwach aus.

2.1.6 Nernst-Effekt

Wirkt auf einen Wärmestrom in einem Leiter ein magnetisches Feld, bewirkt der senkrecht zu dem Temperaturgradienten stehende Anteil des Magnetfeldes eine Ladungsträgerverschiebung und damit einen elektrischen Strom orthogonal zu dem Wärmestrom und dem magnetischen Feld. Dieser Effekt ist das thermomagnetische Analogon zum HALL-Effekt und wird NERNST-Effekt genannt. Im Gegensatz zum HALL-Effekt ist keine Spannung, sondern eine Temperaturdifferenz die Ursache für einen Elektronenfluss. Der NERNST-Effekt erzeugt das elektrische Feld

$$E_x = N_K \Delta T_y B_z, \tag{2.38}$$

in x-Richtung. Dabei ist N_K der NERNST-Koeffizienten. Ursachen für einen Wärmegradienten können zum Beispiel der ETTINGSHAUSEN-Effekt oder eine ungleichmäßige Wärmeausbreitung durch das Heizen der Probe sein. Zudem verursachen Inhomogenitäten und unterschiedliche Kontaktwiderstände eine ungleichmäßige Wärmeverteilung auf der Probenoberfläche. Wird die Probe nicht beheizt und angenommen, dass der ETTINGSHAUSEN-Effekt vernachlässigbar gering ist, kann nur der angelegte Längsstrom die Ursache des Temperaturgradienten sein. Ist die durch den Strom umgesetzte Leistung

$$P_{el} = I^2 R \tag{2.39}$$

proportional zu ΔT_x, wird ein quadratischer Zusammenhang zwischen Längsstrom und NERNST-Spannung erwartet.

2.1.7 Offsetspannung

Durch Inhomogenitäten der Probe und ungleichmäßige Stromausbreitung liegen die Kontakte nicht zwangsläufig auf einer Äquipotentiallinie. Auch dieser Effekt wirkt sich auf die Messung der HALL-Spannung aus und verhält sich proportional zu der Stromstärke des Längsstroms.

3 Materialsystem

In diesem Kapitel werden die verwendeten Materialien vorgestellt. Als Substrat dient Magnesiumoxid. Aufgedampft wurden zum einen Magnetit und zum anderen Nickelferrit ($Ni_xFe_{3-x}O_4$) mit unterschiedlich hohem Anteil an Nickel ($0 \leq x \leq 1$).

3.1 Magnesiumoxid (MgO)

Magnesiumoxid (kurz: MgO) ist ein Salz mit dem NaCl-Strukturtyp und setzt sich in einem 1:1 Verhältnis aus Magnesium- (Mg^{2+}) und Sauerstoff- (O^{2-}) Ionen zusammen. Die Struktur des Ionengitters ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Sowohl die Magnesiumionen als auch die Sauerstoffionen bilden ein fcc-Gitter (face centered cubic), welche jedoch um eine halbe Gitterkonstante zueinander verschoben sind. Magnesiumoxid besitzt eine Gitterkonstante von $a_{\mathrm{MgO}} = 4{,}2117\,\text{Å}$ [23]. Die Oberflächeneinheitszelle der (001)-Oberfläche ist um 45° zu der Volumeneinheitszelle verdreht und weist eine Gitterkonstante von $a_s = a_{\mathrm{MgO}}/\sqrt{2} = 2{,}9781\,\text{Å}$ auf. Mit einer Bandlücke von 7,8 eV [24] gehört Magnesiumoxid zu den Isolatoren.

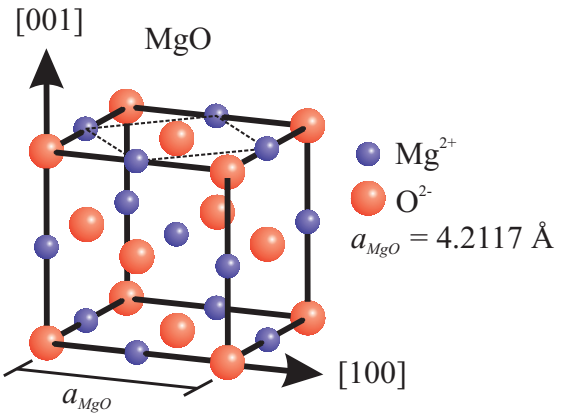


Abbildung 3.1: Schematische Skizze einer Magnesiumoxideinheitszelle mit einem Gitterparameter von $a_{\mathrm{MgO}} = 4{,}2117\,\text{Å}$. Die Einheitszelle der (001) - Oberfläche ist gestrichelt eingezeichnet. Entnommen und abgeändert aus [25].

3.2 Magnetit (Fe_3O_4)

Magnetit (Eisen(II,III)-oxid) ist das thermodynamisch stabilste Eisenoxid und kristallisiert in der inversen Spinellstruktur [26]. Die Gitterkonstante beträgt $a_{\mathrm{Fe_3O_4}} = 8{,}396\,\text{Å}$ [23]. Neben Fe^{3+}-Ionen liegen auch Fe^{2+}-Ionen vor. Sie stehen in einem 2:1 Verhältnis zueinander. Die Spinellstruktur hat allgemein die Form AB_2O_4. Für Magnetit als inverser Spinell gilt dementsprechend $\left(Fe^{3+}\right)_{\mathrm{A}} \left[Fe^{2+}Fe^{3+}\right]_{\mathrm{B}} O_4$. Die O^{2-}-Ionen bilden ein fcc-Untergitter. Die Hälfte der Fe^{3+}-Ionen besetzen Tetraederplätze (A). Die Fe^{2+}-Ionen und die restlichen Fe^{3+}-Ionen besetzen die Oktaederplätze (B) (vgl. Abbildung 3.2). Magnetit gehört

mit einer Bandlücke, bei tiefen Temperaturen, von 0,1 eV [27] zu den Halbleitern und ist ferrimagnetisch mit einer Curie-Temperatur von 858 K [5]. Bei Betrachtung der halben Gitterkonstante von $Fe_3O_4(001)$ zu einer Gitterkonstanten von MgO(001) beträgt die Gitterfehlanpassung etwa 0, 3%. Unterhalb einer Temperatur von 120 K ändert sich die Kristallstruktur von kubisch in monoklin [28]. Dadurch verringert sich die Leitfähigkeit deutlich. Dieses Verhalten wird als Verwey-Übergang bezeichnet. Die thermische Leitfähigkeit liegt bei Temperaturen von 473 K bis 673 K in dem Bereich von 3 $\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m\,K}}$ bis 2,6 $\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m\,K}}$ [29].

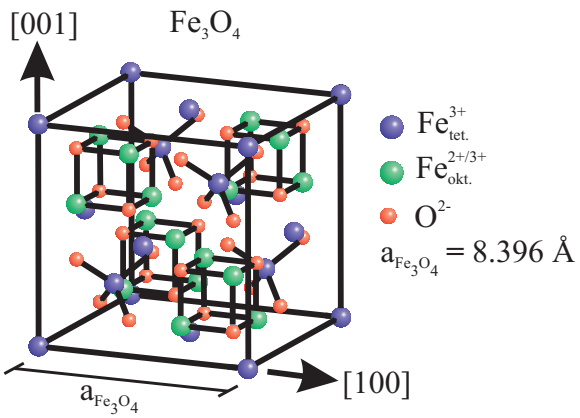


Abbildung 3.2: Schematische Abbildung der Volumeneinheitszelle von Magnetit. Die Gitterkonstante beträgt $a_{Fe_3O_4}$ = 8,396 Å. Die Oktaederplätze (grün) sind zu gleichen Teilen mit Fe^{2+}- und Fe^{3+}-Ionen besetzt. Entnommen und abgeändert aus [25].

3.3 Nickelferrit ($NiFe_2O_4$)

Nickelferrit (kurz: NFO) kristallisiert identisch zu Magnetit in der inversen Spinellstruktur $\left(\left(Fe^{3+}\right)_A \left[Ni^{2+}Fe^{3+}\right]_B O_4\right)$, wobei im Vergleich zu Magnetit die Fe^{2+}-Ionen durch Ni^{2+}-Ionen ausgetauscht sind (vgl. Abbildung 3.3). Die Gitterkonstante ist $a_{NiFe_2O_4}$ = 8,342 Å [30]. Nickelferrit gehört mit einer Bandlücke von 1,78 eV bis 2,72 eV [31] zu den schlecht leitenden Halbleitern und ist ferrimagnetisch mit einer Curie-Temperatur von 865 K [32]. Bei Betrachtung der halben Gitterkonstante von $NiFe_2O_4(001)$ zu einer Gitterkonstanten von MgO(001) beträgt die Gitterfehlanpassung etwa 1%. Die thermische Leitfähigkeit liegt bei Temperaturen von 473 K bis 673 K in dem Bereich von 5,8 $\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m\,K}}$ bis 3,9 $\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m\,K}}$ [33].

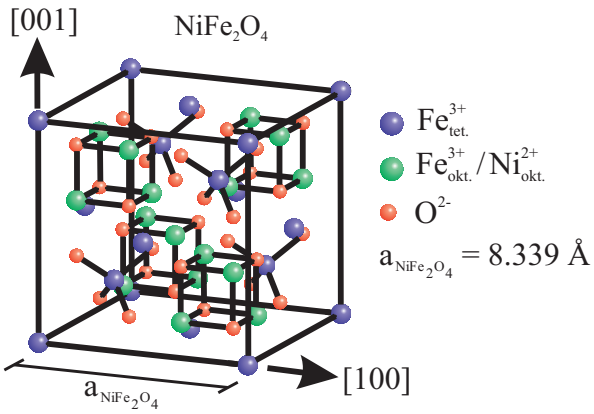


Abbildung 3.3: Schematische Skizze der Volumeneinheitszelle von Nickelferrit mit einer Gitterkonstanten von $a_{NiFe_2O_4}$ = 8,342 Å. Der Aufbau ist identisch zu Magnetit, mit der Ausnahme, dass Ni^{2+}-Ionen die Oktaederplätze der Fe^{2+}-Ionen einnehmen.

4 Messmethode

4.1 Versuchsaufbau

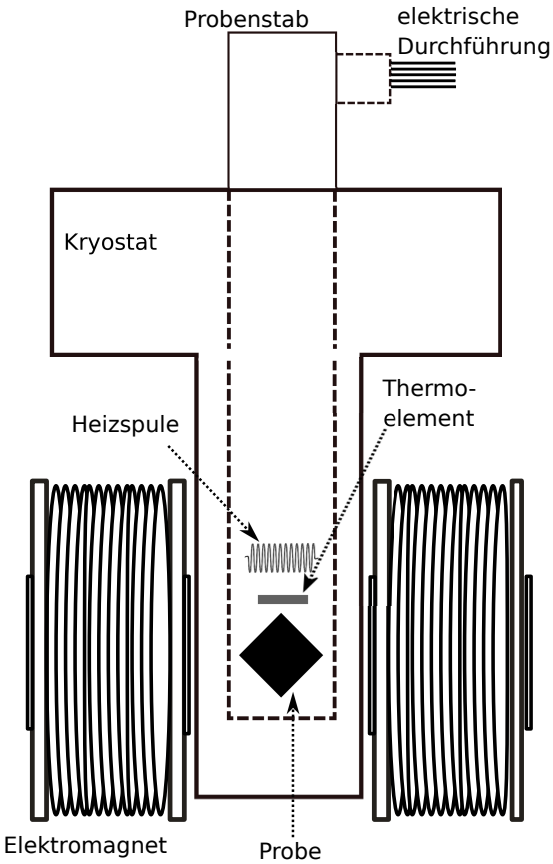


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus. Ein Probenstab befindet sich zwischen zwei Magnetspulen in einem Kryostaten. Auf dem Probenstab ist die Probe unterhalb von einem Thermoelement fixiert. Eine Heizspule heizt den Probenraum und die Probe auf.

Der verwendete Messplatzes (Abb. 4.1) besteht aus einem Spulenpaar, einem Kryostaten und einem Probenstab. Auf letzterem ist die Probe fixiert, welche an vier Stellen über Metallpins kontaktiert wird. Die Pins sind gefedert gelagert, sodass sie mit einem leichten Druck auf die Probe gedrückt werden können, ohne dabei die Oberfläche stark zu beschädigen. Zwischen zwei der Kontakte wird ein konstanter elektrischer Strom angelegt. An den anderen beiden Kontakten kann die abfallende Spannung gemessen werden. Die Beschaltung dieser Kontakte übernimmt eine Schaltmatrix. Sie kann während der Messungen geändert werden. Der Probenstab befindet sich, zur thermischen Ankopplung an die Kühlung, in einer Umgebung von gasförmigem Stickstoff. Bei Raumtemperatur beträgt

der Druck 1 bar. Ein mit flüssigem Stickstoff befüllter Kryostat sorgt für das Herunterkühlen der Probe auf tiefe Temperaturen. Ebenfalls auf dem Probenstab befindet sich eine Heizspule zum Regeln der Temperatur von 88 K bis 300 K. Ungefähr 1,5 cm oberhalb der Probe ist ein Thermoelement angebracht, welches die Temperatur der Probe ermittelt. Über zwei Elektromagneten, zwischen welchen sich der Probenstab mitsamt der Probe befindet, kann ein Magnetfeld angelegt werden. Die Feldstärke dieses Feldes wird über die Stromstärke des durch die Spulen fließenden Stroms festgelegt. Aufgrund von Hystereseeffekten ist die magnetische Flussdichte nicht proportional zum Spulenstrom und muss vor Inbetriebnahme des Messplatzes kalibriert werden.

4.2 Kalibrierung des Magnetfeldes

Zur Erzeugung des äußeren Magnetfeldes wird ein HELMHOLTZ-Spulenpaar verwendet. Um aus dem angelegten Spulenstrom auf die magnetische Flussdichte schließen zu können, muss das Magnetfeld zunächst kalibriert werden. Dazu wird die magnetische Flussdichte in Abhängigkeit von der Stromstärke mit einer HALL-Sonde gemessen. Eine HALL-Sonde besteht aus einem Halbleiter, wie beispielsweise Silizium oder Indiumantimonid, durch den ein konstanter Strom in eine ausgewiesene Richtung fließt. Aufgrund des HALL-Effektes entsteht senkrecht zum Stromfluss und zu dem Magnetfeld eine Spannung. Diese kann gemessen werden und ist proportional zu der Stromstärke I und der magnetischen Feldstärke B (siehe Gleichung 2.34). Bei bekannter Stromstärke lässt sich somit auf die Stärke des magnetischen Feldes schließen. Zur Verstärkung des Magnetfeldes befinden sich in den Spulen Eisenkerne. Da Eisen ferromagnetisch ist, tritt ein Hystereseeffekt auf. Das heißt die resultierende magnetische Feldstärke läuft der theoretisch durch zwei Spulen ohne Eisenkern erzeugten Feldstärke hinterher. Es kann abhängig von dem zuvor angelegten Magnetfeld zu unterschiedlichen Magnetfeldstärken für die selbe Stromstärke kommen. Deshalb müssen zwei Äste definiert und gemessen werden. Wird der Spulenstrom von 1200 mA bis −1200 mA geändert, ergibt sich der obere Ast. Für eine Stromänderung in die entgegengesetzte Richtung ergibt sich der untere Ast. Die Schrittweite beträgt in beiden Fällen 50 mA. Die resultierenden Messwerte sind in Abbildung 4.2 dargestellt.
Beide Äste können jeweils mit einem Polynom 3. Grades beschrieben werden. Es ergibt sich für den oberen Ast

$$\begin{aligned} B_{oben} = &- 19,2 \cdot 10^{-3} \frac{\mathrm{mT}}{\mathrm{mA}^3} \cdot \mathrm{I}^3 - 5,4 \cdot 10^{-3} \frac{\mathrm{mT}}{\mathrm{mA}^2} \cdot \mathrm{I}^2 \\ &+ 293,0 \cdot 10^{-3} \frac{\mathrm{mT}}{\mathrm{mA}} \cdot \mathrm{I} + 19,5 \cdot 10^{-3} \mathrm{mT}. \end{aligned}$$

Für den unteren Ast ergibt sich

$$\begin{aligned} B_{unten} = &- 19,3 \cdot 10^{-3} \frac{\mathrm{mT}}{\mathrm{mA}^3} \cdot \mathrm{I}^3 - 5,2 \cdot 10^{-3} \frac{\mathrm{mT}}{\mathrm{mA}^2} \cdot \mathrm{I}^2 \\ &+ 293,4 \cdot 10^{-3} \frac{\mathrm{mT}}{\mathrm{mA}} \cdot \mathrm{I} - 18,4 \cdot 10^{-3} \mathrm{mT}. \end{aligned}$$

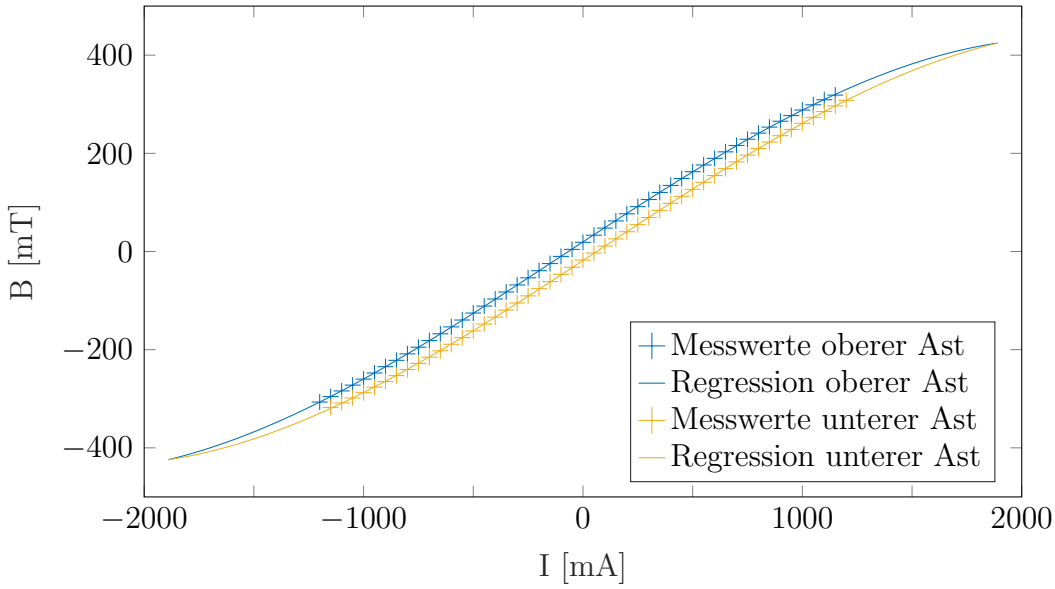


Abbildung 4.2: Magnetische Flussdichte B des verwendeten Helmholtz-Spulenpaars in Abhängigkeit von der Spulenstromstärke I. Für den oberen Ast (blau) wurde die Stromstärke von 1200 mA bis −1200 mA in 50 mA Schritten variiert. Für den unteren Ast (gelb) wurde die Stromstärke von −1200 mA bis 1200 mA in 50 mA Schritten variiert. Beide Verläufe wurden jeweils mit einem Polynom 3. Grades angenähert.

Mit diesen Funktionen lässt sich aus der Spulenstromstärke die Flussdichte des magnetischen Feldes ermitteln. Falls nicht anders angegeben, wurde für die nachfolgenden Messungen immer auf dem unteren Ast gemessen. Dazu wurde zunächst eine minimale Stromstärke von −1200 mA eingestellt und dann die zugehörige Stromstärke zum gewünschten magnetischen Fluss angefahren.

4.3 Van-der-Pauw-Messmethode

Das in dieser Arbeit verwendete Van-der-Pauw Messverfahren ist eine Methode zur Bestimmung des Flächenwiderstandes und der Hall-Spannung von dünnen Schichten. Der Vorteil dieses Verfahrens ist die Unabhängigkeit von der Probengeometrie. Außerdem hat der Kontaktwiderstand zwischen Oberfläche und Messspitze bei Vierpunktmessungen nur einen geringen Einfluss auf die Widerstandsmessung. Als Bedingung für die zu untersuchende Probe wird lediglich ein homogenes Wachstum der Schicht und das Fehlen von geometrischen Löchern vorausgesetzt. Außerdem sollte die Probe eine konstante Dicke aufweisen. Bei der Messmethode wird von ideal punktförmigen Kontakten auf dem Rand der Probe ausgegangen. Da dieses in der Praxis nicht umsetzbar ist, führte Van der Pauw die Kleeblattstruktur (vgl. Abb. 4.3 (a)) ein. Hierfür wird die Probe mit vier gleichlangen Einkerbungen versehen, welche in einem 90° Winkel zueinander stehen. Dadurch kann der Einfluss der Kontaktgröße vernachlässigt werden.

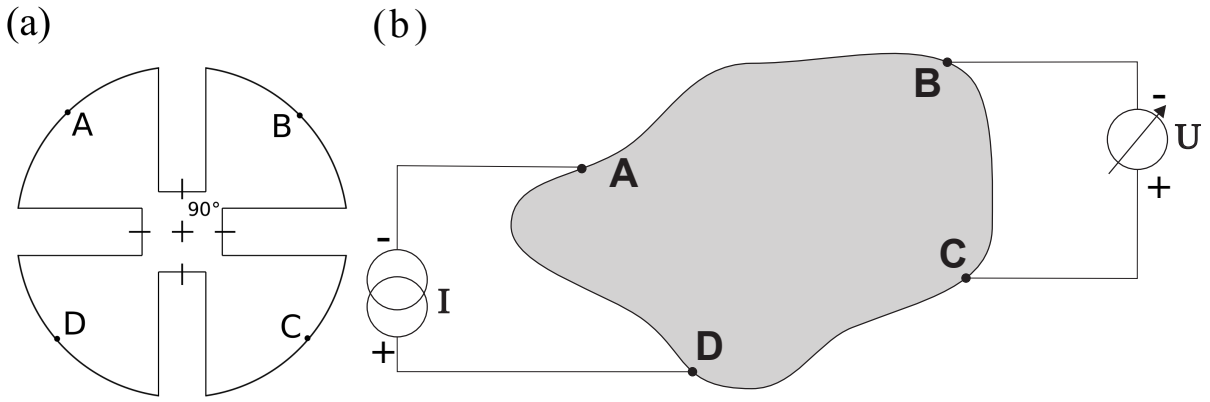


Abbildung 4.3: (a) Kleeblattstruktur nach VAN DER PAUW mit den Kontakten A bis D. (b) VAN-DER-PAUW-Geometrie zur Bestimmung des Flächenwiderstands. Hier ist die Anordnung zur Messung von $R_{\mathrm{DA,BC}}$ gezeigt. Von D nach A wird ein Strom injiziert und zwischen B und C eine Spannung abgegriffen.

4.4 Messung des Flächenwiderstandes

Dünne Schichten werden oft über ihren Flächenwiderstand

$$R_S = \frac{\varrho}{d} \tag{4.1}$$

charakterisiert. Dieser Flächenwiderstand ist abhängig von dem spezifischen Widerstand ϱ und der Schichtdicke d. Auch wenn die Einheiten identisch sind, sei an dieser Stelle angemerkt, dass der Flächenwiderstand nicht mit dem üblichen elektrischen Widerstand, zum Beispiel eines Kabels, zu verwechseln ist. Bei einem Flächenwiderstand wird angenommen, dass ein Stromfluss nur parallel zur Oberfläche stattfindet. Zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes wird ein Strom, wie in Abbildung 4.3 (b) gezeigt, gemäß der technischen Stromrichtung von Kontakt D zu Kontakt A angelegt. Dadurch entsteht zwischen den Kontakten B und C eine Potentialdifferenz. Nach dem OHMSCHEN Gesetz wird der Widerstand

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

definiert. Analog folgt für eine um 90° gedrehte Probe der Widerstand

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

Unter Annahme einer zweidimensionalen, radialen Stromausbreitung resultiert durch Superposition der Zusammenhang [34]

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

Wenn die Punkte A und C auf einer Symmetrieachse der Probe liegen und die Kontakte B und D symmetrisch zu dieser Linie angeordnet sind, gilt

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

und Gleichung 4.4 vereinfacht sich zu

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

Im allgemeinen Fall gilt diese Gleichung nicht, jedoch leitet sich nach VAN DER PAUW [34] mittels Näherung aus Gleichung 4.4 der spezifische Widerstand

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

her, wobei f ein Symmetriefaktor abhängig von dem Verhältnis der Widerstände $R_{\mathrm{DA,CB}}$ zu $R_{\mathrm{AB,DC}}$ ist. Der Zusammenhang zwischen f und dem Widerstandsverhältnis ist aus [34] zu entnehmen. Für die in dieser Arbeit verwendeten Proben kann ein Symmetriefaktor von $f = 1$ angenommen werden, da sie quadratisch sind und das Verhältnis der Widerstände $R_{\mathrm{DA,CB}}$ zu $R_{\mathrm{AB,DC}}$ ungefähr eins beträgt. Auch wenn für das Messverfahren nach VAN DER PAUW die Bestimmung von zwei Widerständen ausreicht, können mit den Messanordnungen (vgl. Abb. 4.4) an dem Messplatz acht Widerstandswerte bestimmt werden. Da jeweils die Widerstände $R_{\mathrm{AD,BC}}, R_{\mathrm{DA,CB}}, R_{\mathrm{BC,AD}}$ und $R_{\mathrm{CB,DA}}$ sowie $R_{\mathrm{AB,DC}}, R_{\mathrm{BA,CD}}, R_{\mathrm{DC,AB}}$ und $R_{\mathrm{CD,BA}}$ äquivalent sind, können die Werte gemittelt werden um Messungenauigkeiten oder Einflüsse durch die Struktur der Probe zu reduzieren.

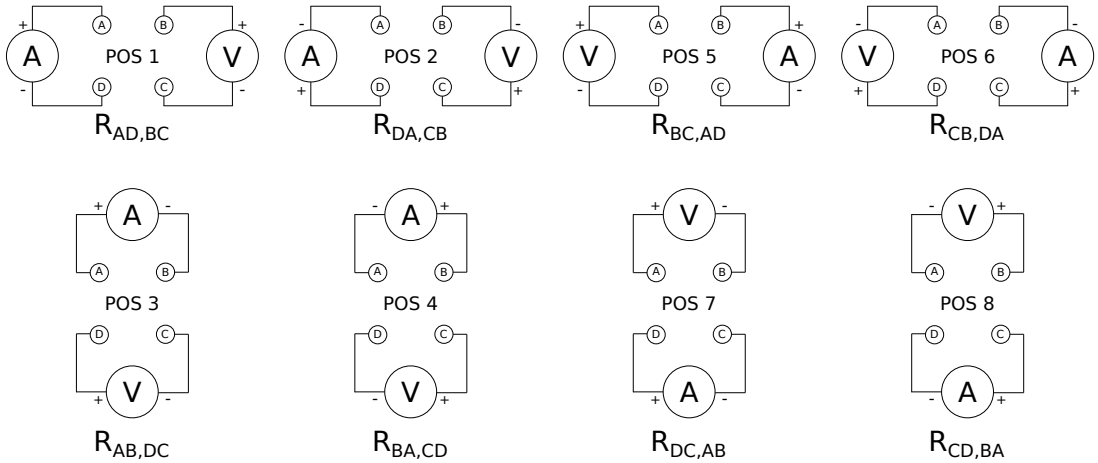


Abbildung 4.4: Veranschaulichung der acht Widerstände, die mit dem Messplatz zur Bestimmung des Flächenwiderstandes zu messen sind. Es wird für jeden Widerstand die jeweilige Beschaltung für den injizierten Strom A und die abgegriffene Spannung U angegeben.

4.5 Messung des Hall-Widerstandes

Zur Bestimmung der Majoritätsladungsträger und der Ladungsträgerdichte eines Halbleiters wird gemäß Gleichung 2.36 der HALL-Widerstand R_H bei einem angelegten Magnetfeld B_z benötigt. Die grundsätzlichen Überlegungen zur Bestimmung des Widerstandes bleiben im Vergleich zu Kapitel 4.4 unverändert.

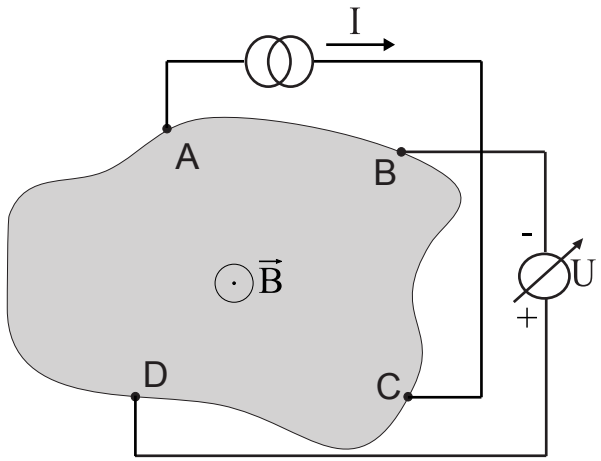


Abbildung 4.5: Van-der-Pauw-Geometrie zur Bestimmung des Hall-Widerstandes. Hier ist die Anordnung zur Messung von $R_{\mathrm{AC,DB}}$ gezeigt. Von A nach C wird ein Strom injiziert und zwischen D und B eine Spannung abgegriffen. Senkrecht zu der Oberfläche steht ein Magnetfeld der Feldstärke $\vec{B}$.

Lediglich das Injizieren des Stroms und das Abgreifen der Spannung findet an anderen Kontaktpaaren statt. Es wird, wie in Abbildung 4.5 gezeigt, von Punkt A zu Punkt C ein Strom injiziert und die Spannung zwischen den Kontakten B und D gemessen. Hierbei handelt es sich um eine Hall-Spannung. Senkrecht zu der Probenoberfläche ist ein Magnetfeld der Feldstärke $\vec{B}$ angelegt. Analog zu der Definition aus dem letzten Kapitel folgt damit der Widerstand $R_{\mathrm{AC,DB}}$. Die Richtung des Magnetfeldes ist ausschlaggebend für das Vorzeichen der Spannung. Ein entgegengesetztes Magnetfeld bewirkt die Umkehrung des Vorzeichens. Allerdings lässt sich dieses auch ohne Änderung des äußeren Magnetfeldes erhalten, indem die Kontaktierung so getauscht wird, dass die Anordnung einer Messung mit entgegengesetztem Magnetfeld entsprechen würde. In diesem Beispiel ist der Widerstand $R_{\mathrm{BD,CA}}$ das Äquivalent zu $R^{+}_{\mathrm{AC,DB}}$. Zur Verdeutlichung, dass nur die Richtung des Magnetfeldes gewechselt wurde, werden die Messanordnungen nachfolgend auch als $R^{+}_{\mathrm{AC,DB}}$ und $R^{-}_{\mathrm{AC,DB}} = R_{\mathrm{BD,CA}}$ bezeichnet. Insgesamt ergeben sich somit die acht in Abbildung 4.6 dargestellten Messanordnungen. Jeweils zwei Positionen entsprechen der gleichen Beschaltung mit entgegengesetztem Magnetfeld. So kann die Messung bei konstantem Magnetfeld durchgeführt werden.

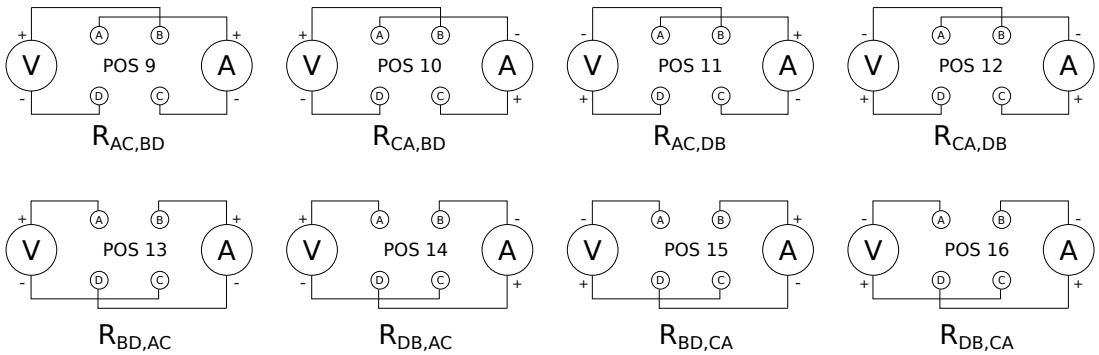


Abbildung 4.6: Veranschaulichung der acht Widerstände die mit dem Messplatz zur Bestimmung der Hall-Spannung zu messen sind. Es wird für jeden Widerstand die jeweilige Beschaltung für den injizierten Strom A und die abgegriffene Spannung U angegeben.

Pos		$\phi_{\text{Voltmeter}}$	I	B	U_H	U_{off}	U_{Nernst}	U_E
10	$R^+_{\text{CA,BD}}$	−	−	+	+	+	−	+
14	$R^-_{\text{CA,BD}}$	−	−	−	−	+	+	−
11	$R^+_{\text{AC,DB}}$	+	+	+	+	+	+	+
15	$R^-_{\text{AC,DB}}$	+	+	−	−	+	−	−
13	$R^+_{\text{BD,AC}}$	+	+	+	+	+	+	+
9	$R^-_{\text{BD,AC}}$	+	+	−	−	+	−	−
16	$R^+_{\text{DB,CA}}$	−	−	+	+	+	−	+
12	$R^-_{\text{DB,CA}}$	−	−	−	−	+	+	−

Tabelle 4.1: Übersicht der Vorzeichen von den auftretenden Störspannungen bei verschiedenen Messanordnungen. Entnommen aus [36] und abgeändert.

Die in Kapitel 2.1 beschriebenen Effekte haben Einfluss auf die HALL-Spannung U_H. Eine Übersicht der Vorzeichen der verschiedenen Spannungen findet sich in Tabelle 4.1.
Je nach Richtung des Stromflusses I und des Magnetfeldes B ändern sich die jeweiligen Vorzeichen. Dabei beschreibt $\phi_{\text{Voltmeter}}$ wie das Voltmeter gepolt ist. Um die Störspannungen zu eliminieren, werden die Messanordnungen so kombiniert, dass die Störspannungen wegfallen. Lediglich der ETTINGSHAUSEN-Effekt kann nicht herausgerechnet werden, da dieser in die Richtung der HALL-Spannung wirkt. Es resultiert

$$U_H = \frac{1}{4}(U_C + U_D + U_E + U_F) \tag{4.8}$$

mit

$$\begin{aligned} U_C &= \frac{1}{2}(R^+_{AC,DB} - R^-_{AC,DB}) \\ U_D &= \frac{1}{2}(R^+_{CA,BD} - R^-_{CA,BD}) \\ U_E &= \frac{1}{2}(R^+_{BD,AC} - R^-_{BD,AC}) \\ U_F &= \frac{1}{2}(R^+_{DB,CA} - R^-_{DB,CA}). \end{aligned}$$

Auf die Herleitung wird an dieser Stelle aus Gründen des Umfangs verzichtet. Sie lässt sich aus [35] entnehmen.
Es wurde bereits erwähnt, dass die HALL-Spannung nicht ohne störende Begleiteffekte auftritt. Unter Bezug auf Tabelle 4.1 und der Herleitung aus [35] folgt für die NERNST-Spannung

$$U_{Nernst} = \frac{1}{4}\left((U^+_{AC,DB} - U^-_{AC,DB}) - (U^+_{CA,BD} - U^-_{CA,BD})\right). \tag{4.9}$$

Für die Offsetspannung folgt dementsprechend

$$U_{off} = \frac{1}{4}\left((U^+_{AC,DB} + U^-_{AC,DB}) + (U^+_{CA,BD} + U^-_{CA,BD})\right). \tag{4.10}$$

Diese beiden Spannungen werden durch Gleichung 4.8 zwar eliminiert, ihr Einfluss wird jedoch später noch separat untersucht.

5 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse dargestellt und ausgewertet. Zunächst wird der Einfluss von verschiedenen Kontaktierungen auf das Messergebnis untersucht. Des Weiteren werden die Störeffekte sowohl für Magnetit- als auch für Nickelferritschichten näher betrachtet und ermittelt, inwieweit diese bei den Messungen eliminiert werden können. Nach den Voruntersuchungen werden die Schichten temperaturabhängig untersucht. Zuletzt soll der Verwey-Übergang bei Magnetit genauer betrachtet und zwei Hopping-Modelle angewendet werden.

5.1 Vorcharakterisierungen

Als Grundlage für die nachfolgenden Untersuchungen sind Informationen über die Stöchiometrien und die Dicken der Schichten notwendig. Dazu wurden XPS- und XRR-Messungen an den Proben durchgeführt.
Die Röntgenreflektometrie (engl.: **x**-**r**ay **r**eflectivity, XRR) ist eine zerstörungsfreie Methode zur Bestimmung von Schichtdicken. Dabei treffen Röntgenstrahlen in einem flachen Winkel auf die Oberfläche. Durch teilweise Transmission in die Schicht, werden Röntgenstrahlen sowohl an der Grenzfläche zwischen Vakuum und Schicht, als auch an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat reflektiert. Diese beiden Strahlengänge weisen einen Gangunterschied auf, wodurch es zu Interferenzerscheinungen kommt. Aus dem Abstand zweier Intensitätsmaxima bzw. Intensitätsminima im Interferenzmuster lässt sich auf die Schichtdicke schließen.
Um die chemische Zusammensetzung einer Schicht zu bestimmen, wird die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: **x**-ray **p**hotoelectron **s**pectroscopy, XPS) verwendet. Bei dieser Methode treffen Photonen in das Material und können gebundene Elektronen herauslösen. Die Differenz zwischen der Energie des Photons und der Bindungsenergie des Elektrons mitsamt der Austrittsarbeit des Materials ergibt die kinetische Energie des Photoelektrons, welches energieabhängig detektiert werden kann. Da die Bindungsenergie elementspezifisch ist, lässt sich aus dem detektierten Energiespektrum die Zusammensetzung des Materials bestimmen.
Die Messungen und Berechnungen für die in dieser Arbeit verwendeten Schichten wurden von [37] durchgeführt und werden in Tabelle 5.1 zur Übersicht gezeigt. Es sind alle Schichtdicken und Nickelanteile x der $Ni_xFe_{3-x}O_4$-Schichten mit $0 \leq x \leq 1$ dargestellt.

Probe	Ni-Anteil	Schichtdicke [nm]
A	x = 0,00	100
B	x = 0,09	25
C	x = 0,24	37
D	x = 0,52	37
E	x = 0,62	25
F	x = 0,76	37
G	x = 1,00	30

Tabelle 5.1: Ni-Anteil x der verwendeten $Ni_xFe_{3-x}O_4$ Proben und die zugehörigen Schichtdicken. Werte entnommen aus [37].

5.2 Einfluss von Kontaktierung und Störeffekten

Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, bedarf es einiger Voruntersuchungen. Es wird überprüft, welche Art der Probenkontaktierung gewählt werden muss und wie stark sich die Störeffekte sowohl bei Magnetit- als auch bei Nickelferritschichten auf die Messergebnisse auswirken.

5.2.1 Kontaktierung der Probe

Die Verbindung zwischen den Messkontakten und der Probenoberfläche stellt eine kritische Stelle in dem Versuchsaufbau dar. Zum einen soll der Kontakt während der Messung zuverlässig sein und die Oberfläche nicht beschädigen. Zum anderen soll die Art der Probenkontaktierung das Messergebnis nicht verfälschen. In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Möglichkeiten für die Kontaktierung von Messspitze und Oberfläche verglichen. Zur Veranschaulichung sind die Varianten in Abbildung 5.1 graphisch dargestellt.

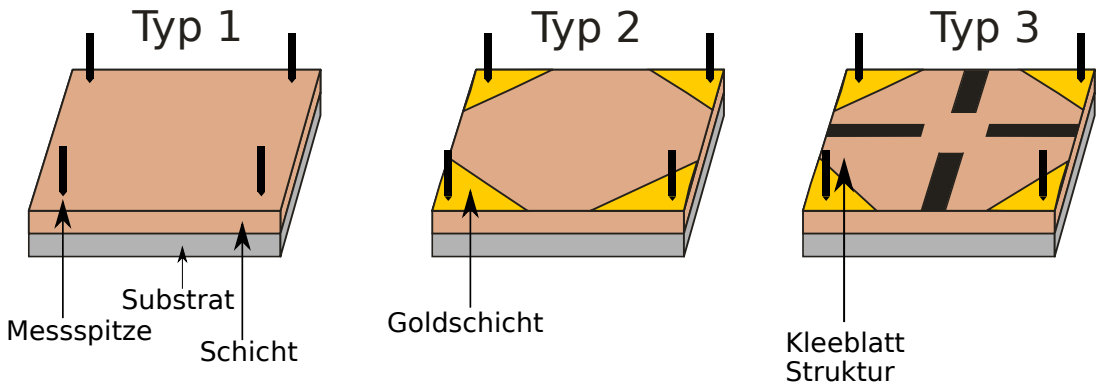


Abbildung 5.1: Drei Möglichkeiten zur Kontaktierung von den Messspitzen auf die Probenoberfläche. Typ 1: direkter Kontakt mit der Oberfläche. Typ 2: Kontakt über Goldflächen in den Ecken. Typ 3: Kontakt über Goldflächen und der Kleeblattstruktur. Bei allen Varianten liegen die Messspitzen nah am Rand der Probe.

Bei der ersten Variante (Typ 1) wurde die Probenoberfläche nicht bearbeitet und die Messspitzen wurden mit direktem Kontakt leicht auf die Probe gedrückt. Dabei sind die Abstände der Kontakte so gewählt, dass die Schicht nah an den Ecken kontaktiert wird. Solange die Kontaktspitzen nicht zu fest auf die Probe gedrückt werden, kann die Beschädigung der Schicht minimal gehalten werden. Üben die Spitzen jedoch zu wenig Druck aus, besteht die Möglichkeit, dass die Kontaktstelle sich während einer Messung löst.
Bei der zweiten Variante (Typ 2) wird in den Ecken eine Goldschicht aufgebracht. Dadurch können die Messspitzen stärker in das Material gedrückt werden. Jedoch ist die Kontaktstelle der Übergang von Goldschicht zu Probenoberfläche und damit deutlich größer als die Fläche zwischen Kontaktpin und Oberfläche.
Als dritte Variante (Typ 3) wird die sogenannte Kleeblattstruktur verwendet. Die Probe ist wie bei Typ 2 bearbeitet, zusätzlich werden aber noch Einkerbungen von den Rändern zum Zentrum der Probe mit einem Diamantschneider in die Oberfläche geritzt. Damit besteht die effektive Kontaktfläche nur noch an den Lücken der Einkerbungen am Zentrum der Schicht. Die von VAN DER PAUW eingeführte Kleeblattstruktur liefert zwar ein sehr genaues Messergebnis, allerdings wird die Probe für andere Messungen unbrauchbar.
In Abbildung 5.2 ist der spezifische Widerstand einer 100 nm dicken Magnetitschicht auf einem MgO(001)-Substrat in Abhängigkeit von der Temperatur für die drei Arten der Kontaktierung aufgetragen.

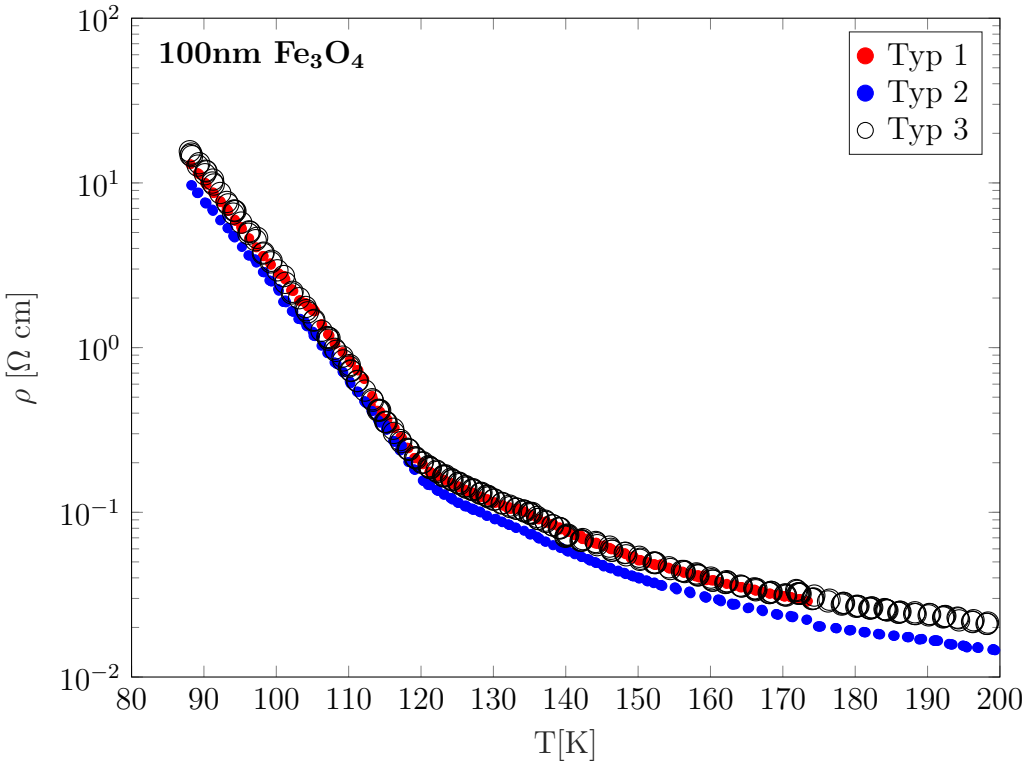
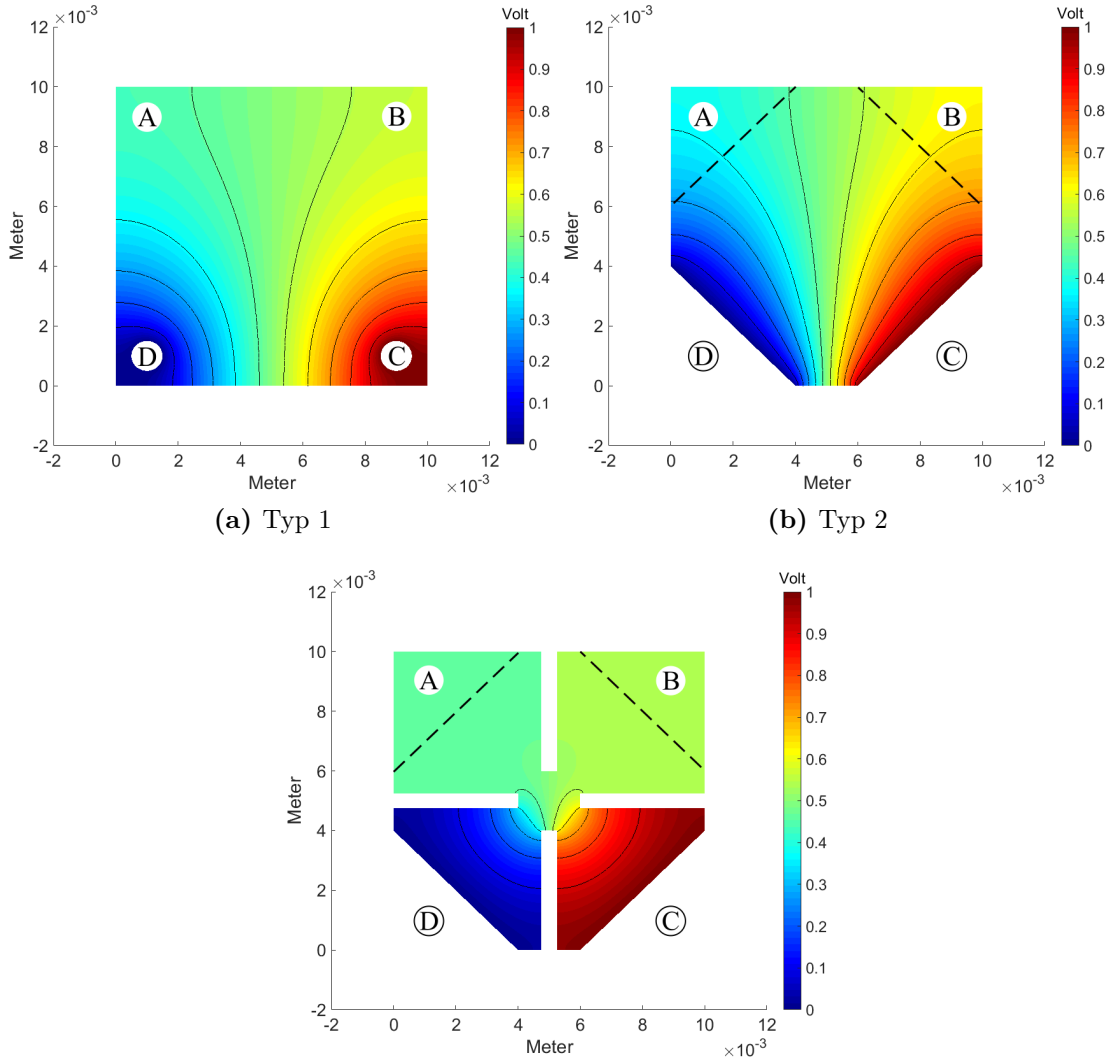


Abbildung 5.2: Spezifischer Widerstand ρ in Abhängigkeit von der Temperatur T für eine 100 nm dicke Magnetitschicht auf MgO(001). Die Probe wurde mit drei unterschiedlichen Kontaktierungsmöglichkeiten gemessen. Die Temperatur wurde in 1 K bzw. 2 K Schritten von 88 K bis 200 K für Typ 2 und Typ 3, bzw. bis 173 K für die Kontaktierung vom Typ 1, erhöht.

Es ist zu erkennen, dass bei der Messung mit der Typ 2-Kontaktierung ein kleinerer Widerstand bestimmt wurde, als bei den anderen beiden Messungen. Die Messung mit der Kleeblattstruktur und die Messung ohne Bearbeitung der Probe weisen nahezu identische Widerstandswerte auf.
Um die Ergebnisse mit theoretischen Überlegungen vergleichen zu können, wurden alle drei Varianten der Kontaktierungen auch simuliert (vgl. Abbildung 5.3).



(a) Typ 1 **(b)** Typ 2

(c) Typ 3

Abbildung 5.3: Simulation der Spannungsausbreitung einer 1 cm × 1 cm großen Probe. Der spezifische Widerstand beträgt $\rho = 20\,\Omega$cm. Die Kontakte haben einen Durchmesser von 1 mm.

Dazu wurde die Finite-Elemente-Methode verwendet, bei welcher das Berechnungsgebiet in viele kleine Abschnitte einfacher Geometrie, in diesem Fall Dreiecke, unterteilt wird. Für diese Elemente kann das physikalische Verhalten einfach berechnet werden. Unter Berücksichtigung der Randbedingungen wird die Fortpflanzung des Verhaltens auf die angrenzenden Elemente nummerisch berechnet. Bei dem hier verwendeten System, werden

die Dicke und der spezifische Widerstand der simulierten Schicht, sowie die Beweglichkeit und die Art der Ladungsträger berücksichtigt. Es wird die Ausbreitung der elektrischen Spannung auf der Oberfläche berechnet, um daraus den Widerstand zu bestimmen. Im Gegensatz zu der experimentellen Durchführung wurde zwischen den Kontakten C und D kein konstanter Strom, sondern eine konstante Spannung angelegt. Da sich der Widerstand jedoch aus Stromstärke und Spannung zusammensetzt, sollte dieses für das Widerstandsverhalten keinen Unterschied machen. Für die Simulation wurde eine konstante Spannung von 1 V zwischen den Kontakten D und C gewählt. Die Auflagefläche von den Kontakten wurde mit 0,785 $(\mathrm{mm})^2$ abgeschätzt, was einem Kreisdurchmesser von 1 mm entspricht. Als Ladungsträger wurden Elektronen angenommen, welche eine Beweglichkeit von $1 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{m}^2/\mathrm{Vs}$ besitzen. Die Schichtdicke wurde äquivalent zur experimentellen Durchführung auf 100 nm festgelegt. Für den spezifischen Widerstand der Schicht wurden 20 Ωcm gewählt. Dieses ist ein ähnlicher Wert wie die gemessenen spezifischen Widerstände der 100 nm dicken Magnetitschicht auf MgO(001) bei tiefen Temperaturen (siehe Abbildung 5.2). Anhand der Farbunterschiede lässt sich erkennen, dass je nach Art der Kontaktierung sich unterschiedlich hohe Spannungen auf der Probe ausbilden. Die daraus resultierenden Widerstandswerte für die drei verschiedenen Typen sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Die Absolutwerte von der Simulation lassen sich nicht mit denen der Messung vergleichen, da mit konstanter Spannung, statt mit konstantem Strom simuliert wurde. Außerdem wurden weitere Parameter wie der spezifische Widerstand, die Auflagefläche oder die Ladungsträgerbeweglichkeit nur abgeschätzt und müssen nicht mit den realen Bedingungen übereinstimmen. Identisch zu den Messergebnissen liefert die Simulation für die Kontaktierung nach dem Typ 2 den geringste Widerstandswert.

Typ	$R^{sim}_{DA,CB}$	$R^{mess}_{DA,CB}$
1	0,10	12,98
2	0,09	9,69
3	0,10	14,74

Tabelle 5.2: Vergleich der simulierten Widerstände mit den experimentell bestimmten Werte für die 100 nm dicke Magnetitschicht auf MgO(001) für alle drei Arten der Kontaktierung.

Die Widerstandswerte von Typ 1und Typ 3 zeigen sowohl in der Simulation, als auch bei der Messung, unter Berücksichtigung der Messungenauigkeit, keine großen Unterschiede und können als identisch aufgefasst werden. Da bei der Variante 1 die Probenoberfläche am geringsten beschädigt wird, wurde diese Kontaktierungsart für die weiteren Messungen in dieser Arbeit verwendet.

5.2.2 Auswirkungen parasitärer Effekte

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, kommt es bei den Messungen der HALL-Spannung zu verschiedenen parasitären Effekten, die das Messergebnis verfälschen. Deshalb werden in diesem Abschnitt die Auswirkungen der Effekte genauer untersucht. Alle Messungen in diesem Kapitel wurden bei Raumtemperatur ($\approx$ 300 K) und ohne Verwendung der Heizspule durchgeführt. Es wurden zwei unterschiedliche Proben gemessen. Neben einer 100 nm dicken Magnetitschicht wurde eine 37 nm dicke, nicht stöchiometrische Nickelferritschicht ($Ni_{0,76}Fe_{2,24}O_4$) jeweils auf MgO(001) verwendet. Für alle Messungen mit der Magnetitschicht wurde die Stromstärke von 0 mA bis 5 mA variiert. Für die Messungen mit der Nickelferritschicht wurde die Stromstärke von 0 mA bis 0,1 mA variiert. Die verschiedenen Intervalle kommen dadurch zustande, dass Nickelferrit einen höheren Widerstand besitzt und die maximal mögliche Stromstärke schon bei 0,1 mA erreicht ist. Höhere Stromstärken waren mit der verwendeten Konstantstromquelle nicht möglich, da die für einen Stromfluss angelegte Spannung auf 200 V begrenzt ist. Es lag bei allen Messungen ein äußeres magnetisches Feld mit einer Feldstärke von 310 mT senkrecht zur Oberfläche an. In Abbildung 5.4 ist die gemessene Spannung für zwei verschiedene Messanordnungen bei der Magnetitschicht dargestellt.

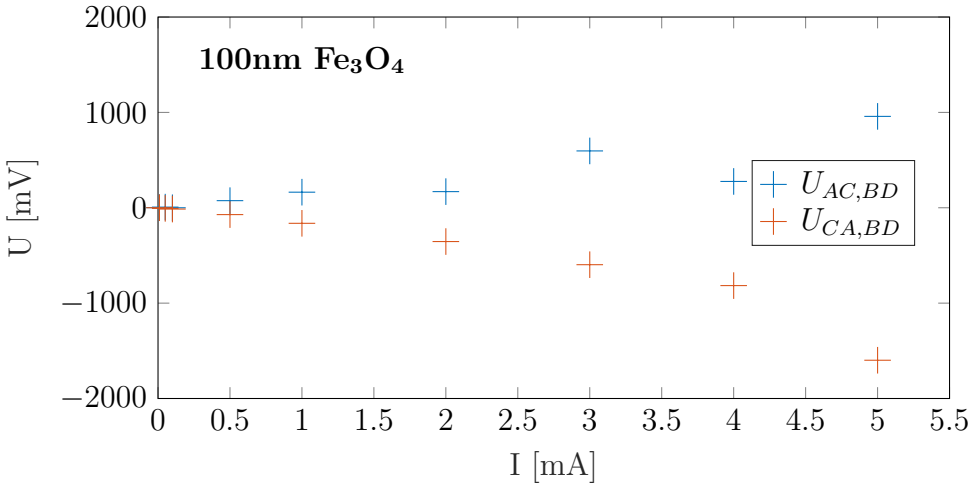


Abbildung 5.4: Gemessene Spannungen $U_{AC,BD}$ (blau) und $U_{CA,BD}$ (rot) in Abhängigkeit von der angelegten Stromstärke I bei einem konstanten Magnetfeld von 310 mT für eine 100 nm dicke Magnetitschicht auf MgO(001). Die Stromstärke wurde von 0 mA bis 5 mA variiert. Die parasitären Effekte sind nicht herausgerechnet.

Es ist die Spannung $U_{AC,BD}$ (blau) und die Spannung, für die gleiche Beschaltung mit entgegengesetztem Stromfluss, $U_{CA,BD}$ (rot) in Abhängigkeit vom angelegten Strom aufgetragen. Wie zu erwarten, ändert sich das Vorzeichen der resultierenden Messspannung mit dem Wechsel der Stromrichtung. Außerdem wird deutlich, dass kein linearer Zusammenhang zwischen Spannung und Strom besteht wie gemäß Gleichung 2.34 bei einem konstanten Magnetfeld zu erwarten wäre.
Diese Messung wurde auch für eine Nickelferritschicht ($Ni_{0,76}Fe_{2,24}O_4$) durchgeführt. Die Messwerte lassen sich Abbildung 5.5 entnehmen. Wie zuvor ändert sich das Vorzeichen der resultierenden Messspannung mit dem Wechsel der Stromrichtung. Jedoch zeigen die

Messpunkte annähernd einen linearen Zusammenhang. Eine Eliminierung der Störeffekte ist somit zumindest bei der Magnetitschicht notwendig.

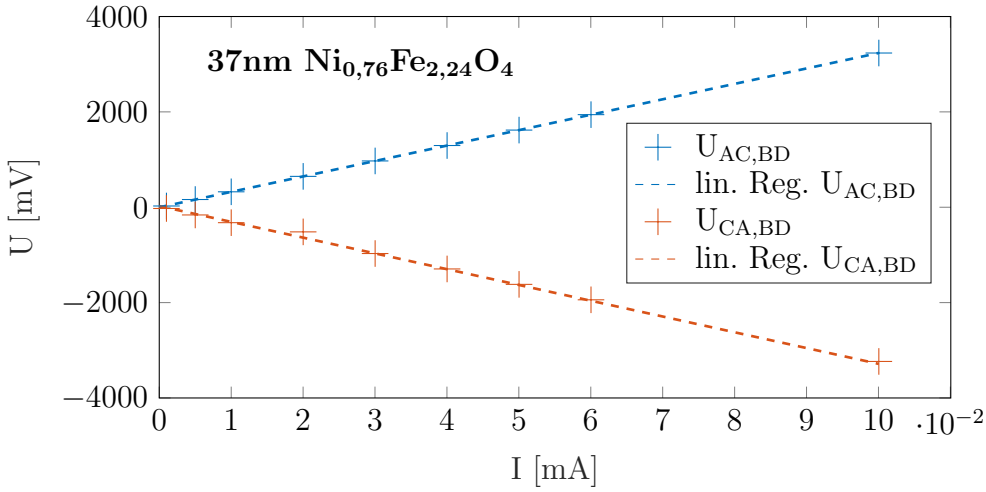


Abbildung 5.5: Gemessene Spannungen $U_{AC,BD}$ (blau) und $U_{CA,BD}$ (rot) in Abhängigkeit von der angelegten Stromstärke I bei einem konstanten Magnetfeld von 310 mT für eine 37 nm dicke Nickelferritschicht ($Ni_{0,76}Fe_{2,24}O_4$) auf MgO(001). Die Stromstärke wurde von 0 mA bis 0,1 mA variiert. Die parasitären Effekte sind nicht herausgerechnet.

Wird die HALL-Spannung nach Abzug der Störeffekte gemäß Gleichung 4.8 berechnet, resultieren für die Magnetitschicht die in Abbildung 5.6 und für die Nickelferritschicht die in Abbildung 5.7 gezeigten Spannungen.

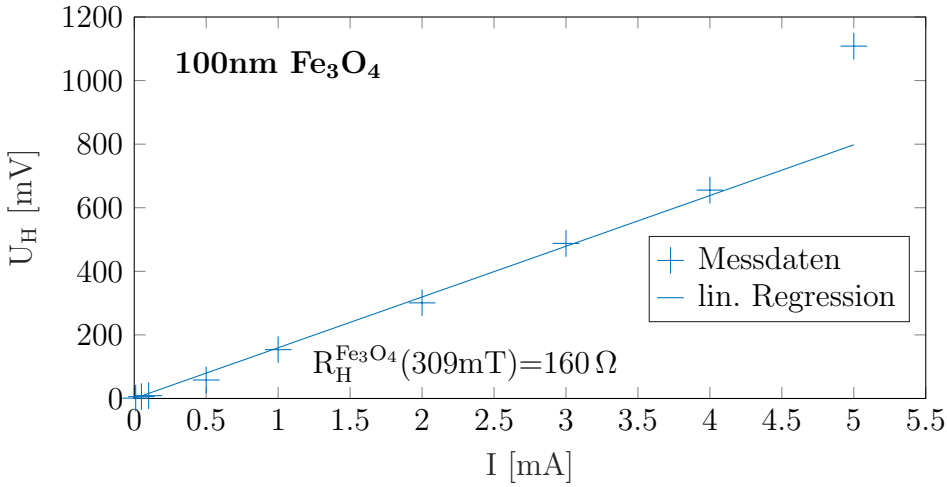


Abbildung 5.6: HALL-Spannung U_H nach Abzug der Störeffekte in Abhängigkeit von der angelegten Stromstärke I bei einem äußeren Magnetfeld von 310 mT für eine 37 nm dicke Magnetitschicht auf MgO(001). Der Strom wurde von 0 mA bis 5 mA variiert. Die Messwerte bis 4 mA konnten durch eine Ursprungsgerade angenähert werden. Der Wert bei 5 mA wurde für die Regression nicht berücksichtigt.

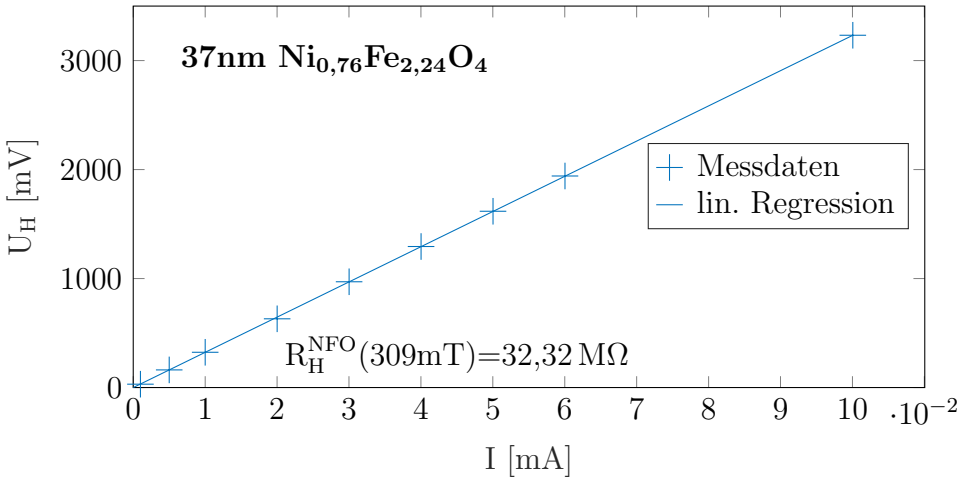


Abbildung 5.7: HALL-Spannung U_H nach Abzug der Störeffekte in Abhängigkeit von der angelegten Stromstärke I bei einem äußeren Magnetfeld von 310 mT für eine 37 nm dicke Nickelferritschicht ($Ni_{0,76}Fe_{2,24}O_4$) auf MgO(001). Der Strom wurde von 0 mA bis 0,1 mA variiert. Die Messwerte konnten durch eine Ursprungsgerade angenähert werden.

Bis auf den ETTINGSHAUSEN-Effekt wurden alle Störeffekte heraus gerechnet. Die Messwerte für den Bereich bis 4 mA bei der Magnetitschicht und bis 0,1 mA bei der Nickelferritschicht konnten durch eine Ursprungsgerade angenähert werden. Der Messwert von 5 mA bei der Magnetitschicht sticht heraus und wurde für die Regression nicht berücksichtigt. Es ist anzunehmen, dass bei so hohen Stromstärken der ETTINGSHAUSEN-Effekt einen zu großen Einfluss auf die HALL-Spannung hat und eventuell noch weitere galvano- und thermomagnetische Störeffekte, wie der RIGHI-LEDUE-Effekt oder der THOMSON-Effekt [38], auftreten. Im Bereich kleiner Stromstärken besteht ein linearer Zusammenhang zwischen angelegtem Strom und HALL-Spannung. Dieses Verhalten wird durch Gleichung 2.34 bestätigt. Für die Magnetitschicht lässt sich ein HALL-Widerstand von $R_H^{Fe_3O_4} = 160\,\Omega$ bestimmen. Die nicht stöchiometrische Nickelferritschicht weist einen deutlich höheren HALL-Widerstand von $R_H^{NFO} = 32{,}32\,M\Omega$ auf. Beide Widerstände beziehen sich auf ein äußeres magnetisches Feld senkrecht zur Probenoberfläche mit einer Stärke von 310 mT. In den Abbildung 5.8 und 5.9 sind die nach Gleichung 4.9 berechneten NERNST-Spannungen gegen die Stromstärke des Längsstroms aufgetragen. Die Messwerte der Magnetitschicht wurden in dem Bereich bis 4 mA mit einer quadratischen Funktion angenähert, um den Zusammenhang zwischen der durch den Strom umgesetzten Leistung P und dem Temperaturgradienten ΔT_y auf der Oberfläche zu überprüfen. Der Wert bei 5 mA wurde für die Regression nicht berücksichtigt, da dieser offensichtlich von dem Verhalten der anderen Messpunkte abweicht. Die Vermutung, dass bei diesen hohen Stromstärken die weiteren Effekte berücksichtigt werden müssen, wird durch diese Beobachtung gestärkt. Bei den Messwerten der Nickelferritschicht lässt sich kein systematischer Zusammenhang zwischen NERNST-Spannung und Längsstrom feststellen. Die ermittelten Messwerte sind kleiner als 0,15 mV und haben damit keinen signifikanten Einfluss.

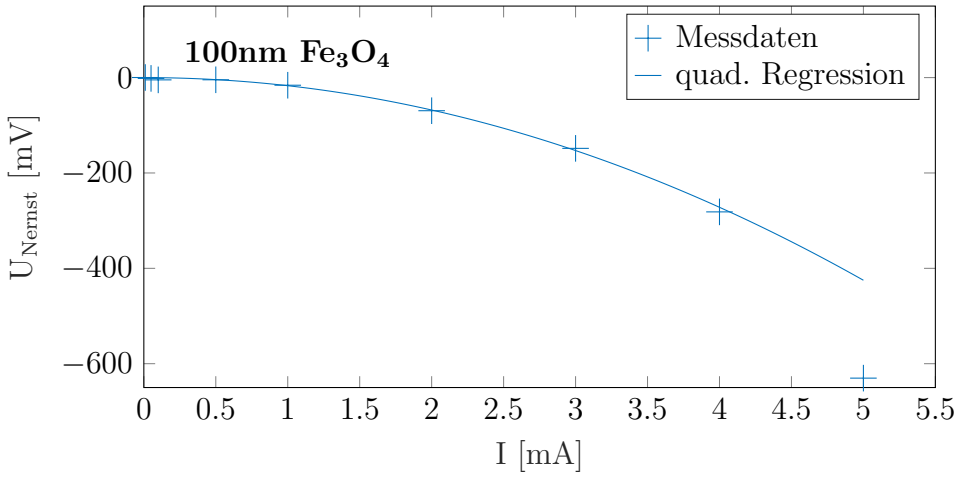


Abbildung 5.8: NERNST-Spannung U_{Nernst} in Abhängigkeit vom Längsstrom I bei einem äußeren Magnetfeld von 310 mT für eine 100 nm dicke Magnetitschicht auf MgO(001). Die Stromstärke wurde von 0 mA bis 5 mA variiert. Die Messwerte bis 4 mA konnten durch eine quadratische Funktion angenähert werden. Der Wert bei 5 mA wurde für die Regression nicht berücksichtigt.

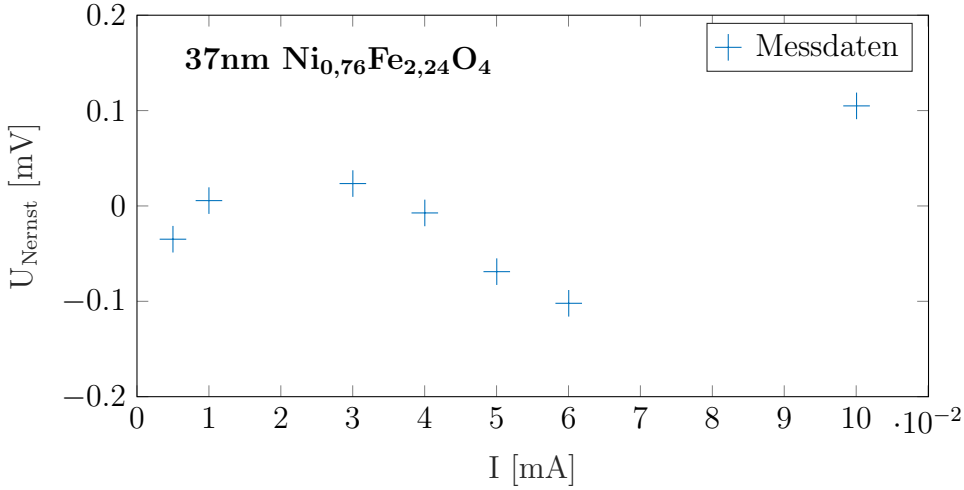


Abbildung 5.9: NERNST-Spannung U_{Nernst} in Abhängigkeit vom Längsstrom I bei einem äußeren Magnetfeld von 310 mT für eine 37 nm dicke Nickelferritschicht ($Ni_{0,76}Fe_{2,24}O_4$) auf MgO(001). Die Stromstärke wurde von 0 mA bis 0,1 mA variiert. Die Messwerte zeigen keinen signifikanten Zusammenhang zu dem Längsstrom.

In den Abbildungen 5.10 und 5.11 sind die nach Gleichung 4.10 berechneten Offsetspannungen der Magnetit- bzw. Nickelferritschicht gegen die Stromstärke des Längsstroms aufgetragen. Die Werte wurden mit einer Ursprungsgeraden angenähert, um den erwarteten linearen Zusammenhang zu überprüfen. Der Wert bei 5 mA an der Magnetitschicht wurde für die Regression erneut nicht berücksichtigt, da dieser offensichtlich auch für die Offsetspannung von dem Verhalten der anderen Messpunkte deutlich abweicht.

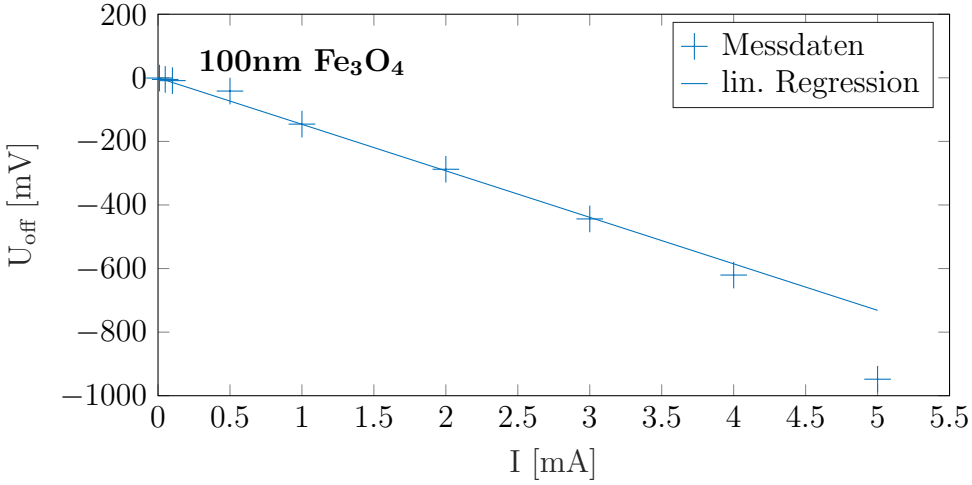


Abbildung 5.10: Offsetspannung U_{off} in Abhängigkeit vom Längsstrom I bei einem äußeren Magnetfeld von 310 mT für eine 100 nm dicke Magnetitschicht auf MgO(001). Die Stromstärke wurde von 0 mA bis 5 mA variiert. Die Messwerte bis 4 mA konnten durch eine Ursprungsgerade angenähert werden. Der Wert bei 5 mA wurde für die Regression nicht berücksichtigt.

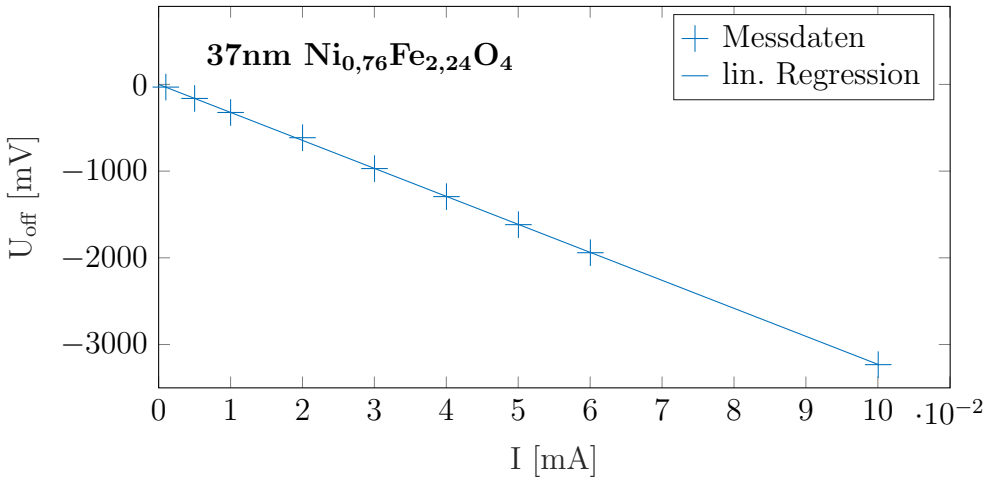


Abbildung 5.11: Offsetspannung U_{off} in Abhängigkeit vom Längsstrom I bei einem äußeren Magnetfeld von 310 mT für eine 37 nm dicke Nickelferritschicht ($Ni_{0,76}Fe_{2,24}O_4$) auf MgO(001). Die Stromstärke wurde von 0 mA bis 0,1 mA variiert. Die Messwerte konnten durch eine Ursprungsgerade angenähert werden.

Bei den Messwerten für die Magnetitschicht fällt auf, dass die Offsetspannungen bei 0,5 mA und bei 4 mA Längsstrom von dem linearen Verlauf abweichen. Da die Abweichungen jedoch nur in der Größenordnung von wenigen 10 mV liegen, wird das Verhalten der Offsetspannung durch den linearen Verlauf hinreichend gut beschrieben. Die Messwerte der Nickelferritschicht werden alle sehr gut durch die lineare Regression beschrieben.
Die Untersuchungen bestätigen die vorhergesagten Effekte und zeigen, dass diese, bei der Betrachtung der Hallspannung, durch die Verwendung von Gleichung 4.8 eliminiert werden können. Außerdem wird deutlich, dass die Auswirkungen des Nernst- und des

Ettingshausen-Effekts mit steigendem Längsstrom zunehmen. Dadurch wird auch erklärt, weshalb die nicht bereinigte Spannung für die Nickelferritschicht kaum von einem linearen Zusammenhang abweicht. Die Nickelferritschicht wurde nur bei deutlich geringeren Längsströmen gemessen. Außerdem besitzt Nickelferrit eine höhere thermische Leitfähigkeit als Magnetit [29,33], wodurch sich weniger starke Temperaturgradienten auf der Schicht ausprägen. Dieses bewirkt, dass der Ettingshausen- und der Righi-Ledue-Effekt, als thermisch bedingte Störeffekte weniger stark ausgeprägt sind.

5.3 Temperaturabhängige Messungen

Im folgenden Kapitel werden die Transporteigenschaften von Nickelferriten temperaturabhängig untersucht. Die Messungen wurden für $Ni_xFe_{3-x}O_4$ Proben mit $0 \leq x \leq 1$ durchgeführt.

5.3.1 Spezifischer Widerstand

In Abbildung 5.12 ist der temperaturabhängige Verlauf des spezifischen Widerstandes ρ für sechs Nickelferritschichten unterschiedlicher Stöchiometrie und einer Magnetitschicht dargestellt. Die Schichtdicken des Nickelferrits liegen zwischen 25 nm und 37 nm. Die Magnetitschicht ist 100 nm dick. Die Temperatur wurde von 95 K bis 285 K erhöht. Die stöchiometrische $NiFe_2O_4$-Schicht konnte nur in dem Bereich von 173 K bis 298 K gemessen werden. Die Messung wurde ohne äußeres Magnetfeld durchgeführt.

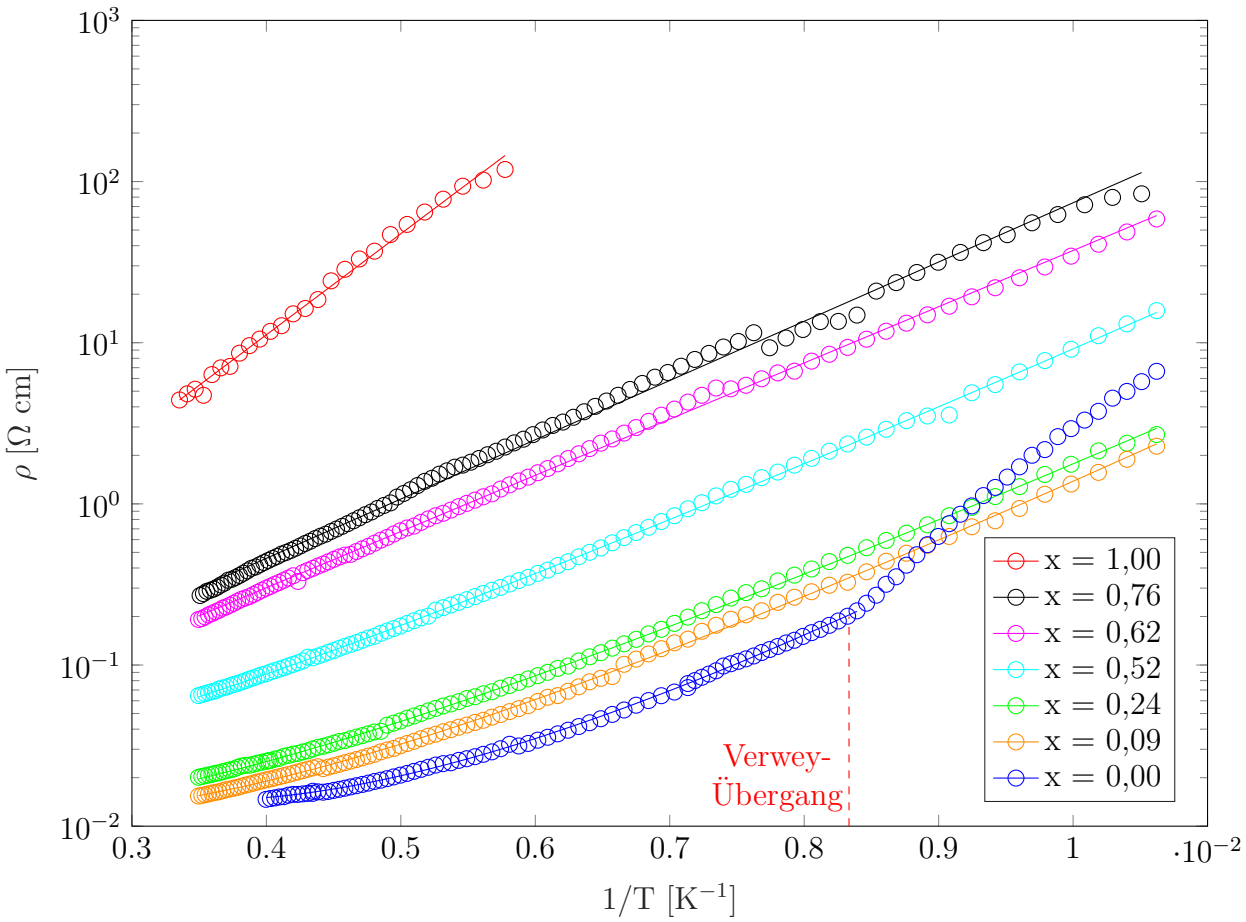


Abbildung 5.12: Spezifischer Widerstand von Nickelferritschichten unterschiedlicher Stöchiometrien und einer Magnetitschicht in Abhängigkeit der inversen Temperatur. Die VERWEY-Temperatur $T_V = 120$ K ist durch eine rote Linie markiert. Die Messwerte wurden durch die Funktion $\rho = T^a \cdot \exp\left(\frac{b}{T} + c\right)$ angenähert.

Es wird deutlich, dass der spezifische Widerstand mit steigendem Nickelgehalt unabhängig von der Temperatur zunimmt. Die Magnetitschicht reiht sich für Temperaturen oberhalb von 112 K in dieses Verhalten ein. Bei tieferen Temperaturen ist der Widerstand größer als von Nickelferritschichten mit geringem Nickelanteil. Das Verhalten des spezifischen Widerstandes der Magnetitschicht ändert sich bei 120 K. Für Temperaturen unterhalb von 120 K ist die Steigung größer, als in dem Bereich höherer Temperaturen. Der Wechsel von der kleineren zur größeren Steigung wird als VERWEY-Übergang bezeichnet. Die zugehörige Temperatur T_V wird entsprechend VERWEY-Temperatur genannt. In Kapitel 5.3.4 wird dieses Verhalten genauer untersucht. Für die Näherungsfunktion wurden bei der Magnetitschicht nur die Messwerte oberhalb von 120 K berücksichtigt. Die Werte für Temperaturen unterhalb von 120 K werden in Kapitel 5.3.5 näher betrachtet. Wie die Regressionen in Abbildung 5.12 zeigen, lässt sich der spezifische Widerstand sehr gut mit der Funktion $\rho = T^a \cdot \exp\left(\frac{b}{T} + c\right)$ beschreiben [39]. Dabei sinkt der Wert für den Parameter a mit steigender Nickelkonzentration bis er für Nickelferritschichten mit $x \geq 0,62$ vollständig verschwindet. Der Wert des Parameter b nimmt für die Schichten mit $0 \leq x \leq 0,76$ bei steigendem Nickelanteil ab. Für $x = 1,00$ passt der Messwert des Parameters b der Nickelferritschicht nicht in diese Systematik. Mit der Annahme von $b = \frac{E_c}{k_B}$, ergeben sich charakteristische Energien in dem Bereich von $E_c = 69\,\text{meV}$ bis $130\,\text{meV}$. Die Werte der Parameter a und b, sowie die resultierenden Energien für alle gemessenen Schichten sind in Tabelle 5.3 eingetragen.

x	a [$\log\left(\frac{\Omega\text{cm}}{\text{K}}\right)$]	b [K]	E_c [meV]
0,00	5,4	1519	130,9
0,09	2,6	1115	96,1
0,24	1,9	1002	86,3
0,52	1,1	947	81,6
0,62	0	803	69,2
0,76	0	801	69,0
1,00	0	1443	124,3

Tabelle 5.3: Die Werte der Parameter aus der Näherungsfunktion für den spezifischen Widerstand und die resultierenden charakteristischen Energien für die Nickelferritschichten ($Ni_xFe_{3-x}O_4$) mit $0 \leq x \leq 1$.

5.3.2 Ladungsträgerdichte

Neben dem spezifischen Widerstand wurde durch die Messung der HALL-Spannung und Verwendung von Gleichung 2.34 die Ladungsträgerdichte n bestimmt. Diese ist in Abbildung 5.13 gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Es wurden sechs verschiedene Nickelferritschichten mit $0,09 \leq x \leq 0,76$ untersucht. Mit steigendem Nickelgehalt nimmt die Ladungsträgerdichte ab. Eine Ausnahme bildet die $Ni_{0,24}Fe_{2,76}O_4$-Schicht. Da auch der allgemeine Verlauf bei den Messwerten dieser Probe von den restlichen abweicht, liegt nahe, dass die Messung generell fehlerbehaftet war. Eine mögliche Ursache könnte beispielsweise eine schlechte Kontaktierung der Probe sein. Für jede Schicht wurden die Messwerte durch eine Exponentialfunktion $n = d \cdot \exp\left(\frac{e}{T}\right)$ genähert. Ohne Berücksich-

tigung der Schicht mit $x = 0,24$ wird der Parameter e betragsmäßig mit abnehmenden Nickelgehalt kleiner. Wird die Regression mit Gleichung 2.21 verglichen, lässt sich e als $-\frac{E_d}{k_B}$ auffassen. Dieser Vergleich liefert mit steigendem Nickelgehalt Aktivierungsenergien von E_d =60,3 meV bis 83,1 meV (siehe Tabelle 5.4). Diese Werte sind gut vergleichbar mit einer Aktivierungsenergie von 58 meV für Magnetit [40]. Aufgrund der Übereinstimmung der Gleichung 2.21 mit den Ergebnissen der Messungen zeigt sich, dass unterstöchiometrisches Nickelferrit sich wie ein Halbleiter im Kompensationsbereich verhält.

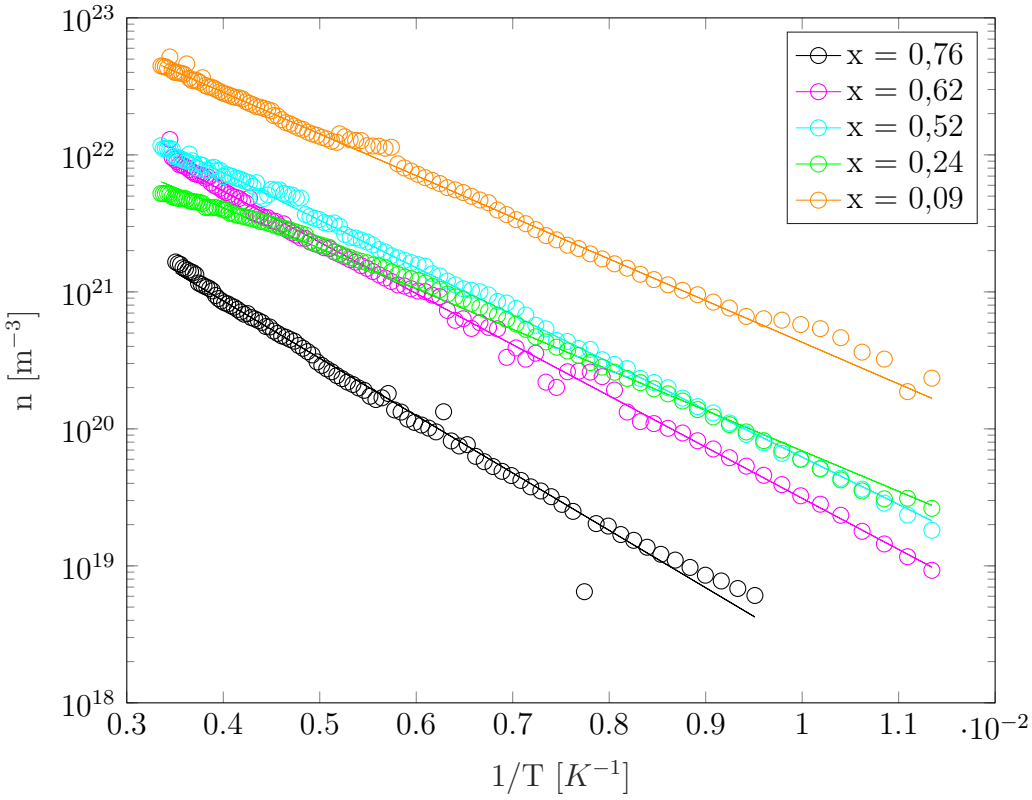


Abbildung 5.13: Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit der inversen Temperatur von Nickelferritschichten ($Ni_xFe_{3-x}O_4$) mit einem Nickelanteil von $0,09 \leq x \leq 0,76$. Die Messwerte wurden durch eine Exponentialfunktion genähert.

x	d [m^{-3}]	e [K]	E_d [meV]
0,09	4,7·10^{-23}	-700,3	60,3
0,52	1,7·10^{-23}	-796,3	68,6
0,62	1,7·10^{-23}	-860,5	74,2
0,76	4,1·10^{-23}	-964,3	83,1

Tabelle 5.4: Werte der Parameter der Näherungsfunktion für die Ladungsträgerdichte und die resultierenden Aktivierungsenergien für die Nickelferritschichten ($Ni_xFe_{3-x}O_4$) mit $0.09 \leq x \leq 0.76$.

5.3.3 Ladungsträgerbeweglichkeit

Werden die Ladungsträgerdichte n und der spezifische Widerstand ρ kombiniert, lässt sich gemäß Gleichung 2.26 die Beweglichkeit der Ladungsträger berechnen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.14 gezeigt. Da bei der Ladungsträgerdichte schon aufgefallen ist, dass die Schicht mit $x = 0,24$ ein anderes Verhalten aufweist, wurde für diese Schicht die Mobilität nicht bestimmt. Die Nickelferritschicht mit dem geringsten Nickelanteil von $x = 0,09$ weist für die Mobilität zwei Bereiche auf. Für den Bereich niedriger Temperaturen steigt die Beweglichkeit mit der Temperatur an. Ab einer Temperatur von ≈177 K ändert sich das Verhalten und die Beweglichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab. Dieses Verhalten entspricht dem Übergang von Störstellenstreuung bei niedrigen Temperaturen, zu Phononenstreuung bei höheren Temperaturen als entscheidenden Einfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit (vgl. Kapitel 2.1.3). Bei den Mobilitäten der Schichten mit $0,52 \leq x \leq 0,76$ lässt sich ein linearer Zusammenhang vermuten. Es ist jedoch zu beachten, dass die Messwerte teilweise stark streuen. Basierend auf den theoretischen Überlegungen wurden die Messwerte mit einer Funktion $\mu = \mathrm{A} \cdot \mathrm{T}^{\mathrm{f}}$ genähert.

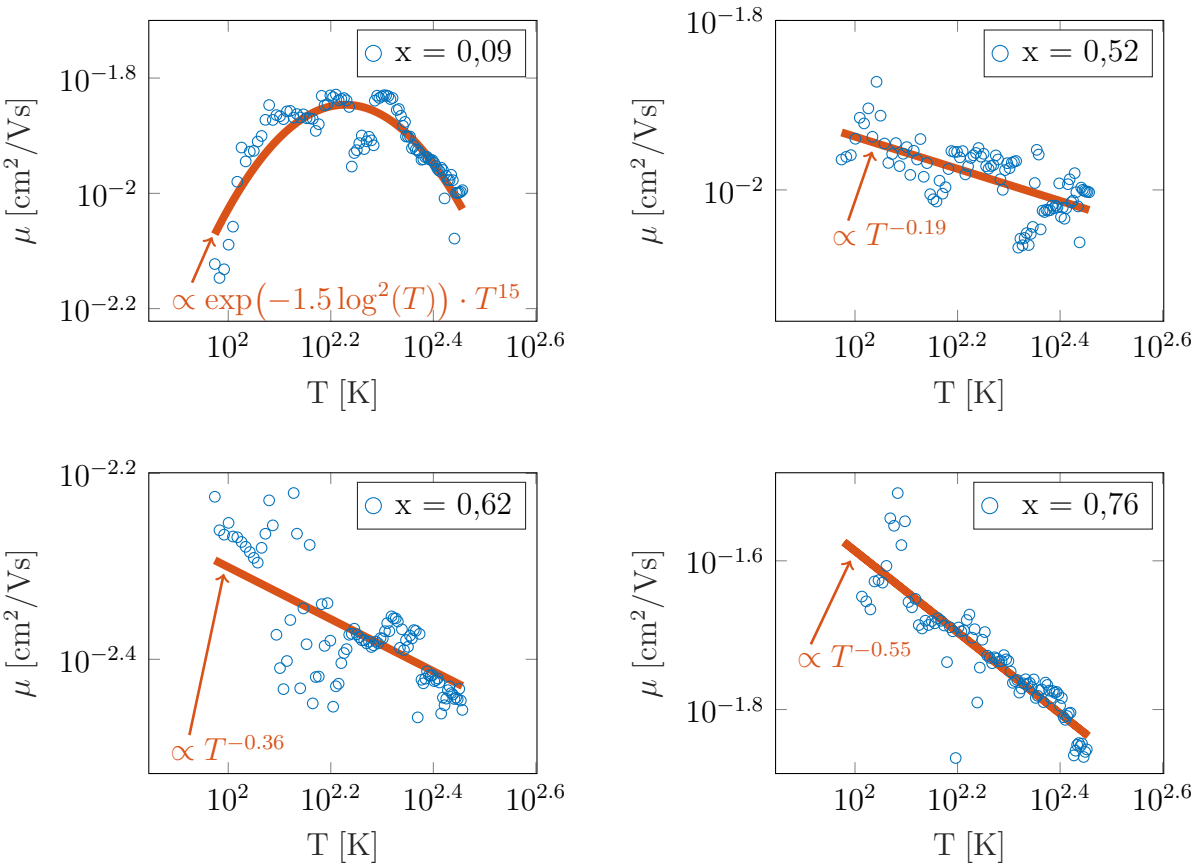


Abbildung 5.14: Mobilität μ in Abhängigkeit von der Temperatur T für vier Nickelferritschichten ($\mathrm{Ni}_x\mathrm{Fe}_{3-x}\mathrm{O}_4$) mit einem Nickelanteil von $0,09 \leq x \leq 0,76$. Die Werte wurden doppelt logarithmisch aufgetragen und mit Potenzfunktionen angenähert. Die Näherungsfunktionen sind bis auf einen Vorfaktor jeweils in den Abbildungen dargestellt.

Dabei bewirkt der Vorfaktor eine Verschiebung parallel zur Abszisse. Mit steigender Nickelkonzentration in den Schichten, nimmt auch der Betrag des Parameters f und damit die Steigung der Geraden zu. Aus diesem Verhalten lässt sich rückschließen, dass der Effekt der Phononenstreuung für steigenden Nickelanteil zunehmend überwiegt.

5.3.4 Verwey-Übergang bei Magnetit

Wie schon in Abbildung 5.12 gezeigt, weist die Leitfähigkeit von Magnetit eine Änderung der Steigung des spezifischen Widerstandes auf. Bereits bei einer kleinen Nickeldotierung (x=0,09) ist diese Auffälligkeit komplett verschwunden. Dieses Verhalten soll nachfolgend genauer betrachtet werden. Dazu werden die Messwerte für die Magnetitschicht aus Kapitel 5.3.1 noch einmal dargestellt. In Abbildung 5.15 ist der spezifische Widerstand ρ in Abhängigkeit von der Temperatur T aufgetragen. Zusätzlich ist die Ableitung vom Logarithmus des spezifischen Widerstandes nach der Temperatur dargestellt. Es wird deutlich, dass bei 120 K eine abrupte Änderung der Steigung vorliegt. Diese Beobachtung ist auf den sogenannten Verwey-Übergang von Fe_3O_4 zurückzuführen, bei dem der Kristall von einer kubischen Struktur in der Hochtemperaturphase in eine monokline Struktur

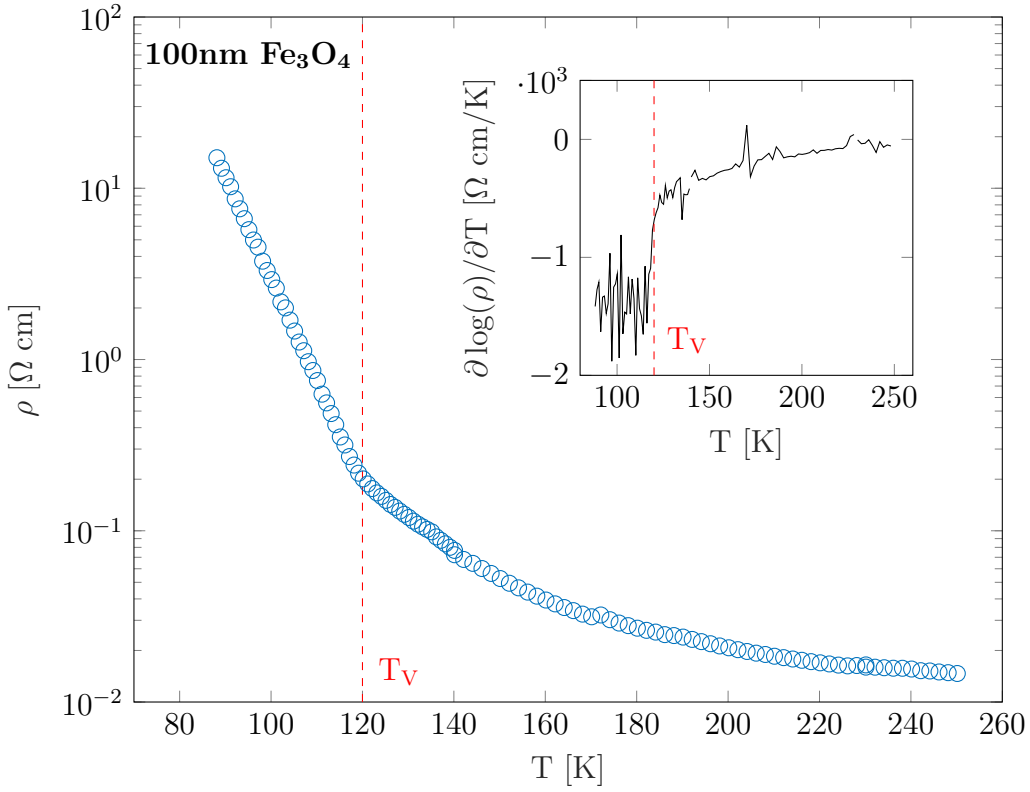


Abbildung 5.15: Der spezifische Widerstand ρ einer 100 nm dicken Fe_3O_4 - Schicht auf MgO(001) in Abhängigkeit von der Temperatur T. Die Verwey-Temperatur $T_V = 120$ K ist jeweils durch eine rote Linie markiert. Die Temperatur wurde von 88 K bis 240 K variiert. Zusätzlich ist die Steigung, also die Ableitung vom Logarithmus des spezifischen Widerstandes, gegen die Temperatur aufgetragen.

in der Tieftemperaturphase übergeht [41]. Die hier bestimmte Übergangstemperatur von $T_V = 120\,K$ stimmt mit dem Literaturwert für dicke Magnetitschichten überein [41]. Dabei ist die Widerstandsänderung im Vergleich zu bereits beobachteten VERWEY-Übergängen in der Literatur [42] nur sehr schwach ausgeprägt. Stöchiometrische und strukturelle Abweichungen der Schicht können die Ursache dafür sein. In Kapitel 6 wird auf die möglichen Ursachen genauer eingegangen. Zwischen 140 K und 170 K sind die Messwerte im Vergleich zu den restlichen Messpunkten leicht versetzt, was darauf zurückzuführen ist, dass die zeitintensive Messung an drei aufeinanderfolgenden Tagen durchgeführt werden musste. Dieser abgesetzte Bereich wurde an einem anderen Tag gemessen, wodurch die Abweichung begründet werden kann. Das starke Rauschen in der Ableitung lässt sich durch die kleinschrittigen Messabstände und die großen Absolutwerte für tiefe Temperaturen begründen.

5.3.5 Hopping-Modelle für Magnetit

Des Weiteren sollen zur Untersuchung des Transportverhaltens von Magnetit unterhalb der VERWEY-Temperatur T_V mögliche Hopping-Prozesse untersucht werden. Hopping beschreibt das Springen der Ladungsträger von einem lokalisierten Bandzustand in einen benachbarten Zustand. Lokalisierte Zustände sind angeregte Zustände in einem Festkörper, denen einzelnen Gitterionen zugeordnet werden können. Es handelt sich somit um Spektren einzelner Ionen durch lokalisierte Elektronen, deren Wellenfunktionen nicht mit denen der Nachbarionen überlappen. Zur Beschreibung der Hoppingvorgänge gibt es verschiedene Modelle. In Kapitel 5.3.1 wurde für die Hochtemperaturphase über $T_V = 120\,K$ das Nearest Neighbor Hopping (NNH) angewendet. Für Temperaturen unterhalb von $T_V = 120\,K$ werden in diesem Abschnitt mit dem MOTT Variable Range Hopping (VRH)-Modell und dem SHKLOVSKII und EFROS VRH-Modell (SE-VRH)-Modell [43] zwei weitere Modelle verwendet, um zu entscheiden wie stark sich die Modelle unterscheiden und wie gut die einzelnen Modelle für die in dieser Arbeit verwendeten Materialien geeignet sind.
In Abbildung 5.16 ist der spezifische Widerstand der Magnetitschicht gegen 1/T aufgetragen, wo die beiden Temperaturbereiche oberhalb und unterhalb von 120 K deutlich zu erkennen sind. Bei dem VRH-Modell wird der Logarithmus des spezifische Widerstandes $\log(\rho) = \log(\rho_0) \cdot (T_0/T)^{1/4}$ [44] in Abhängigkeit von der Temperatur T beschrieben. Der Parameter ρ_0 ist abhängig von der Phononendichte. Die charakteristische MOTT-Temperatur $T_0 = 18\alpha^3/k_B N(E)$ setzt sich aus der inversen Lokalisierungslänge α und der Zustandsdichte $N(E)$ am FERMI-Niveau zusammen. In Abbildung 5.16 oben links ist der Logarithmus des spezifischen Widerstandes gegen $(1/T)^{0.25}$ in einem Temperaturbereich von 120 K bis 88 K aufgetragen. Der nach dem (VRH)-Modell erwartete lineare Zusammenhang wird für diesen Temperaturbereich bestätigt. Mit der in [45] verwendeten Zustandsdichte errechnet sich ein Wert für T_0 von $9{,}7 \cdot 10^8\,K$, welcher in der selben Größenordnung wie die Ergebnisse von [45] liegt. Aus der ermittelten MOTT-Temperatur resultiert eine Lokalisierungslänge $(1/\alpha)$ von 0,0309 nm. Dieser Wert ist physikalisch nicht sinnvoll, da die Atomabstände deutlich größer sind. Das (VRH)-Modell scheint für die Beschreibung von Hopping-Prozessen in Magnetit bei tiefen Temperaturen somit nicht geeignet zu sein.

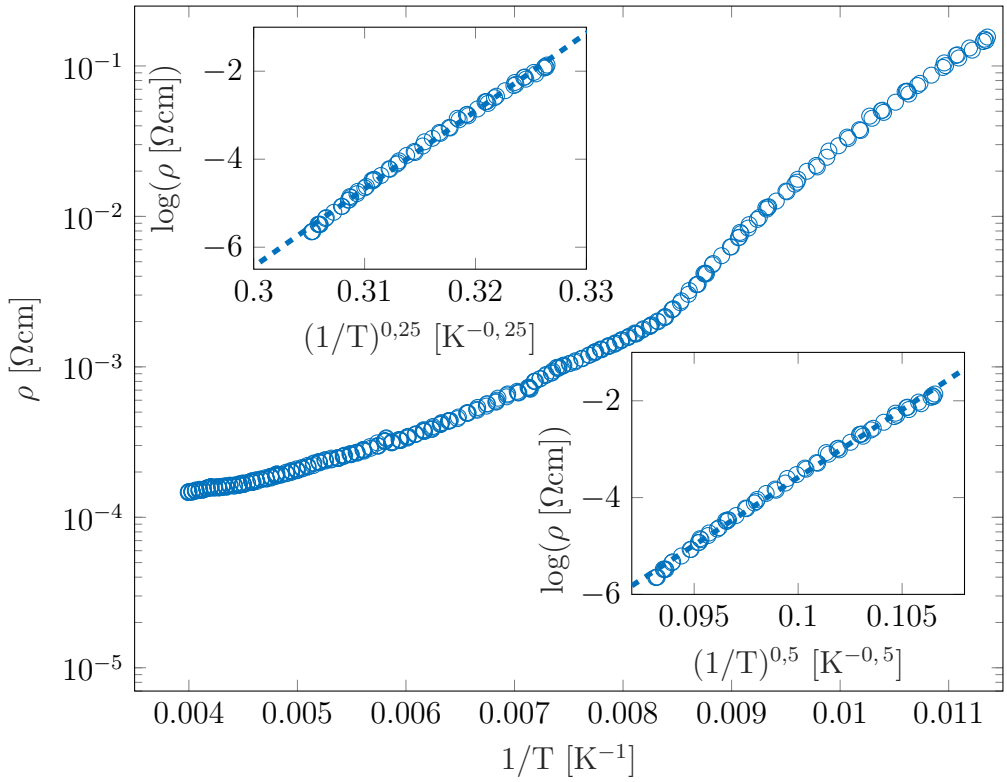


Abbildung 5.16: Auftragung des spezifischen Widerstandes gegen 1/T. Die beiden Temperaturbereiche oberhalb und unterhalb von 120 K sind deutlich zu erkennen. In der oberen und der unteren Einfügung ist $\log(\rho)$ gegen $1/\mathrm{T}^{0,25}$ und $\log(\rho)$ gegen $1/\mathrm{T}^{0,5}$, jeweils mit linearer Näherung, aufgetragen. In den Einfügungen ist der Tieftemperaturbereich von 120 K bis 88 K gezeigt.

Alternativ wurden die Daten auch mit dem Shklovskii und Efros VRH-Modell (SE-VRH) angenähert, welches zusätzlich die Elektron-Elektron Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt.
Dieses Modell wird durch $\log(\rho) = \log(\rho_0) \cdot (T_0/T)^{1/2}$, mit $T_0 = 2,8e^2\alpha/(4\pi k\epsilon_0)$ beschrieben. Dabei steht k für die Dielektrizitätskonstante des Materials. In Abbildung 5.16 unten rechts ist der Logarithmus des spezifischen Widerstandes gegen $(1/\mathrm{T})^{0.5}$ in einem Temperaturbereich von 120 K bis 88 K aufgetragen. Auch hier zeigt sich ein linearer Zusammenhang wie schon in dem VRH-Modell. Allerdings ergibt sich ein T_0 von 78 327 K und eine Lokalisierungslänge $(1/\alpha)$ von $\sim$ 0,6 nm, was ungefähr dem Zweifachen von der kleinsten Hopping-Distanz zwischen benachbarten Fe^{2+}- und Fe^{3+}-Ionen auf Oktaederplätzen in Fe_3O_4 ($a_{nn}^{Fe^{2+}-Fe^{3+}} = 2{,}97$ Å) entspricht. Dieses ist physikalisch sinnvoll und es lässt sich vermuten, dass das SE-VRH-Modell eine geeignete Beschreibung liefert. Auch wenn die Werte für T_0 und $1/\alpha$ von den Ergebnissen aus [45] abweichen, soll analog die SE-VRH-Energie (Δ) mit der Coulomb-Lücke (U), welche aufgrund von starken elektronischen Wechselwirkungen auftritt, verglichen werden, um das Modell weiter zu überprüfen. Aus dem SE-VRH-Modell ergibt sich $\Delta = k_B\sqrt{T_C T_0}$. Dabei gibt T_C die Temperatur an, bei der das Material von thermisch bedingtem Hopping zum SE-VRH-Modell-Hopping wechselt. In diesem Fall gilt $T_C = T_V = 120$ K. Daraus folgt ein Δ von 0,264 eV. Für U folgt nach dem Coulombschen-Gesetz $U = e^2/(4\pi\epsilon_0 R_{avg})$, mit dem mittleren Abstand zwischen

zwei Hopping-Plätzen R_{avg}. Aus [46] lässt sich für Magnetit ein Wert von 5,5 nm ableiten. Es resultiert ein U von 0,261 eV. Dieser Wert weicht nur geringfügig von der berechneten SE-VRH-Energie ab. Dementsprechend kann das SE-VRH-Modell verwendet werden, um die Hopping-Prozesse in Magnetit bei tiefen Temperaturen unterhalb der VERWEY-Temperatur zu beschreiben. In Kapitel 6 wird näher darauf eingegangen, wie sinnvoll die Anwendung der beiden Hopping-Modelle für den Ladungstransport in Magnetit unterhalb von T_V ist.

5.3.6 Hopping-Modelle für Nickelferrit

Zuletzt soll überprüft werden ob das VRH- und das SE-VRH-Modell auch für die Nickelferritschichten verwendet werden kann. Dazu wurden die spezifischen Widerstandswerte (siehe Kapitel 5.3.1) gegen $1/\mathrm{T}^{0,25}$ und gegen $1/\mathrm{T}^{0,5}$ (vgl. Abbildung 5.17 (a) und (b)) aufgetragen. Es wird deutlich, dass sich die Nickelferritschichten mit $x \geq 0,62$ durch beide Modelle gut annähern lassen. Allerdings liefert das SE-VRH-Modell mit der $1/\mathrm{T}^{0,5}$-Abhängigkeit eine etwas bessere Beschreibung der Daten. Für diese Schichten zeigte sich in dem NNH-Modell keine zusätzliche Temperaturabhängigkeit T^a. Für Schichten mit einem Nickelanteil von $x \leq 0,52$, bei denen im NNH-Modell die zusätzliche Temperaturabhängigkeit T^a mit $a > 0$ notwendig ist (siehe Tabelle 5.3), weichen das VRH- und das SE-VRH-Modell signifikant von den Messwerten ab. Beide Modelle können daher für diese Schichten ausgeschlossen werden und einzig das NNH-Modell liefert eine hinreichende Beschreibung der Daten. Da im Gegensatz zur Analyse der Magnetitschicht Vergleichswerte für die Zustandsdichte $N(E)$ am FERMI-Niveau oder die Dielektrizitätskonstante k der untersuchten Nickelferritschichten unterschiedlicher Stöchiometrien fehlen, kann eine detaillierte Betrachtung wesentlicher Modellparameter wie der Lokalisierungslänge α nicht durchgeführt werden.

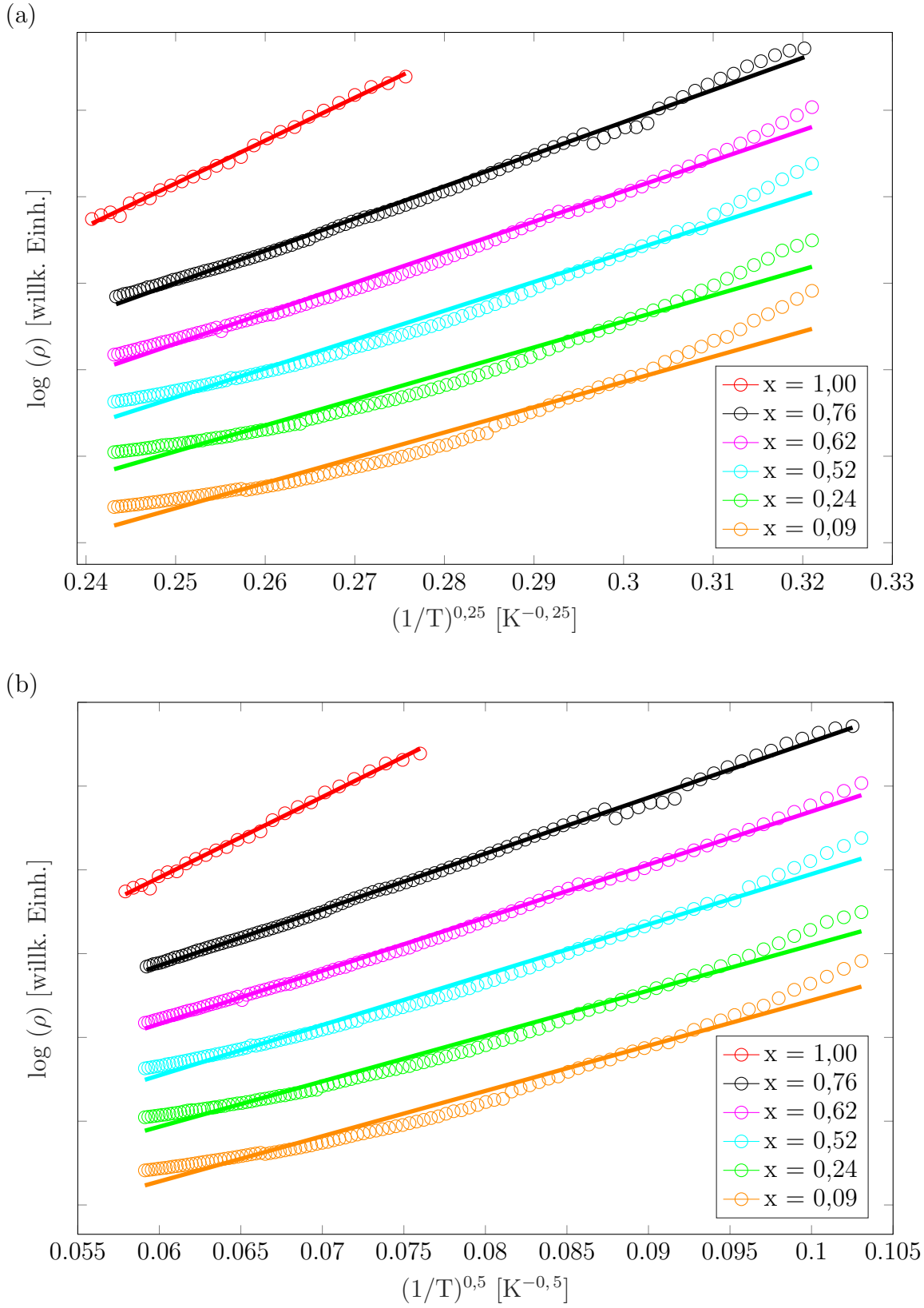


Abbildung 5.17: Auftragung von $\log(\rho)$ gegen $1/\mathrm{T}^{0,25}$ (a) und gegen $1/\mathrm{T}^{0,5}$ (b) für die Nickelferritschichten ($\mathrm{Ni}_x\mathrm{Fe}_{3-x}\mathrm{O}_4$) mit einem Nickelanteil von $0,09 \leq x \leq 1,0$, jeweils mit Näherung durch das VRH-Model (a) und das SE-VRH-Modell (b). Die Werte wurden zur besseren Übersichtlichkeit um einen Offset entlang der Ordinate verschoben.

6 Diskussion

Die Voruntersuchungen und Ergebnisse zeigen, dass der verwendete Aufbau geeignet ist, um Leitfähigkeiten und HALL-Spannungen von dünnen Ferritschichten zu messen. Dabei muss jedoch die verwendete Stromstärke sinnvoll gewählt werden. Aus zu kleinen Stromstärken resultieren kleine, nur sehr schwer detektierbare Spannungen. Bei zu großen Stromstärken ($\geq 4\,\mathrm{mA}$) treten Effekte auf, welche die Messergebnisse beeinflussen. Außerdem sollte die Wahl des Längsstroms dem zu untersuchenden Material angepasst werden. Die Messergebnisse zeigen, dass sich bei dem verwendeten Materialsystem durch den Austausch von Eisenionen durch Nickelionen der spezifische Widerstand der Schicht zunehmend erhöht. Darüber hinaus wäre ein Vergleich mit anderen Metallferriten, zum Beispiel Cobaltferrit, interessant.
Die $Ni_{0,24}Fe_{2,76}O_4$-Schicht zeigt in der Widerstandsmessung ein erwartetes Verhalten. Bei der HALL-Messung und der daraus resultierende Ladungsträgerdichte weicht das Verhalten jedoch von dem der anderen Nickelferritschichten ab. Es liegt nahe, dass die Probe bei der Messung für die HALL-Spannung unsauber eingebaut wurde und sich dadurch nicht alle Kontakte korrekt auf der Oberfläche befunden haben.
Die Ladungsträgerdichten der restlichen Schichten lassen schlussfolgern, dass sich das Material für den untersuchten Temperaturbereich wie ein Halbleiter im Kompensationsbereich verhält. Das bedeutet, dass bei Temperaturen bis 285 K alle abgegebenen Elektronen von Akzeptorzuständen aufgenommen werden können.
Bei den Beweglichkeiten der Nickelferritschichten gewinnt mit steigender Nickelkonzentration der Einfluss der Phononenstreuung zunehmend an Bedeutung. Die dem Magnetit ähnlichste Nickelferritschicht mit $x = 0,09$ zeigt ein Verhalten, welches sich ebenfalls damit erklären lässt. Jedoch zeigt sich in der doppeltlogarithmischen Darstellung der Beweglichkeit gegen die Temperatur kein linearer Zusammenhang mehr. Unter diesem Aspekt ist eine Bestimmung der Mobilität von Magnetit aufschlussreich.
Für Magnetit wird in der Literatur bei 120 K eine sprunghafte Änderung der Leitfähigkeit beschrieben. Das Verhalten wird auch VERWEY-Übergang genannt. Bei dieser Temperatur ändert sich die Kristallstruktur von monoklin in der Tieftemperaturphase zur inversen Spinellstruktur für Temperaturen oberhalb der VERWEY-Temperatur. Für reines Magnetit wird ein deutlich ausgeprägter Übergang erwartet. In unseren Messungen kann nur ein weniger deutlicher VERWEY-Übergang, als bereits in [42] beobachtet wurde, festgestellt werden. Vielfältige Faktoren der hergestellten Schicht können hierfür die Ursache sein. So kann die Stöchiometrie leicht unterschiedlich zu der von reinem Magnetit sein. Außerdem kommt es vor, dass die Gitterplätze nicht strikt nach der inversen Spinellstruktur besetzt sind, sondern vielmehr eine Zwischenform von inverser und normaler Spinellstruktur vorliegt. Zudem können in Magnetit Sauerstofffehlstellen vorhanden sein, welche die elektrischen Eigenschaften beeinflussen. Neben diesen chemischen Variationen haben auch strukturelle Phänomene Einfluss auf die Stärke des VERWEY-Übergangs. Nicht nur Antiphasengrenzen, sondern auch Versetzungen durch Verspannungen im Kristallgitter können

Einfluss auf die Leitfähigkeit des Materials haben. Alle diese Eigenschaften können sowohl bei der monoklinen Kristallstruktur bei Temperaturen unter 120 K, als auch bei der inversen Spinellstruktur bei Temperaturen über 120 K auftreten. Daraus kann resultieren, dass sich die Leitfähigkeiten der beiden Strukturen annähern und der VERWEY-Übergang weniger stark ausgeprägt ist.
Da sich die Leitfähigkeit von Magnetit bei tiefen Temperaturen anders verhält als bei hohen Temperaturen, wird überprüft inwiefern Hopping-Prozesse den Ladungsträgertransport beschreiben können. Die Ergebnisse aus Kapitel 5.3.5 zeigen, dass sich der spezifische Widerstand von Magnetit bei Temperaturen unterhalb der VERWEY-Temperatur T_V sowohl durch das VRH-, als auch durch das SE-VRH-Modell beschreiben lässt. Allerdings ergeben die Parameter des VRH-Modells eine Lokalisierungslänge, die physikalisch nicht sinnvoll ist. Mit dem SE-VRH-Modell ergibt sich eine sinnvollere Lokalisierungslänge. Es muss jedoch beachtet werden, dass sich in dieser Arbeit deutlich unterschiedlichere Werte im Vergleich zu den Ergebnissen aus [45] bestimmt wurden. Dennoch sind die Lokalisierungslängen aus beiden Arbeiten plausibel. Auch der Vergleich der SE-VRH-Energie mit der COULOMB-Lücke liefert in beiden Arbeiten nachvollziehbare Ergebnisse. Es bedarf einer genaueren Bestimmung der Ladungsträgerdichte am FERMI-Niveau (N(E)) und dem mittleren Abstand zwischen zwei Hopping-Plätzen (R_{avg}) um das SE-VRH-Modell für den Ladungstransport in Magnetit verifizieren zu können. Für die Nickelferritschichten zeigt sich, dass neben dem NNH-Modell auch das VRH- und SE-VRH-Modell zur Beschreibung des Transportverhaltens geeignet ist, wenn der Nickelanteil groß genug ist ($x \geq 0,62$). Anhand des Zusammenhangs zwischen $\log(\rho)$ und der Temperatur, lässt sich nicht zweifelsfrei unterscheiden welches Modell dem Hopping-Prozess zugrunde liegt. Die Messdaten aus Kapitel 5.3.1 zeigen lediglich, dass es für Nickelferritschichten mit $x \leq 0,52$ und der Magnetitschicht einen Temperaturbereich gibt, in dem die zusätzliche Temperaturabhängigkeit (T^a) des NNH-Modells zur Beschreibung des spezifischen Widerstandes notwendig ist.

7 Zusammenfassung

Zur Bestimmung elektronischer Transporteigenschaften von Ferritschichten wird ein Messplatz verwendet, welcher mit der Vier-Punkt VAN-DER-PAUW-Methode den Flächenwiderstand und die HALL-Spannung ultradünner Schichten messen kann. Diese Messungen können temperaturabhängig durchgeführt werden. Durch geeignete Kombination mehrerer Messanordnungen werden die Offsetspannung und die NERNST-Spannung als Störeffekte bei der HALL-Messung eliminiert. Der noch zu erwartende ETTINGSHAUSEN-Effekt hat bei den durchgeführten Messungen keinen signifikanten Einfluss, solange die angelegten Stromstärken nicht zu hoch gewählt werden.
Der spezifische Widerstand von den $Ni_xFe_{3-x}O_4$-Schichten mit $0 \leq x \leq 1$ nimmt mit steigendem Nickelanteil zu. Aus den temperaturabhängigen Verläufen ergeben sich charakteristische Energien in dem Bereich von 69 meV bis 130 meV.
Neben dem spezifischen Widerstand wurden auch die Ladungsträgerdichten der gleichen Schichten bestimmt. Nur von der Magnetitschicht und von der stöchiometrischen Nickelferritschicht liegt diese Betrachtung nicht vor. Es wird deutlich, dass sich die Ladungsträgerdichten invers zu den spezifischen Widerständen verhalten. Aus den Änderungen der Ladungsträgerdichten ergeben sich mit steigendem Nickelanteil Aktivierungsenergien von 60,3 meV bis 83,1 meV. Die Aktivierungsenergie für die Nickelferritschicht mit dem geringsten Nickelanteil ($x = 0,09$) ist mit einer Aktivierungsenergie von 58 meV für Magnetit vergleichbar.
Aus der Kombination von Ladungsträgerdichte und spezifischem Widerstand beziehungsweise der Leitfähigkeit ergibt sich die Beweglichkeit der Ladungsträger. Diese wird im Wesentlichen durch Stöße an ionisierten Störstellen und durch Phononenstreuung beeinflusst. Mit steigender Temperatur nimmt die Bedeutung der Phononenstreuung für die Beweglichkeit zu. Für die in dieser Arbeit untersuchten Nickelferritschichten zeigt sich, dass oberhalb von 95 K der Einfluss von den Phononen überwiegt. Lediglich die Schicht mit dem geringsten Nickelanteil ($x = 0,09$) zeigt in dem betrachteten Temperaturbereich sowohl einen Bereich in dem die Störstellenstreuung überwiegt, als auch einen Bereich in dem die Phononenstreuung der entscheidende Faktor ist. Außerdem wird aus den Messwerten deutlich, dass mit steigendem Nickelanteil die Phononen schon bei niedrigeren Temperaturen den dominierenden Faktor für die Beweglichkeit darstellen.
Neben Nickelferrit wurde auch eine Magnetitschicht untersucht. Bei Magnetit ist bekannt, dass sich die Leitfähigkeit bei 120 K sprunghaft ändert. Grund dafür ist eine Änderung der vorliegenden Kristallstruktur. Bei Temperaturen unterhalb von 120 K liegt Magnetit in einer monoklinen Struktur vor. Bei höheren Temperaturen ändert sich diese zu der inversen Spinellstruktur. Dieser Übergang wird nach seinem Entdecker VERWEY-Übergang genannt. Die verwendete Probe zeigt bei 120 K eine Änderung der Leitfähigkeit, jedoch ist diese nicht so deutlich ausgeprägt wie erwartet. Chemische und strukturelle Abweichungen des verwendeten Materials von perfektem Magnetit können die Ursache dafür sein.
Bei der Untersuchung von Hopping-Prozessen in der Tieftemperaturphase von Magnetit,

zeigt sich, dass das SE-VRH-Modell zur Beschreibung geeignet ist. Allerdings lässt sich für Magnetit- und Nickelferritschichten anhand des linearen Zusammenhangs zwischen $\log(\rho)$ und der Temperatur nicht zweifelsfrei unterscheiden welcher Hopping-Prozess vorliegt.

8 Abstract

To determine the electronic transport properties of ferrite layers, a measuring station is used which can measure the sheet resistance and HALL-voltage of ultrathin layers using the four-point VAN-DER-PAUW-method. These measurements can be carried out depending on temperature. The offset voltage and the NERNST-voltage, as interference effects in HALL-measurements, are eliminated by a suitable combination of several measuring arrangements. The ETTINGSHAUSEN-effect, which is still to be expected, has no significant influence on the measurements carried out, as long as the applied currents are not too high.
The resistivity of the $Ni_xFe_{3-x}O_4$ layers with $0 \leq x \leq 1$ increases with increasing nickel content. Characteristic energies in the range from 69 meV to 130 meV result from the temperature-dependent processes.
Besides resistivity, the charge carrier densities of the same layers are also determined. Only for the magnetite layer and the stoichiometric nickel ferrite layer this observation is not available. It can be seen that the charge carrier densities are inverse to the resistivities. The changes in charge carrier densities result in activation energies of 60.3meV to 83.1meV with increasing nickel content. The activation energy for the nickel ferrite layer with lowest nickel content ($x = 0.09$) is comparable with an activation energy of 58 meV for magnetite.
The mobility of the charge carriers results from the combination of charge carrier density and specific resistance or conductivity. This is mainly inuenced by impacts at ionized impurities and by phonon scattering. The importance of phonon scattering for mobility increases with rising temperature. For the nickel ferrite layers investigated in this work, it is shown that above 95 K the influence of phonons predominates. Only the layer with the lowest nickel content ($x = 0.09$) shows both, a range where impurity scattering predominates and a range where phonon scattering is the decisive factor. Furthermore, the measured values show that with increasing nickel content the phonons are the dominant factor for mobility even at lower temperatures.
Besides nickel ferrite, a magnetite layer was also investigated. It is known that the conductivity of magnetite changes abruptly at 120 K. The reason for this is a change in the existing crystal structure. At temperatures below 120 K magnetite is present in a monoclinic structure. At higher temperatures this changes to the inverse spinel structure. This transition is named after its discoverer, VERWEY transition. The sample used, shows a change in conductivity at 120 K, but it is not as pronounced as expected. Chemical and structural deviations of the material used from perfect magnetite may be the cause.
The investigation of hopping processes in the low-temperature phase of magnetite shows that the SE-VRH model is suitable for description. However, the linear relationship between $\log(\rho)$ and temperature does not allow to distinguish without doubt which hopping process is present in magnetite and nickel ferrite layers.

Literaturverzeichnis

[1] M. Opel. *Spintronic oxides grown by laser-MBE.* Journal of Physics D: Applied Physics **45**, 033001 (2011).

[2] M. Bibes, J. E. Villegas, A. Barthélémy. *Ultrathin oxide films and interfaces for electronics and spintronics.* Advances in Physics **60**, 5–84 (2011).

[3] A. Hoffmann, S. D. Bader. *Opportunities at the Frontiers of Spintronics.* Physical Review Applied **4** (2015).

[4] J. Cibert, J.-F. Bobo, U. Lüders. *Development of new materials for spintronics.* Comptes Rendus Physique **6**, 977–996 (2005).

[5] J.-B. Moussy. *From epitaxial growth of ferrite thin films to spin-polarized tunnelling.* Journal of Physics D: Applied Physics **46**, 143001 (2013).

[6] G. E. W. Bauer, E. Saitoh, B. J. van Wees. *Spin caloritronics.* Nature Materials **11**, 391–399 (2012).

[7] A. Paulraj, Y. Kiros, M. Göthelid, M. Johansson. *$NiFeO_x$ as a Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction (OR) and Evolution (OE) Reaction in Alkaline Media.* Catalysts **8**, 328 (2018).

[8] V. Vij, S. Sultan, A. M. Harzandi, A. Meena, J. N. Tiwari, W.-G. Lee, T. Yoon, K. S. Kim. *Nickel-Based Electrocatalysts for Energy-Related Applications: Oxygen Reduction, Oxygen Evolution, and Hydrogen Evolution Reactions.* ACS Catalysis **7**, 7196–7225 (2017).

[9] V. Venkatachalam, R. Jayavel *Novel synthesis of Ni-ferrite ($NiFe_2O_4$) electrode material for supercapacitor applications. AIP Conference Proceedings*, 2015.

[10] H. Zhao, Z. Zheng, K. W. Wong, S. Wang, B. Huang, D. Li. *Fabrication and electrochemical performance of nickel ferrite nanoparticles as anode material in lithium ion batteries.* Electrochemistry Communications **9**, 2606–2610 (2007).

[11] P. R. Kumar, S. Mitra. *Nickel ferrite as a stable, high capacity and high rate anode for Li-ion battery applications.* RSC Advances **3**, 25058 (2013).

[12] X. Yuan, H. Liu, J. Zhang. *Lithium-Ion Batteries: Advanced Materials and Technologies (Green Chemistry and Chemical Engineering).* CRC Press (2016).

[13] C. Hoyer. *Strategische Planung des Recyclings von Lithium-Ionen-Batterien aus Elektrofahrzeugen in Deutschland.* Springer Fachmedien Wiesbaden (2015).

[14] U. Lüders, A. Barthélémy, M. Bibes, K. Bouzehouane, S. Fusil, E. Jacquet, J.-P. Contour, J.-F. Bobo, J. Fontcuberta, A. Fert. *$NiFe_2O_4$: A Versatile Spinel Material Brings New Opportunities for Spintronics.* Advanced Materials **18**, 1733–1736 (2006).

[15] S. Matzen, J.-B. Moussy, R. Mattana, K. Bouzehouane, C. Deranlot, F. Petroff.

Nanomagnetism of cobalt ferrite-based spin filters probed by spin-polarized tunneling. Applied Physics Letters **101**, 042409 (2012).

[16] S. Matzen, J.-B. Moussy, P. Wei, C. Gatel, J. C. Cezar, M. A. Arrio, Ph. Sainctavit, J. S. Moodera. *Structure, magnetic ordering, and spin filtering efficiency of $NiFe_2O_4$(111) ultrathin films.* Applied Physics Letters **104**, 182404 (2014).

[17] A. V. Ramos, M.-J. Guittet, J.-B. Moussy, R. Mattana, C. Deranlot, F. Petroff, C. Gatel. *Room temperature spin filtering in epitaxial cobalt-ferrite tunnel barriers.* Applied Physics Letters **91**, 122107 (2007).

[18] J. S. Moodera, T. S. Santos, T. Nagahama. *The phenomena of spin-filter tunnelling.* Journal of Physics: Condensed Matter **19**, 165202 (2007).

[19] U. Lüders, M. Bibes, K. Bouzehouane, E. Jacquet, J.-P. Contour, S. Fusil, J.-F. Bobo, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, A. Fert. *Spin filtering through ferrimagnetic $NiFe_2O_4$ tunnel barriers.* Applied Physics Letters **88**, 082505 (2006).

[20] S. Hunklinger. *Festkörperphysik.* De Gruyter (2017).

[21] R. Gross, A. Marx. *Festkörperphysik.* De Gruyter (2018).

[22] H. Ibach, H. Lüth. *Festkörperphysik.* Springer Berlin Heidelberg (2009).

[23] O. Kuschel, R. Buß, W. Spiess, T. Schemme, J. Wöllermann, K. Balinski, A. T. N'Diaye, T. Kuschel, J. Wollschläger, K. Kuepper. *Fe_3O_4/NiO bilayers to $NiFe_2O_4$-like thin films through Ni interdiffusion.* Physical Review B **94** (2016).

[24] M. Klaua, D. Ullmann, J. Barthel, W. Wulfhekel, J. Kirschner, R. Urban, T. L. Monchesky, A. Enders, J. F. Cochran, B. Heinrich. *Growth, structure, electronic, and magnetic properties of MgO/Fe(001) bilayers and Fe/MgO/Fe(001) trilayers.* Physical Review B **64** (2001).

[25] F. Bertram. *The structure of ultrathin iron oxide films studied by x-ray diffraction.* Universität Osnabrück, 2012.

[26] M. Okrusch, S. Matthes. *Mineralogie.* Springer Berlin Heidelberg (2014).

[27] M. Preisinge. *Manipulation der elektronischen Oberflächeneigenschaften monodispersiver Eisenoxid-Nanopartikel.* Universität Augsburg, 2005.

[28] D. J. Dunlop, Ö. Özdemir. *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers (Cambridge Studies in Magnetism).* Cambridge University Press (1997).

[29] A. Faik. *Development of an innovative thermal energy storage (TES) solution for middle-size concentrated solar power (CSP) plant.* jnes-2017 : Journees Nationales sur l'Energie Solaire (2017).

[30] Z. Wang, X. Liu, M. Lv, P. Chai, Y. Liu, J. Meng. *Preparation of Ferrite MFe_2O_4(M = Co, Ni) Ribbons with Nanoporous Structure and Their Magnetic Properties.* The Journal of Physical Chemistry B **112**, 11292–11297 (2008).

[31] S.-K. Tong, P.-W. Chi, S.-H. Kung, D.-H. Wei. *Tuning bandgap and surface wettability of $NiFe_2O_4$ driven by phase transition.* Scientific Reports **8** (2018).

[32] J. M. D. (Trinity College Dublin) Coey. *Magnetism and Magnetic Materials.* Cam-

bridge University Press (2010).

[33] A. T. Nelson, J. T. White, D. A. Andersson, J. A. Aguiar, K. J. McClellan, D. D. Byler, M. P. Short, C. R. Stanek. *Thermal Expansion, Heat Capacity, and Thermal Conductivity of Nickel Ferrite ($NiFe_2O_4$).* Journal of the American Ceramic Society **97**, 1559–1565 (2014).

[34] L. J. van der Pauw. *A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae and Arbitrary Shape.* Philips Technical Review **20**, 220–224 (1959).

[35] A. Holz. *Charakterisierung elektrischer Eigenschaften von Halbleitern und dünnen Schichten.* Universität Osnabrück, 2016.

[36] T. Geruschke. *Aufbau eines Hochtemperatur-Halleffekt-Messplatzes zur Untersuchung von Ionenleitern.* Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2005.

[37] S. Spiller. *Untersuchungen der magnetischen Anisotropie von Nickelferrit.* Universität Osnabrück, 2020.

[38] L. Bergmann, H. Gobrecht, C. Schaefer. *Elektrizität und Magnetismus* . De Gruyter (1971).

[39] A. J. E. Rettie, W. D. Chemelewski, D. Emin, C. B. Mullins. *Unravelling Small-Polaron Transport in Metal Oxide Photoelectrodes.* The Journal of Physical Chemistry Letters **7**, 471–479 (2016).

[40] A. Kozlowski, R. J. Rasmussen, J. E. Sabol, P. Metcalf, J. M. Honig. *Electrical conduction in single-crystal $Fe_{3-y}Ti_yO_4$ ($0<y<0.9$).* Physical Review B **48**, 2057–2062 (1993).

[41] E. J. W. Verwey. *Electronic Conduction of Magnetite (Fe_3O_4) and its Transition Point at Low Temperatures.* Nature **144**, 327–328 (1939).

[42] X. H. Liu, A. D. Rata, C. F. Chang, A. C. Komarek, L. H. Tjeng. *Verwey transition in Fe_3O_4 thin films: Influence of oxygen stoichiometry and substrate-induced microstructure.* Physical Review B **90** (2014).

[43] B. I. Shklovskii, A. L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors.* Springer Berlin Heidelberg (1984).

[44] N. F. Mott, E. A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials.* Oxford University Press (2012).

[45] R. Prakash, R. J. Choudhary, L. S. Sharath Chandra, N. Lakshmi, D. M. Phase. *Electrical and magnetic transport properties of Fe_3O_4 thin films on a GaAs(100) substrate.* Journal of Physics: Condensed Matter **19**, 486212 (2007).

[46] W. Kündig, R. S. Hargrove. *Electron hopping in magnetite.* Solid State Communications **7**, 223–227 (1969).

Danksagung

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

Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Wollschläger für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe "Dünne Schichten und Grenzflächen" diese Arbeit anzufertigen. Herr Wollschläger hatte immer ein offenes Ohr für Fragen und sorgte mit seiner lockeren und witzigen Art für eine möglichst angenehme Arbeitsatmosphäre.

Außerdem bedanke ich mich bei Frau Dr. Carola Meyer, die sich bereit erklärt hat, die Position der Zweitgutachterin zu übernehmen.

Mein weiterer Dank gilt meinem Betreuer, Jari Rodewald. Er hat sich immer sehr viel Zeit genommen, um mich bei der Erstellung der Bachelorarbeit zu unterstützen. 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.

Ebenso möchte ich mich bei Tobias Pohlmann bedanken, der mich nicht nur in den Messplatz eingewiesen hat, sondern stets an dem Fortschritt meiner Bachelorarbeit interessiert war und meine Fragen stets mit viel Geduld ausführlich beantwortet hat. Zudem möchte ich mich bei ihm für das ausführliche Feedback zu dieser Arbeit bedanken.

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. Ohne die Hilfe dieser Menschen wäre die Erstellung der Arbeit nicht möglich gewesen. Bei Fragen konnte ich mich immer an jeden aus der Arbeitsgruppe wenden und es wurde mir geholfen. Hier sollen Sören Schmitz, Simon Spiller und Kristina Sprenger, mit denen ich ein Büro teilen durfte, nicht unerwähnt bleiben. Sie haben mir mit meinen Fragen nicht nur jederzeit Gehör geschenkt, sondern gestalteten durch ihre sympathische Art den Büroalltag immer sehr angenehm. Vielen Dank dafür.

Des Weiteren gilt mein Dank meinen Freunden, die mich immer unterstützt haben und für den nötigen Ausgleich neben der Arbeit gesorgt haben. Besonders sei hier Mats H. Lamann erwähnt, der mir auch fachlich, bei Problemen mit MATLAB einige Male weiterhelfen konnte.

Zuletzt möchte ich meiner Familie für die Unterstützung während des gesamten Studiums danken. Ohne diese treue Zuwendung wäre ich nicht bis an diese Stelle in meinem Studium gelangt.

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 entnommenen Stellen habe ich kenntlich gemacht.

Osnabrück, 15. März 2020

Tobias Pollenske