

## Abstract

The ferromagnetic semiconductor europium oxide (EuO) displays a huge variety of spectacular physical phenomena, such as large magneto-optical effects, spin-dependent transport, light-induced conductivity, and in the case of slightly Eu-rich EuO, a metal-insulator transition and colossal magnetoresistance making this rare-earth system very interesting from a fundamental science point of view. The explanation of these exceptional properties forms an intellectual challenge and requires a profound understanding of the underlying physics. EuO is an ideal model system to study the basics of spin-dependent transport or magneto optics. An epitaxial integration of EuO in thin film form on several substrates - including the technologically important semiconductors - has been demonstrated, thus one can think of an utilization of EuO as a spin injector with a proper impedance matching or the fabrication of multilayers which can enhance the magneto-optical Kerr effect due to interference phenomena. If the relatively low Curie temperature of EuO of 69 K can be substantially enhanced, then perhaps even technological applications could come into mind.

Problems in the EuO thin film fabrication, however, make the implementation of this auspicious material difficult. Many recent studies report on the presence of considerable Eu<sup>3+</sup> contamination, surface roughness, reduced magnetic moment, and varying Curie temperatures and resistivity. Although these ill defined properties are associated with a poor oxygen stoichiometry, this issue is surprisingly hardly addressed quantitatively in the current EuO thin film research. The focus of this thesis is to investigate the growth, electronic structure, and properties of off-stoichiometric and Gd-doped EuO thin films starting from the stoichiometric EuO compound. Hereby, the Eu-distillation assisted molecular beam epitaxy growth method was utilized which allows for the preparation of highly stoichiometric, epitaxial EuO films on yttria-stabilized cubic zirconia (YSZ) (001) substrates.

In a first step, the influence of the growth conditions on the europium/oxygen stoichiometry, morphology, magnetic properties and electrical conductivity of EuO thin films was studied. SQUID magnetometry and x-ray photoelectron spectroscopy were utilized as complementary techniques to determine the oxygen content of EuO<sub>1±x</sub> thin films grown with and without the employment of the Eu-distillation process. Indications for phase separation were found to occur in Eu-rich as well as in over-oxidized EuO for films grown at substrate temperatures below the Eu-distillation temperature. Only a fraction of the excess Eu contributes to the metal-insulator transition in Eu-rich films grown under these conditions. It was also observed that the surfaces of these films are ill defined and may even contain more Eu excess than the film average. Only EuO films grown under distillation conditions are guaranteed to have the same magnetic and electrical properties as stoichiometric bulk EuO, and to have surfaces with the proper Eu/O stoichiometry and electronic structure.

If one thinks towards applications, especially the doped EuO compound is important, since electron doping allows for an enhancement of the Curie temperature and a tuning of the resistivity over many orders of magnitude. A series of epitaxial Gd-doped EuO films with 3 - 33 % Gd concentration was prepared utilizing the Eu-distillation method. The growth, electronic structure, and magnetic and electrical transport properties were investigated systematically dependent on the Gd content. All samples exhibit a Curie temperature of 120 - 125 K and a metal-insulator transition at about 70 - 100 K. Yet, even for the highly doped samples no spectral weight at the Fermi level was observed by x-ray photoelectron spectroscopy indicating that the amount of released electrons in the metallic phase is only very small similar to the Eu-rich case.

The origin of the Curie temperature enhancement of EuO upon Gd doping was studied in detail using soft x-ray absorption spectroscopy on epitaxial pure and Gd-doped EuO thin films. Temperature- and doping-dependent changes in the oxygen *K* edge spectra provide information about the correlation of magnetism and lattice. Band structure calculations reveal that these spectral changes as well as the increase of the Curie temperature to 125 K for Gd-doped EuO cannot be explained by electron doping alone. The compression of the crystal lattice due to the incorporation of the smaller Gd<sup>3+</sup> ions plays a crucial role.

Angle-resolved photoemission spectroscopy was used to map the energy - momentum dependent electronic structure of EuO. Because of considerable charging problems owing to the high resistivity of the stoichiometric EuO films and YSZ substrates, only doped samples could be measured reliably. Gd-doped EuO was found to show a sizable dispersion of the O 2*p* band indicating a good spatial periodicity of the films. The experiment is consistent with recent band structure calculations allowing for an estimation of the so-called inner potential of EuO. In contrast to other studies, no dispersion of the Eu 4*f* states was observed.

To study also stoichiometric EuO by photoemission, conducting substrates were employed in the next step. A new method was established to reduce the resistivity of YSZ on the electron beam heating stage. The bombardment with energetic electrons leads to an oxygen loss of the YSZ causing, in turn, a significantly enhanced conductivity while maintaining the crystalline surface structure. These conducting substrates were utilized to investigate the growth and the electronic structure of ultra thin EuO films with (001) and (111) surfaces. Evidences for possible mechanisms stabilizing the polar (111) surface were observed.

## Kurzzusammenfassung

Der ferromagnetische Halbleiter Europiumoxid (EuO) zeigt eine Vielzahl von spektakulären physikalischen Phänomenen, wie z.B. große magneto-optische Effekte, einen spinabhängigen Transport, eine lichtinduzierte Leitfähigkeit sowie einen Metall-Isolator-Übergang und einen kolossalen Magnetowiderstand im Falle von Eu-reichem EuO. Diese bemerkenswerte Vielfalt macht die Seltenerdverbindung für die Forschung interessant. Eine Erklärung der erwähnten Eigenschaften stellt eine große Herausforderung dar, welche ein tiefgründiges Verständnis der zugrundeliegenden Physik erfordert.

EuO ist ein ideales Modellsystem für die Untersuchung der Grundlagen von spinabhängigem Transport oder magneto-optischen Effekten. Die Präparation von EuO in Form von epitaktischen dünnen Schichten ist auf einer Vielzahl von Substraten, unter anderem von technologisch wichtigen Halbleitermaterialien, möglich. Daher könnte z.B. über den Einsatz von EuO als Spinfilter mit angepasster Impedanz oder auch über die Verwendung in Vielschichtsystemen, welche den magneto-optischen Kerr-Effekt durch Interferenz verstärken, nachgedacht werden. Wenn eine erhebliche Erhöhung der mit 69 K relativ niedrigen Curie-Temperatur von EuO zu erzielen wäre, könnte möglicherweise sogar eine technologische Anwendung in Betracht gezogen werden.

Probleme bei der Herstellung von dünnen EuO-Schichten machen jedoch den Einsatz dieses außergewöhnlichen Materials schwierig. Viele aktuelle Forschungsarbeiten berichten von beträchtlicher Verunreinigung mit  $\text{Eu}^{3+}$ , Oberflächenrauigkeit, reduziertem magnetischem Moment sowie variierenden Curie-Temperaturen und elektrischen Widerständen. Obwohl diese schlecht definierten Eigenschaften mit Abweichungen von der idealen Sauerstoff-Stöchiometrie in Verbindung gebracht werden, wird dieses Thema erstaunlicherweise in der aktuellen Forschung kaum behandelt.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt in der Untersuchung von Wachstum, elektronischer Struktur und Eigenschaften von nicht-stöchiometrischen und Gd-dotierten EuO-Schichten. Als Ausgangspunkt diente die stöchiometrische EuO-Verbindung, für deren Herstellung die Molekularstrahlepitaxie, unterstützt durch einen Eu-Distillations-Prozess, eingesetzt wurde. Diese Methode ermöglicht eine Präparation von qualitativ hochwertigen, stöchiometrischen, epitaktischen EuO-Schichten auf yttria-stabilisierten kubischen Zirkoniasubstraten (YSZ) mit (001) Oberfläche.

Im ersten Teil der Arbeit wird der Einfluss der Wachstumsbedingungen auf die Europium/Sauerstoff-Stöchiometrie, die Morphologie, die magnetischen Eigenschaften und die elektrische Leitfähigkeit von dünnen EuO-Schichten untersucht. SQUID-Magnetometrie und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie wurden als komplementäre Methoden eingesetzt, um den Sauerstoffgehalt der  $\text{EuO}_{1\pm x}$ -Schichten zu bestimmen. Durch Variation der Substrattemperatur wurden diese teils mit und teils ohne Anwendung der Eu-Distillation hergestellt. Die Eu-reichen sowie die sauerstoffreichen EuO-Schichten, gewachsen bei Substrattemperaturen unterhalb der Eu-Distillationstemperatur, zeigen Hinweise für das Auftreten einer Phasenseparation. In Eu-reichen Schichten, die unter diesen Bedingungen hergestellt wurden, trägt nur ein Bruchteil des Europiumüberschusses zum Metall-Isolator-Übergang bei. Weiterhin wurde beobachtet, dass die Oberfläche dieser Dünnschichten schlecht definiert ist und einen größeren Europiumüberschuss als der Probendurchschnitt enthält. Lediglich die EuO-Schichten, gewachsen unter Eu-Distillationsbedingungen, haben garantiert die gleichen magnetischen und elektronischen Eigenschaften wie stöchiometrische EuO-Kristalle sowie Oberflächen mit gut definierter Eu/O-Stöchiometrie.

Im Hinblick auf mögliche Anwendungen sind insbesondere die dotierten EuO-Verbindungen von Interesse, da die Dotierung mit Elektronen eine Erhöhung der Curie-Temperatur und eine gezielte Abstimmung

des Widerstandes über viele Größenordnungen ermöglicht. Daher wurde eine Serie von epitaktischen Gd-dotierten EuO-Schichten mit 3 - 33 % Gd-Konzentration unter Einsatz der Eu-Distillationsmethode hergestellt und das Wachstum, die elektronische Struktur sowie der Magnetismus und die elektrischen Transporteigenschaften systematisch in Abhängigkeit von der Gd-Konzentration analysiert. Alle Proben zeigten eine Curie-Temperatur von 120 - 125 K und einen Metall-Isolator-Übergang bei 70 - 100 K. In Photoemissionsmessungen konnte jedoch selbst für die stark dotierten Proben kein spektrales Gewicht an der Fermi-Kante beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass die Anzahl der freien Elektronen in der metallischen Phase ähnlich wie in Eu-reichem EuO nur sehr gering ist.

Die Mechanismen, die zu einer Erhöhung der Curie-Temperatur von EuO durch Gd-Dotierung führen, wurden an reinen und Gd-dotierten EuO-Schichten mit Hilfe von Röntgenabsorptionsmessungen untersucht. Temperatur- und dotierungsabhängige Änderungen der Sauerstoff-K-Absorptionskanten liefern Informationen über den Zusammenhang zwischen Magnetismus und Kristallgitter. Bandstrukturrechnungen zeigen, dass diese spektralen Änderungen sowie die erhöhte Curie-Temperatur von 125 K für Gd-dotiertes EuO nicht allein durch die Dotierung mit Elektronen erklärt werden können. Eine Kompression des Kristallgitters durch den Einbau der kleineren  $Gd^{3+}$ -Ionen spielt hierbei ebenfalls eine wichtige Rolle.

Winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen wurden durchgeführt, um die energie- und impulsabhängige elektronische Struktur von EuO abzubilden. Aufgrund von extremen Aufladungseffekten, die auf den hohen Widerstand von stöchiometrischem EuO und YSZ-Substraten zurückzuführen sind, konnten jedoch nur dotierte Proben reproduzierbar untersucht werden. Die Gd-dotierten EuO-Proben zeigten eine ausgeprägte Dispersion des Sauerstoff- $2p$ -Bandes, welche eine gute räumliche Periodizität der EuO-Schicht erkennen lässt. Die experimentellen Beobachtungen stimmen mit aktuellen Bandstrukturrechnungen überein, was eine Abschätzung des sogenannten inneren Potentials  $V_0$  von EuO ermöglicht. Im Gegensatz zu anderen experimentellen Studien wurde keine Dispersion der Eu- $4f$ -Zustände beobachtet.

Um auch eine Untersuchung von stöchiometrischem EuO zu ermöglichen, wurden im nächsten Schritt elektrisch-leitende Substrate eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues Verfahren entwickelt, mit dessen Hilfe der Widerstand der YSZ-Substrate durch die Behandlung auf einer Elektronenstrahlheizung reduziert werden kann. Der Beschuss mit energetischen Elektronen induziert eine Sauerstoffdesorption, welche eine deutlich erhöhte Leitfähigkeit der Substrate bei Erhalt der kristallinen Oberflächenstruktur zur Folge hat. Die behandelten Substrate wurden genutzt, um das Wachstum und die elektronische Struktur von nur wenige Monolagen dünnen EuO-Schichten mit (001) und (111) Oberfläche zu untersuchen. Es ergaben sich Hinweise auf mögliche Mechanismen für die Stabilisierung der polaren (111) Oberfläche.