Einfluss der Materialeigenschaften auf den Ferromagnetismus von GaMnAs

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm



vorgelegt von
Dipl.-Phys. Sybille Frank
aus München

Juni 2005

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Klaus-Dieter Spindler

1. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Waag

2. Gutachter: PD Dr. Hans-Gerd Boyen

Tag der Promotion: 25.11.05

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Das Materialsystem GaMnAs **5**

2.1 Kristalleigenschaften 6

2.2 Herstellung von GaMnAs 6

2.2.1 GaMnAs-Wachstum 8

2.2.2 Bestimmung des Mn-Gehaltes 10

2.3 Punktdefekte in GaMnAs 10

2.4 Die Bandstruktur von GaMnAs 13

3 Magnetismus in Festkörpern **15**

3.1 Einführung 15

3.2 Dia-und Paramagnetismus 16

3.2.1 Diamagnetismus 16

3.2.2 Paramagnetismus 17

3.3 Ferromagnetismus 18

3.3.1 Wechselwirkungen 20

3.3.1.1 Weiß'scher Ferromagnet 20

3.3.2 Curie-Weiss-Gesetz 20

3.3.2.1 Landau Theorie 21

3.3.2.2 Das Modell von Heisenberg 22

3.3.2.3 Das eindimensionale Ising-Modell 22

3.3.3 Kritische Exponenten 22

3.3.4 Austauschwechselwirkungen 23

3.3.4.1 RKKY-Wechselwirkung 23

3.3.4.2 Superaustausch 26

3.3.4.3 Doppelaustausch 26
3.4 Ferromagnetismus von Halbleitern 27
3.4.1 Ferromagnetismus von GaMnAs 28
3.4.1.1 Grenzen des Zenermodells 31

4 Magnetische Eigenschaften von GaMnAs 33
4.1 SQUID-Magnetometer-Messungen 34
4.1.1 Inhomogenität von GaMnAs Proben 37
4.1.1.1 ECV Messung an GaMnAs 39
4.1.1.2 Magnetisierungskurven von GaMnAs 42
4.2 Tempern von GaMnAs-Schichten 50
4.2.1 Messverfahren und Probenpräperation 50
4.2.2 Diskussion der Temper-Ergebnisse 51
4.2.3 RBS und PIXE-Messungen an GaMnAs 57
4.2.4 Tempern von Proben mit größeren Schichtdicken 60

5 Magnetotransportmessungen an GaMnAs 65
5.1 Experimenteller Aufbau 65
5.1.0.1 Hochmagnetfeld-Messstand 66
5.2 Probengeometrie und Messmethode 69
5.3 Der Hall-Effekt 70
5.4 Der anomale Hall-Effekt 72
5.4.1 Magnetowiderstand 75
5.4.2 Auswirkungen des Ladungsträgergradienten auf Hallmessungen . . . 80
5.4.3 Bestimmung der Curie-Temperatur 81
5.5 Ladungsträger in GaMnAs 86
5.5.1 Beschreibung von $\rho(B)$ 88
5.5.2 Approximation des Hallwiderstandes 93
5.6 Ergebnisse der Messungen und Berechnungen 98
5.6.1 Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken 98
5.6.1.1 Ausgeheizte Proben 101
5.6.2 Abhängigkeiten vom V/III-Flussverhältnis und Grenzen des Modells 104
5.6.3 Vergleich mit anderen Methoden 107
5.6.3.1 Bestimmung aus Raman-Streuung 109
5.6.3.2 Bestimmung aus ECV-Messungen 109
5.6.3.3 Vergleiche 110

6 Manganhaltige Supergitter **115**

6.1 SQUID-Messungen der Heterostrukturen 117

6.2 Transportmessungen an Heterostrukturen 118

7 Zusammenfassung **121**

Kapitel 1

Einleitung

Zwei Forschungsgebiete der Physik prägen seit einiger Zeit unser tägliches Leben ganz entscheidend. Dies sind die Halbleiter- und Speichertechnologie. Seit vier Jahrzehnten ermöglichen Halbleiter nach der Entwicklung des ersten Ge-Transistors und des integrierten Schaltkreises und somit der Begründung der Chipindustrie Anwendungen welche aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken ist. Für die grundlegenden Entwicklungen dieser Anwendungen wurden Herbert Kroemer, Schores Alferow sowie Jack Kilby im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Ein anderer Effekt, welcher heutzutage eine breite Anwendung findet ist der so genannte GMR[1] [9]. Dieser auf quantenmechanischen Wirkungsmechanismen beruhende Effekt tritt in alternierenden magnetischen und unmagnetischen dünnen metallischen Filmen auf. Er wird unter anderem bei Leseköpfen von Festplatten (erstmals angekündigt von IBM 1997)[105] ausgenutzt und ermöglichte so die zunehmende Verkleinerung der Festplatten bei gleichzeitigem rasantem Anstieg der Datenspeicherdichte. Durch diese Entwicklungen wurden neue, heute weit verbreitete Geräte wie Digitalkamera und MP3-Player erst möglich. Auch andere auf magnetischen Eigenschaften basierende Effekte werden für die Speichertechnologie ausgenutzt, so der AMR[2] für Anwendungen im Militärbereich und in der Weltraumforschung, bei welcher die Unempfindlichkeit gegen Höhenstrahlung ein entscheidender Faktor ist [128] und der so genannte TMR[3]. Der Vorteil eines auf diesem Prinzip basierenden Speicherelemente (MRAM[4] genannt) liegt in der nichtflüchtigkeit des Speicherinhalts. Im Gegensatz zur heute verwendeten RAM-Technologien wie DRAM[5] und SRAM[6] behält ein MRAM seinen Inhalt auch nach Abschalten der Spannungsversorgung bei annähernd gleicher Zugriffsgeschwindigkeit. Die ersten auf diesem Prinzip basierenden Speicher sind inzwischen auf dem Markt [3], und eine Anzahl von Firmen hat neue Prototypen vorgestellt, da dies durch den immer größerem Bedarf an Speicherkapazitäten einen großen Absatz verspricht.

[1] Giant magnetic resistance, deutsch Riesenmagnetowiderstand

[2] anisotropic magnetic resistance, deutsch Anisotroper Magnetowiderstand

[3] tunneling magnetic resistance, deutsch Tunnelmagnetowiderstand

[4] Magnetic Random Access Memory in deutsch Hochintegrierter magnetischer Festkörperspeicher

[5] Dynamic Random-Access Memory

[6] Static Random-Access Memory

Alle diese auf dem Magnetismus, genauer dem Spin der Elektronen, beruhenden Bauelemente benötigen ferromagnetische Materialien. Diese werden heutzutage mit Metallen hergestellt. Aus der Kombination von Elektronik und Magnetismus entwickelte sich ein neues Forschungsgebiet, Spintronik genannt. Das bedeutet die Steuerung der Elektronen nicht nur durch die Ladung sondern auch durch den Spin. Dafür ferromagnetische Metalle mit Halbleitern zu kombinieren ist durch die Schwierigkeit der Spininjektion vom Metall in den Halbleiter, also die Injektion spinpolarisierter Ladungsträger in den Halbleiter, problematisch. Sie ist zwar durchaus möglich, nicht wie zuerst postuliert [118], doch ist die Effizienz dieser Spininjektion bis heute gering [47]. Im Hinblick auf die Kombination bestehender Halbleitertechnologien mit Magnetismus müssten somit andere Ansätze gefunden werden. Dann wären Anwendungen beider Bereiche innerhalb eines Chips denkbar, also zum Beispiel Prozessoren mit integriertem MRAM. Die Grundlage für solche Anwendungen ist ein ferromagnetischer Halbleiter, welcher eine Curie-Temperatur deutlich oberhalb der Zimmertemperatur hat. Zusätzlich muss für eine Anwendung die Spininjektion, vom ferromagnetischen Material in einen unmagnetischen Halbleiter gewährleistet sein. Dabei muss diese Spinpolarisation auch über eine gewisse Zeit erhalten bleiben, um sie in einem Bauelement verwenden zu können.
Magnetische Halbleiter wurden schon in den sechziger Jahren intensiv untersucht, so zum Beispiel chromhaltige Verbindungen wie $CdCr_2S_4$ oder auch EuO bzw. EnSe [61] mit Curie-Temperaturen um die 100 K und indirekten magnetischen Wechselwirkungen zwischen Ladungsträgern und den magnetischen Momenten. Diese Verbindungen lassen sich aber nicht mit anderen gängigen Halbleitern kombinieren und sind somit für eine zukünftige Anwendung nicht geeignet. Auch mit anderen magnetischen Halbleitern mit höheren Curie-Temperaturen wie (La,Sr)MnO_3 ist die Kompatibilität mit anderen Halbleitern das Problem. Neben den magnetischen Halbleitern begann ab den achtziger Jahren auch die Forschung an den so genannten verdünnten magnetischen Halbleitern. Diese bestehen aus üblichen Halbleitermaterialien, welche mit magnetischen Ionen dotiert worden sind. Zu Beginn wurden vor allem II/VI-Halbleiter wie CdTe oder auch ZnS mit magnetischen Ionen wie Mangan, Eisen oder Cobalt dotiert. In diesen Materialien konnte auch schon die Spininjektion nachgewiesen werden [36], allerdings bei tiefen Temperaturen weit unterhalb der Raumtemperatur und, da dieses Material paramagnetisch ist, mit äußerem Magnetfeld.
Bereits seit den siebziger Jahren wurden daneben III/V-Halbleiter mit magnetischen Ionen wie Mangan dotiert, jedoch kann Mangan erst seit 1989 [91] in Konzentrationen im Prozentbereich eingebaut werden. Damit war die Möglichkeit gegeben, Ferromagnetische Halbleiter auf III/V-Basis herzustellen, welche sich mit der konventionellen III/V-Technologie kombinieren lassen. In n-GaAs konnte nachgewiesen werden, dass die Elektronenspins erst nach einer zurückgelegten Strecke von 100 μm dephasierten [63]. Seid einigen Jahren wird der semimagnetische Halbleiter $Ga_{1-x}Mn_xAs$ intensiv erforscht. Erste Curie-Temperaturen waren dabei um 60 K (1996) [96]. Die heute höchsten Curie-Temperaturen liegen bei 173 K [127]. In dieser Zeitspanne wurde das Materialsystem durch neu gewonnenen Kenntnisse ständig verbessert. So konnte die durch das Wachstum bedingte Defektdichte verringert werden. Bis zu dem heutigen Tage sind aber noch nicht alle Eigenschaften

und Parameter, welche das Systems beeinflussen, verstanden. Nutzbar für Anwendungen wäre das Material erst ab hohen Curie-Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur.
Eine mögliche Erhöhung der Curie-Temperatur erfordert eine sehr genaue Kenntnis und Vorstellung der Eigenschaften dieses Materialsystems. So ist ein tieferes Verständnis der ferromagnetischen Wechselwirkungen und des Defektsystems vonnöten.
Im Rahmen dieser Arbeit wurden die magnetischen und elektrischen Eigenschaften unterschiedlicher GaMnAs-Schichten und mögliche Einflüsse systematisch untersucht. Zunächst wird auf die grundlegenden Eigenschaften und die Herstellung des Materialsystems eingegangen. Im Kapitel 2 werden grundlegende Begriffe des Magnetismus erläutert und die Wechselwirkungen, welche für den Ferromagnetismus verantwortlich sind, genauer erklärt. Das folgende Kapitel beschäftigt sich ausführlich mit den magnetischen Eigenschaften von GaMnAs, dabei wird ein Schwerpunkt auf die Auswirkungen der Wachstumsbedingungen auf die magnetischen Eigenschaften gelegt. Auch die verwendeten Untersuchungsmethoden werden in diesem Zusammenhang vorgestellt. Diese Analysen werden ergänzt durch Transportmessungen, welche das nächste Kapitel zum Inhalt hat. Dabei wird der in Ulm neu aufgebaute Messplatz genauer erläutert, welcher Transportmessungen bei Magnetfeldstärken bis zu 17 Tesla und in einem Temperaturbereich zwischen 1.7 und 400 K ermöglicht. Danach wird ausführlich auf die Ergebnisse dieser Messungen eingegangen. Die Bestimmung der Ladungsträgerdichte, welche ein zentraler Punkt bei Beurteilung dieses Materialsystems ist, ist in diesem Kapitel der Schwerpunkt. Im fünften Kapitel werden Konzepte und erste Messungen an Heterostrukturen erläutert. Dabei wird auf ihre magnetischen Eigenschaften und auch eine Anwendung dieser Supergitter als GMR-Bauelement eingegangen. Das letzte Kapitel enthält eine Zusammenfassung der hier vorgestellten Ergebnisse und der noch offenen Fragestellungen, die weitere Untersuchungen erfordern.

Kapitel 2

Das Materialsystem GaMnAs

In diesem Kapitel sollen die grundlegenden Eigenschaften des Materials GaMnAs erläutert werden. Dabei wird auch der Herstellungsprozess beschrieben und auf die dabei auftretenden Besonderheiten eingegangen. Die Wachstumsbedingungen haben Auswirkung auf die elektrischen und magnetischen Eigenschaften des Materials. Bei der Interpretation und Analyse müssen diese immer mit einbezogen werden, wie in dieser Arbeit gezeigt wird.

An dieser Stelle sollen kurz die wichtigsten Eigenschaften des Materialsystems angegeben werden, die dann in den folgenden Kapiteln ausführlich besprochen werden.

- Mn wirkt in GaMnAs als Akzeptor und besitzt das magnetische Moment 5/2
- Das Mn-Akzeptorband liegt ca 110 meV über dem Valenzband
  - Das Material ist p-leitend mit einer Dotierung $> 10^{20}$ cm^{-3}
  - Die Anzahl der kompensierenden Defekte liegt im $\sim 10^{20}$ cm^{-3}-Bereich.
- Die Erhöhung des Mn-Gehalts führt zum Isolator-Metall-Übergang, die Proben zeigen somit metallisches Verhalten bei Mn-Konzentrationen x_{Mn} zwischen ca. 2% und 6.5% für nicht getemperte Schichten.
- Der Grundzustand ist $Mn^{5/2}$ plus ein schwach gebundenes Loch [1]
- Ferromagnetismus tritt ab einer Mn-Konzentration von ca 0.6 % auf
- Als theoretisches Modell für das Auftreten des Ferromagnetismus gilt die indirekte Wechselwirkung zwischen den Mn-Spins über die Löcher [28]
- Curie-Temperaturen von maximal 173 K konnten bis jetzt in dünnen getemperten Schichten nachgewiesen werden [127]

2.1 Kristalleigenschaften

Die grundlegendste Eigenschaft eines Materialsystems ist seine kristalline Struktur. GaMnAs kristallisiert wie auch die zugrunde liegende GaAs-Matrix in der Zinkblendestruktur. Das Zinkblendegitter besteht aus 2 fcc[1]-Untergittern, hier von As und Ga gebildet, welche jeweils eine viertel Raumdiagonale gegeneinander verschoben sind. Das bedeutet, jede Atomsorte ist jeweils von 4 Atomen der anderen Sorte tetraedrisch umgeben (siehe Abb. (2.1)).

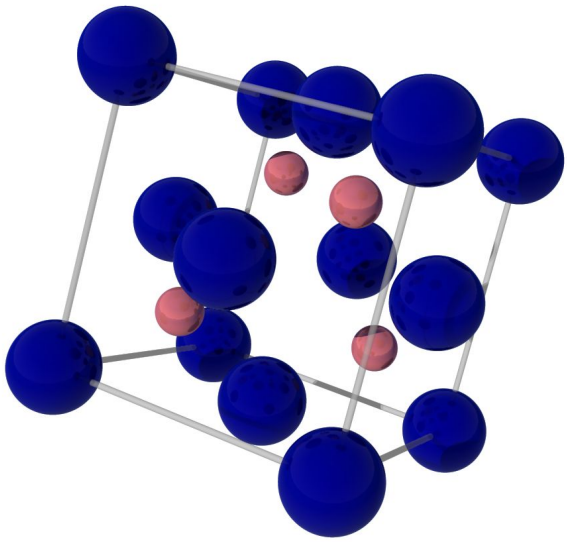

Abbildung 2.1: Die Zinkblendestruktur von GaAs

Bei GaMnAs werden jetzt einzelne Galliumatome durch Manganatome ersetzt, also wird das Material genau genommen durch $Ga_{1-x}Mn_xAs$ beschrieben. x ist dabei der Anteil, welcher von Mn-Atomen ersetzt wird. Der Mn-Gehalt bewegt sich in den hier untersuchten GaMnAs-Proben zwischen 1 bis 8 %. Ab 10% Mn ist kein monokristallines Wachstum mehr möglich [94].

Der große Vorteil von GaMnAs ist die Kompatibilität mit dem bekannten Materialsystem GaAs, welches seit vielen Jahren sehr genau erforscht wurde und heute kommerziell im Einsatz ist. Es kann damit auf bekannte und sehr bewährte Technologien zurückgegriffen werden.

2.2 Herstellung von GaMnAs

Um Ferromagnetismus in GaMnAs zu erhalten muss Mangan oberhalb der Löslichkeitsgrenze eingebaut werden. Die Wachstumsparameter müssen somit dahingehend optimiert

[1] kubisch flächenzentriert

werden. GaMnAs wird mittels MBE[2] hergestellt. Bei optimalen Wachstumsbedingungen für GaAs bei Temperaturen um 600°C ist die Löslichkeit von Mn sehr gering, ca $10^{18} cm^{-3}$ Mn-Atome werden eingebaut, was einen Mn-Gehalt von $x_{Mn} \sim 1 \cdot 10^{-5}$ bedeutet [52]. Diese Konzentration ist nicht ausreichend für das Zustandekommen von Ferromagnetismus in den Schichten. Wird bei diesen Wachstumstemperaturen mehr Mn angeboten, bildet sich eine energetisch günstigere zweite Phase aus, bestehend aus MnAs. Um dennoch den Mn-Gehalt deutlich zu erhöhen und gleichzeitig homogene Schichten zu erzielen, müssen deshalb Parameter innerhalb des Wachstumsprozesses verändert werden. Verringert man die Substrattemperatur auf Temperaturen zwischen 210°C und 260°C spricht man von LT-Wachstum[3] für GaAs. Unter diesen Bedingungen ist ein Mn-Einbau in hohen Konzentrationen möglich, erstmalig veröffentlicht 1996 [96]. Diese Proben zeigen auch ferromagnetisches Verhalten. Allerdings resultiert diese niedrige Wachstumstemperatur weit unterhalb der Gleichgewichtsbedingungen in einen erhöhten Einbau von Punktdefekten. In Kapitel (2.3) werden diese näher beschrieben. Der Wachstumsprozess ist abhängig von einer Anzahl von Parametern wie zum Beispiel der Temperatur oder dem Mn-Gehalt. Nur in einem kleinen Temperaturbereich ist das Wachstum monokristallin und die Proben zeigen metallisches Verhalten. Wird die Temperatur zu niedrig, so erhält man Proben mit isolierendem Verhalten, bei noch tieferen Temperaturen ist nur noch polykristallines Wachstum möglich. In Abb (2.2) ist dieses nochmals grafisch dargestellt.

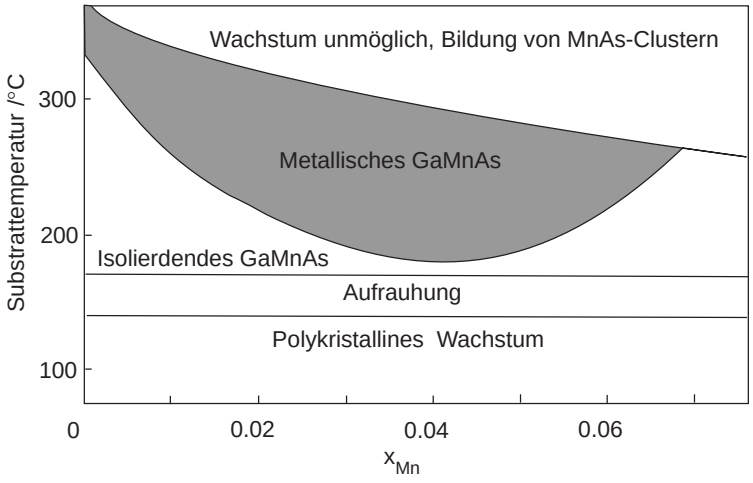

Abbildung 2.2: Das Phasendiagramm von GaMnAs [94]

Daneben ist noch ein weiterer wichtiger Parameter zu nennen, welcher die Qualität der Schichten entscheidend beeinflusst: das As/Ga-Flussverhältnis. Typischerweise wird GaMnAs unter einem As-Überschuss gewachsen. Die Größe des As-Überschusses beeinflusst das Wachstum in Abhängigkeit vom Mn-Angebot und auch die Anzahl der eingebauten Defekte wird dadurch beeinträchtigt. Die Einstellung des As/Ga Flussverhältnises

[2]MBE: Molecular beam epitaxy oder Molekularstrahlepitaxie

[3]low-temperature, genau genommen wird Wachstum unterhalb von 450°C als LT-Wachstum bezeichnet

und die Wachstumstemperatur sind Variablen, die nicht unabhängig voneinander wählbar sind. Will man zum Beispiel unter einem geringeren As-Überschuss wachsen, so muss gleichzeitig die Temperatur gesenkt werden (siehe Abb(2.3)).

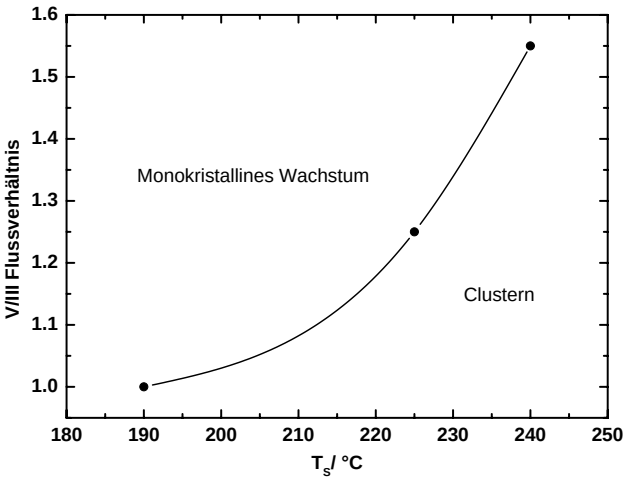

Abbildung 2.3: Das minimal mögliche As/Ga-Verhältnis aus Flussmessungen als Funktion der Substrattemperatur für 4% Mn [8].

Durch die Variation dieser Parameter können somit die Eigenschaften der Schichten kontrolliert und gleichzeitig der Wachstumsprozess optimiert werden [8]. Der Einfluss dieses Parameters auf die Eigenschaften der Schichten wurde in der Arbeitsgruppe genauer untersucht. Die Ergebnisse werden im weiteren Kapiteln ausführlich besprochen.

2.2.1 GaMnAs-Wachstum

Wie schon erwähnt wird GaMnAs mittels MBE hergestellt (Zur genauen Funktionsweise dieses Verfahrens und der Anlage siehe [67]). Hier sollen nur kurz die wichtigsten Wachstumsdaten genannt werden. Für genauere Information siehe [69].

- Zur Herstellung der Proben wird eine RIBER 32 Anlage verwendet
- Die Proben werden auf 1/4 2" SI[4]-GaAs-Substraten gewachsen, wobei die Wachstumsrate $\approx$ 250 nm/h beträgt.
- Die Wachstumstemperatur beträgt zwischen $\sim$ 200-260 ° C. Die Substrate werden dabei mit Indium auf einen Molybdänblock geklebt.
- Als Effusionszellen werden konventionelle Knudsen-Effusionszellen für Ga und früher auch für Mn verwendet, später wurde dann eine Hot-LIP-Zelle für Mn in Gebrauch genommen. Für As wurde eine Cracker-Zelle im As_4-Modus verwendet.

[4]SI = semi-isolierend

- Der BEP[5] wurde zwischen 3 und 10 variiert[6].

Der eigentliche GaMnAs-Wachstumsprozess gliedert sich wie folgt:

- Auf das GaAs(001)-SI[7]-Substrat wird bei normalen Wachstumsbedingungen von $T_S = 585°$ C eine ungefähr 100 nm dicke GaAs-Pufferschicht gewachsen. Dadurch werden Oberflächendefekte und Rauheiten, welche sich auf der Oberfläche des Wafers befinden, beseitigt und beeinflussen das spätere GaMnAs-Wachstum nicht. Das Wachstum wird dadurch stabilisiert, zusätzlich wird durch eine genügend dicke GaAs-Schicht eine Diffusionsbarriere für mögliche Verunreinigungen im Substrat und der GaMnAs-Schicht gebildet. Die spätere GaMnAs-Schicht ist elektrisch getrennt vom Substrat. Durch das Aufheizen wird außerdem die Oxidschicht (Arsenoxid, Galliumoxid) entfernt, welche sich an Luft gebildet hat.

- Der Wachstumsprozess wird unterbrochen, um die Temperatur auf einen Wert zwischen 200 und 260° C zu senken. Die Bestimmung der Wachstumstemperatur oder Substrattemperatur bereitet einige Schwierigkeiten, da sie nicht direkt gemessen werden kann. Sie kann aber über LT-GaAs-Referenzschichten indirekt festgelegt werden. Abhängig von der Temperatur ändert sich die Gitterkonstante a von LT-GaAs, durch den von der Temperatur abhängigen Einbau von überschüssigem Arsen. Mit sinkender Wachstumstemperatur nimmt der Einbau von überschüssigem As zu. Durch dieses überschüssige Arsen wird die Gitterkonstante vergrößert [134]. Mit der bekannten Gitterkonstanten von HT-GaAs a_{HT} kann über die Ausdehnung $\frac{a-a_{HT}}{a}$ die Temperatur indirekt bestimmt werden [134]. Eine andere Möglichkeit die Temperatur zu eichen kann über das Aufbringen von Indium und Zinn auf den Molybdänblock erfolgen. Hier wird die Temperatur durch die Schmelzpunkte der beiden Materialien (In: $T_s = 156$ °, Sn: $T_s = 255$ °) geeicht. Allerdings soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass beide Methoden mit einem gewissen Fehler behaftet sind.

- In einigen Fällen wurde eine ungefähr 100-200 nm dicke GaAs LT-Pufferschicht gewachsen und dann erst mit dem eigentlichen GaMnAs-Wachstum begonnen.

- Danach wurden GaMnAs-Schichten mit Dicken im Bereich von 10-1200 nm mit Mn-Gehältern zwischen x = 0.5 und 7 % angefertigt.

- Mit dem Einbau von Mangan vergrößert sich die Gitterkonstante im Vergleich zu der Gitterkonstante von LT-GaAs (bei Mn-Konzentrationen von 8% kann sich a bis zu 1% vergrößern). GaMnAs wächst aber bis zu einer Dicke von 2 μm pseudomorph, d. h. die Schicht nimmt lateral die Gitterkonstante vom Substrat an [95]. Aus diesem Grund sind die Schichten alle kompressiv verspannt.

[5] beam equivalent pressure zwischen As und Ga

[6] BEP ~ 3 bedeutet unter stöchiometrischen Bedingungen, das Ga/As-Verhältnis beträgt dann ungefähr 1

[7] semi isolierend

2.2.2 Bestimmung des Mn-Gehaltes

Die Bestimmung des Mn-Gehalts innerhalb der Schichten erfolgte im allgemeinen über 2 Methoden: Zum einem über HRXRD[8]-Messungen und der daraus bestimmten Gitterkonstanten. Nach dem Vegardschen Gesetz gilt:

$$a_{GaMnAs} = a_{GaAs} + x_{Mn}(a_{MnAs} - a_{GaAs})$$

Aus dieser Gleichung lässt sich mit der aus HRXRD-Messungen bestimmten Gitterkonstante von GaMnAs der Mn-Gehalt x_{Mn} bestimmen. Hier muss die LT-GaAs-Gitterkonstante verwendet werden. Die Gitterkonstante für kubisches MnAs, welche bei dieser Berechnung benötigt wird ist eine rein hypothetische Gitterkonstante, da dieses Materialsystem nicht in der kubischen, sondern in der NiAs-Struktur kristallisiert. Diese hypothetische Gitterkonstante kann über eine lineare Extrapolation von GaMnAs und auch InMnAs bis zu einem Mn-Anteil von 100 % berechnet werden [94]. Allerdings ist a_{GaMnAs}, die Extrapolation und damit a_{MnAs} auch vom As/Ga-Flussverhältnis und auch von der Wachstumstemperatur abhängig. Dadurch beinhaltet die Bestimmung einen gewissen Fehler, da wie schon erwähnt die genaue Bestimmung der Wachstumstemperatur schwierig ist. Für Vergleiche der Proben untereinander und auch zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der gewachsenen Schichten sind HRXRD-Messungen von großem Nutzem.

Eine andere Möglichkeit, welche zur Bestimmung der Mn-Konzentrationen verwendet wurde, ist die Bestimmung aus Flussmessungen. Dies ist möglich, da der Haftkoeffizient für Gallium und Mangan 1 ist. Mn wird somit vollständig eingebaut. Mit Hilfe von ERD[9] konnten diese Flussmessungen überprüft werden (Nähere Informationen zu ERD siehe [31]).

2.3 Punktdefekte in GaMnAs

GaMnAs stellt im Prinzip eine überstöchiometrische Lösung von Mangan in einer LT-GaAs-Matrix dar, wobei über die Defektstruktur sehr wenig bekannt ist. Im vorangegangenen Abschnitt wurden schon Parameter, welche die Eigenschaften der GaMnAs-Schichten bestimmen, genannt. Hier soll nun genauer auf die möglichen Defekte eingegangen werden, die in GaMnAs bedingt auch durch das LT-Wachstum auftreten. Zuerst sollen die Defekte beschrieben werden, die in LT-GaAs auftreten. Diese könnten möglicherweise auch in LT-GaMnAs vorhanden sein und bei der Qualität von GaMnAs-Schichten eine Rolle spielen. LT-GaAs und die darin auftretenden Defekte wurden seit den achtziger Jahren sehr intensiv untersucht. Dieses Material stellt infolge seiner speziellen elektrischen und optischen Eigenschaften beste Voraussetzungen zum Beispiel für Pufferschichten in auf GaAs basierenden Bauelementen wie Feldeffekttransistoren durch den außerordentlich großen Widerstand , oder auch in Hochgeschindigkeits- und Hochspannungs- fotoleitfähigen Schaltern

[8] High refraction x-ray detection, deutsch: Hochauflösende Röntgendiffraktometrie

[9] ERD: Elastic recoil detection, deutsch: elastische Rückstoßdetektion

und hochempfindlichen Fotodetektoren durch die sehr kurze Ladungsträgerlebensdauern im Picosekundenbereich oder darunter [58, 77, 72]. Ein Grund für auftretenden Defekte ist der Wachstumsprozess, der normalerweise unter einem As-Überschuss stattfindet. Bei einer Wachstumstemperatur von 200 °C werden 1 bis 1.5 % des überschüssigen Arsens in der GaAs-Schicht eingebaut, hauptsächlich als As-Antisite (As_{Ga}, As baut sich auf einem Ga-Platz ein) und As-interstitial (As_i, Einbau von As auf einem Zwischengitterplatz) (siehe Abb (2.4)) [80]. Andere auftretende möglichen Defekte sind noch Ga-Leerstellen (V_{Ga}) und As-Mikroclusterbildung.

- Am genauesten untersucht ist (As_{Ga}). Er tritt als neutraler Defekt As_{Ga}, oder ionisiert As^{+}_{Ga}auf. Dies ist ein tiefer Doppeldonator in der Mitte der Bandlücke bei 0.75 eV unterhalb der Leitungsbandkante. As_{Ga} ist ein Bestandteil des EL2-Defektes, wichtigster Defekt in GaAs und deshalb sehr genau erforscht [51, 106]. Durch den EL2-Defekt kann das Fermi-Niveau in der Mitte der Bandlücke gepinnt werden, dadurch wird ein sehr hochresistives Material erhalten. Nachgewiesen wurde As_{Ga} unter anderem durch EPR[10]-Messungen [57]. Bei 250° C Wachstumstemperatur sind in undotiertem und ungetempertem Material zwischen 2 und 5 $\cdot 10^{19}\, cm^{-3}$ As_{Ga} vorhanden [90]. Dieser Defekt ist bis zu 450 ° C stabil [18].

- As_I: Das Vorhandensein dieses Defektes wird in der Literatur immer noch kontrovers diskutiert. Nur ein Teil des überschüssigen As wird als As_{Ga} eingebaut. Darüberhinaus müssen somit noch andere Defektformationen vorhanden sein. Ergebnisse aus Ionenstrahlexperimenten werden als Hinweis für die Existenz dieses Defektes gewertet [134]. Im Gegensatz zu As_{Ga} ist er leicht beweglich. Laut Theorie befindet sich As_I auf einem Zwischengitterplatz tetraedrisch von 4 Atomen umgeben und wirkt als Donator, oder er sitzt in der so genannten split-interstitial Position, in welcher er als Akzeptor wirkt [22]. Dieser Defekt ist schon hoch beweglich bei Temperaturen um 250° , wie Infrarotmessungen an getemperten Proben gezeigt haben [49]. Insgesamt sollen in bei 250° C gewachsenen Proben $2 - 6 \cdot 10^{20}\, cm^{-3}$ vorhanden sein [90]

- V_{Ga}: Auch das auftreten dieses Defektes konnte noch nicht direkt experimentell bestätigt werden, und wird somit noch diskutiert. Dieser wirkt als Akzeptor in Konzentrationen bis zu $1 - 5 \cdot 10^{18}\, cm^{-3}$ [90]. Es ist ein kompensierender Akzeptor in n-leitendem LT-GaAs. Die Konzentration ist im Vergleich zu den anderen auftretenden Defekten aber relativ klein.

Dies sind die Defekte, welche in LT-GaAs und somit vermutlich auch in LT-GaMnAs vorhanden sind, zusätzlich müssen jetzt noch die Defekte, welche durch den Mn-Einbau verursacht werden, berücksichtigt werden. Mn kann beim Einbau folgende 3 Stellen innerhalb der GaAs-Matrix besetzten:

- Mn_{Ga} bedeutet den Einbau von Mn auf einem Ga-Platz. Das Mn, ein Element aus der Gruppe der Übergangsmetalle, besitzt die elektronische Konfiguration $Mn3d^5 4s^2$.

[10] Electron paramagnetic resonance

Beim Einbau von Mn auf einem Ga-Platz wird das Ga^{3+} Ion dabei durch Mn^{2+} ersetzt. Mn hat dann eine elektronische Konfiguration $3d^5$ mit einer Spinquantenzahl 5/2. Theoretisch existiert noch die weitere mögliche elektronische Konfiguration $3d^4$, in diesem Fall wäre das Mn-Ion dreifach ionisiert und besäße die Spinquantenzahl 2. Diese Konfiguration wurde jedoch experimentell nicht beobachtet [78]. Mn wirkt somit bedingt durch ein fehlendes Valenzelektron als einfacher flacher Akzeptor [122]. Durch die sehr hohe Dotierung bilden sich in diesem Material nicht einzelne Akzeptorniveaus aus , sondern ein Akzeptor-Störstellenband, welches experimentell durch Photoemissions-Experimente nachgewiesen wurde [99][101]. Die Mitte des Band liegt bei ca. 110 meV über dem Valenzband [1].

- Mn_I Mn-Interstitial. Mn wird auf einem Zwischengitterplatz eingebaut. Hierbei sind im Zinkblendegitter mehrere fest definierte Positionen möglich (siehe Abb. 2.4). Zwei tetraedrische Positionen (dabei ist ein Atom jeweils tetraedrisch entweder von 4 Anionen oder von 4 Kationen umgeben) und eine hexagonale Position. Laut RBS[11]- und PIXE[12]-Messungen [137] baut sich Mn_I bevorzugt auf dem tetraedrischen Platz ein [16], umgeben entweder von 4 As-Atomen (T_{As}) oder von 4 Ga-Atomen (T_Ga). Mn wirkt auf beiden tetraedrischen Zwischengitterpositionen als doppelter Donator [32, 16]. Hierzu finden sich in der Literatur einige theoretische Studien, welche zu dem Schluss kommen, dass sich Mn auf dem (T_{As})-Platz einbaut [39, 83]. Dies ist auch unmittelbar einleuchtend, da das positiv geladene Mn durch die 4 umgebenden negativ geladenen Anionen in dieser Position stabilisiert wird. DFT[13]-Rechnungen bestätigen dieses [32], der Vergleich der totalen Energien dieser beiden Positionen ergibt eine niedrigere Energie und damit bevorzugten Platz für (T_{As}). Dabei wird allerdings von isolierten Mn_I ausgegangen. Zusätzlich muss aber noch ein weiterer Umstand in die Diskussion mit einbezogen werden. Zwischen dem positiv geladenen Mn_I und einem auf Ga-Platz eingebauten negativ geladenen Mn kann es durch die elektrostatische Anziehung zu einer Mn_I-Mn_{Ga} Paarbildung kommen. Damit ist auch die (T_{Ga}) Position möglich, da der hoch mobile Defekt jetzt durch die Paarbildung stabilisiert wird [32].

  Diese Paarbildung hat auch Auswirkung auf das magnetische Verhalten. Die Mn-Spins des Paares können über den Superaustausch (siehe Kap 3.3.4.2) antiferromagnetisch wechselwirken, was bedeutet, dass Mn_{Ga} nicht mehr zum Ferromagnetismus beitragen kann. Die magnetischen Eigenschaften von GaMnAs werden im Kapitel 3.4.1 besprochen.

- Cluster: Mn kann sich außerhalb der Zinkblende-Gitterstruktur auch in so genannten MnAs-Einschlüssen einbauen. Dies sind metallische Cluster mit hexagonaler Symmetrie [20], welche zufällig im Gitter verteilt sind. Diese steuern keine Löcher bei und spielen deshalb für die indirekte Wechselwirkung zwischen den Mn-Spins keine

[11] Rutherford backscattering

[12] particle induced x-ray emission

[13] Dichtefunktionaltheorie

Rolle [137]. Magnetisch sind sie allerdings zu beachten, da MnAs ein Ferromagnet mit einer Curie-Temperatur von 330°K ist.

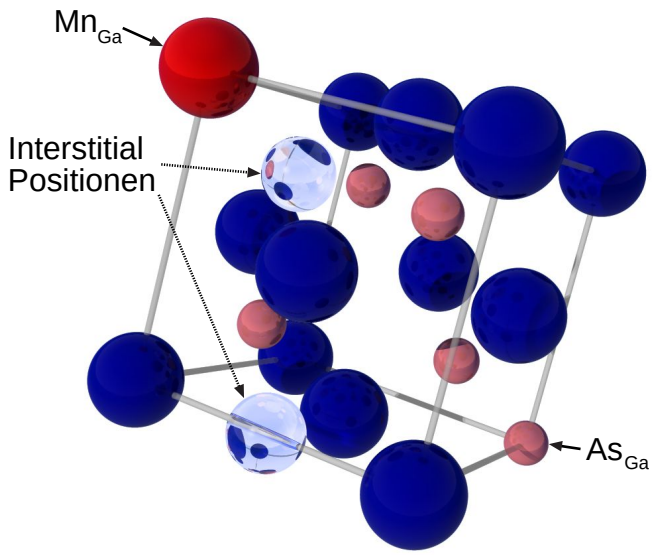

Abbildung 2.4: Punktdefekte von GaMnAs

Festzuhalten bleibt somit nach obiger Diskussion der Defekte folgender Sachverhalt: Mn auf Ga-Platz ist ein Akzeptor. Da die magnetische Kopplung und somit T_C unter anderem von der Anzahl der Löcher abhängt, ist es entscheidend, diesen Parameter zu kontrollieren. Alle anderen entscheidenden Defekte, die beim Wachstum auftreten, sind einfache oder sogar doppelte Donatoren, welche die Löcher kompensieren. Ein in GaAs auftretender Defekt, welcher als Akzeptor wirkt, ist V_{Ga}. Aber die Konzentration liegt im Bereich $\sim 10^{18}$ cm^{-3}und ist im Vergleich zu der p-Dotierung in GaMnAs und der Kompensation sehr niedrig [90]. Auch ist es fraglich, ob dieser Defekt in GaMnAs vorhanden ist, da es ein konkurrierender Prozess zu Mn_{Ga} und As_{Ga} wäre.
Ziel muss es somit sein, zu ermitteln, wie die einzelnen Defekte minimiert werden könnten, um so die Kompensation zu verringern. Ausführliche Ergebnisse zu einzelnen Herangehensweisen werden im folgenden ausführlich beschrieben.

2.4 Die Bandstruktur von GaMnAs

Durch die oben beschriebenen Defekte ist die sehr komplizierte Bandstruktur von GaMnAs erklärbar. Bis heute existiert keine genaue Beschreibung. Die zahlreichen Defekte und dadurch entstehende komplizierte Gitterstruktur sind verantwortlich für die Ausbildung einiger Störstellenbänder, deren genaue Energieniveaus aber zum Teil bis heute nicht bekannt sind. Wie schon oben beschrieben ist As_{Ga} ein tiefer Donator, was die Ausbildung

eines Störstellenbandes in der Mitte der Bandlücke zur Folge hat. Zuordnen lässt sich ein Akzeptor-Störstellenband das Mn-Akzeptorniveau, wobei sich die Mitte dieses Bandes 113 meV oberhalb des Valenzbandoberkante befindet [1]. Eine schematische Darstellung ist in Abb. (2.5) gegeben. Dabei ist E_m die sog. Mobilitätsgrenze, sie bezeichnet die Energie, welche den delokalisierten Bereich von dem lokalisierten Bereich trennt (Metall-Isolator-Übergang). E_f ist die Fermi-Energie, abhängig davon, in welchem Bereich sich E_f befindet, liegt entweder metallisches (E_f ist in dem delokalisiertem Bereich) oder isolierendes (E_f ist im lokalisiertem Bereich) Verhalten vor.

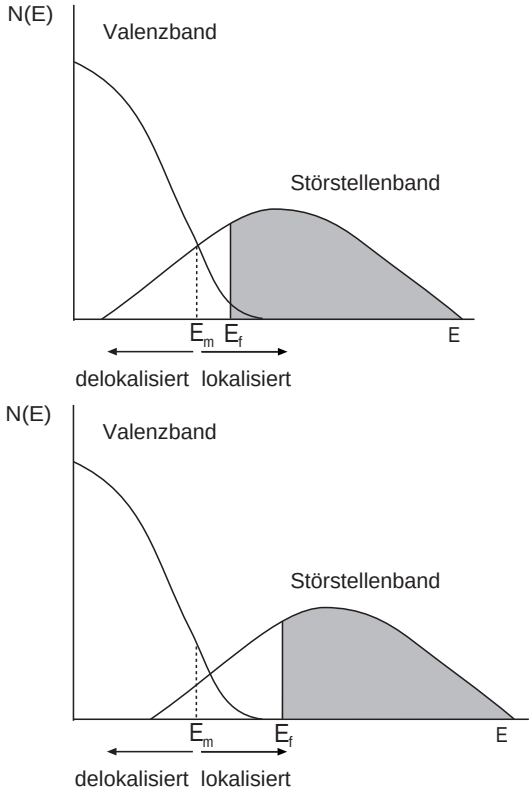

Abbildung 2.5: Bandstruktur von GaMnAs in schematischer Darstellung. Oberes Bild: oberhalb von T_C, unteres Bild: unterhalb von T_C. Die grauen Bereiche repräsentieren jeweils die Bereiche, welche bei $T = 0$ besetzt sind [1]

Durch eine starke Dotierung kommt es zum Überlapp zwischen dem Störstellenband mit dem Valenzband. Die Lage der Energien E_f und E_m zueinander bestimmt bei niedrigen Temperaturen den Mechanismus, welcher für die Leitfähigkeit verantwortlich ist. Gilt $E_m - E_f \geq 0$, so sind freie Ladungsträger für die Leitfähigkeit verantwortlich und man spricht von metallischem Verhalten. Gilt $E_m - E_f \leq 0$, so ist durch die Lokalisierung der Ladungsträger das Zustandekommen der Leitfähigkeit auf Hopping-Prozesse zurückzuführen.

Kapitel 3

Magnetismus in Festkörpern

In diesem Kapitel sollen die grundlegenden Begriffe des Magnetismus von Festkörpern erläutert werden. Dabei werden die möglichen Arten des Magnetismus ausführlich beschrieben, wobei ein Schwerpunkt auf den Ferromagnetismus gelegt wird, da dieser für das Materialsystem GaMnAs die entscheidende Rolle spielt. So werden die einzelnen Wechselwirkungsmechansimen des Ferromagnetismus besprochen, soweit sie bekannt sind. Diese werden dann in Bezug gesetzt zu dem Magnetismus von Halbleitern speziell zu GaMnAs.

3.1 Einführung

Festkörper lassen sich in unterschiedliche Arten von magnetischen Materialien einteilen, in dia -und paramagnetische Stoffe, in welchen keine expliziten Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten angenommen werden müssen um diese Phänomene zu verstehen und in ferro-, ferri- und antiferromagnetische Stoffe (kollektiver Magnetismus), welche gekennzeichnet sind durch eine spontane Ordnung der magnetische Momente unterhalb einer bestimmten Temperatur.
Der Magnetismus in Materie wird durch die folgende Materialgleichung beschrieben

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \tag{3.1}$$

mit dem für isotrope Medien linearen Zusammenhang zwischen $\vec{B}$ und $\vec{H}$ folgt dann:

$$\vec{M} = \chi\vec{H} \tag{3.2}$$

Allgemein ist die magnetische Suszeptibilität χ eine tensorielle Größe, welche von zugrunde liegenden Mechanismus abhängt. In den folgenden Kapitel sollen die einzelnen Phänomene näher erläutert werden.

3.2 Dia-und Paramagnetismus

3.2.1 Diamagnetismus

Der Diamagnetismus ist eine Eigenschaft aller Festkörper, doch nur diejenigen Festkörper, bei welchen der Diamagnetismus nicht durch den Para- oder einen kollektiven Magnetismus überdeckt wird, werden als diamagnetisch bezeichnet.
Der Diamagnetismus kann als ein Induktionseffekt verstanden werden. Wird ein diamagnetisches Material in ein äußeres Magnetfeld gebracht, so werden magnetische Dipole induziert,die nach der Lenz'schen Regel dem von außen angelegten Feld entgegengerichtet sind. Das bedeutet, χ ist in diesem Falle negativ, die Werte für χ liegen im $10^{-5} - 10^{-6}$-Bereich. Diese klassische Modellvorstellung des Diamagnetismus ist jedoch nicht richtig, da das Bohr-van Leeuwen Theorem folgende Aussage beinhaltet:
Magnetismus ist ein quantenmechanischer Effekt. Streng klassisch gibt es keinen Dia-, Para- oder kollektiven Magnetismus.
Bewiesen werden kann diese fundamentale Aussage über die klassische Betrachtung des Magnetismus im Ensemble, dabei wird über einen Widerspruchsbeweis gezeigt, dass in diesem die Magnetisierung immer Null ist. Der Mittelwert der z- Komponente der Magnetisierung ist gegeben durch:

$$M_z = \langle m_z \rangle = \frac{1}{Z} \int \cdots \int m_z \, e^{-\beta H} \, dx_1 \cdots dx_{3N} \, dp_1 \cdots dp3N \tag{3.3}$$

mit $\beta = 1/k_B T$, Z als die klassische Zustandssumme, die gegeben ist durch

$$Z = \int \cdots \int e^{-\beta H} \, dx_1 \cdots dx_{3N} \, dp_1 \cdots dp3N \tag{3.4}$$

Wird ein Feld eingeschaltet, so folgt für die Hamiltonfunktion:

$$H = \sum_i^{3N} \frac{1}{2m_e} (\vec{p_i} - \frac{e}{c} \vec{A_i})^2 + eV(x_1 \cdots x_{3N}) \tag{3.5}$$

eingesetzt in die Zustandssumme folgt dann:

$$Z = \int \cdots \int e^{\frac{-\beta}{2m_e} \sum_i^{3N} (p_i - \frac{e}{c} A_i)^2} \, dx_1 \cdots dx_{3N} \, dp_1 \cdots dp3N \tag{3.6}$$

$$\cdot \int \cdots \int e^{-\beta e V(x_1 \cdots x_{3N})} \, dx_1 \cdots dx_{3N} \, dp_1 \cdots dp3N \tag{3.7}$$

Dabei wird bei der Ausdruck $(p_i - \frac{e}{c} A_i) = v$ gesetzt, die Integrationsgrenzen werden dabei nicht geändert. Daraus folgt dann die Unabhängigkeit der Zustandssumme von einem äußeren Feld, da diese bei der Integration verschwindet.

Das bedeutet, dass alle magnetischen Phänomene quantenmechanischen Ursprungs sind und als solche betrachtet werden müssen.

Grundsätzlich muss zwischen dem Diamagnetismus der Isolatoren (Larmor-Diamagnetismus) und dem Diamagnetismus von Ladungsträgern (Landau-Diamagnetismus) unterschieden werden. Für den Larmor-Diamagnetismus sind die

gefüllten Elektronenschalen der Ionenrümpfe verantwortlich (z. B. Edelgase). Das Bahnmoment der freien Ladungsträger bewirkt den Landau-Diamagnetismus. In beiden Fällen wird der Diamagnetismus in der theoretischen Berechnung durch das Lösen der Schrödingergleichnug mit einer Störung erster Ordnung berücksichtigt.

3.2.2 Paramagnetismus

Paramagnetische Materialien besitzen permanente magnetische Momente. Ohne ein äußeres magnetisches Feld zeigen diese einzelnen Momente in zufällige Richtungen. Unter einem äußeren Magnetfeld werden diese im Feld ausgerichtet. Das angelegte Feld wird dadurch verstärkt, damit ist bei diesen Materialsystemen χ positiv, die Größenordnung liegt in einem Bereich von $10^{-3} - 10^{-4}$. Die permanenten Momente können aus nicht vollständig gefüllten Elektronenschalen resultieren, wie zum Beispiel bei 3d-Übergangselementen, oder aber durch die itineranten Momente der Leitungselektronen in einem Metall zustande kommen. Dies wird als Pauli-Spinparamagnetismus bezeichnet.

Das magnetische Moment eines Atoms ist verknüpft mit der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J, welche sich zusammensetzt aus der Spinquantenzahl S und der Bahndrehimpulsquantenzahl L. Die Größe des magnetischen Moments für ein einzelnes Atom wird wie folgt definiert:

$$m_z = g\mu_B J \tag{3.8}$$

g ist der so genannte Lande-Faktor, μ_B ist das Bohr-Magneton, J kann dabei ganz- oder halbzahlige Werte im Bereich von -J, -J+1,...,J annehmen. Unter der Annahme, dass die Atome mit einem äußeren Feld, welches in z-Richtung zeigt, wechselwirken, nicht jedoch untereinander, kann das mittlere magnetische Moment folgendermaßen dargestellt werden:

$$\langle m_z \rangle = \frac{\sum m_z e^{m_z \beta B}}{\sum e^{m_z \beta B}} \tag{3.9}$$

Nach Einsetzen von Gleichung 3.8 mit den erlaubten Werten von J folgt:

$$\langle m_z \rangle = \frac{\sum_{i=-J}^{J} g\mu_B i e^{g\mu_B i \beta B}}{\sum_{i=-J}^{J} e^{g\mu_B i \beta B}} \tag{3.10}$$

Diese Summen können durch Substitution auf die bekannte geometrische Reihe und deren Ableitung zurückgeführt werden und so folgt mit:

$$\sum_{s=-J}^{J} \eta^s = \frac{\eta^{-J} - \eta^{J+1}}{1-\eta} \tag{3.11}$$

$$\sum_{s=-J}^{J} s\,\eta^{s-1} = \frac{J(\eta^{J+1} - \eta^{-J-1}) - (J+1)(\eta^J - \eta^{-J})}{(1-\eta)^2} \tag{3.12}$$

$$\text{mit} \quad x = \frac{g\mu_B B}{\beta} \tag{3.13}$$

und einigen Umformungen folgt:

$$\frac{\langle m_z \rangle}{g\mu_B J} = \underbrace{\frac{\langle J_z \rangle}{J} = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2}x\right) - \frac{1}{2J}\coth\left(\frac{x}{2}\right)}_{B_J(x)} \tag{3.14}$$

wobei $B_J(x)$ als die Brioullinfunktion bezeichnet wird. In Abb. 3.1 ist diese schematisch für unterschiedliche Werte von J dargestellt.

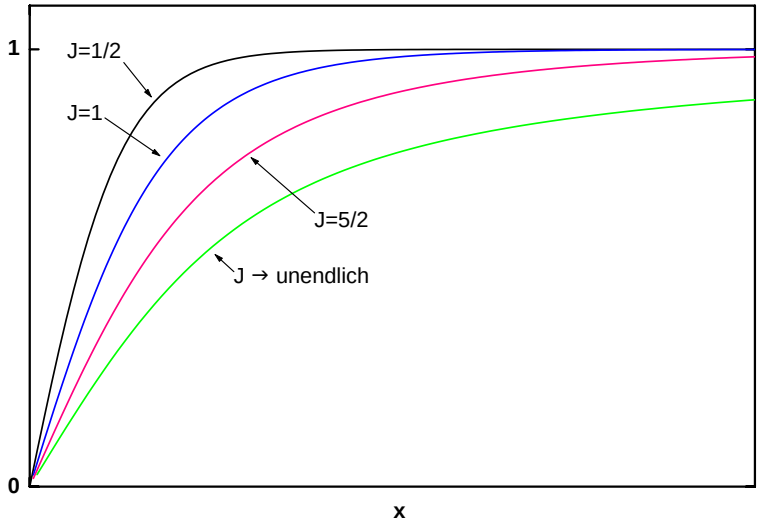

Abbildung 3.1: Brioullinfunktion für verschiedene Werte von J

Deutlich zu erkennen ist die Sättigung $B_J(x) \to 1$ für $x \to \infty$, oder $T \to 0$. Physikalisch bedeutet das, dass alle Momente parallel zum Feld ausgerichtet sind. Für hohe Temperaturen ergibt sich für die Suszeptibilität eine 1/T-Abhängigkeit, die als das Curie-Gesetz bezeichnet wird.

$$\chi(T) = \frac{C}{T}$$

Auch der Paramagnetismus wird unterteilt in den Paramagnetismus der Leitungselektronen (Pauli-Spinparamagnetismus) und den oben erläuterten Paramagnetismus der permanenten magnetischen Momente. Dieser ist in der Regel ein vielfaches größer als der Paramagnetismus der Ladungsträger. In GaMnAs sind die magnetischen Mn-Ionen für den Paramagnetismus oberhalb der Curie-Temperatur verantwortlich.

3.3 Ferromagnetismus

Ferromagnetismus, Antiferromagnetismus und Ferrimagnetismus gehören zu den sog. kollektiven Phänomenen. Diese haben die Eigenschaft, dass unter einer bestimmen Tempe-

ratur,im Falle des Ferromagnetismus und des Ferrimagnetismus als Curie-Temperatur, beim Antiferromagnetismus als Neel-Temperatur bezeichnet, eine Austauschwechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten zu einer spontanen Ordnung der Momenten führt. Dies ist im thermodynamischen Sinne ein Phasenübergang zweiter Ordnung, der sich auszeichnet durch einen theoretisch unendlichen Anstieg in der Wärmekapazität. Beim Ferromagnetismus ist somit für die Magnetisierung unterhalb der Curie-Temperatur kein äußeres Feld notwendig. Wird die Magnetisierung des Ferromagneten abhängig von einem äußeren magnetischen Feld gemessen, so ist eine Hysterese beobachtbar, die Magnetisierung geht nicht auf Null zurück ohne äußeres Feld (siehe Abb. 3.2). Hier ist zusätzlich die Neukurve eingezeichnet. Dabei handelt es sich um die erste Messung einer noch nicht magnetisierten Probe im Magnetfeld.

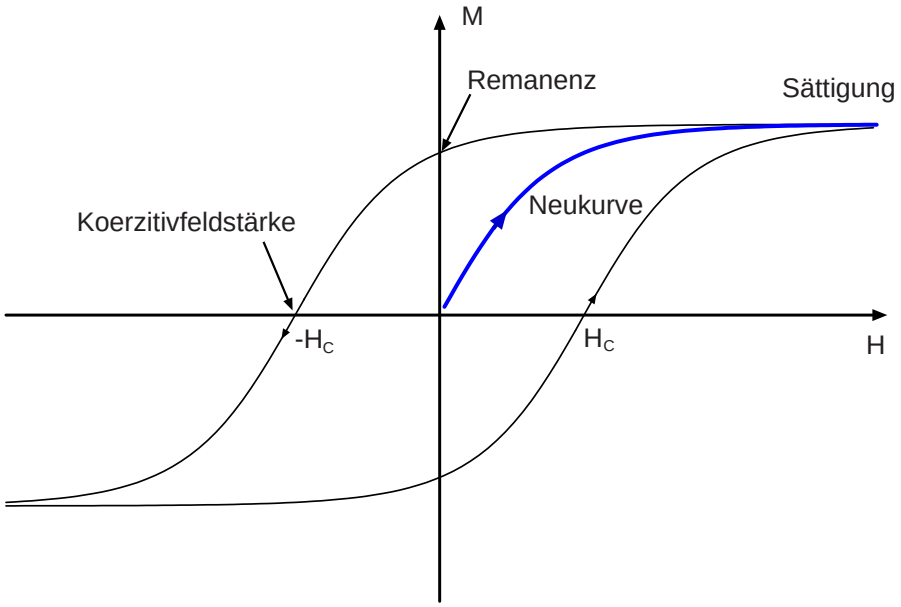

Abbildung 3.2: Die Hysterese eines Ferromagneten. Dargestellt ist die Neukurve, mit zunehmenden Feld werden die Spins ausgerichtet und die Magnetisierung geht in Sättigung. Das Feld, bei welchem die Magnetisierung Null beträgt, wird als Koerzitivfeldstärke bezeichnet. Wird das Feld wieder auf Null heruntergefahren, so bleibt die Probe magnetisiert, sie weist eine Remanenz auf.

Oberhalb der kritischen Temperatur verhalten sich diese Stoffe wie gewöhnliche Paramagnete. Die Austauschwechselwirkung ist klassisch nicht erklärbar, denn die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist für die Stärke der Kopplung deutlich zu schwach. Der Ursprung dieser mit Hilfe der Quantenmechanik aus den antisymmetrischen Wellenfunktionen gebildeten Austauschmatrixelementen ist elektrostatischer Natur. Die Ursache des Ferromagnetismus sind somit elektrische Felder, die Wirkung sind magnetische Felder. Es existiert bis heute keine abgeschlossene Theorie für den Ferromagnetismus, nur einzelne Modelle, welche jeweils bestimmte Austauschmechanismen bestimmter Materialien beschreiben, sind vorhanden. Diese sollen im folgenden Kapitel kurz beschrieben werden. Alle diese Theo-

rien führen aber auf dieselbe Form des Hamiltonoperators, wie in den nächsten Kapiteln erläutert wird.

3.3.1 Wechselwirkungen

3.3.1.1 Weiß'scher Ferromagnet

Hierbei handelt es sich um eine phenomenologische Theorie von Weiß [92]. Dabei wird ein Austauschfeld postuliert, ohne die Ursache dafür näher zu kennen. Es gibt somit ein Austauschfeld, welches proportional zur makroskopischen Magnetisierung ist.

$$\vec{B}_A = \mu_0 \vec{H}_A = \lambda \mu_0 \vec{M} \tag{3.15}$$

Durch dieses Austauschfeld verhalten sich die permanenten magnetischen Momente wie ein Langevin-Paramagnet. Daraus folgt dann für die Magnetisierung:

$$M(T) = M_0 B_J(\beta g_j \mu_B B_A) = M_0 B_J(\beta g_j \mu_B \lambda \mu_0 M(T)) \tag{3.16}$$

wobei $\beta = 1/k_B T$ und M_0 als Sättigungsmagnetisierung bezeichnet wird. $B_J(x)$ ist die Brillouin-Funktion siehe Gl. (3.14). Dies ist eine implizite Gleichung, die nur numerisch oder grafisch gelöst werden kann.

$$y_1 = \frac{M}{M_0} = B_J(x) \tag{3.17}$$

$$y_2 = x \frac{J+1}{3J} \frac{T}{T_C} \tag{3.18}$$

$$\tag{3.19}$$

Bei der graphischen Lösung ergibt sich die Magnetisierung aus dem Schnittpunkt von y_1 und y_2 mit

$$T_C = \frac{g_j \mu_B \lambda M_0 (J+1)}{3 k_B} \tag{3.20}$$

wobei T_C aus dem Steigungen der beiden Gleichungen bestimmt wird. Am Punkt T_C sind diese gleich. In Abb. 3.3 ist die grafische Lösung der Magnetisierung dargestellt. Oberhalb von T_C gibt es somit auch keine Lösung der Gleichung, da sich die beiden Funktionen dort nicht mehr schneiden. Auch kann das innere Feld aus der Formel für T_C grob abgeschätzt werden. Unter der Annahmen von $J = 1/2$ und einem $T_C = 1000°\mathrm{C}$ ergibt sich mit $B_A = \lambda M$ dann $B_A \approx 1500\mathrm{T}$, dieser Wert ist riesig und spiegelt auch die Stärke der Austauschwechselwirkung wieder. Für GaMnAs ergibt sich somit mit J = 5/2 und $T_C = 150K$ ein Wert von ≈ 32 T.

3.3.2 Curie-Weiss-Gesetz

Bei hohen Temperaturen oberhalb von T_C kann die Brillouin-Funktion näherungsweise geschrieben werden als:

$$\frac{M(T)}{M_0} \approx \frac{g_j \mu_B (J+1)}{3k_B} \left(\frac{B + \lambda M}{T} \right) \tag{3.21}$$

Daraus kann dann das Curie-Weiss-Gesetz abgeleitet werden:

$$\mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T = \chi(T) = \frac{1}{T - T_C} \tag{3.22}$$

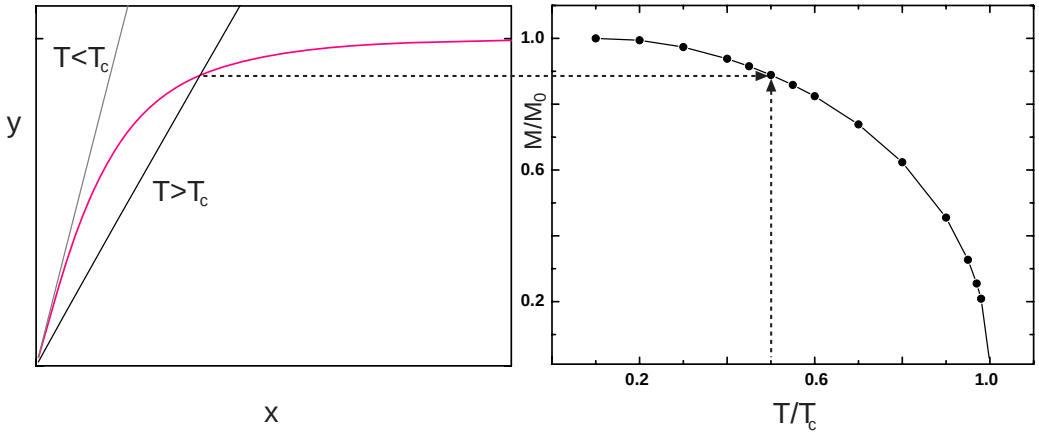

Abbildung 3.3: Darstellung der grafischen Lösung der impliziten Gleichung 3.16. Hier wird J = 5/2 verwendet, durch die Schnittpunkte der beiden Gleichungen y_1 und y_2 (siehe Gl. 3.17) kann damit die Magnetisierung dargestellt werden.

3.3.2.1 Landau Theorie

Ein anderer Zugang wurde von Landau gewählt [19], dieser Ansatz wird auch als mean field theory[1] bezeichnet, da die Spins alle ein gemitteltes Austauschfeld spüren, welches von den Nachbaratomen erzeugt wird. Die freie Energie eines Ferromagneten wird unter der Voraussetzung einer kleinen Magnetisierung in eine Potenzreihe bis zur 4 Ordnung entwickelt. Unter der Berücksichtigung, dass kein energetischer Unterschied zwischen den Spineinstellungen existiert, d. h. kein Unterschied zwischen positiver und negativer Magnetisierung bestehen darf, fallen die ungeraden Terme weg und es gilt:

$$F(M) = F_0 + a(T)M^2 + bM^4 \tag{3.23}$$

mit $a(T)$ als temperaturabhängige Variable, F_0 und b sind Konstanten. Die freie Energie muss oberhalb von T_C ein Minimum haben, wenn die Magnetisierung Null ist und unterhalb, wenn die Magnetisierung $\neq 0$ ist ohne externes Magnetfeld. Deswegen ist oberhalb von T_C $F = F_0$, so dass folgendes gelten muss:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial M} \right)_{M=0} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2} \right)_{M=0} > 0 \tag{3.24}$$

[1] Molekularfeldtheorie

Der Phasenübergang kann dann korrekt beschrieben werden, wenn $a(T)$ beim Übergang das Vorzeichen wechselt. So kann für $a(T)$ folgendes angesetzt werden: $a(T) = \alpha(T_C - T)$ mit $\alpha > 0$. Das Minimum für die freie Energie unterhalb von T_C kann jetzt wiederum aus der Ableitung bestimmt werden und damit ergibt sich die Magnetisierung zu:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial M}\right) = 0 \Rightarrow M = \left(\frac{\alpha}{2b}(T_c - T)^{\frac{1}{2}}\right) \tag{3.25}$$

Bei diesem Zugang werden allerdings Fluktuationen und Korrelationen, welche in der Nähe des Phasenübergangs eine erhebliche Rolle spielen, nicht berücksichtigt.

3.3.2.2 Das Modell von Heisenberg

Im Heisenberg-Modell wird jetzt im Gegensatz zu obigen Modell die Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn zugrundegelegt. Dieses Modell beschreibt den Magnetismus in Isolatoren sehr gut. Dabei wird ein Austauschintegral J postuliert, welches die Kopplung der benachbarten Spins bewirkt. Dadurch kann der Hamiltonoperator folgendermaßen angesetzt werden:

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_J \tag{3.26}$$

Die Begründung für die Kopplungskonstante wird später bei der Beschreibung der Wechselwirkung gegeben. Im Prinzip können alle Wechselwirkungmechanismen auf einen Heisenberg-Operator zurückgeführt werden.

3.3.2.3 Das eindimensionale Ising-Modell

Ein dem Heisenberg-Ansatz ähnliches Modell ist das so genannte Ising-Modell. Hier wird nur eine Komponente des Spins, welche in Richtung des angelegten Feldes zeigt, berücksichtigt:

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_{z_i} \vec{S}_{z_J} \tag{3.27}$$

3.3.3 Kritische Exponenten

Der Zusammenhang der Magnetisierung und der Temperatur kann im Modell von Landau theoretisch durch die Quadratwurzel ausgedrückt werden. Im Prinzip lässt sich die Magnetisierung der meisten realen Systeme durch folgende Verallgemeinerung beschreiben:

$$M \propto (T_c - T)^{\beta} \tag{3.28}$$

$$\chi \propto \frac{1}{(T - T_C)^{\gamma}} \tag{3.29}$$

Die Parameter β und γ werden dabei als die kritischen Exponenten bezeichnet. Die theoretischen Werte dieser Exponenten ist abhängig vom zugrunde liegenden Modell (siehe Tabelle (3.3.3)) [2].

Tabelle 3.1: Werte der kritischen Exponenten, abhängig vom theoretischen Modell

Modell	Landau	Weiss	Heisenberg	Ising
β	1/2	1/2	1/3	0.3 - 5/16
γ	1	1	3/4	1.25

3.3.4 Austauschwechselwirkungen

Abhängig vom Material müssen verschiedene Austauschwechselwirkungen für den Ferromagnetismus verantwortlich sein. Bei ferromagnetischen Metallen wie Eisen oder Kobalt ist eine direkte Austauschwechselwirkung verantwortlich für das Auftreten vom Ferromagnetismus. Die quasifreien Leitungselektronen vermitteln die Kopplung. Diese Austauschwechselwirkung ist extrem kurzreichweitig und kann im Hubbard-Modell beschrieben werden [92]. Die Austauschwechselwirkung bewirkt dabei eine spinabhängige Bandverschiebung unterhalb von T_C und damit für eine Spinvorzugsrichtung der Bandelektronen. Im Falle von Isolatoren, Legierungen wie Mn in einer Cu-Matrix, oder auch GaMnAs sind die Abstände zwischen den Teilchen mit magnetischen Momenten viel zu groß für einen direkten Überlapp der Wellenfunktionen, hier sind indirekte Mechanismen entscheidend. Da dies auch für GaMnAs gilt, sollen nun die indirekten Austauschintegrale näher beschrieben werden. Hierbei unterscheidet man zwischen der RKKY-Wechselwirkung, dem Superaustausch und dem Doppelaustausch.

3.3.4.1 RKKY-Wechselwirkung

In diesem Modell wird die Kopplung zwischen den magnetischen Ionen über die quasifreien Leitungselektronen vermittelt. Die Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida-Wechselwirkung (RKKY-WW) hat ihren Ursprung in der Kontakt-Hyperfein-WW zwischen dem Kernspin der Atomkerne und den Leitungselektronen (Rudermann-Kittel [110]). Dabei wird durch das Elektron der Kernspin polarisiert. Das wird von anderen Elektronen in der Umgebung „gespürt“, es bilden sich so genannte Verarmungs- und Anreicherungsschichten von Elektronen als Funktion des Abstands vom Kern. Ein benachbarter Kern nimmt dieses Verhalten wahr, dadurch kommt es zu einer Kopplung zwischen den Kernen. Diese Wechselwirkung wurde von Kasuya [60] und Yosida [133] zur Erklärung des Ferromagnetismus von Mn in einer Kupfermatrix verwendet. Bei diesem Materialsystem wurde folgender Sachverhalt festgestellt: Abhängig von der Mn-Konzentration ist die Wechselwirkung Ferromagnetisch oder Antiferromagnetisch. Dies soll im folgenden mathematisch begründet werden [92]. Ausgegangen wird hierbei von folgender vereinfachter Vorstellung: Betrachtet werden Ionen am Ort R mit definiertem Spin $\vec{S}$, die sich in einem Elektronensee befinden (siehe Abb. (3.9)).

Der Austausch zwischen den lokalisierten Spins der Ionen und den Elektronenspins, die untereinander nicht wechselwirken, ist eine Störung und wird mit dem Halitonoperator vom Heisenberg-Typ (3.3.2.2) beschrieben. Somit folgt für den Störoperator:

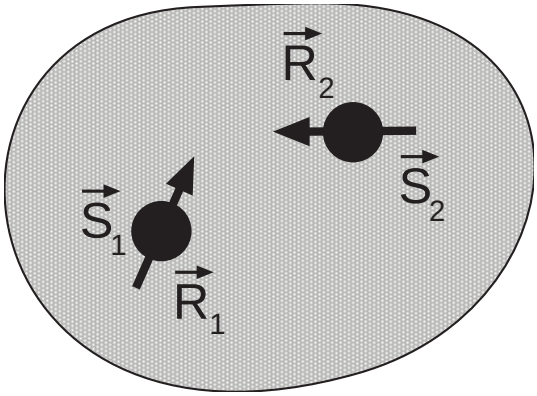

Abbildung 3.4: Ionen im Leitungselektronensee

$$\mathcal{H}_s = -I \sum_{1=1}^{2} \vec{s}_i \vec{S}_j = -I \sum_{1=1}^{2} [s_i^z S_i^z + \frac{1}{2}(s_i^+ S_i^- + s_i^- S_i^+)] \tag{3.30}$$

Durch die Ersetzung der Elektronenspins durch Erzeugungs und Vernichtungsoperatoren:

$$s_i^z = \frac{\hbar}{2}(c_{1\uparrow}^+ c_{1\uparrow} - c_{1\downarrow}^+ c_{1\downarrow}) \tag{3.31}$$

$$s_i^+ = \hbar c_{1\uparrow}^+ c_{1\downarrow} \tag{3.32}$$

$$s_i^- = \hbar c_{1\downarrow}^+ c_{1\uparrow} \tag{3.33}$$

$c_{ik}^+(c_{ik})$ erzeugt (vernichtet) ein Elektron mit Spin k am Ort $\vec{R}_i$) und durch die Transformation auf Wellenzahlen folgt somit für den Störoperator:

$$\mathcal{H} = I\frac{\hbar}{2N} \sum_{i=2}^{2} \sum_{k,q} e^{-i\vec{q}\vec{R}_i} [S_i^z (c_{\vec{q}+\vec{k}\uparrow}^+ c_{\vec{k}\uparrow} - c_{\vec{q}+\vec{k}\downarrow}^+ c_{\vec{k}\downarrow}) + S_i^+ c_{\vec{q}+\vec{k}\downarrow}^+ c_{\vec{k}\uparrow} + S_i^- c_{\vec{q}+\vec{k}\uparrow}^+ c_{\vec{k}\downarrow}] \tag{3.34}$$

Im ungestörten Zustand befinden sich die Leitungselektronen im unpolarisiertem Grundzustand, der Grundzustand kann dann als antisymmetrisiertes Produkt von Einzelelektronen geschrieben werden, wobei die Elektronen s-Charakter zeigen und so der Bahn- und Spinanteil separiert werden kann $|0m\rangle \equiv |0\rangle|m\rangle$. $|0\rangle$ ist der unpolarisierte Grundzustand und $|m\rangle$ ist eine Linearkombination aller möglichen Orientierungen der Spins. Somit lässt sich der Einfluss von $\mathcal{H}$ störungstheoretisch behandeln. Die Korrektur erster Ordnung liefert keinen Beitrag, da zum einen das Elektronensystem ohne Störung unpolarisiert ist und zum anderen Spinerhaltung vorliegt:

$$E_0^1 = \langle 0m|\mathcal{H}_s|0m\rangle \tag{3.35}$$

Für diese Wechselwirkung muss also die Störung zweiter Ordnung berechnet werden. Das Ergebnis liefert eine Energiekorrektur, welche sich als Eigenwert eines effektiven Hamiltonoperators von Heisenberg-Typ schreiben lässt:

$$\mathcal{H}^{RKKY} = -\sum_{i,j} J_{ij}^{RKKY} \vec{S}_i \vec{S}_j \tag{3.36}$$

mit der Kopplungskonstante J^{RKKY}

$$J^{RKKY} = \frac{I^2 k_F^6}{\varepsilon_F} \frac{\hbar^2 V^2}{N^2(2\pi^3)} F(2k_F R_{ij}) \tag{3.37}$$

und mit

$$F(x) = \frac{\sin x - x\cos x}{x^4} \tag{3.38}$$

Daraus geht hervor, dass die Kopplungskonstante als Funktion des Abstandes oszilliert. Das hat zur Folge, dass die Wechselwirkung entweder ferromagnetisch mit positiven Vorzeichen, oder antiferromagnetisch mit negativem Vorzeichen sein kann, was sich mit den Ergebnissen für unterschiedliche Mengen Mangan in einer Kupfermatrix vorzüglich deckt. In Abb. (3.5) ist die Funktion $F(2k_F R_{ij})$ grafisch dargestellt. Diese oszillatorischen Wechsel werden auch Friedel-Oszillationen genannt.

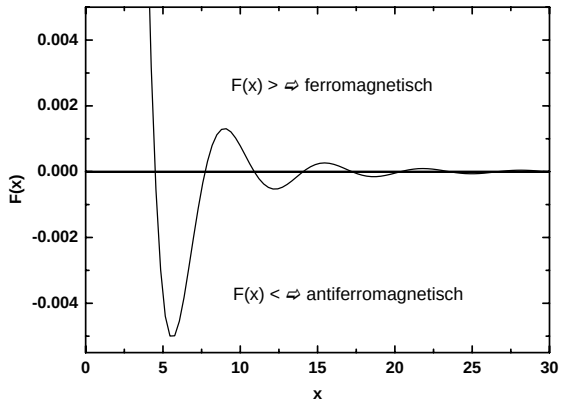

Abbildung 3.5: Die Funktion $F(x)$ mit $x = 2k_F R_{ij}$ aufgetragen über x, dadurch kommen oszillatorische Wechsel vom Ferromagnetismus zum Antiferromagnetismus zustande.

Zu erkennen ist außerdem, dass diese Wechselwirkung im Gegensatz zur direkten Wechselwirkung sehr langreichweitig ist. Sie besitzt eine Reichweite von:

$$J_{ij}^{RKKY} \sim \frac{1}{R_{ij}^3} \tag{3.39}$$

und hängt außerdem ab von der Elektronendichte der umgebenden Matrix:

$$J_{ij}^{RKKY} \sim n_e^{4/3} \tag{3.40}$$

Beispiele für Materialien mit dieser Wechselwirkung sind wie schon erwähnt CuMn und CuFe sowie GaMnAs, wie es in Abschitt (3.4.1) besprochen wird.

3.3.4.2 Superaustausch

Neben der oben besprochenen RKKY-Wechselwirkung existieren noch weitere Mechanismen, die an dieser Stelle kurz besprochen werden, da auch diese in der Diskussion von Ferromagnetismus in Halbleitern eine Rolle spielen. Der sog. Superaustausch tritt in Isolatoren auf. In diesem Fall kann die RKKY wegen der fehlenden Ladungsträger keine Rolle spielen, als Beispiel sei MnO genannt: Die Austauschkopplung erfolgt über das zwischen den Mn-Ionen gelegene Sauerstoffatom und ist in der Regel antiferromagnetisch. Da diese Wechselwirkung über relativ große Abstände funktioniert, wird sie als Superaustausch bezeichnet. In Bild (3.6) ist diese grafisch veranschaulicht. Die p-Wellenfunktionen von O überlappen mit den d-Wellenfunktionen von Mn und die Spins von Mn müssen sich dann wegen der Hundschen Regeln antiparallel einstellen, was zur antiferromagnetischer Wechselwirkung führt.

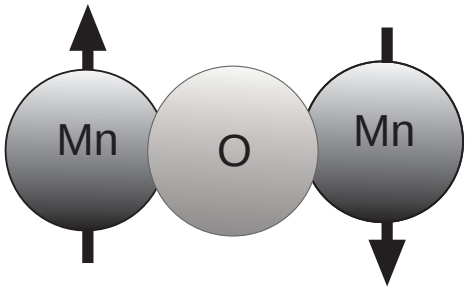

Abbildung 3.6: Superaustausch bei MnO

3.3.4.3 Doppelaustausch

Der sog. Doppelaustausch tritt in Systemen auf, bei welchen magnetische Ionen in zwei Valenzzuständen vorliegen. Als Beispiel sei hier $(La_{1-x}Ba_x)MnO_3$ genannt. Dieses Material ist ferromagnetisch für $0 < x < 1$. Mn liegt in 2 Valenzzuständen vor und zwar als Mn^{3+} und Mn^{4+}. Der Ferromagnetismus in diesem Materialsystem wurde zuerst von Zener [140] erklärt. Er erklärte das Zustandekommen des Ferromagnetismus durch Elektronen-Hopping zwischen Mn^{3+} und Mn^{4+} dafür verantwortlich. Dabei erfolgt das Hüpfen nicht direkt, sondern über ein dazwischen liegendes unmagnetisches Ion, in diesem Fall Sauerstoff. Den Vorgang kann somit folgendermaßen dargestellt werden:

$$\underbrace{Mn^{4+}}_{-}\underbrace{O^{2-}}_{e_2e_3}\underbrace{Mn^{3+}}_{e_1} \Rightarrow \underbrace{Mn^{3+}}_{e_2}\underbrace{O^{2-}}_{e_3e_1}\underbrace{Mn^{4+}}_{-} \tag{3.41}$$

mit e_1 als Überschusselektron, und e_2, e_3 als die Elektronen vom Sauerstoff. Der Name Doppelaustausch stammt also von diesen zwei simultan stattfindenden Elektonensprüngen. Diese Wechselwirkung ist in der Regel ferromagnetisch.

Zusammenfassend haben die indirekten Austauschmechanismen gemeinsam, dass die analytische Beschreibung im Rahmen der Störungsrechnung 2. Ordnung hergeleitet werden kann. Im Gegensatz zur direkten Wechselwirkung ist sie langreichweitig und kann wie bei RKKY beschrieben, auch von der umgebenden Elektronenladungsdichte abhängen. Aber auch in Isolatoren kann es zu magnetischer Ordnung kommen.

3.4 Ferromagnetismus von Halbleitern

Halbleiter lassen sich den Magnetismus betreffend in 3 Klassen einteilen (siehe Abb 3.7) [94]. Die erste Gruppe (Abb 1 in 3.7) stellt die Halbleiter dar, in welcher die magnetischen Ionen ein Subgitter bilden, so zum Beispiel EuO mit einem T_C von $\sim$ 69 K [26], oder auch MnAs mit einem T_C von $\sim$ 330 K [125]. Allerdings handelt es sich bei MnAs streng genommen nicht um einen Halbleiter, sondern um ein Halbmetall, was soviel bedeutet wie unterschiedliches Verhalten für die beiden Spinkanäle unterhalb von T_C. Für den einen Spinkanal verhält es sich wie ein Metall, für den anderen wie ein Isolator. Die Folge davon ist eine 100 % Spinpolarisation, da nur ein Spinkanal zur Leitfähigkeit beitragen kann. Das Problematische an diesen beiden ferromagnetischen Halbleitern ist deren technologische Kompatibilität mit gängigen verwendeten Halbleitern wie GaAs oder auch Si. Zur Anwendung muss zum Beispiel Spininjektion in unmagnetisches Material möglich sein. Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist deshalb das Dotieren von unmagnetischen Halbleitern wie GaAs mit magnetischen Ionen ein sehr vielversprechender Ansatz. Hierbei spricht man von verdünnten magnetischen Halbleitern, welche die 2. Gruppe bilden (Abb. 2 in (3.72)).Die letzte Gruppe sind die unmagnetischen oder genauer schwach diamagnetischen Halbleiter, wie GaAs, Si, Ge, ZnO etc..

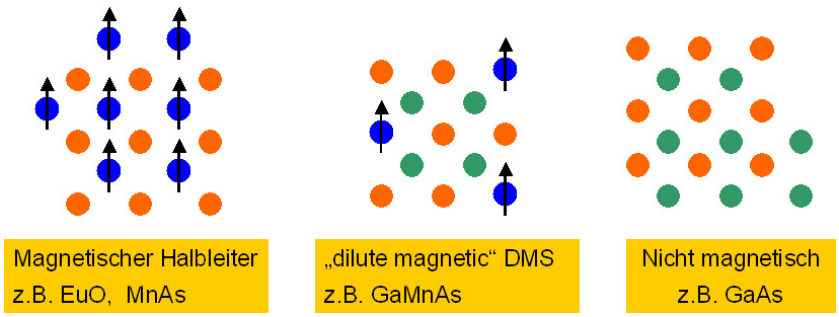

Abbildung 3.7: Einteilung von Halbleitern in Bezug auf die magnetischen Eigenschaften

Die typischen Austauschmechanismen in Halbleitern sind die indirekten Wechselwirkungen, wie sie im vorherigen Abschnitt eingeführt worden sind. So sind zum Beispiel in EuO zwei Konkurrenzprozesse vorhanden. Zum einen der antiferromagnetische Superaustausch zwischen zwei Eu- über das O-Atom, zum anderen ein ferromagnetischer Superaustausch zwischen Eu-Atomen [26]. Der ferromagnetische Superaustausch kann dabei zurückgeführt werden auf eine ferromagnetische s-f Kopplung [30]. Im Falle von verdünnten magnetischen Halbleitern (DMS) wie GaMnAs und auch andere Mn-haltigen III-V- und auch

II-VI-Halbleitern ist die indirekte Kopplung über die Ladungsträger der entscheidende Mechanismus. Bei diesen Halbleitern liegen die Mn-d-Niveaus im Valenzband. Dies ist in der Abbildung (3.8) nochmals gezeigt. In der Abbildung ist eine Berechnung der totalen und partiellen Zustandsdichten dargestellt. Berechnet wurde dies innerhalb der Dichtefunktionaltheorie (DFT), die eine ab-initio-Methode darstellt. Mit Hilfe der DFT ist es möglich, Kristalleigenschaften wie Bandstruktur oder auch Zustandsdichten zu berechnen [48, 70, 103, 112]. Für diese Berechnung wurde das Programm SFHIngX[2] verwendet.

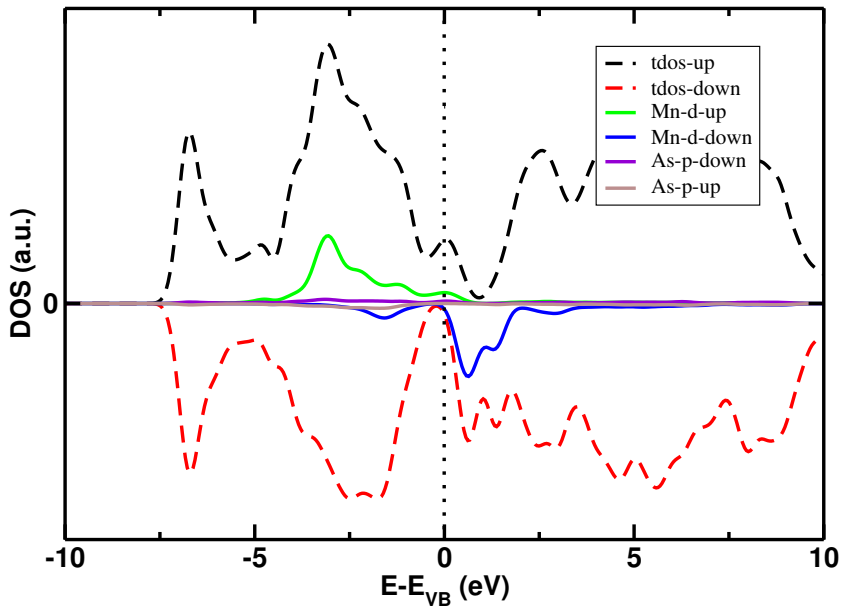

Abbildung 3.8: Partielle und totale Zustandsdichten von GaMnAs für beide Spinkanäle. Die Mn-d-Niveaus liegen für den einen Spinkanal im Valenzband.

Gleichzeitig ist Mn ein Akzeptor, wobei Löcher einen p-artigen Charakter zeigen. Dies führt zu der antiferromagnetischen p-d-Austauschwechselwirkung zwischen dem Mn und dem Loch und damit zwischen zwei Mn-Atomen zu einer ferromagnetischen Wechselwirkung. Bei anderen Übergangsmetallen, wie zum Beispiel Eisen, liegen die d-Niveaus laut theoretischen Berechnungen nicht im Valenzband, sondern in der Bandlücke. Hierbei könnte der Doppelaustausch der entscheidende Mechanismus sein [17]. Wichtig bleibt also festzuhalten, dass in DMS normalerweise ohne Ladungsträger eine antiferromagnetische Kopplung vorherrscht, also die Wechselwirkung über Superaustausch. Um Ferromagnetismus zu erreichen, muss diese Kopplung damit zuerst kompensiert werden.

3.4.1 Ferromagnetismus von GaMnAs

In diesem Materialsystem kommt der Ferromagnetismus über den indirekten Austausch der Mn-Ionen über die Löcher zustande, wie in Abb. schematisch dargestellt.

[2]Entwickelt von S. Boeck, L. Ismer, A. Dick (Fritz-Haber-Institut der Max Planck Gesellschaft Berlin)und J. Neugebauer (Universität Paderborn)

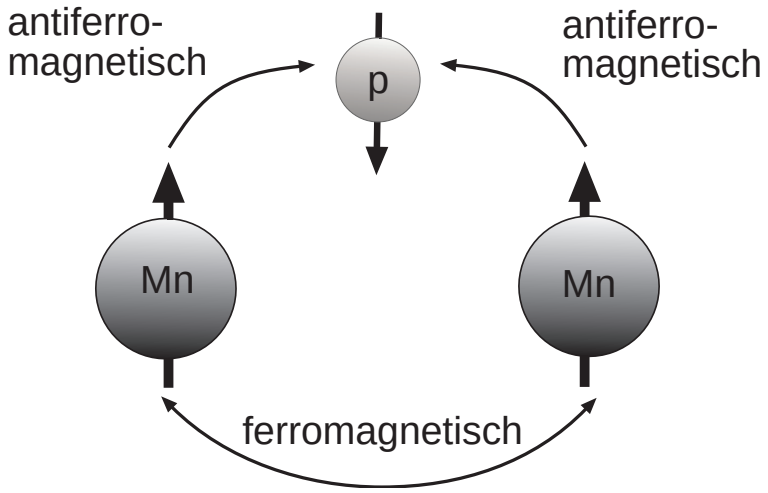

Abbildung 3.9: Kopplung der Mn-Spins über die Löcher. Die Wechselwirkung zwischen Löchern und Mn ist ferromagnetisch, was zu einer ferromagnetischen Ordnung zwischen den Mn-Spins führt.

Diese Austauschwechselwirkung kann wieder mit dem Hamiltonoperator vom Heisenberg-Typ beschrieben werden:

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \tag{3.42}$$

Die Zustandsdichte der Ladungsträger am Ferminiveau ergibt sich zu

$$\rho_(\varepsilon_F) = \frac{1}{\pi^2} m^* \frac{k_F}{\hbar^2} \tag{3.43}$$

mit der effektiven Masse m^* und dem Fermiwellenvektor k_F. Das Austauschintegral dieser Ladungsträger und den magnetischen Ionen kann geschrieben werden als:

$$\mathcal{H}_I = I\vec{s}\vec{S}_i \delta(\vec{R} - \vec{R}_i) \tag{3.44}$$

Somit kann folgende Form für das Austauschintergal J_{ij} extrahiert werden [27]:

$$J_{ij} = \frac{\rho(\varepsilon_F) k_F I^2}{2\pi} F(2k_F|r_i - r_j|)|\varphi_0(\zeta_i)|^2 |\varphi_0(\zeta_j)|^2 \tag{3.45}$$

wobei $F(x) = (\sin - x\cos)/x^4$ wie in Kap. (3.3.4.1) besprochen und $\varphi_0(\zeta_i)$ die einhüllende Grundzustandswellenfunktion der Ladungsträger ist. Die Curie-Temperatur für die Spins an der Stelle ζ ergibt sich im Rahmen der RKKY-Theorie zu:

$$\theta(\zeta) = S(S+1)\tilde{x} N_0 \rho(\varepsilon_F) |\varphi_0(\zeta)|^2 \frac{I^2}{12 k_B} \tag{3.46}$$

Anhand der Formel lassen sich auch wichtige Parameter für den Wert von θ feststellen:

- Durch die Zustandsdichte geht auch m^* in θ ein. Da die effektive Masse von Löchern immer größer als die effektiven Massen von Elektronen ist, können höhere Curie-Temperaturen für Materialien mit Löchern als Ladungsträgern erwartet werden.(Um

ein Beispiel zu geben: bei GaAs ist $m^* = 0.067m_e$ für Elektronen, und $m^* = 0.09m_e$ für leichte Löcher und $m^* = 0.33m_e$ für schwere Löcher.)

- Der zweite wichtige Parameter ist das Austauschintegral I der p-d (Mn-d-Niveau und Loch)Wechselwirkung, in der Literatur auch als $N_0\beta$ bezeichnet. Es existieren eine ganze Reihe von experimentell und theoretisch bestimmten Werten für $N_0\beta$ zwischen -1 und -3 eV[14, 100, 85]. Auch das Vorzeichen wurde kontrovers diskutiert. Der Wert, der momentan bei der Diskussion von GaMnAs verwendet wird, ist $N_0\beta = -1.2eV$ für metallische oder fast metallische Proben [93]. Das Austauschintegral $N_0\alpha$ im Falle von Elektronen als Ladungsträgern ist kleiner als $N_0\beta$ durch die schwächere Wechselwirkung zwischen dem s-artigen Elektronen und den d-Niveaus der Übergangselemente [27], zum Beispiel p- und n-Typ von CdMnTe, hier erhält man Werte für $N_0\alpha = 0.22$ und $N_0\beta = -0.88$ [25].

Daraus kann somit geschlossen werden, dass in p-dotieren DMS mit höheren Curie-Temperaturen gerechnet werden kann unter der Bedingung, dass die indirekte Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern und magnetischen Ionen für den Ferromagnetismus verantwortlich ist. Auch gibt es bis heute keinen typischen III-V und II-VI Halbleiter, in welchem mit Elektronen als Ladungsträger bei indirekter Austauschwechselwirkung höhere Curie-Temperaturen erzielt worden sind.

Im Falle von GaMnAs kann die Wechselwirkung auch einfacher hergeleitet werden, und zwar mit dem Modell von Zener [139, 141]. Zener hat ebenso die indirekte Wechselwirkung über die Ladungsträger postuliert, nur ohne die Friedelozillationen, welche bei RKKY für den Wechsel von Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus verantwortlich sind. Aus dem Zenermodell folgt mit der Molekularfeldnäherung die gleiche Formel für die Curie-Temperatur wie über RKKY hergeleitet (siehe Gl.(3.46))[27]. Bei diesem Ansatz wird die Magnetisierung begründet über ein externes Magnetfeld H und ein Molekularfeld, welches von den Ladungsträgern hervorgerufen wird: $H^M = I(n_\downarrow - n_\uparrow)/2g\mu_B$, mit $n\uparrow, n\downarrow$ als die Spin-up bzw. Spin-down Ladungsträgerdichte. Das führt auf die Magnetisierung mit der schon bekannten Brioullinfunktion B_s (Gl. 3.14):

$$M(T,H) = g\mu_B\tilde{x}N_0SB_S(T+T_0, H+H^M) \tag{3.47}$$

Diese Beschreibung führt deswegen auf das gleiche Ergebnis wie beim RKKY-Model, da der Abstand zweier benachbarter Spins, durch die Anzahl der enthaltenen magnetischen Ionen festgelegt, viel kleiner als die Oszillationslänge ist. Das heißt:

$$(\frac{4\pi\tilde{x}N_0}{3})^{1/3} \ll \frac{2\pi}{k_F} \tag{3.48}$$

Im Rahmen des Zenermodells kann also GaMnAs korrekt beschrieben werden, wenn noch Bandstruktureffekte (kp-Wechselwirkung und Spin-Bahn-Wechselwirkung) berücksichtigt werden. Damit folgt für T_C unter der Berücksichtigung von ferromagnetischen T_F und antiferrimagnetischen T_{AF}- Beiträgen:

$$T_C = T_F - T_{AF} = \frac{xN_0\beta S(S+1)A_F\rho(\varepsilon_F)}{12k_B} \tag{3.49}$$

wobei bei GaMnAs T_{AF} gleich Null gesetzt wird. A_F wird Fermi-Liquid-Parameter genannt, durch diesen Parameter wird die Wechselwirkung der Ladungsträger untereinander berücksichtigt und beträgt bei GaMnAs 1.2 [54]. Wichtig bei der Diskussion von GaMnAs ist zu erwähnen, dass nicht nur in der metallischen Phase, sondern auch in der in der isolierenden Phase Ferromagnetismus auftritt. Dies kann im Rahmen des Zwei-Fluid-Modells erklärt werden [28]. Die zentrale Aussage dieses Modells ist, dass die Löcher in schwach lokalisierten Zuständen die langreichweitigen Wechselwirkungen auf der isolierenden Seite des Metall-Isolator-Übergangs bewirken.

3.4.1.1 Grenzen des Zenermodells

Da dies ein Mean-field-Modell ist und keine exakte Beschreibung, können nicht alle möglichen Effekte berücksichtigt werden. So werden in diesem Modell keine Fluktuationen in der Magnetisierung oder lokalen Effekte berücksichtigt. Fluktuationen können unter anderem um T_C auftreten. Auch ist das Modell vermutlich nicht anwendbar auf andere Übergangselemente als Mn in GaAs. In Fall von GaMnAs liegen die d-Levels von Mn im Valenzband und damit ist die pd-Austauschwechselwirkung zwischen Mn-d-Niveaus und Löchern möglich (siehe Abb. (3.8)). Mit anderen Elementen oder auch in anderen Halbleitern ist dies nicht unbedingt der Fall [114].

Auch wird vorausgesetzt, dass die Spins lokalisiert sind und die Elektronen von Mn nicht am Ladungstransport teilnehmen. Doch zwischen den d-Orbitalen und den p-Orbitalen von As können durch die Hybridisierung Fluktuationen entstehen, und so können die Elektronen einem Beitrag liefern. Bei starker Kompensation muss die obige Abschätzung des Abstandes der magnetisch aktiven Ionen zu k_F nicht mehr zutreffen und so können auch antiferromagnetische Kopplungen auftreten. Auch wird in diesem Modell die in diesem Materialsystem real auftretenden Defekte und daraus entstehenden Eigenschaften nicht berücksichtigt. So zum Beispiel der antiferromagnetische Superaustausch zwischen Mn_{Ga} und Mn_I (siehe Kapitel 2.3). Unter dem Mn-Gehalt, welcher in der Formel für T_C enthalten ist, muss der effektive Mn-Gehalt verstanden werden, dass heißt der Wert, der nach Abzug der kompensierenden Defekte übrig bleibt. In „as-grown“-Schichten beträgt dieser aktive Mn-Gehalt ca. 30-50% des eingebauten Mangans.

Zusammenfassend kann also folgendes festgehalten werden:
In Halbleitern, speziell in GaMnAs, sind für das Zustandekommen des Ferromagnetismus indirekte Wechselwirkungen verantwortlich. Der Unterschied zischen den III-V und den II-VI Halbleitern besteht vor allem darin, dass bei II-VI Halbleitern immer zuerst der antiferromagnetische Superaustausch kompensiert werden muss, um Ferromagnetismus zu erzielen. Dies ist auf die gebundenen magnetischen Polaronen zurückzuführen, welche durch an lokalisierten Störstellen eingefangenen Ladungsträgern gebildet werden. Sie sind auf beiden Seiten des Metall-Isolator-Übergang präsent [115]. Diese bilden sich bevorzugt nahe Paaren von ionisiereten Akzeptoren, dies führt bei III-V Halbleitern zu einer ferromagnetischen Anordnung durch Doppelaustausch (3.3.4.3) nahe der Mn-Ionen. Im Vergleich dazu bilden sich in II-VI Halbleitern die magnetischen Polaronen nicht in

der Nähe von Mangan, die Paare koppeln antiferromagnetisch [28]. Aus dem einfacheren Zenermodell lässt sich die gleiche Formel für T_C herleiten wie aus den Ansatz über die RKKY-Wechselwirkung, was sich auf die in GaMnAs nicht relevanten Friedel-Oszillationen zurückführen lässt. Wichtig ist der Zusammenhang zwischen T_C und der Ladungsträgerdichte p und der Mangan-Konzentration x_{Mn}, welcher von Dietl postuliert wurde als [29]:

$$T_C \propto x_{Mn} \cdot p^{1/3} \tag{3.50}$$

Um also hohe Curie-Temperaturen zu erzielen, muss die Mangan-Konzentration und die Ladungsträgerdichte möglichst hoch sein.

Kapitel 4

Magnetische Eigenschaften von GaMnAs

Es existieren zahlreiche Methoden, Magnetismus zu klassifizieren und zu analysieren. Durch diese können unterschiedliche Aspekte des Magnetismus untersucht werden. Für eine fundierte Diskussion magnetischer Eigenschaften sollten verschiedene Messmethoden herangezogen werden. Hier wurden vor allem zwei Methoden verwandt, zum einen wurde die Magnetisierung direkt mittels SQUID[1]-Magnetometer gemessen, zum anderen über Transporteigenschaften im Magnetfeld Rückschlüsse über die magnetischen Eigenschaften gezogen. Beide Methoden sollen hier kurz beschrieben werden, um sie danach anhand von Messergebnissen genauer zu diskutieren.

- Das SQUID-Magnetometer ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung der magnetischen Eigenschaften, so der Magnetisierung und der Curie-Temperatur. Zur Messung müssen die Proben auch nicht präpariert werden, im Gegensatz zu Transportmessungen, sondern es kann anhand eines unbehandelten Probenstückes die Art der Magnetisierung bestimmt werden. Auch kann diese Messung Aussagen liefern über die Magnetisierung pro Volumen und pro Atom. Der Nachteil dieser Methode ist, dass hier nicht festgestellt werden kann, wie der Magnetismus zustande kommt. So ist zum Beispiel denkbar, dass innerhalb von Clustern, welche bei bestimmten Wachstumsbedingungen innerhalb einer Schicht auftreten können, Ferromagnetismus auftritt. Zum Beispiel sind MnAs-Cluster ferromagnetisch mit einer Curie-Temperatur von 330° K. Das SQUID-Magnetometer würde damit Ferromagmetismus bei Raumtemperatur messen. Allerdings ist dieser Ferromagnetismus nicht elektronisch nutzbar für Bauelemente, da er nur innerhalb der Cluster besteht. Nur spinpolarisierte Ladungsträger ermöglichen Spininjektion in unmagnetische Schichten, im Falle von Clustern werden die innerhalb der Cluster spinpolariesierten Ladungsträger an der Grenzfläche durch Streuung depolarisiert. Ein prominentes Beispiel für solch eine schwierige Interpretation des Ferromagnetismus ist die Diskussion von GaMnN. Hier

[1] Superconducting quantum interference device

wurde ein T_C von ca 940° K mittels SQUID-Magnetometers gemessen [113]. Allerdings wird dieses T_C durch Mn-angereicherte Cluster verursacht und nicht, wie zuerst gedacht, durch eine Kopplung von Ladungsträgern und Mn [24]. Um den Ferromagnetismus, welcher durch Ladungsträger verursacht wird, nachzuweisen, müssen also Transportmessungen in die Diskussion miteinbezogen werden.

- Aus Transportmessungen kann mittels des Hall-Effektes und des Magnetowiderstandes abhängig von der Temperatur das Verhalten im Magnetfeld untersucht werden. Allerdings müssen dabei die Ladungsträger für das Zustandekommen des Magnetismus verantwortlich sein. So treten bei Messungen an GaMnAs Hysteresen unterhalb der Curie-Temperatur auf und auch die Form der Magnetisierungskurve kann bei Messungen in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt werden. Allerdings können nur qualitative Aussagen über die Magnetisierung gemacht werden, quantitative Aussagen sind nicht möglich.

In den nächsten Kapiteln werden zunächst die Messmethoden vorgestellt, um dann in der Analyse nochmals auf die eben erwähnten Punkte genauer einzugehen.

4.1 SQUID-Magnetometer-Messungen

Die SQUID-Magnetometer-Messungen[2] wurden mit einem kommerziellen Gerät der Marke QUANTUM DESIGN MPMS5 SQUID-Magnetometer durchgeführt. Dieses Messinstrument ermöglicht Magnetisierungsmessungen in Magnetfeldern bis zu 5T und in einem Temperaturbereich von 2 bis 400 K.

Beim SQUID-Magnetometer wird die vom Magnetfeld der Probe in einer supraleitenden Spule induzierte Spannung gemessen. Ein so genannter Josephson-Kontakt[3] ermöglicht diese hochsensitive Messung. Zur Detektion wird ein Flusstransformator verwendet: eine Spule mit vielen Windungen erfasst den von der Probe erzeugten Magnetfluss. Gemessen wird dabei die Spannungsdifferenz infolge der Flussänderung, die zwischen den Induktionsspulen durch das Bewegen des Probenhalters auftritt [66]. Dieses Signal wird in das SQUID-Magnetometer, welches sich in einem magnetisch abgeschirmten Bereich befindet, eingespeist. In Abbildung (4.1) ist der prinzipielle Aufbau eines SQUID-Magnetometers dargestellt.

So sind kleinste Magnetfelder im Bereich von wenigen nT zu detektieren. Ein für GaMnAs typisches Beispiel ist in Abb. (4.2) gegeben. Daraus kann dann auch die Magnetisierung, also das magnetische Moment pro Volumen, berechnet werden über die Formel

$$M_s = n_{Mn} g J \mu_B \tag{4.1}$$

[2]Die SQUID-Magnetometer-Messungen wurden in der Abteilung Festkörperphysik der Universität Ulm von K.Zürn und J. Eisenmenger durchgeführt.

[3]Ein Josephson-Kontakt besteht aus zwei Supraleitern die in sehr schwachem Kontakt stehen, zum Beispiel getrennt durch eine Oxydschicht.

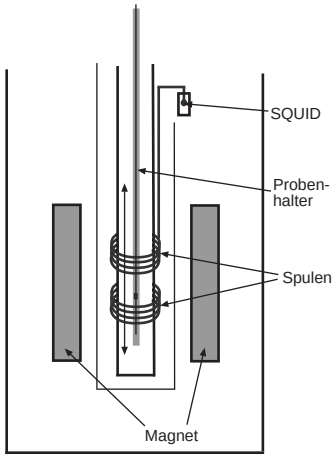

Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau eines SQUID-Magnetometers

wobei mit M_s die Sättigungsmagnetisierung bezeichnet und hier für GaMnAs J=1, g = 2.77 angesetzt wird [42, 119]. Diese Werte wurden durch ESR[4] Messungen ermittelt. Durch die antiferromagnetische Kopplung zwischen Mangan mit Spin S = 5/2 und einem Loch mit Spin j = 3/2 ergibt sich der Grundzustand mit $J = S + j$ zu $J = 1$. Bei dieser Probe folgt dann mit $n_{Mn} = 1.1 \cdot 10^{27} 1/m^3$ das magnetische Moment $M_s = 21.5 kA/m$.
Deutlich zu erkennen ist in dem Graphen der Unterschied zwischen der leichten und der harten Achse der Magnetisierung. Damit ist folgender Sachverhalt gemeint: Wie im Bild zu sehen sind die magnetischen Eigenschaften abhängig von der Richtung des angelegten magnetischen Feldes. Die leichte Achse liegt in der Ebene der Probe, die harte Achse ist senkrecht zur Probe gerichtet, das heißt in der harten Achse ist ein größeres Feld vonnöten um die Spins voll auszurichten. Dieses Ergebnis is typisch für kompressiv verspanntes GaMnAs (siehe auch 2)[96]. Allerdings bleibt festzuhalten, dass auch in der harten Achse die Spins bei einem relativ kleinen Feld um $H = 400 kA/m$ voll ausgerichtet sind, was sich auch mit Ergebnissen aus einer anderen Veröffentlichung deckt [79].

Dabei erhält man aus der Magnetisierungskurve bei 5 K ein magnetisches Moment von 2.1 μ_B pro Mn-Atom. Der Wert der Sättigungsmagnetisierung, unter der Annahme, dass alle Mn-Atome zur Magnetisierung beitragen würden, lässt sich ebenso aus obiger Formel abschätzen und ergibt sich zu H = 28.9 kA/m. Das bedeutet, dass die gemessene Magnetisierung mit H ∼24 kA/m unterhalb des zu erwartenden Wertes liegt. Nur ≈ 76 % der Mn-Atome tragen zur Magnetisierung bei. Das ist aber durch die in Kapitel (2) diskutierten Defekte, welche die magnetischen Eigenschaften kompensieren, zu erklären, so koppeln die Mn_I und ein benachbartes Mn_{Ga} antiferromagnetisch. In der leichten Achse betrugen die Koerzitivfeldstärken bei Proben mit einer Dicke von 200 bis 1200 nm immer zwischen 4 und 7 kA/m. Ein Beispiel einer Hysterese, in welcher die Koerzitivfeldstärke und das fast vollständige Umklappen der Magnetisierung innerhalb eines sehr schmalen Bereiches gut abzulesen ist, ist in Abb (4.3) gegeben. Dieses schnelle und vollständige Umklappen

[4]Electron Spin Resonance, deutsch: Elektronenspinresonanz

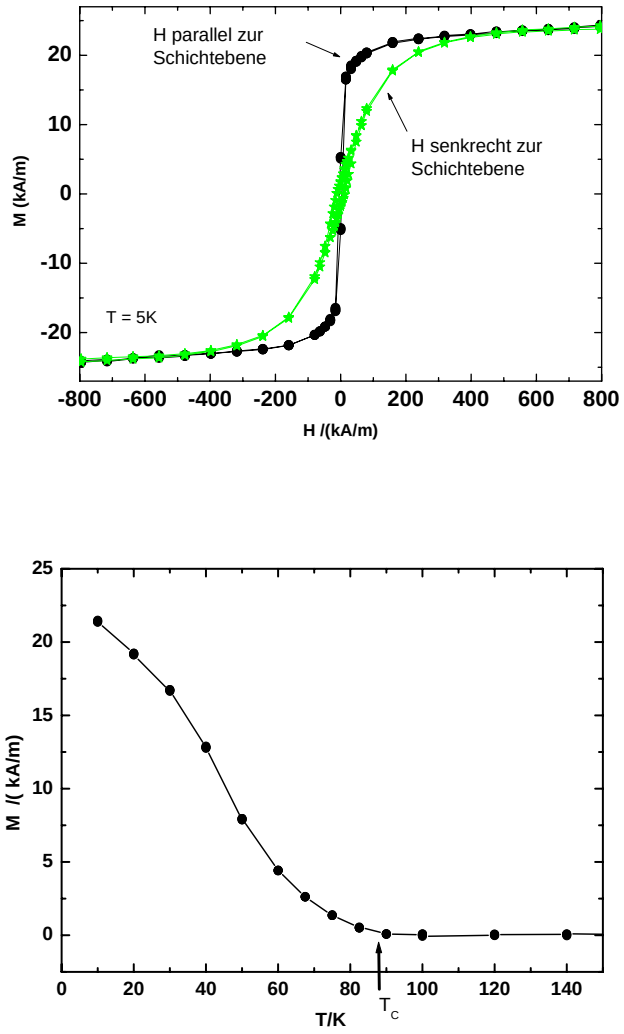

Abbildung 4.2: Typische Magnetisierungsmessung für eine GaMnAs Probe (B049) mit 5.1 % Mn Oben: Magnetisierung abhängig vom Feld, hier gemessen einmal mit Feld $\perp$ zur Schicht und einmal || zur Schicht aus [42], der diamagnetische Anteil wurde dabei abgezogen. Unten: Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur mit B $\approx$ 4 kA/m, dabei ist ein T_C von 87 K abzulesen

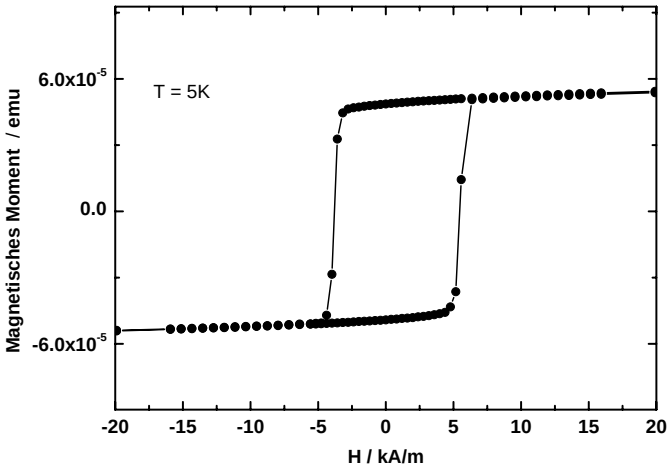

Abbildung 4.3: Hysterese einer GaMnAs-Probe B281 mit 4 % Mn, die Koerzitivfeldstärke beträgt bei dieser Probe H = 5 kA/m, dies entspricht $B = \mu_0 H = 6.3$ mT

wird weichmagnetischen Materialien zugeschrieben.

Die Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur weist jedoch eine von der theoretisch zu erwartenden Kurve deutlich verschiedene Form auf (siehe Abb. (4.4)), auch beim Heranziehen sämtlicher Theorien, welche normalerweise die Magnetisierung sehr gut beschreiben, kann keine Übereinstimmung gefunden werden.

Eine ausführliche Erläuterung dieses Verhaltens soll im folgenden Kapitel gegeben werden.

4.1.1 Inhomogenität von GaMnAs Proben

Durch an GaMnAs durchgeführte FMR-Messungen[5] [41] konnte ein weiteres Merkmal dieses Materialsystems herausgearbeitet werden. So zeigten die Messungen ein Ergebnis, welches nur durch Annahme einer inhomogenen Magnetisierung innerhalb der GaMnAs-Schichten erklärbar ist. Nach diesen Resultaten nahm die Magnetisierung innerhalb der Schichten von der Oberfläche zum Substrat hin ab, die Probe wies einen Gradienten in der Magnetisierung auf. Da die Magnetisierung von 2 Parametern abhängt, der Mn-Gehalte und die Ladungsträgerdichte [28], kann dieser Gradient folgende Ursachen haben: Zum einem könnte er zurückgeführt werden auf einen unterschiedlichen Einbau der Mn-Atome innerhalb des Wachstumsprozesses, zum anderen auf ein inhomogenes Ladungsträgerprofil, welches mit einem Gradienten der Defekte verbunden wäre. Um dies näher zu untersuchen, wurden Teile der Probe B049 zu verschiedenen Ätztiefen geätzt. Die einzelnen Stücke wurden nun mit dem SQUID-Magnetometer gemessen und ergaben das folgende Bild (4.5). Die Curie-Temperatur sank in den geätzten Schichten von 87 auf 55 K.

[5] Ferromagnetic Resonance, deutsch: Ferromagnetische Resonanz

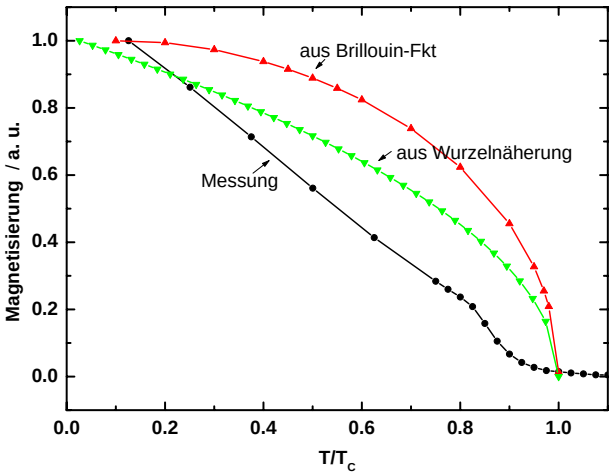

Abbildung 4.4: Magnetisierung über Temperatur der GaMnAs Probe B281(gemessen bei einem kleinen Feld B $\sim$ 4kA/m) und der Vergleich mit theoretisch zu erwarteten Magnetisierungskurven, einmal mit der numerischen Lösung der impliziten Gleichung der Magnetisierung, und zum anderen mit der Näherung über die Wurzelabhängigkeit der Magnetisiernug (siehe 3.3.1.1)

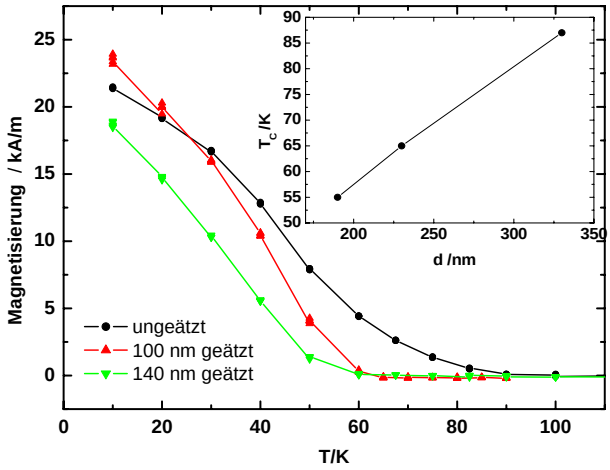

Abbildung 4.5: Vergleich der Magnetisierung über Temperatur der GaMnAs Probe B049 mit unterschiedlichen Ätztiefen. Deutlich zu erkennen ist die Abnahme der Curie-Temperatur von 87 K auf nur noch 55 K bei einer Ätztiefe von 140 nm

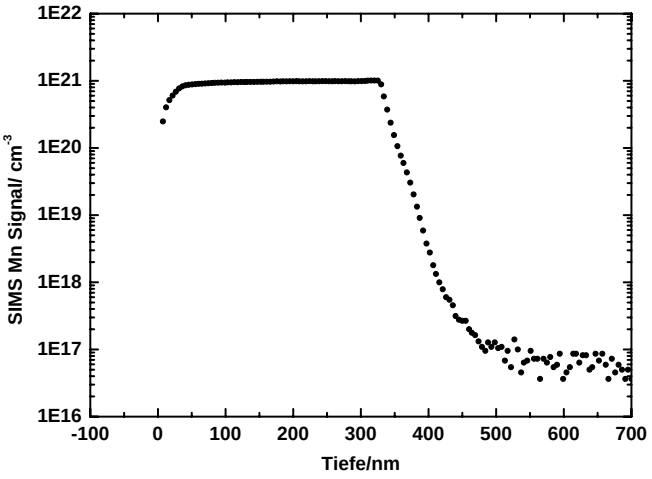

Abbildung 4.6: SIMS-Messunegen an der Probe B049 (aus [42]), ein Gradient in der Mn-Konzentration ist nicht zu erkennen. Die Mn-Konzentration wurde auf den aus HRXRD-Messungen bestimmten Mn-Gehalt kalibriert.

Die Mn-Verteilung in Abhängigkeit von der Tiefe der Schicht kann mit Hilfe von SIMS[6]-Messungen bestimmt werden. Dabei ist zu beachten, dass wegen fehlender Kalibrierungsproben keine quantitative Aussage über den Mn-Gehalt möglich ist. Die Mn-Konzentration wurde somit normiert auf die Konzentration, welche durch andere Verfahren wie HRXRD und Messungen des Mn-Flusses während des Wachstums bestimmt worden ist.

In der Abbildung (4.6) ist das SIMS-Profil der Probe B049 zu sehen (diese Messung ist aus der Doktorarbeit von S. Gönnenwein entnommen [42]), die Mn-Konzentration ist innerhalb der Schicht homogen verteilt. Der Gradient in der Magnetisierung muss nach diesen Ergebnissen also durch eine nicht homogene Verteilung der Ladungsträger zustande kommen. Für die Messung des Tiefenprofils der Ladungsträger innerhalb einer Schicht bietet sich EVC[7]-Profiling an. Dieses Verfahren soll kurz erläutert werden.

4.1.1.1 ECV Messung an GaMnAs

Zur Bestimmung der Ladungsträger können unterschiedliche Methoden verwendet werden, so CV[8]- und ECV[9]-Messungen. Das ECV-Messprinzip basiert auf der CV-Messung zur Bestimmung von Ladungsträgern, welche bei so hoch dotierten Materialien aber nicht anwendbar ist, da hierfür ein Schottky-Kontakt zwischen einem Metall und dem Halbleiter

[6]secondary ion mass spectroscopy Eine genaue Beschreibung dieser Methode findet man in [37]

[7]Electrochemical -Capacitance-Voltage

[8]Capacitance voltage, deutsch Kapazitäts-Spannungsmessung

[9]Etch capacitance voltage profiling, deutsch Ätz-Kapazitäts-Spannungsmessung

benötigt wird. In so hoch dotierten Materialien zeigt ein Metallkontakt nur ohmsches Verhalten, dadurch bildet sich keine Barriere zwischen dem Metall und dem Halbleiter aus.

Diese Messungen wurden fast ausschließlich in Braunschweig von E. Peiner durchgeführt unter Benutzung eines Bio-Rad PN4200-Pofilers. Dabei ist ein Elektrolyt (250 mg wässrige Lösung von 2.0g NaOH und EDTA) in Kontakt mit der Probe und bildet so einen Elektrolyt-Halbleiterkontakt. Durch den Elektrolyten wird auch der Ätzprozess ermöglicht. Die Kapazität des so gebildeten Schottky-Kontaktes kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden [64]:

$$C^2 = \frac{A\varepsilon_0\varepsilon_r N}{2V} \tag{4.2}$$

Dabei bezeichnet A die Grenzfläche, N die Ladungsträgerkonzentration, V die Spannung, ε_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum und ε_r die materialspezifische Dielektrizitätskonstante. Diese Gleichung, in differentieller Form geschrieben in Abhängigkeit von der Tiefe $N(x)$, welche der Verarmungsszone entspricht, ist dann:

$$N(w_d) = \frac{C^3}{qA^2\varepsilon_0\varepsilon_r}\left(\frac{dC}{dV}\right)^{-1} \tag{4.3}$$

wobei w_d die Verarmungszone ist mit der Breite:

$$w_d = \frac{A\varepsilon_0\varepsilon_r}{C} \tag{4.4}$$

Zusätzlich wird, um die weggeätzte Schicht zu berechnen, der Strom in der Ätzlösung integriert nach Faradays Gesetz:

$$w_r = \frac{M}{Fz\rho A}\int I\,dt \tag{4.5}$$

mit F als die Faradaysche Konstante (F = 96490 AsMmol^{-1}), M Molekulargewicht (M= 144.6), z die effektive Valenzzahl (z = 6) und ρ die Dichte ($\rho = 5.36 g/cm^3$). Für die korrekte Berechnung der Ladungsträgerdichte muss dann mit der korrigierten Tiefe $x = w_d + w_r$ gerechnet werden.

Diese Methode liefert also die Möglichkeit, ein Ladungsträgerprofil zu bestimmen. Für die Probe B049 ist in Abb. (4.7) das Ergebnis dargestellt, welches ganz deutlich einen Gradienten in der Ladungsträgerdichte zeigt. Die Inhomogenität in der Magnetisierung und auch in der Curie-Temperatur kann somit auf einen Gradienten in der Ladungsträgerdichte zurückgeführt werden. Durch die sehr hohe Dotierung, ebenso wie durch das mögliche Auftreten von Leckströmen und die Meßanordnung bedingt, besitzen bei ECV-Messungen die absoluten Zahlen der Ladungsträger einen Fehler von $\pm 20\%$. Hauptaugenmerk ist aber bei der Diskussion nicht auf die Quantität der Ladungsträger gerichtet, sondern vielmehr auf den qualitativen Verlauf des Gradienten.

Dieser Gradient ist kein Messartefakt der Untersuchungsmethode ECV. Es wurde eine ganze Serie von Proben untersucht und dabei unterschiedlich ausgeprägte Gradienten gemessen. Auch zeigten Wiederholungen von Messungen an gleichen Proben reproduzierbar

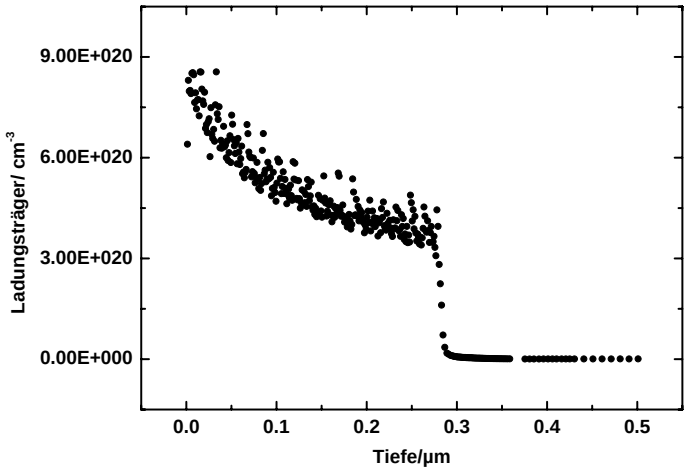

Abbildung 4.7: Ladungsträgerprofil der Probe B049. Klar ist ein Gradient zu erkennen, die Ladungsträger nehmen zur GaMnAs-GaAs-Grenzschicht hin immer mehr ab. Diese Probe wurde von S. Brotzmann, H. Bracht, Institut für Materialphysik, Münster gemessen.

gleiche Ergebnisse. Die Ausprägung dieses Gradienten ist abhängig von einer Reihe von Wachstumsparametern wie Substrattemperatur oder auch V/III-Flussverhältnis 2.2 und er scheint eine grundsätzlich zu beachtende Eigenschaft des Materials GaMnAs zu sein. Der Gradient in den magnetischen Eigenschaften wurde auch in Veröffentlichen anderer Gruppen bestätigt [107]. Als mögliche Erklärung für das Auftreten dieses Effektes ist das Aufheizen der Probe während des Wachstums zu nennen. Durch eine leicht erhöhte Wachstumstemperatur bauen sich weniger kompensierende Defekte ein. Dieses Aufheizen kann durch die Absorption der IR-Strahlung von den Effusionszellen erklärt werden, die durch die freien Ladungsträger in GaMnAs zustandekommt. Allerdings müssen noch andere Effekte eine Rolle spielen, wie ein Vergleich von ECV-Messungen von Proben mit unterschiedlichem V/III-Verhältnis zeigt [74]. Das V/III-Flussverhältnis wurde verringert, um den Einbau der Defekte zu verkleinern (siehe Kap. 2) und somit die Qualität der Schichten zu erhöhen. Dabei kann festgestellt werden, dass bei mit hohem V/III-Flussverhältnis gewachsenen Proben ein deutlich schwächerer Gradient vorhanden ist im Vergleich mit Proben mit niedrigem V/III Verhältnis, wobei die nominell ermittelten Ladungsträgerdichten in letzteren Schichten an der Oberfläche größer sind (siehe Abb.(4.8)). Dies wurde auch bei Probenpaaren mit anderen Wachstumstemperaturen beobachtet. Es scheint somit ein kompliziertes Zusammenspiel unterschiedlicher Parameter für das Auftreten des Gradienten verantwortlich zu sein.

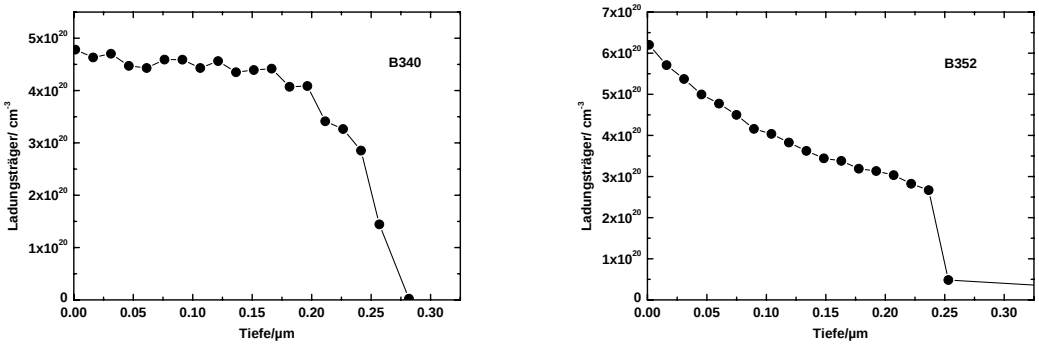

Abbildung 4.8: ECV-Messungen an Proben mit hohem (links) und niedrigem (rechts) V/III Verhältnis. Klar zu erkennen ist die unterschiedliche Ausprägung des Gradienten. Während bei der Probe B340 keine Nennenswerte Änderung in der Löcherdichte zu erkennen ist, steigt bei der Probe B352 der Wert auf das Doppelte an.

4.1.1.2 Magnetisierungskurven von GaMnAs

Die Form der Magnetisierungskurven von GaMnAs kann mit keinem vorhandenen theoretischen Modell begründet werden. Eine mögliche Erklärung für die abweichende Form könnte die Erweiterung der Molekularfeldnäherung (siehe 3.3.1.1) auf multiple Austauschwechselwirkungen sein, ein Ansatz, der von Van Esch et al. vorgeschlagen wurde [1]. Nachdem ein Gradient in den magnetischen Eigenschaften und somit auch in der Curie-Temperatur nachgewiesen werden konnte, soll untersucht werden, ob dieser eventuell die Ursache für die Form der Magnetisierungskurve ist. Die Curie-Temperatur hängt, wie schon in Kapitel (3.4.1.1) erwähnt folgendermaßen mit der Ladungsträgerdichte zusammen:

$$T_C \propto x_{eff} p^{1/3} \tag{4.6}$$

Folgende Annahmen beinhaltet das Modell:

- Eine GaMnAs-Probe wird in Schichten zerlegt.
- Jede Schicht hat eine bestimmten Curie-Temperatur. Von der Grenzfläche zur Oberfläche hin steigt T_C an.
- Es besteht keine Wechselwirkung zwischen den Schichten.

Zur Untersuchung dieser Theorie werden die Messungen der zu unterschiedlichen Tiefen geätzten Stücke der Probe B049 herangezogen (siehe Abb.(4.5)), bei welcher ein nahezu linearer Abfall der Curie-Temperatur in Abhängigkeit der Schichtdicke zu beobachten ist. Wie schon in Kap. 3 ausführlich erläutert, ist für eine Vielzahl magnetischer Substanzen die Darstellung der Magnetisierung als Funktion der Wurzel der Temperatur eine in erster Näherung ausreichende Beschreibung. Die Magnetisierung lautet damit:

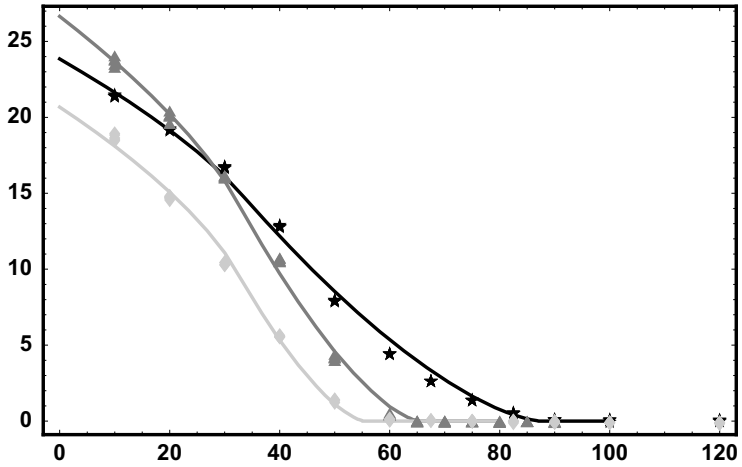

Abbildung 4.9: Anpassung der experimentell ermittelten Magnetisierungskurven (Symbole) unter der Voraussetzung eines linearen Gradienten in T_C (durchgezogene Linien). Die Übereinstimmung ist hier nahezu perfekt.

$$M = d(T_C - T)^{1/2} \tag{4.7}$$

Unter der Bedingung einer linearen Abnahme von T_C von der Oberfläche zur GaMnAs/GaAs-Grenzschicht hin wird die GaMnAs-Probe in Schichten gleicher Dicke mit jeweils um 1 K abnehmenden Curie-Temperaturen unterteilt. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich dann für die resultierende Magnetisierung:

$$M = C \cdot \sum_{x=T_{C1}}^{T_{C2}} (x - T)^{1/2} \tag{4.8}$$

wobei C ein Anpassungsparameter ist. T_{C1} und T_{C2} stellen dabei die kleinste und größte Curie-Temperatur dar. Für das Maximum wurde dabei das aus SQUID-Magnetometer-Messungen ermittelte T_C verwendet, also für die ungeätzte Schicht 87 K, die 100 nm geätzte Schicht 65 K und für die 140 nm geätzte Schicht 55 K. Die beste Anpassung gelang mit einem minimalem T_C von 32 K für alle drei Proben. Dieser Wert wurde durch die bekannten Daten, die Ladungsträgerdichte an der Oberfläche, die Curie-Temperatur und die Ladungsträgerdichte an der GaMnAs/GaAs-Grenzfläche, mittels der Formel von Dietl [28] $T_C = x \cdot p^{1/3}$ abgeschätzt, wobei x als konstant angenommen wurde.

Die Anpassung ist in Abb.(4.9) gezeigt. Die Übereinstimmung zwischen dieser theoretischen Überlegung und den experimentellen Ergebnissen sind für die zu unterschiedlichen Tiefen geätzten Proben sehr gut. Das bedeutet, dass die Verteilung der Ladungsträger innerhalb der Schicht durchaus einen Einfluss auf die Form der Magnetisierungskurven

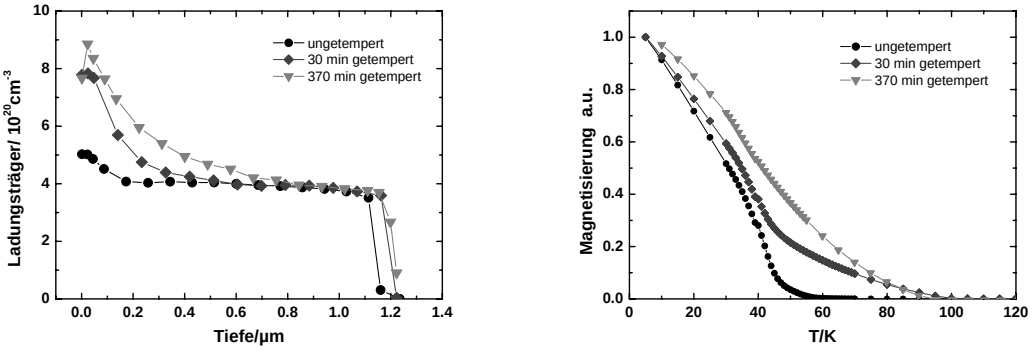

Abbildung 4.10: ECV- und SQUID-Magnetometer-Messungen an der Probe B313. Dargestellt sind jeweils die as-grown und eine 30 min bzw. eine 370 min getemperte Probe.

haben kann. Dies soll durch die Analyse einer anderen Probe nochmals bestätigt werden. Die GaMnAs-Probe B313 hat eine Dicke von 1200 nm mit einem Mn-Gehalt von 5.8 %, und zeigt ein ECV-Profil, das sich von dem der eben diskutierten Probe B049 deutlich unterscheidet. Hier steigt die Ladungsträgerdichte von der GaMnAs/GaAs-Grenzschicht ab nur wenig an, um dann ab 900 nm zur Oberfläche hin steil anzuwachsen. Daneben wurden auch Stücke dieser Probe mit unterschiedlichen Temperzeiten, einmal 30 min B313_1 und einmal 370 min B313_2 untersucht. Diese weisen nach dem Ausheilen bei 250 °C einen zur Oberfläche hin stärkeren Gradienten auf und eine deutlich anwachsende Anzahl der Ladungsträger. Die Curie-Temperatur steigt nach 30 min Tempern auf einen Wert von 100 K an, diese wird aber durch nochmaliges Ausheilen nicht mehr erhöht und bleibt somit auch für die 370 min getemperte Probe bei 100 K (siehe Abb. (4.10)). Das ECV-Profil der 370 min getemperten Probe zeigt den nahezu gleichen maximalen Wert der Ladungsträgerdichte an der Oberfläche, was sich auch deckt mit dem gleichem T_C der beiden Proben, jedoch steigt die Ladungsträgerdichte im Inneren der Probe deutlich an. Die Änderung der Eigenschaften beim und nach dem Tempern wird in Kap (4.2) noch genauer erläutert werden.

Das bedeutet, dass das eben vorgestellte theoretische Modell leicht verändert werden muss, da jetzt keine Linearität in T_C durch die ganze Schicht hindurch angenommen werden kann. Aber die Kurven können in erster Näherung in mehrere Bereiche unterschiedlicher Größe eingeteilt werden, in welchem sich T_C wieder linear ändert. In jedem Bereich wird eine Start -und Endtemperatur festgesetzt und dann überprüft, inwieweit diese Funktion mit der experimentellen Magnetisierungkurve in Übereinstimmung zu bringen ist. Folgende Ausgangsformel wurde für die Anpassung verwendet:

$$M = c \cdot \sum_{Tc=T_1}^{T_2} (Tc-T)^{\frac{1}{2}} + d \cdot \sum_{Tc=T_2}^{T_3} (Tc-T)^{\frac{1}{2}} + e \cdot \sum_{Tc=T_3}^{T_4} (Tc-T)^{\frac{1}{2}} + f \cdot \sum_{Tc=T_4}^{T_5} (Tc-T)^{\frac{1}{2}} \quad (4.9)$$

Die als Stützpunkte verwendeten Curie-Temperaturen sind in der Tab 4.1 dargestellt, wobei T_5 die aus Magnetisierungsmessungen bestimmte Curie-Temperatur ist. Die Anpassungsparameter stellen in der Berechnung die Gewichtung innerhalb der Schicht dar, das

Tabelle 4.1: Anfangs- und Endtemperaturen der als linear in T_C angenommenen Bereiche und die Anpassungsparameter für die 3 Proben

Proben-name	T_1/ K	T_2/ K	T_3/ K	T_4/ K	T_5/ K	c/nm	d/nm	e/nm	f/nm
B313	35	42	46	53	58	360	575	187	78
B313_1	35	40	45	59	100	571	436	130	63
B313_2	35	40	45	74	100	657	131	282	130

heißt je dominanter ein Bereich mit Curie-Temperaturen eines bestimmten Intervalls ist, desto größer ist der Anpassungsparameter im Vergleich zu den anderen. Nimmt man die Summe der Parameter gleich der absoluten Schichtdicke, so können aus den gewonnenen Anpassungsparametern jetzt die relativen Schichtdicken zugeordnet werden. So erhält man zum Beispiel für die letzte Schicht mit der höchsten Curie-Temperaturen jeweils sehr kleine Schichtdicken, was bedeutet, dass in diesem Bereich die Änderung der Curie-Temperatur und damit der Gradient sehr stark ausgeprägt ist.

Zur besseren Ansicht sind in Abbildung (4.11) die in der Kurvenanpassung verwendeten Curie-Temperaturen aller drei Proben in Abhängigkeit von der Schichtdicke, wie sie aus den Parametern berechnet wurden, grafisch aufgetragen. In den ersten Bereichen wurden für die Proben fast gleiche Curie-Temperaturen als Start- und Endtemperaturen verwendet. Auch sind hier die aus den Anpassungsparametern berechneten Schichtdicken am größten. Weder in den ECV-Messungen noch in der Kurvenanpassung ist durch das Tempern in diesem Bereich der Schicht eine Änderung festzustellen. Zur Oberfläche hin jedoch können deutliche Unterschiede zwischen den Proben ausgemacht werden. Bei der 30 min getemperten Probe ist der größte Unterschied im Vergleich zur ungetemperten Probe erst in der obersten Schicht auszumachen. Hier steigt die Curie-Temperatur steil an. Dies deckt sich sowohl mit den ECV-Messungen als auch mit den Squidmessungen. Diese Messung hat im Bereich hoher Curie-Temperaturen einen schmalen Auslauf (siehe Abb. (4.10)), was darauf hindeutet, dass nur noch in einem kleinen Teilbereich der Schicht Ferromagnetismus vorhanden ist. Zum Unterschied dazu muss in der Anpassung bei der 370 min getemperten Probe im letzten Bereich die Starttemperatur höher angesetzt werden, da hier der Anstieg innerhalb der Schicht laut ECV deutlich flacher verläuft. In der zugehörigen Squidmessung spiegelt sich dies ebenso wieder, hier verläuft die Kurve nicht mehr so flach zu höheren Temperaturen hin. Damit ist ein größerer Anteil der Schicht bei höheren Temperaturen noch ferromagnetisch im Vergleich zu der 30 min getemperten Probe.

In Abb. (4.12) ist das Ergebnis der Kurvenanpassung dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen den Squidmessungen und den Anpassungen ist wiederum sehr gut.

Zu kleinen Temperaturen hin ist eine kleine Abweichung sichtbar, welche aber schon durch das verwendete Modell zu erklären ist. Für die Magnetisierung wurde eine Wurzelfunktion angesetzt, obwohl die Magnetisierung, wie schon in Kap. (3.3.2) erläutert, eine im Tieftemperaturbereich von der Wurzelfunktion abweichende Form hat. Die Wurzelfunktion gilt streng genommen nur bei $T \lesssim T_C$. Eine vollständige analytische Darstellung der

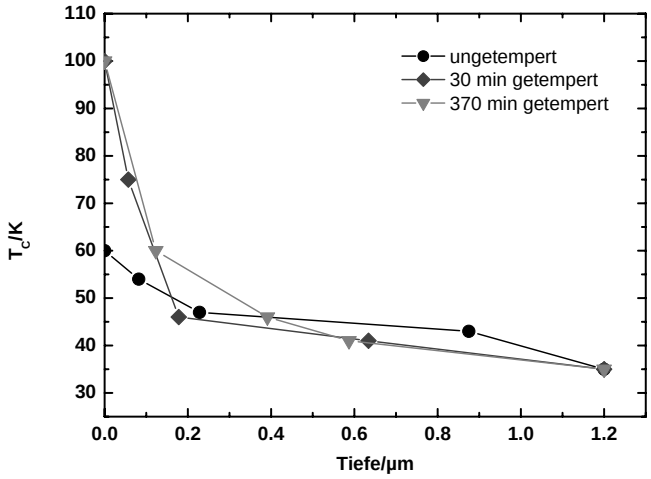

Abbildung 4.11: T_C wie sie in den Kurvenanpassungen angesetzt worden sind über der aus den Anpassungsparametern berechneten Schichtdicke. Deutlich zu erkennen ist der Unterschied zwischen der unbehandelten Probe und den zwei getemperten Proben, die starke Änderung nahe der Oberfläche aufweisen.

Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur ist allerdings nicht existent, weshalb die Wurzelfunktion verwendet wird, die jedoch im interessanten Bereich nahe T_C hin eine sehr gute Näherung darstellt. Der etwas andere Verlauf bei kleinen Temperaturen ist somit auf diese Näherung zurückzuführen. Bei tiefen Temperaturen bis ca 30 K kann zwischen den unterschiedlichen Proben keine Änderung in der Form festgestellt werden. Tempern hat also keinen Einfluss auf diesen Bereich. Dagegen ist eine Änderung in der Form zwischen den unterschiedlichen Proben im Bereich der höheren Temperaturen deutlich auszumachen. Gerade dieser Bereich wird auch durch die Anpassungen sehr gut beschrieben.

Um die Ergebnisse aus den Kurvenanpassungen mit den vorgegebenen Curie-Temperaturen mit den experimentell aus ECV-Messungen ermittelten Ladungsträgerdichten zu vergleichen, wurden die ECV-Messungen zusammen mit den in den Anpassungen verwendeten Curie-Temperaturen in einem Graph (4.13) dargestellt. Hierbei stimmen die Form der Abnahme beider Parameter zur Grenzschicht hin grundsätzlich überein. Auch die geringe Änderung in der Ladungsträgerdichte und auch der Curie-Temperatur im Inneren Bereich der Probe kann in allen drei Proben gut reproduziert werden. Die Abweichung bei den ausgeheilten Kurven kann folgendermaßen erklärt werden: Zwischen der Curie-Temperatur und der Ladungsträgerdichte besteht laut der Theorie von T. Dietl der folgende Zusammenhang [29]:

$$T_C \propto x_{Mn} p^{\frac{1}{3}} \tag{4.10}$$

Dabei wird mit x_{Mn} der tatsächlich effektive Mn-Gehalt bezeichnet, welcher vermutlich

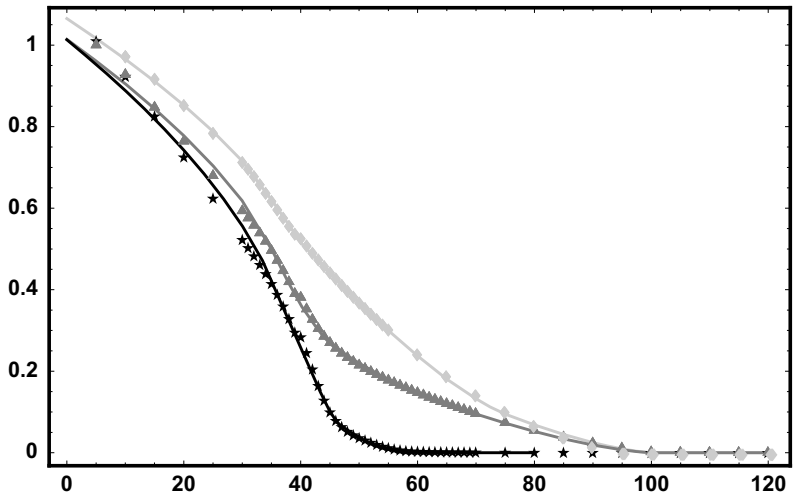

Abbildung 4.12: Anpassung der experimentell ermittelten Magnetisierungskurven (Symbole) für die Probe B313 für die ungetemperte Probe (schwarz) sowie für die 30 min getemperte Probe (dunkelgrau) und die hellgraue Probe (hellgrau). Die Übereinstimmung ist sehr gut, nur bei tiefen Temperaturen ist eine kleine Abweichung vorhanden

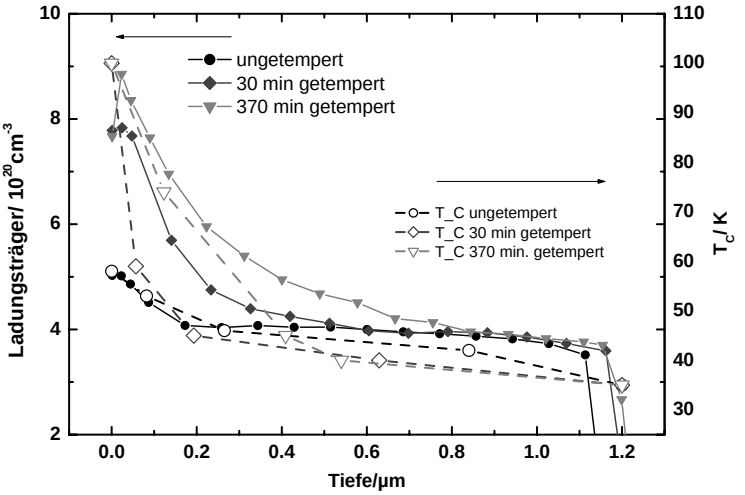

Abbildung 4.13: ECV-Messungen der Probe B313 (gefüllte Symbole) und die in den Kurvenanpassungen verwendeten Curie-Temperaturen mit den aus den Anpassungsparametern bestimmten Bereichen (ungefüllte Symbole)

innerhalb der Schicht nicht konstant ist, da durch eine erhöhte Defektdichte im Inneren der Schicht dieser vermindert wird. Dadurch lässt sich der in Gl. (4.10) ausgedrückte Zusammenhang nicht experimentell bestätigen. Bei den getemperten Proben, welche vor allem nahe der Oberfläche ausheilen, ist der Unterschied zwischen den Kurven der Ladungsträgerdichten und den in der Anpassung verwendeten Curie-Temperaturen somit vermutlich auf den vorhandenen Gradienten des effektiven Mn-Gehalt in der Schicht zurückzuführen.

Damit konnte aus den vorhergehenden Analysen die Behauptung, der tatsächlich vorhandene Gradient in der Ladungsträgerdichte sei verantwortlich für die Form der Magnetisierung, nachdrücklich untermauert werden. Der Gradient in der Ladungsträgerdichte sollte also in allen Auswertungen der Schichten mit einbezogen werden. Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass diese Überlegungen für dicke Proben ab ca. 50 nm gilt. Bei dünnen Proben kann die Form der Magnetisierung auch andere Ursachen haben. So spielen vermutlich, bedingt durch die dünne Schicht, Domäneneffekte oder auch der Einfluss der Oberfläche eine deutlich größere Rolle[84]. Dadurch könnte in diesem Fall eine größere magnetische Anisotropie vorhanden sein [129, 117]. Als Beispiel soll hier eine 40 nm dicke GaMnAs-Probe (B493) mit 6 % Mn herangezogen werden. Bei dieser wurden vor und nach den Tempern Magnetisierungskurven bestimmt, hier müsste der Gradient nach dem Tempern deutlich geringer sein und so die Magnetisierungskurve eine andere Form aufweisen. Wie aber beim Vergleich der beiden Kurven in Abb. (4.14) gezeigt, ist dies nicht der Fall.

Der Unterschied in der Sättigungsmagnetisierung zwischen der unbehandelten und der

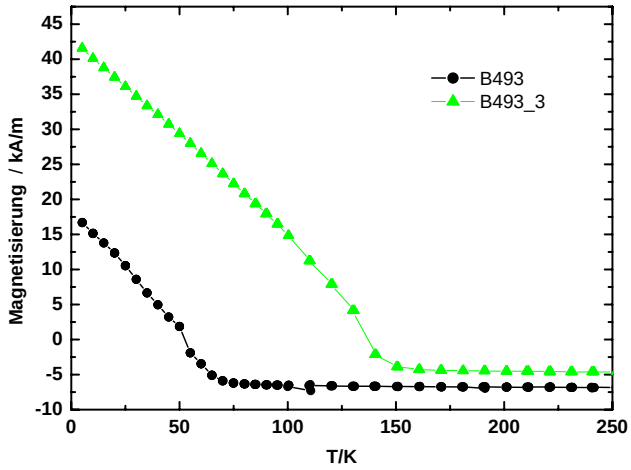

Abbildung 4.14: SQUID-Magnetometer-Messung der Probe B493 vor und nach dem Tempern. Eine deutliche Zunahme der Magnetisierung und der Curie-Temperatur ist zu erkennen.

getemperten Probe ist sehr gross. Sie nimmt ca. auf das Doppelte zu. Für diese grosse Differenz könnte allerdings die richtungsabhängige Magnetisierung eine Rolle spielen. So ist der Wert der Sättigungsmagnetisierung abhängig davon, zu welcher in der Probenebene gelegenen Achse die Magnetisierung ausgerichtet wurde, $[1\bar{1}0]$ und [110] sind dabei nicht gleich [117]. Dies wurde beim Einbau der Probe in den SQUID-Magnetometer nicht beachtet. Als sicher kann jedoch eine Zunahme der Magnetisierung nach dem Tempern gelten, nur im genauen Wert der Zunahme könnte, durch die Anisotropie bedingt, ein Fehler enthalten sein.
Die Hysteresen einer dicken Schicht B313 und einer sehr dünnen Schicht B493 sind ebenfalls vor und nach dem Tempern in Abb. (4.15) dargestellt.

Die Koerzitivfeldstärke ist in unbehandelten dünnen Proben immer sehr viel größer als in den dicken Proben, veranschaulicht beim Vergleich von einer Probe mit 40 nm und einer Probe mit 1200 nm (siehe Abb. 4.15). Die dünne Schicht ist also magnetisch härter. Nach dem Tempern nimmt die Koerzitivfeldstärke in dünnen Proben deutlich ab. Im Gegensatz dazu ändert sich die Hysterese der dicken Probe wenig.

Diese Hysterese der Probe B493 in Abb. (4.15) ist deswegen nicht so scharf, da bei dieser Messung der Messpunktabstand zu groß gewählt wurde, somit ist bei der Feldstärke bei welcher die Spins umklappen, kein Messpunkt.

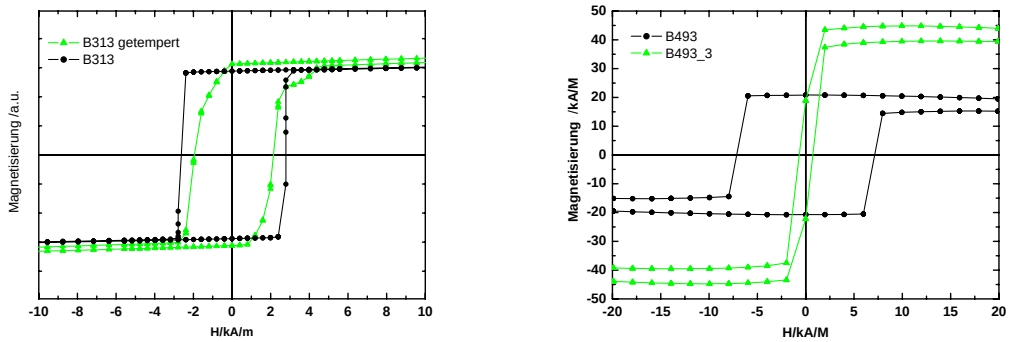

Abbildung 4.15: Vergleich der Hysteresen vor und nach dem Tempern der Probe B313 und B493. Während sich die Hysterese von B313 nach dem Tempern nur geringfügig ändert, ist bei der dünnen Probe B493 eine deutliche Abnahme der Koerzitivfeldstärke zu erkennen.

4.2 Tempern von GaMnAs-Schichten

Wie schon im vorherigen Kapitel gezeigt, können die magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Schichten durch nachträgliches Tempern verbessert werden. In diesem Kapitel sollen der prinzipielle Messaufbau beim Tempern und Ergebnisse aus Temperversuchen präsentiert werden. Auch werden mögliche Erklärungen für diese Effekte gegeben werden.

4.2.1 Messverfahren und Probenpräperation

Die Temperung der Proben fand unter Luft statt, wobei ein LINKAM THMS 600 Heizkammer mit einer elektrischen Durchführung benutzt wurde. Dabei konnten Kontaktspitzen auf der Probe aufgesetzt werden und somit in-situ Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden. Es wurden jeweils unbehandelte Probenstücke für spätere SQUID-Magnetometer-Messungen sowie prozessierte Hall-Strukturen bei den in-situ-Messungen und für spätere Magnetotransportmessungen getempert. Eine Abbildung des Messaufbaus mit der Hall-Struktur ist in Abb. (4.16) gegeben. Dabei waren die aufgebrachten Ti-AuPt-Au Kontakte durch den guten Kontakt zwischen den aufgesetzten Spitzen und der Probe von Vorteil für die elektrischen Messungen. Überprüft wurden diese durch Messung von U-I-Kennlinien, welche einen linearen Zusammenhang zwischen Strom und Spannung lieferten und damit rein Ohmsches Verhalten mit vernachlässigbarem Kontaktwiderstand aufwiesen. Zusätzlich kann durch die bekannte Geometrie der Hallstruktur die spezifische Leitfähigkeit berechnet werden, um so Vergleiche zwischen den einzelnen Proben zu ermöglichen.

Die Proben wurden ausschließlich bei einer Temperatur von 250 °C getempert. Auch bei niederen Temperaturen können Proben deutlich in ihren elektrischen Eigenschaften verbessert werden, der Ausheilprozess benötigt dann aber deutlich mehr Zeit [32]. Je höher die Temperatur, desto schneller ist der Ausheilprozess. Ab einer Temperatur von über



Abbildung 4.16: Messaufbau zur Temperung der Schichten bei gleichzeitiger in-situ-Leitfähigkeitsmessung. Zu sehen ist die Probe mit Hallstruktur, welche sich auf der Heizplatte befindet, und die Spitzen, durch die die elektrischen Messungen ermöglicht werden.

300 °C führt das Tempern aber zu einer Degradation der Schichten, dafür ist vermutlich die Umordnung von Mn_{Ga} und Bildung von MnAs-Einschlüssen verantwortlich, was zu einer Abnahme der Ladungsträger und somit auch zu einer Erniedrigung der Leitfähigkeit und gleichzeitig zu einer Änderung in den magnetischen Eigenschaften führt [137, 20]. Die Messung startete bei Zimmertemperatur für wenige Minuten, dann wurde die Heizung zugeschaltet. Die Zeit, welche zum Erreichen der Temper-Temperatur benötigt wurde, war dabei für alle Proben gleich, wobei die gewünschte Temperatur in wenigen Minuten erreicht wurde. Die Proben wurden zwischen 30 und 150 min getempert, danach wurde die Temperatur wieder auf Zimmertemperatur reduziert. Während dieses ganzen Prozesses wurde die Leitfähigkeit gemessen, um Änderungen während des Temperns genau beobachten zu können.

4.2.2 Diskussion der Temper-Ergebnisse

Folgende Punkte sollen an dieser Stelle genauer betrachtet werden:

1. Vergleich von Leitfähigkeitsmessungen bei Raumtemperatur und der Curie-Temperatur von unbehandelten Schichten

   a Proben unterschiedlicher Schichtdicke

   b Proben unterschiedlicher Mn-Konzentration

2. Verhalten der Leitfähigkeit während des Temperns

Tabelle 4.2: Veränderung der Leitfähigkeit und der Curie-Temperatur vor (Index _1) und nach dem Tempern (Index _2) für unterschiedliche Proben. Auch die Faktoren $\frac{\sigma_2}{\sigma_1}$ und $\frac{T_{C2}}{T_{C1}}$ sind angegeben, welche in Abhängigkeit der Schichtdicken, des Mn-Gehalts und der Wachstumsbedingungen variieren.

Probenname	Dicke/nm	x_{Mn}/%	σ_1 /Ωcm	σ_1 /Ωcm	$\frac{\sigma_2}{\sigma_1}$	T_{C1}/K	T_{C2}/K	$\frac{T_{C2}}{T_{C1}}$
B464	30	4.7	178.5	319.3	1.79	70	130	1.85
B472	180	4.7	147.1	218.9	1.49	60	100	1.67
B467	30	3.3	183.3	247.9	1.35	65	95	1.46
B474	180	3.3	155.2	177.4	1.14	60	70	1.17
B479	100+100	3.3 4.7	164.3	232.5	1.41	62	95	1.53
B446	10	4	143.4	179.5	1.25	63	85	1.35
B442	20	4	182.2	296.7	1.62	70	125	1.78
B456	80	4	190.6	243.7	1.28	75	87	1.16
B444	50	4	171.3	243.5	1.36	70	105	1.5
B449	20	4	203.0	256.8	1.26	105	132	1.25
B492	20	6	51.3	130.2	2.57	60	100	1.66
B493	40	6	86.4	189.5	2.19	80	140	1.75
B352	230	4	201.2	237.3	1.18	95	95	1
B347	400	4	160.0	174.9	1.09	60	80	1.33
B340	200	4	166.5	198.7	1.19	60	80	1.33
B354	440	4	127.2	147.8	1.16	80	85	1.06
B445	200	6.1	144.6	197.7	1.36	70	95	1.35
B448	200+10	6.1	95.1	122.5	1.29	60	70	1.16

3. Vergleich des Anstiegs der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur und der Curie-Temperatur nach dem Tempern in Bezug wiederum auf die Schichtdicke und der Mn-Konzentration

4. Einfluss des V/III-Flussverhältnises auf das Temperverhalten

5. Einfluss einer dünnen GaAs-Schicht an der Oberfläche

In Tabelle (4.2) sind Eigenschaften und Ergebnisse zu den jeweiligen Proben zusammengefasst, darunter nicht nur die Leitfähigkeiten, sondern auch Curie-Temperaturen der einzelnen Schichten. Diese wurden zum Teil aus SQUID-Magnetometer-Messungen, zum Teil aus Transportmessungen bestimmt (Auf die Bestimmung der Curie-Temperatur aus Transportmessungen wird im nächsten Kapitel 5.2 genauer eingegangen). Dabei sind Proben in Gruppen zusammengefasst, anhand derer die oben genannten Punkte im Folgenden diskutiert werden.

1. Die Werte für die Leitfähigkeit der unbehandelten Schichten sind in der Tabelle (4.2 in der zweiten Spalte (σ_1)) angegeben. Proben aus den ersten beiden Gruppen weisen

nur kleine Unterschiede auf. Proben mit höherem Mn-Gehalt um 6% haben deutlich kleinere Leitfähigkeiten. Generell haben bei Zimmertemperatur die dünnen Proben mit niedrigem Mn-Gehalt die höchsten Leitfähigkeiten, so die Proben B467, B442, B444 und B456. Siehe zum Beispiel den Vergleich von B464 mit 30 nm mit $\sigma = 178.9\Omega^{-1}cm^{-1}$ und der Probe B472 mit 180 nm und gleichem Mn-Gehalt mit $\sigma = 147.1\Omega^{-1}cm^{-1}$. Grund dafür könnte eine Temperung der Schichten bei Beendigung des Wachstums sein. Dabei hat die Probe für einige Minuten noch eine Temperatur von 220-250° C. Bei dieser Temperatur treten schon deutliche Ausheileffekte auf, wie in den Erläuterungen der nächsten Punkte noch besprochen wird.

Es ist aus der Literatur bekannt, dass im Vergleich von unbehandelten Proben unterschiedlicher Mn-Konzentrationen die Curie-Temperatur ein Maximum zeigt bei einer Konzentrationen zwischen 4 und 5 % [67, 85, 97]. In den hier diskutierten Proben liegt das Maximum allerdings bei 6 % Mn. Die Curie-Temperaturen der unbehandelten Proben sind in der Tabelle (4.2 Spalte 5) angegeben. Vergleicht man bei den dünnen Proben um 40 nm die Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Mn-Konzentration mit den Curie-Temperaturen in Abhängigkeit von der Mn-Konzentration, so liegt im ersteren Fall das Maximum bei Proben mit ca 4 % Mn. Dieser Umstand ist vermutlich wiederum auf den Gradienten in der Ladungsträgerdichte zurückzuführen. Die Curie-Temperatur wird durch die oberste Schicht mit der höchsten Ladungsträgerdichte bestimmt, während die gemessene Leitfähigkeit ein Mittelwert darstellt. Unter dieser Annahme scheint der Gradient in den Schichten mit mehr Mangan besonders ausgeprägt zu sein.

2. Diskutiert werden soll in diesem Punkt das Verhalten der Leitfähigkeit während des Temperns anhand Tabelle (4.2) zweier Proben mit 4.7 % Mn (B464, B472) und 3.3 % Mn (B467, B474) und einer Probe, welche aus zwei Schichten besteht (B479), wobei die erste 3.3 % Mn und die zweite 4.7 % Mn enthält (siehe Abb. (4.17)). Allen gemeinsam ist der Verlauf der Leitfähigkeit. Setzt das Tempern ein, erhöht sich die Leitfähigkeit und wächst während des Temperns kontinuierlich an. Dies stellt eine typische Eigenschaft von GaMnAs dar [46, 71, 137, 35, 34]. Wird die Temperatur wieder zu Raumtemperatur reduziert, so haben sich insgesamt die Leitfähigkeiten im Vergleich zur ungetemperte Probe erhöht. Allerdings können deutliche Unterschiede im Verhalten der Leitfähigkeit während des Tempers festgestellt werden. Die Probe B464 hat den deutlichsten Anstieg, wobei die Leitfähigkeit in den ersten 30 Minuten stark anwächst. Vergleicht man dazu die Kurve der Probe B474, welche schon nach ca 15 Minuten eine sich nur noch geringfügig ändernde Leitfähigkeit zeigt, so können schon die wichtigsten Kriterien für eine nachträglich deutliche Verbesserung der Schichten ausgemacht werden: der Mn-Gehalt und die Dicke der Schichten.

3. Nach dem Tempern weisen alle Proben deutlich höhere Leitfähigkeiten und Curie-Temperaturen auf. Dabei haben sich die Unterschiede zwischen den Proben in ihren Eigenschaften deutlich vergrößert. Die Faktoren der Zunahme in der Leitfähigkeit sind in Tabelle (4.2), Spalte 4 und in der Curie-Temperatur in Spalte 7 gegeben. Betrachtet man zum Beispiel wieder die beiden Proben B464 und B472: Die Leitfähig-

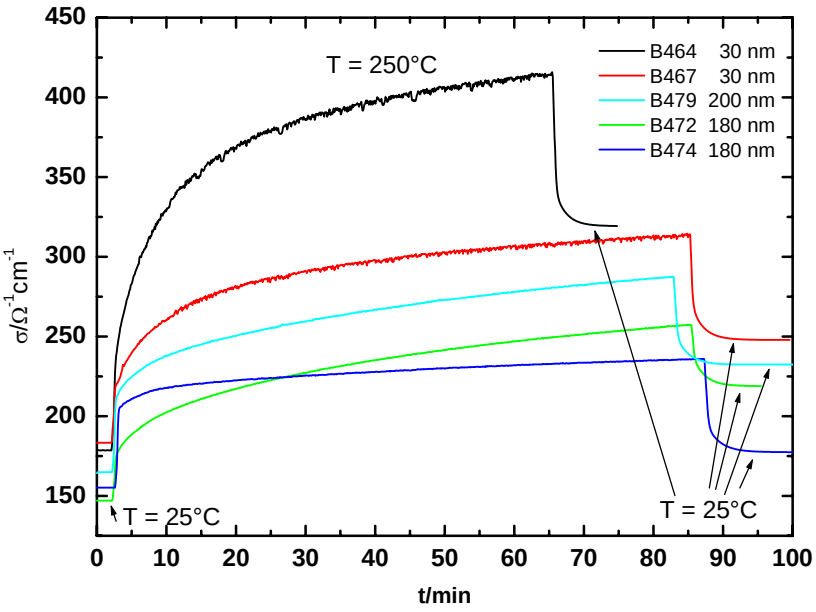

Abbildung 4.17: In-situ-Leitfähigkeitsmessung während des Temperns, aufgetragen über der Temperzeit. Die Legende bezeichnet die Proben mit deren Schichtdicke in der Reihenfolge von oben nach unten. Weitere Eigenschaften der Schichten sind in Tabelle (4.2) zusammengefasst.

keit ändert sich um den Faktor 1.79 bei der Probe B464, bei Probe B472 nur um den Faktor 1.49. Auch die Curie-Temperatur ist bei der Probe B464 mit 130K deutlich höher als bei B472 mit 100K. Dünne Proben zeigen somit ein besseres Ausheilverhalten. Durch die Abhängigkeit des Ausheilens von der Schichtdicke ist eine Diffusion von Mn_I zur Oberfläche eine mögliche Ursache und wurde von Edmonds als Modell vorgeschlagen [32]. Dickere Schichten müssten danach deutlich länger ausgeheilt werden, da die benötigte Temperzeit zur Erhöhung der Leitfähigkeit laut Edmonds quadratisch von der Schichtdicke abhängt. Allerdings konnte im letzten Kapitel (4.1.1.2) im Rahmen der Diskussion des Verhaltens der Probe B313 festgestellt werden, dass sich auch bei deutlich längerer Temperzeit die Curie-Temperatur nicht mehr erhöht, nur die Leitfähigkeit noch leicht angestiegen ist [76]. Dies ist zu verstehen, wenn man im Rahmen dieser Diskussion berücksichtigt, dass nicht beliebig viel Mangan an die Oberfläche diffundieren kann. Die Anreicherung von Mangan an der Oberfläche kann maximal eine Monolage betragen [136]. Aus diesem Grund wird in dünnen Schichten der Ausheileffekt immer größer sein als in dicken Schichten. Will man in dicken Schichten zu ähnlichen Curie-Temperaturen gelangen, so müsste man die oberste Schicht immer abätzen.
Vergleicht man Proben mit ähnlicher Schichtdicke und unterschiedlichem Mn-Gehalt, so ist im Vergleich zu den unbehandelten Proben das Maximum in der Leitfähigkeit zu Proben mit höherem Mn-Gehalt verschoben, siehe dazu Abb.(4.18) links. Aufgetragen ist dort nochmals σ vor und nach dem Ausheilen.

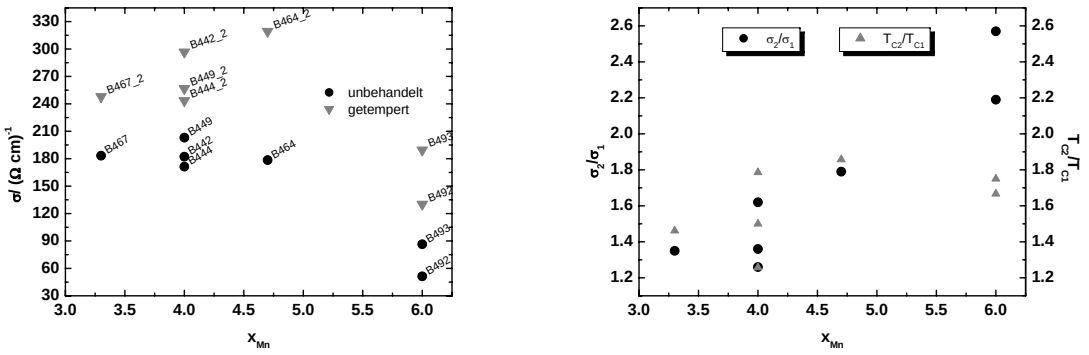

Abbildung 4.18: Links: Leitfähigkeiten vor und nach dem Tempern. Rechts: Zunahme der Leitfähigkeiten und der Temperatur der einzelnen Proben.

Im rechten Bild der Abb. 4.18) sind die Quotienten der Leitfähigkeiten und auch der Curie-Temperaturen vor und nach dem Tempern wiederum über dem Mn-Gehalt aufgetragen. Dabei ist insgesamt eine Zunahme der Quotienten mit steigendem Mn-Gehalt auszumachen. Die Quotienten der Leitfähigkeit und der Curie-Temperatur liegen dabei nahe beieinander, bis auf die Proben mit 6 % Mn. Bei diesen ist ein großer Unterschied zwischen den beiden Werten vorhanden, was wiederum zu der Überlegung passt, dass diese Probe vor dem Tempern stark inhomogen war im Vergleich zu den anderen. Nach dem Ausheilen hat sich die Leitfähigkeit deutlich erhöht,

die Probe ist insgesamt vermutlich homogener. Allerdings ist die Leitfähigkeit immer noch deutlich geringer als bei den anderen Proben. Die hier gemessene höchste Curie-Temperatur hat die Probe B493 mit einem Mn-Gehalt von 6 %, trotz der deutlichen niedrigeren Leitfähigkeit. Geringe Abweichungen zwischen Proben gleicher Schichtdicke und Mn-Gehalt (Proben B442, B449) könnte auf einen Fehler bei der Bestimmung der Schichtdicke hindeuten.

4. Neben dem Einfluss der Schichtdicke wurde noch der Einfluss des Temperns auf eine Gruppe von Proben untersucht, welche sich in ihren Wachstumsparametern unterscheiden, genauer in der Einstellung des V/III-Flussverhältnisses während des Wachstums (siehe Kap 2). Die Proben B340 und B347 wurden mit einem V/III-Flussverhältnis von ∼3 gewachsen, die Proben B352 und B354 mit einem V/III-Flussverhältnis ∼1.5 ebenso wie die Proben B445 und B448, diese haben zusätzlich einen höheren Mn-Gehalt von 7 %. Festzustellen bleibt dabei, dass die Proben B352 und B354 nur eine geringe Erhöhung der Leitfähigkeit, jedoch keine Erhöhung in der Curie-Temperatur zeigen. Durch die Wahl des niedrigen V/III-Flussverhältnisses wird die Defektdichte durch den verminderten Einbau von As-Defekten, welche auch für die Kompensation der Ladungsträger in Frage kommen, verringert. Auch ist ein Gradient in diesen Schichten vorhanden (siehe für B352 Abb.(4.8)).

   B352 und B354 heilen zwar intern aus, die Leitfähigkeiten steigen geringfügig an, die Ladungsträgerdichte nahe der Oberfläche kann jedoch nicht mehr erhöht werden. Durch das niedrige V/III-Flussverhältnis sind an der Oberfläche nur noch wenig Defekte vorhanden, Ausheilen führt zu keiner Erhöhung der Curie-Temperatur mehr. Im Gegensatz dazu wird in den Proben B340 und B347 ein Anwachsen der Leitfähigkeit und in der Curie-Temperatur gemessen. Das zeigt, dass ein Verändern des V/III-Flussverhältnisses die elektrischen und magnetischen Eigenschaften beeinflusst. Durch Erhöhung des Mn-Gehalts auf 7 % und niedrigem V/III-Flussverhältnis wurde versucht, die Curie-Temperatur weiter zu erhöhen. Der geringere As-Überschuss unter diesen Bedingungen bewirkt eine Verminderung des Einbaus von Defekten wie As_{Ga}, was dazu führen sollte, dass sich mehr Mn auf Gitterplätzen einbaut. Gleichzeitig werden aber durch das hohe Mn-Angebot auch mehr Mn_I eingebaut. Durch das nachträgliche Tempern sollte der erhöhte Anteil der Mn_I ausdiffundieren und durch den erhöhten Mn-Einbau auf Gitterplätzen die Curie-Temperatur damit deutlich erhöht werden können. Die Analyse der Proben B445 und B448 ergibt aber, dass sich dies auf diese Weise nicht bewerkstelligen lässt. Die Curie-Temperatur lässt sich zwar erhöhen, aber nur auf einen Wert von 95K, was keine Steigerung gegenüber den Proben mit einem niedrigeren Mn-Gehalt bedeutet.

5. Die Proben B445 und B448 sind unter den gleichen Wachstumsbedingungen gefertigt worden, allerdings wurde bei der Probe B448 am Schluss noch eine dünne Schicht von 10nm reinem GaAs aufgewachsen. Es ist bekannt, dass eine GaAs-Schicht eine Unterdrückung des Ausheilen während des Temperns bewirkt [124, 65]. Da die Probe B448 eine deutlich geringere Leitfähigkeit und eine niedrigere Curie-Temperatur zeigt, scheint der vorher schon besprochene Tempereffekt am Ende des Wachstums

damit unterdrückt worden zu sein. Vor dem Tempern wurden bei dieser Probe 10nm weggeätzt, da das GaAs ein Ausheilen verhindert. T_C steigt nach dem Tempern auch an, jedoch nicht so stark wie im Fall der Probe B445. In Abb. (4.19) ist das deutlich unterschiedliche Verhalten während des Temperns gezeigt, hierbei hat sicher das Abätzen der obersten Schicht, das nötig ist, um die GaAs-Schicht zu entfernen, einen entscheidenden Einfluss. Anhand dieses Beispiels kann somit gezeigt werden, wie stark die oberste Schicht die Eigenschaften der GaMnAs-Schicht prägt.

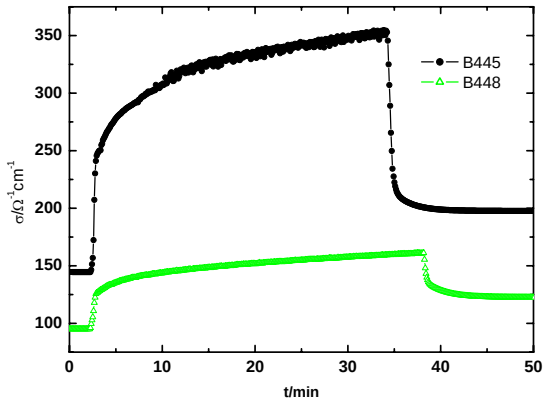

Abbildung 4.19: In situ-Leitfähigkeitsmessungen der Proben B445 und B448. Deutlich ist das unterschiedliche Verhalten während des Temperns zu erkennen.

4.2.3 RBS und PIXE-Messungen an GaMnAs

Um den Einfluss des Tempers auf die Mn_I genauer zu untersuchen, wurden zur weiteren Untersuchung c-RBS[10]- und PIXE[11]-Messungen durchgeführt und analysiert. Diese Methoden geben unter anderem Aufschluss über die Anteile des Mangans, welche sich auf Gitterplätzen und welche sich auf Zwischengitterplätzen befinden.

- RBS
  Dabei wird die Probe mit leichten oder mittelschweren Ionen beschossen. Ein Teil dieser Projektile wird zurückgestreut. Die Identifizierung von Elementen kann dann über den Energieverlust der rückgestreuten Ionen erfolgen, da dieser von der Masse der Targetatome abhängt. Auch ist es mit dieser Methode möglich, Schichtdicken und Tiefenprofile der Proben zu bestimmen [130].

- PIXE
  Durch die Bestrahlung mit Protonen werden in der Probe charakteristische Röntgenübergänge angeregt. Die Atome werden ionisiert. Die daraus folgenden, für die

[10] channelling Rutherford backscattering

[11] Particle induced x-ray emission

einzelnen Elemente spezifischen Elektronenübergänge können einer definierten Röntgenwellenlänge zugeordnet werden. So ist die K_α-Linie proportional zum Quadrat der um 1 reduzierten Kernladungszahl des Elements nach dem Moseleyschen Gesetz. Diese charakteristische Strahlung kann dann mit einem Halbleiterdetektor gemessen werden.

Kombiniert man diese beiden Methoden mit so genanntem Channeling, was soviel bedeutet, dass diese Untersuchung mit unterschiedlichen Einfallswinkeln erfolgen, so kann auf diese Weise zum Beispiel gemessen werden, wieviel Mangan sich auf einem Zwischengitterplatz befindet. In Abb. (4.20) ist ein schematischer Messaufbau dargestellt.

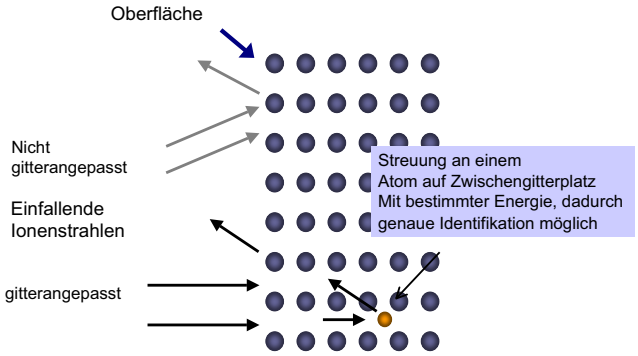

Abbildung 4.20: Schematischer Messaufbau bei Channeling-Experimenten. Der einfallende Strahl wird, abhängig davon, ob er parallel in so genannte Kanäle zwischen den Atomen einfällt oder nicht, unterschiedlich gestreut. Bei parallelem Einfall findet fast keine Streuung statt, nur an den Atomen auf Zwischengitterplätzen. Diese können somit eindeutig über die durch das Atom auf Zwischengitterplätzen verursachte Energie der rückgestreuten Teilchen oder bei PIXE-Messungen über die ausgesandte charakteristische Röntgenstrahlung identifiziert werden.

Nähere Information zu dieser Messmethode siehe zum Beispiel [137]. All diese Messungen wurden von der Gruppe um W. Walukiewiez vom Lawrence Berkeley National Laboratory, Material Science Division, durchgeführt. Speziell wurden hier die unbehandelten und getemperten Proben B352, B347, B445 und B452 analysiert. Probe B452 mit 6.1 % Mn ist dabei die Referenzschicht mit hohem V/III-Flussverhältnis zu der Probe B445. Zusammenfassend können folgende Ergebnisse aus diesen Messungen gewonnen werden:

- Die Verteilung des prozentualen Mn-Anteils auf die möglichen Positionen f_s (Mn_{Ga}),f_i (Mn_I) und der Mn-Atome, welche zufällig im Gitter verteilt sind f_z, ist, wie in Tabelle (4.3) gezeigt, in allen Schichten ähnlich.

Tabelle 4.3: Ergebnisse aus RBS- und PIXE-Messungen durchgeführt in Berkeley. Der Index "_1"bezeichnet dabei die getemperten Schichten. Ca 80 % Mn ist damit auf einem Ga-Gitterplatz eingebaut, unabhängig von der Mn-Konzentration.

Probenname	x_{Mn}	V/III	f_z	f_i	f_s
B347	4	hoch	0.02	0.17	0.81
B347_1	4	hoch	0.034	0.16	0.806
B352	4	niedrig	0.05	0.19	0.76
B352_1	4	niedrig	0.10	0.15	0.75
B452	6.1	hoch	0.04	0.16	0.80
B452_1	6.1	hoch	0.055	0.16	0.785
B445	6.1	niedrig	0.04	0.16	0.80
B445_1	6.1	niedrig	0.09	0.135	0.775

- Es kann also kein Einfluss des V/III-Flussverhältnisses auf die Mn-Verteilung innerhalb der Schichten festgestellt werden.

- Werden winkelabhängige PIXE- und RBS Scans der ⟨110⟩ und ⟨111⟩ der ungetemperten und der ausgeheilten Schicht miteinander verglichen, so kann aus der Abschätzung von Mn_I in den Messungen keine deutliche Abnahme der Mn_I nach dem Tempern festgestellt werden. Nur ein kleiner Anteil (unter 20 %) der Mn-Interstitials wird entfernt [135]. Bei der Probe B352 ist dieses Ergebnis auch durchaus konsistent mit der Erhöhung der Ladungsträgerdichte (siehe (5.5)) oder auch mit der Erhöhung der Leitfähigkeit. Bei der Probe B347 wäre die Abnahme von Mn_I aber zu klein. Diese Messmethode enthält aber auch einen gewissen Fehler, so könnte die Abnahme durchaus größer sein. Ein Beispiel für eine PIXE-Messung ist in Abb.(4.21)gegeben. Das größere Signal in der ⟨110⟩-Richtung von Mangan gegenüber von GaAs weist auf Mangan auf Mn_I-Positionen hin. (Diese Richtung ist parallel zu den Netzebenen und somit können in dieser Richtung die Interstitial-Atome nachgewiesen werden (siehe Abb.(4.20))). Anhand des Vergleiches der PIXE-Messungen vor und nach dem Tempern kann somit festgestellt werden, inwieweit sich der Anteil von Mangan auf Mn_I-Positionen verändert hat.

  An der Oberfläche kann nach dem Tempern eine Anreicherung von Mangan detektiert werden, zu erkennen an dem Auftreten eines Mn-Peaks in der RBS-Messung (siehe Abb (4.22)) nach dem Tempern. Dies unterstreicht die Theorie der Diffusion von Mangan zur Oberfläche während des Temperns. Mn reichert sich dabei höchstwahrscheinlich in einer Oxidschicht an der Oberfläche an.

Fasst man die Ergebnisse dieser untersuchten Proben zusammen, so tritt zwar eine Diffusion von Mn_I zur Oberfläche beim Tempern auf, zu erkennen am Auftreten von Mn an der Oberfläche, aber insgesamt wird nur ein kleiner Anteil von Mn_I entfernt. Möglicherweise ist die Ausdiffusion von Mn_I bei dickeren Schichten auch nicht der einzig auftretende

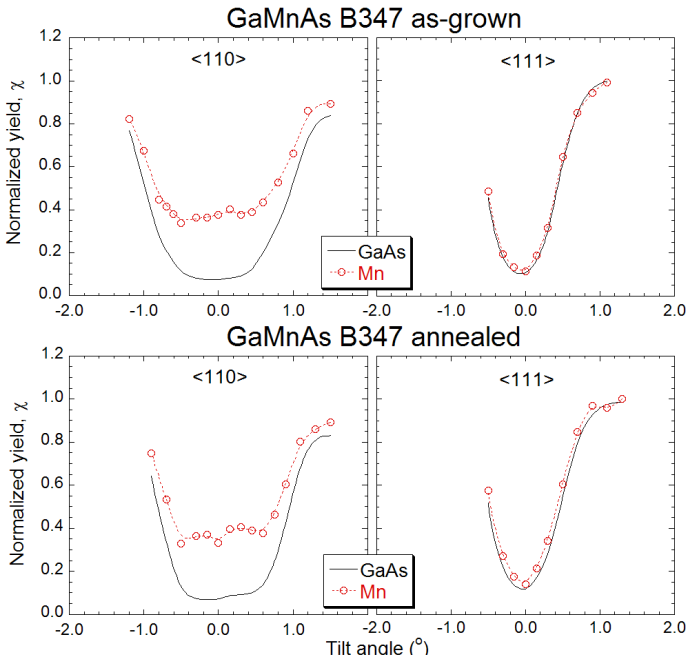

Abbildung 4.21: Winkelabhängige Scans (für Mn) in Richtung ⟨110⟩ und ⟨111⟩ an der Probe B347 (aus [135])

Mechanismus, zusätzlich könnte auch eine Ausdiffusion von As_I in diesen Schichten eine Rolle spielen [76].

4.2.4 Tempern von Proben mit größeren Schichtdicken

In diesem Abschnitt wird das Temperverhalten unter Zuhilfenahme weiterer Analysemethoden wie SIMS[12]-Messungen diskutiert. Im Kapitel 4.1.1.2 wurden schon Ergebnisse aus ECV- und SQUID-Magnetometer-Messungen der Probe B313, unbehandelt und mit 2 unterschiedlichen Temperzeiten von 30 und 370 Minuten, präsentiert. Diese Untersuchungen lieferten bei der Probe B313 sowohl ein Anwachsen der Ladungsträgerdichte als auch eine Erhöhung der Curie-Temperatur. Der Vergleich einer 30 min und 370 min getemperten Probe zeigt bei der länger getemperten Probe noch ein Anwachsen der Ladungsträgerdichte, jedoch kein Ansteigen der Curie-Temperatur mehr. Um zu überprüfen, ob bei dieser Probe die Ausdiffusion von Mn_I der entscheidende Mechanismus ist, wurde mittels theoretischer Abschätzung aus den Messdaten der getemperten Proben der Mn-Gehalt in der Schicht bestimmt und diese mit Ergebnissen aus SIMS- Messungen verglichen [76]. Die Diffusion von Mn_I zur Oberfläche müsste zu einer deutlichen Abnahme des Mn-Gehalts

[12] secondary ion mass spectroscopy

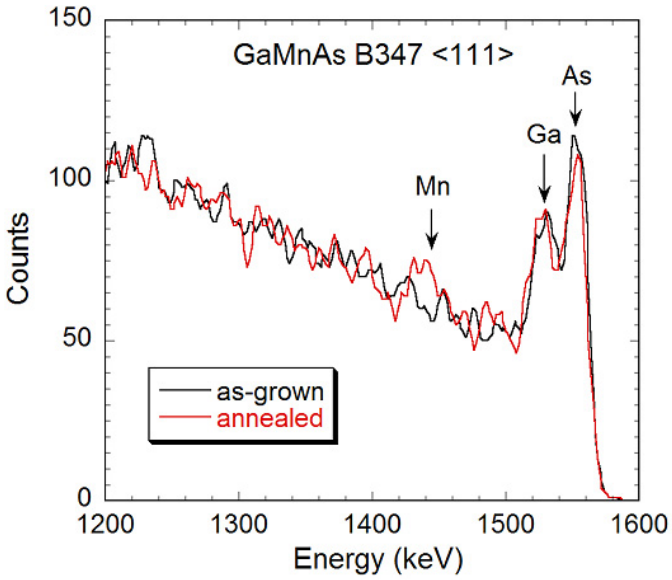

Abbildung 4.22: RBS-Messung an unbehandelten und getempereten Probe B347. Nach dem Tempern wird ein erhöhtes Auftreten von Mangan an der Oberfläche detektiert. Der Anteil beträgt dabei in Zahlen $x_{Mn_z} \sim 1 \cdot 10^{15}$ cm^2 (aus [135])

in der Schicht führen, da Mn_{Ga} bei den verwendeten Ausheiltemperaturen stabil ist. Folgende Berechnung wurde durchgeführt:
Die Anzahl der Ladungsträger ergibt sich aus dem Mn-Gehalt auf Ga-Plätzen $n_{Mn_{Ga}}$ minus dem Mn-Gehalt auf Interstitial-Plätzen n_{Mn_I} und anderer kompensierender Defekte d zu:

$$p = n_{Mn_{Ga}} - c \cdot n_{Mn_I} - d \tag{4.11}$$

Durch c wird dabei berücksichtigt, ob Mn_I einmal oder zweimal ionisiert ist. Unter der Annahme, dass nur zweimal ionisierte Mn_I-Atome auftreten, wäre $c = 2$, es gilt somit allgemein $1 \leq c \leq 2$. Der gesamte Mn-Gehalt innerhalb von GaMnAs setzt sich zusammen aus den Anteilen der Mn-Atome auf Ga-Gitterplätzen, dem Anteil auf definierten Zwischengitterplätzen und den zufällig in der Schicht verteilten Mn-Atomen, welche aber hier nicht berücksichtigt werden, da dieser Anteil sehr gering ausfällt und beim Tempern vermutlich keine Rolle spielt (siehe dazu die Ergebnisse aus vorherigem Kapitel in Tabelle (4.3)). Unter der Voraussetzung, dass nur die Ausdiffusion von Mn_I für den Anstieg der Ladungsträger p verantwortlich ist, ergibt sich somit eine Mn-Konzentration in ausgeheilten Schichten:

$$n_{Mn_2} = n_{Mn_1} - \frac{p_2 - p_1}{c} \tag{4.12}$$

Der Index 1 bezeichnet den Wert für die unbehandelte Probe, der Index 2 den Wert der getemperten Probe. Unter Einbeziehung der ECV-Ergebnisse (siehe Abb. (4.10)) kann somit der Mn-Gehalt innerhalb der Schicht nach dem Tempern berechnet werden und mit SIMS-Ergebnissen vergleichen werden.

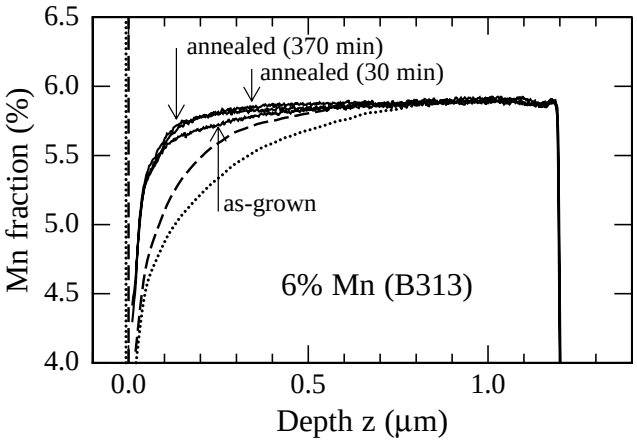

Abbildung 4.23: Vergleich der SIMS-Messungen der Probe B313, jeweils unbehandelt und getempert, mit der theoretischen Berechnung unter der Annahme, dass nur Ausdiffusion von Mn_I für das Anwachsen der Ladungsträgerdichte verantwortlich ist. Dabei ist die gestrichelte Linie das aus der Berechnung zu erwartende Profil für die 30 min getemperten Probe, die gepunktete Linie das der 370 min getemperten Probe (Aus [76]).

Aus der Berechnung und ihrer Darstellung in Abb.(4.23) ist klar zu erkennen, dass dieses Modell auch innerhalb eines gewissen Fehlers nicht mit den Messungen übereinstimmt. Die Abnahme von Mangan innerhalb der Schicht müsste viel größer sein, als mit SIMS gemessen wurde. Somit müssen bei Proben dieser Dicke noch andere Mechanismen eine Rolle spielen. Das Modell, welches nur die Diffusion von Mn_I zur Oberfläche beinhaltet [137, 32], kann bei der hier vorgestellten Analyse der Probe B313 nicht verifiziert werden. Eventuell geht nur ein kleiner Prozentsatz der Mn_I an die Oberfläche und ein Großteil bleibt weiterhin in der Schicht. Innerhalb der Schicht könnte, durch den Diffusionsprozess ausgelöst, eine Umgruppierung der Mn_I stattfinden, welche dann elektrisch inaktive Mn-Cluster oder auch MnAs-Cluster bilden könnten. Nach einer gewissen Temperzeit findet keine Ausdiffusion und nur noch ein Umgruppieren innerhalb der Schicht statt, die Curie-Temperatur erhöht sich somit nicht, nur die elektrischen Eigenschaften verbessern sich. Dies erklärt die Eigenschaften der 370 min getemperten Probe.

Eine andere mögliche Erklärung, welche aber durch keinen experimentellen Nachweis belegt werden konnte, ist die Annahme der Ausdiffusion von anderen mobilen Defekten wie zum Beispiel As_I. Wie schon im Kapitel 2.3 erläutert, wäre dieser Defekt schon bei Temperaturen um 250° C leicht beweglich. Auch kann er als Donator auftreten, durch die Ausdiffusion würde ebenso die Löcherdichte und damit auch T_C steigen. Die Existenz dieses Defektes in LT-GaAs ist weiterhin umstritten. Bekannt ist, dass nicht der gesamte As-Überschuss auf As_{Ga}-Plätzen eingebaut wird, deswegen wird vermutet, dass sich ein

Teil auf As_I einbaut [134, 49]. Aber es ist bis zu diesem Tag nicht bekannt, ob dieser Effekt in GaMnAs auftritt und wenn, in welcher Konzentration.

Die Ergebnisse des Kapitels können folgendermaßen zusammengefasst werden: Es wurde gezeigt, das eine Inhomogenität in der Ladungsträgerdichte, welche abhängig von eingestellten Wachstumsparametern stärker oder schwächer ausgeprägt ist, eine grundsätzliche Eigenschaft von GaMnAs ist. Durch diese lassen sich auch die untypischen Magnetisierungskurven erklären. Durch Tempern können die Schichten in ihren Eigenschaften verbessert werde, dabei hängt die Steigerung der Curie-Temperatur von der Schichtdicke und auch vom Mn-Gehalt ab. Auch das As/Ga-Flussverhältnis spielt eine entscheidene Rolle. Das Temperverhalten von dicken Schichten ($\geq 200nm$) kann nur erklärt werden, wenn neben der Ausdiffusion von Mn_I noch anderen Mechanismen wie Umgruppierung von Mn_I auftreten [76].

Kapitel 5

Magnetotransportmessungen an GaMnAs

Dieses Kapitel soll elektrische Transportuntersuchungen im Hochmagnetfeld und die aus der Analyse folgenden elektrischen und magnetischen Eigenschaften zum Inhalt haben. Zuerst soll eine kurze Beschreibung des Messaufbaus erfolgen und dann der Hall-Effekt sowie der in GaMnAs auftretende anomale Hall-Effekt erläutert werden. Danach werden die Ergebnisse der Messungen an GaMnAs vorgestellt und analysiert. Dabei wird in diesem Kapitel auf die bei Transportmessungen speziell an GaMnAs auftretenden Besonderheiten, wie der Gradient in der Ladungsträgerdichte (siehe Kapitel 4.1.1) und der negative Magnetowiderstand, eingegangen, um diese dann bei der Interpretation der Daten mit einzubeziehen.

5.1 Experimenteller Aufbau

Die Transport- und Halleffekt-Messungen wurden an verschiedenen Aufbauten durchgeführt.

- Für erste Messungen in Ulm wurde ein Magneto-Optischer Kryostat („Split-Coil“) der Firma Oxford mit Magnetfeldstärken bis zu 5 T benutzt. Die Magnetfelder werden hierbei durch supraleitende Spulen erzeugt. Die Temperatur der Probenkammer wird dabei über den Heliumfluss durch eine Kapillare, welche sich zwischen der Probenkammer und der Heliumkammer befindet und zugehörigem Nadelventil manuell gesteuert. Durch Öffnen des Nadelventils wurde Helium mittels Unterdruck in die Probenkammer gezogen und so die Probenkammer abgekühlt. Der Temperaturbereich ist hier allerdings beschränkt auf einen Bereich von 4.2 bis 150 K, da es bei diesem Aufbau nicht möglich war, die Probenkammer zu heizen. Durch das Fehlen der Heizung konnten keine Temperaturen zwischen 5 und 20 K eingestellt werden, da in diesem Bereich ohne gleichzeitiges Heizen die Temperatur nicht konstant gehalten werden konnte. Für die Halleffekt-Messungen wurde dabei eine so genannte Gleichstrom-Technik eingesetzt, das bedeutet, als Stromquelle fungierte eine

Gleichstromquelle. Mittels einer Schaltmatrix wurden dann abwechselnd die Hall- und Schichtspannungen gemessen. In diesem Messaufbau, bedingt durch Messungen mit Gleichstrom, müssen sämtliche Kabel sehr gut abgeschirmt werden, hier umgesetzt durch Koaxkabel innerhalb des Probenhalters und Triaxkabel als Verbindung zwischen dem Probenhalter und der Messdatenaufnahme.

- 2003 wurde ein neuer Kryostat aufgebaut und in Betrieb genommen, ein Oxford 17 T Magnetsystem. Auch dies ist ein supraleitender Magnet, welcher bei einer Temperatur von 4.2 K Magnetfelder bis zu 15 T ermöglicht. Dieser soll im nächsten Kapitel näher beschrieben werden, da der Hauptteil der hier präsentierten Daten mit diesem Magnetsystem untersucht wurde.

- Ein Teil der Messungen wurde im Hochmagnetfeldlabor des CNRS-MPI[1] in Grenoble durchgeführt. Hier waren Messungen mit Magnetfeldern bis zu 22 T in einem Temperaturintervall von 4.2 K bis Raumtemperatur möglich. Die Messungen der Schicht- und Hallspannung wurden hier mittels Lock-In-Verstärkern mit einem Wechselstrom der Frequenz 10 Hz durchgeführt.

5.1.0.1 Hochmagnetfeld-Messstand

Für Messungen und Analysen an GaMnAs sind Magnetfelder von 6 T nicht ausreichend, so zum Beispiel zur Berechnung der Ladungsträgerdichte. Aus diesem Grund wurden auch anfangs Messungen in Grenoble gemacht. Mit der Installation des neuen Magneten stehen die für die Analyse benötigten hohen Magnetfelder zur Verfügung. Hier sollen kurz die wichtigsten Parameter des Messaufbaus genannt werden. In Abbildung (5.1) ist der Aufbau des Kryostaten im Querschnitt schematisch dargestellt. Der Probenhalter wurde so konzipiert, dass sowohl Proben parallel wie auch senkrecht zum Magnetfeld eingebaut werden können.

- Die gesamte Steuerung der Messung erfolgt mittels einem dafür von D. Humienik im Rahmen seiner Diplomarbeit in LabView geschriebenen Programm [50]. Dabei sind sämtliche Steuergeräte wie das Powersupply IPS^{120-10} zur Steuerung des Magneten, der Temperatur-Controller ITC^{503} und die beiden Lock-In-Verstärker zur Messdatenaufnahme über eine GPIB- oder ISOBUS-Schnittstelle mit dem Computer verbunden. Zusätzlich ist noch eine Heliumstandsanzeige ILM^{210}, welche über ISOBUS mit dem Powersupply verbunden ist, in diesem Messaufbau enthalten. Diese kontrolliert automatisch den Heliumstand im Kryostat. Wird dabei ein bestimmter Wert unterschritten, wird durch das ILM^{210} ein Alarm ausgelöst. Daraufhin wird das Magnetfeld sofort heruntergefahren, um das System vor einem plötzlichem Übergang von supraleitendem zu normalleitendem Zustand zu bewahren.

- Es können jeweils zwei Proben in den Probenhalter eingebaut werden,wobei die Schicht entweder parallel oder senkrecht zum Magnetfeld angeordnet werden kann.

[1] Centre Nationale de la Recherche Scientifique und Max-Planck-Gesellschaft

Bei der Messung muss immer darauf geachtet werden, dass sich die Probe im homogenen Bereich des Magnetfeldes befindet ist, bei diesem System in einem Volumen von ca. 1 cm^3. Die genaue Lage des homogenen Bereichs ist bekannt, der Probenhalter kann somit genau positioniert werden.

- Die magnetfeldabhängigen Transportmessungen erfolgen mittels Lock-In-Technik. Daher können gleichzeitig zwei Signale gemessen werden. Das Messen der Widerstände abhängig vom Magnetfeld wie auch der Temperatur erfolgt über zwei Lock-In-Verstärker, einmal Modell Stanford Research SR850 und das Modell EG& G 5209. Der Vorteil der Lock-In-Technik liegt in der weit geringeren Empfindlichkeit gegenüber Rauschsignalen, da hier ein Wechselspannungssignal verwendet wird. Mit einem Lock-In-Verstärker sind Messungen von Signalen möglich, welche von einem bis zu vier Größenordnungen größeren Rauschsignal überlagert werden.

- Die Temperatur, welche mit einem Temperatur-Controller über ein motorgesteuertes Nadelventil und einer Heizung gesteuert werden kann, erlaubt Messungen in einem Temperaturbereich von 1.5 bis 400K. Durch das Nadelventil wird der Heliumfluß in die Probenkammer geregelt. Dabei muss in der Probenkammer durch Abpumpen ein Unterdruck erzeugt werden. Gleichzeitig stehen zwei Heizer mit zwei Temperatursensoren zur Verfügung, einer an der Helium-Kapillare nahe des Nadelventils (Heizer1, siehe Abb. (5.1))und ein zweiter am Probenhalter oberhalb der Probe (Heizer2 Abb. (5.1)). Bei Messungen in Abhängigkeit des Feldes und konstanter Temperatur wurde dabei immer auf den Temperatursensor an der Kapillare geregelt und dann so lange mit der Messung gewartet, bis sich auch am Probenhalter die vorgegebene Soll-Temperatur eingestellt hatte. Die Abweichung zwischen den Sensoren soll dabei möglich klein sein, bei 4.2K Messungen betrug der Unterschied maximal zwischen 0.05 und 0.07 K. Nur wenn diese beiden Sensoren den nahezu gleichen Wert anzeigen, herrscht auch direkt an der Probe die gleiche Temperatur, da sich die Probe zwischen den beiden Sensoren befindet. Würde man auf den Temperatursensor am Probenhalter regeln, also dort heizen, so wäre die Temperatur schwerer konstant zu halten, da der Sensor immer mit einer gewissen Verzögerung reagiert. So kann durch das Regeln zwischen dem Nadelventil und dem Sensor die Temperatur zu schwingen beginnen und in der Folge kann über die genaue Temperatur an der Probe keine Aussage mehr getroffen werden. Durch das Regeln auf den Temperatursensor an der Kapillare werden Schwierigkeiten mit der Temperaturregelung vermieden.

  Einzige Ausnahme sind Hallmessungen bei oder oberhalb der Raumtemperatur. In diesem Temperaturbereich muss auf den Sensor am Probenhalter geregelt werden, da sonst der Sensor an der Kapillare durch die benötigte Heizleistung beschädigt werden kann.

Auch bei temperaturabhängigen Messungen wurde immer auf den Sensor am Nadelventil geregelt. Würde man auf den Sensor am Probenhalter regeln, könnte die Probe, welche sich unterhalb des Sensors befindet noch im flüssigem Helium stehen,

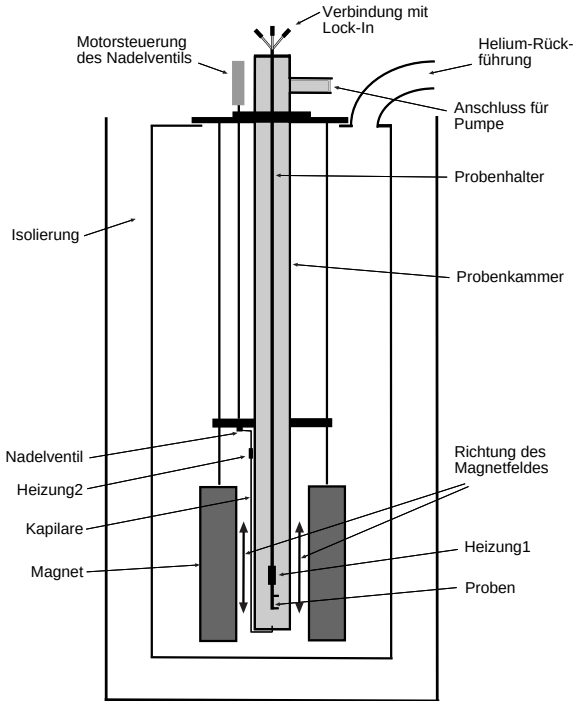

Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau des Kryostaten mit Einsatz für den Probenhalter.

während der Sensor schon eine deutlich höhere Temperatur anzeigt.

Eine Rampe (Temperaturänderung pro Zeit) wird mittels Temperatur-Controller programmiert mit vorgegebenen Anfangs- und Endtemperaturen sowie der Zeit t, welche zwischen der Anfangstemperatur und dem Erreichen der Endtemperatur liegen soll. Dabei muss darauf geachtet werden, dass sich zwischen Sensor 1 und Sensor 2 kein Temperaturgradient ausbildet. Durch Vorgabe eines großen Zeitintervalls zwischen 1 und 3 h kann dies vermieden werden. Die Probenkammer und die Probe sind träge, aus diesem Grund dauert es eine gewisse Zeit, bis sich die Temperatur an der Probe ändert. Je höher die Endtemperatur (über $\sim$ 110 K) ist, desto länger dauert der Temperaturausgleich zwischen den beiden Sensoren. Ein Temperaturgradient zwischen den beiden Sensoren während einer temperaturabhängigen Messung oberhalb von $\sim 110K$ ist nicht vollständig zu verhindern. Daher ist bei diesen Messungen immer ein gewisser Fehler vorhanden. Dies muss in der Analyse natürlich berücksichtigt werden. So ist zum Beispiel bei der Bestimmung der Curie-Temperatur aus Transportmessungen ein Fehler von $\pm$5 K anzunehmen.

In Abb (5.2) ist nochmals der Einsatz mit Magneten und mit der Probenkammer gezeigt.

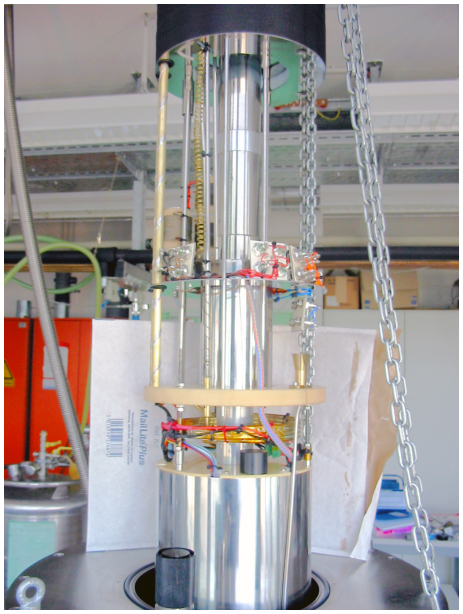

Abbildung 5.2: Einsatz und die darin enthaltenen einzelnen Komponenten des verwendeten Magnetsystems der Firma Oxford.

5.2 Probengeometrie und Messmethode

Für die Transportmessungen wurden Hall-Bar-Strukturen prozessiert. In Abb. (5.3) ist die Struktur mit den jeweiligen Abmessungen eingezeichnet.

Die interne Spannungsquelle eines Lock-In-Verstärkers dient in der Messung als Wechselspannungsquelle U_L mit einer festen Amplitude von 1V RMS[2]. Durch einen in Reihe geschalteten variablen Vorwiderstand R_1 kann ein definierter Messstrom eingestellt werden unter der Vorraussetzung, dass gilt:

$$R_1 \gg R_{Probe} \tag{5.1}$$

das bedeutet, je größer der Widerstand der Probe, desto größer sollte R_1 sein. Der Strom ergibt sich damit zu:

$$I = \frac{U_L}{R_1} \tag{5.2}$$

Die Lock-In-Verstärker messen die Spannungen U_H (Hallspannung) und U_{xx} (Schichtspannung), über den Strom lassen sich dann die jeweiligen Widerstände ermitteln. Zum Vergleich der einzelnen Proben werden immer die spezifischen Widerstände ρ_{xx} und ρ_H berechnet. Die Breite b und Länge l der Hallstruktur sind bekannt, die Dicke der Schicht d ist aus HRXRD[3]-Messungen bestimmt wurden. Damit können die spezifischen Widerstände berechnet werden über:

[2]Root mean square, deutsch: quadratischer Mittelwert

[3]Hochauflösende Röntgendiffraktometrie

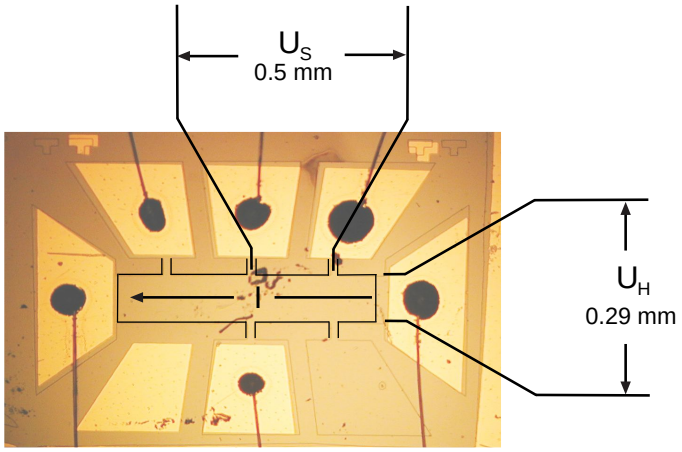

Abbildung 5.3: Prozessierte Hallstruktur. Links und rechts außen jeweils die Stromkontakte, die Kontakte für das Messen der Hall-und Schichtspannung sind eingezeichnet samt den Abmessungen der Hallstruktur.

$$\rho_{xx} = R_{xx} \cdot d\,\frac{b}{l} \quad \text{und} \quad \rho_{xy} = R_{xy} \cdot d \tag{5.3}$$

5.3 Der Hall-Effekt

Die Halleffekt-Messung ist die Standard-Methode zur Bestimmung von Ladungsträgerdichten von Halbleitern. Betrachtet wird eine rechteckige Probe der Dicke d (siehe Abb. (5.4)). Diese wird in ein elektrisches Feld $\vec{E}$ gebracht, welches entlang der x-Achse orientiert ist. Gleichzeitig wird ein magnetisches Feld $\vec{B}$ in z-Richtung angelegt. Die klassische Bewegungsgleichung der Elektronen ist dabei durch die Lorenz-Gleichung gegeben:

$$m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + \frac{m}{\tau}\frac{d\vec{r}}{dt} = -e(\vec{F} + (\vec{v} \times \vec{B}/c)) \tag{5.4}$$

Vorausgesetzt wird eine isotrope Masse m der Elektronen, c bezeichnet die Lichtgeschwindigkeit, τ ist eine phenomenologische Streuzeit, welche eingeführt wird um die Streuung der Ladungsträger zwischen Elektronen und Störstellen oder Phononen zu berücksichtigen. Im stationären Fall folgt:

$$\frac{m}{\tau}\vec{v}_d = -e(\vec{F} + (\vec{v} \times \vec{B}/c)) \tag{5.5}$$

Mit $v_d = v - v_t$ wird die sog. Driftgeschwindigkeit, die Geschwindigkeit,welche durch das Feld erzeugt wurde, beschrieben, v_t bedeutet thermische Geschwindigkeit. Führt man in dieser Gleichung durch Multiplikation mit der Elektronendichte n die Stromdichte $\vec{j}$

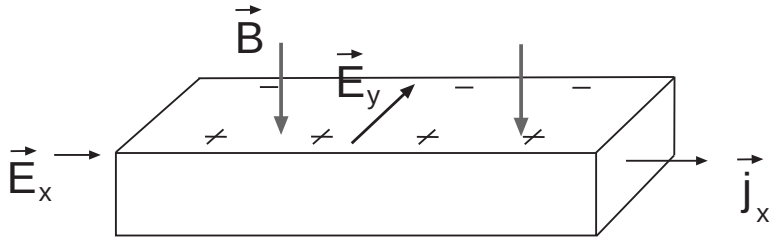

Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Hallmessung

($\vec{j} = -en\vec{v}_d$) und die Zyklotron-Frequenz $\omega_c = \frac{eB_z}{mc}$ ein, so folgt für das elektrische Feld in y-Richtung E_y, welches der Lorentz-Kraft entgegenwirkt (siehe Abb. (5.4)):

$$E_y = -\frac{\omega_c \tau j_x}{\sigma} \tag{5.6}$$

wobei σ die Leitfähigkeit ist ($\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$). Der Strom in x-Richung ist gegeben durch:

$$j_x = \sigma E_x \tag{5.7}$$

Der Hall-Koeffizient wird definiert als das Verhältnis von dem Feld E_y und den Parametern j_x und B, und somit folgt:

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B_z} \tag{5.8}$$

Daraus folgt dann:

$$R_H = -\frac{\omega_c \tau}{\sigma B} = -\frac{1}{ne} \tag{5.9}$$

Als wichtige Erkenntnis folgt also die Abhängigkeit des Hall-Koeffizienten von dem Vorzeichen der Ladungsträger. Es kann also zwischen Elektronen- und Löcherleitung unterschieden werden. Dieser Ansatz ist allerdings nur gültig unter der Annahme, das alle Ladungsträger die gleichen Eigenschaften haben. Geht man dagegen von Ladungsträgern mit Energien innerhalb eines bestimmten Bereiches und somit einer Verteilung $f(E)$, so wird der Mittelwert der Eigenschaften der Ladungsträger geschrieben als:

$$\langle a \rangle = \frac{\int a(E) f(E)\, dE}{\int f(E)} \tag{5.10}$$

Daraus folgt für den Hall-Koeffizienten:

$$R_H = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{-ne\langle \tau \rangle^2} = -\frac{r_H}{ne} \tag{5.11}$$

Der Ausdruck $r_H = \langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2$ wird dabei als der Hall-Faktor bezeichnet. Die Größe hängt somit von den einzelnen Sreumechanismen ab und ist normalerweise von der Größenordnung 1. Mit $B \to \infty$ geht $r_H \to 1$.
Die Beweglichkeit der Ladungsträger kann aus Hallmessungen auch bestimmt werden über:

$$\mu = R_H \sigma \tag{5.12}$$

aber diese muss streng genommen als die Hall-Beweglichkeit bezeichnet werden, da der Hall-Faktor hier eingeht. Daraus ergibt sich dann der Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit und der Hall-Beweglichkeit zu

$$\mu_H = r_H \mu \tag{5.13}$$

5.4 Der anomale Hall-Effekt

Im Gegensatz zu herkömmlichen Halbleitern ist GaMnAs ein magnetisches Material, was zur Folge hat, dass nicht der normale Halleffekt, aus welchem wie oben beschrieben die Ladungsträgerdichte und die Beweglichkeit berechnet werden können, gemessen wird, sondern der so genannte anomale Halleffekt dominiert. Schon 1880 entdeckte Hall bei der Messung an Eisen, dass der Hallkoeffizient zehnmal größer als bei Messungen an Gold oder Silber war [12]. Eine andere ungewöhnliche Eigenschaft ist die starke Temperaturabhängigkeit des Halleffekts bei ferromagnetischen oder auch in stark paramagnetischen Materialien. Der Magnetismus besitzt bei magnetischen Materialien einen entscheidenden Einfluss auf die Hallmessung. Erst Jahre später wurden diese ersten Ergebnisse bestätigt und der Zusammenhang zwischen dem Hallwiderstand ρ_H und der Magnetisierung wurde durch folgende Formel beschrieben [59]:

$$\rho_H = R_0 B + R_S M \tag{5.14}$$

Der Hall-Widerstand setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, dem gewöhnlichen (normalen) Anteil mit dem normalen Hallkoeffizienten proportional zu B und dem anomalen Anteil mit dem anomalen Hallkoeffizienten R_S proportional zur Magnetisierung. B bezeichnet das magnetische Feld, M die Magnetisierung. Entscheidend dabei ist der große Einfluss des anomalen Anteils, der den normalen Halleffekt vollständig überdeckt. Statt eines linearen Zusammenhangs zwischen B und R_0 erhält man somit bei Messungen an magnetischen Proben für ρ_H eine Kurve, wie sie in Abb.(5.5) gezeigt ist. Durch den Einfluss der Magnetisierung ist eine Form ähnlich der Brillouin-Funktion (Abb. (3.1)) zu erkennen. Auch fällt bei dieser Probe der Hallwiderstand ab, um dann bei höheren Feldern anzusteigen.

Die Ursache für dieses Verhalten liegt in den in diesem Material auftretenden asymmetrischen Streueffekten, die sich aus der Spin-Bahn-Kopplung ergeben [45]. Die Beschreibung der Größe R_S wurde in der Literatur kontrovers diskutiert. Dabei konnte in der Herleitung im Artikel von Karplus [59] eine Proportionalität zwischen R_S und dem Schichtwiderstand ρ_{xx}^2 hergestellt werden. Dieser Zusammenhang wird zurückgeführt auf die Spin-Bahn-Wechselwirkung, allerdings ging in dieser Berechnung nicht die Streuung an Störstellen ein. Ein anderer Ansatz unter Berücksichtigung der Streuung an Störstellen innerhalb des Boltzmann-Formalismus lieferte den Zusammenhang $R_S \approx \rho_{xx}$, dieser Mechanismus wird als skew-scattering[4] bezeichnet [121, 23]. Von Berger [13] wurde unter

[4] skew-scattering zu deutsch: asymmetrische Streuung

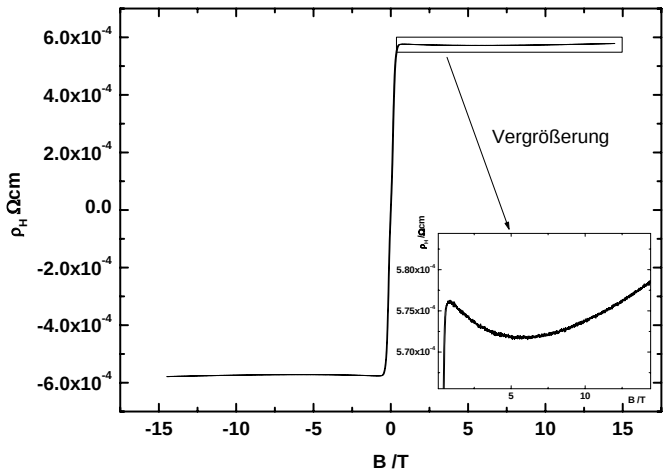

Abbildung 5.5: Beispiel einer typischen Messung des Hallwiderstandes ρ_H bei 4.2 K bei Magnetfeldern zwischen -15 -15 T.

Einbeziehung des Formalismus, welcher von Luttinger [82] postuliert wurde, der side-jump-Streumechanismus eingeführt, welcher wie beim Modell von Karplus [59] eine quadratische Proportionalität aufweist. Eine grafische Beschreibung der beiden Streuprozesse ist in Abb.(5.6) gegeben. Diese Streuprozesse haben folgende Ursachen:

- skew-scattering: Betrachtet werden freie Elektronen und kurzreichweitige Potentiale. Eine einlaufende Welle mit der Wellenzahl k kann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in den Zustand k' gestreut werden. Unter Anwendung von Fermis goldener Regel kann aus dem Übergangsmatrixelement eine Übergangswahrscheinlichkeit bestimmt werden. In diesem geht neben dem normalen Streupotential die Spin-Bahn Wechselwirkung ein. Der zweite Anteil kann positiv oder negativ sein, was dazu führt, dass die Übergangswahrscheinlichkeit abhängig davon, ob das Teichen nach links oder rechts gestreut wird, unterschiedlich gross ist. Der skew-scattering Anteil tritt dann auf, wenn die Spins der Ladungsträger eine Vorzugsrichtung haben. Die Streuung ist somit antisymmetrisch und bedeutet gleichzeitig eine Ablenkung der gestreuten Ladungsträger (siehe Abb. (5.6) links) Die Streuung verursacht ebenso den longitudinalen Widerstand ρ_{xx}, dadurch kann nur eine Proportionalität zwischen ρ_H und ρ_{xx} die Folge sein. Gleichzeitig müssen die Spins der Ladungsträger eine Vorzugsrichtung haben, da sonst die Beiträge im Mittel Null ergeben würden. Da die Spinpolarisation auch proportional zur Magnetisierung ist, ergibt sich für diesen Streumechanismus folgender Zusammenhang:

$$\rho_H \propto M\,\rho_{xx} \tag{5.15}$$

  Dies wird auch als quasiklassische Streuung bezeichnet.

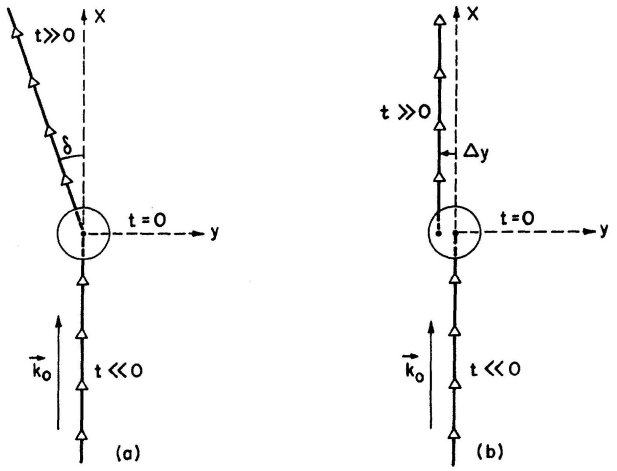

Abbildung 5.6: Die zwei möglichen Streumechanismen in magnetischen Materialsystemen aus [13].

- side-jump-scattering: Im Gegensatz zum vorherigen Streumechanismus wird hierbei das Teilchen um eine bestimmten Abstand seitlich versetzt (siehe Abb. (5.6) rechts). Typischerweise liegt dieser Abstand in einer Größenordnung von 10^{-14} bis 10^{-10} m. Dieser Effekt kann klassisch im Rahmen der Bolzmanntheorie nicht erklärt werden, es ist ein rein quantenmechanischer Effekt, also ist dies eine rein quantenmechanische Streuung. Berechnet man die Streuung eines Wellenpaketes an einem Störzentrum resultiert hierbei dieser seitliche Versatz [12]. Anschaulich erklärt ist bei einer elastischen Streuung die kinetische Energie des Ladungsträgers vor und nach der Streuung gleich. Das Teilchen besitzt jedoch die potentielle Energie des elektrischen Dipols im elektrischen Feld. Nach der Streuung ändert sich dieses, und damit auch die potentielle Energie. Zwecks Energieerhaltung muss das Elektron zu einem größeren oder kleineren Stoßparameter verschoben werden [45]. Hier ist erstens die Häufigkeit der Streuereignisse proportional zu ρ_{xx} und zweitens auch der Versatz proportional zu ρ_{xx} und somit ergibt sich insgesamt:

$$\rho_H \propto M\,\rho_{xx}^2 \tag{5.16}$$

In realen Systemen wird immer eine Mischung beider Mechanismen auftreten, was dann für den Halleffekt folgendes Resultat zur Folge hat:

$$\rho_H = R_0 B + M(c_1\rho_{xx} + c_2\rho_{xx}^2) \tag{5.17}$$

Dabei ist es unter anderem vom jeweiligen Material abhängig, welcher Streumechanismus überwiegt. In Metallen wie Eisen ist der anomale Hall-Effekt oberhalb von 100 K nur mit side-jump-scattering zu erklären, für Nickel scheinen beide Streumechanismen vorzuliegen [12]. Die Streumechanismen zeigen zudem ein unterschiedliches Verhalten der Temperaturabhängigkeit. Dadurch können bei einigen Materialien die beiden Komponenten

voneinander getrennt analysiert werden, wobei festgestellt werden konnte, dass die beiden Komponenten unterschiedliche Vorzeichen aufweisen können [88]. Auch für alle untersuchten GaMnAs-Proben wurde dieses beobachtet. Im Falle von GaMnAs ist die Komponente c_1 des skew-scattering-Anteils immer positiv, während die Komponente c_2 immer negativ ist.

Laut Veröffentlichungen theoretischer Berechnungen der Hallleitfähigkeit von GaMnAs sollte in diesem der side-jump-Mechanismus dominieren, damit wäre also ein größerer Beitrag der quadratischen Abhängigkeit zu erwarten [55], [111].

Es soll an dieser Stelle noch darauf hingewiesen werden, dass die quadratische Abhängigkeit des anomalen Hallkoeffizienten vom Schichtwiderstand auch nur unter Einbeziehung der skew-scattering-Streuung hergeleitet werden kann [38]. Dies soll nochmals verdeutlichen, dass für den anomalen Hallkoeffizienten noch keine vollständig abgeschlossene Theorie existiert, sondern immer noch intensiv untersucht wird.

Aus den gemessenen Hall-Kurven können Aussagen über die jeweilige Gewichtung der linearen und quadratischen Anteile in dem anomalen Hallkoeffizienten gemacht werden. Dazu werden die gemessenen Hallkurven mittels der Gleichung (5.17) angepasst. Die genaue Diskussion der Kurvenanpassung findet im Kapitel (5.5) statt, in welchem aus den Anpassungen dann die Ladungsträgerdichten bestimmt werden und eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse stattfindet. Hier sollen nun die Koeffizienten $C_1 = c_1 \cdot M$ und $C_2 = c_2 \cdot M$ diskutiert werden. Diese Koeffizienten sind in der Anpassung von ρ_H Anpassungsparameter. Anhand des Verhältnisses von C_1 und C_2 in Abhängigkeit vom Schichtwiderstand ρ_{xx} kann die Gewichtung von linearem und quadratischem Anteil aufgezeigt werden.

Es wurde ein Satz von unterschiedlichen GaMnAs-Proben analysiert. In Abbildung (5.7) ist das Verhältnis von C_1 zu C_2 über dem spezifischen Widerstand bei 0 T ρ_0 der unbehandelten und getemperten Proben aufgetragen. Mit Abnahme des Widerstands, also vermutlich einer Abnahme von Defekten, ist eine Zunahme des quadratischen Anteils gegenüber des linearen Beitrags zu verzeichnen. Dies bestätigt auch die theoretischen Betrachtungen aus [55]. Der quadratische Anteil ist gegenüber dem linearen Anteil immer deutlich größer, auch bei Proben mit geringerer Leitfähigkeit.

Bedingt durch die Formel und der Einheiten, muss C_1 eine Widerstandseinheit haben. Dadurch könnte auch das lineares Verhalten zwischen ρ_0 und dem Quotienten von $C1/C2$ erklärt werden. Unter dieser Annahme scheinen in den Koeffizienten keine anderen Einflüsse einzugehen, so zum Beispiel eine Abhängigkeit vom Magnetfeld.
Die getemperten Proben, in Abb. (5.7) mit offenen Symbolen gekennzeichnet, zeigen deutlich geringere Abweichungen von einer Geraden als die unbehandelten Proben.

5.4.1 Magnetowiderstand

Der Einfluss des magnetischen Feldes auf die Leitfähigkeit der Probe wird als Magnetowiderstand bezeichnet. Der Magnetowiderstand ist definiert als die Änderung des Wider-

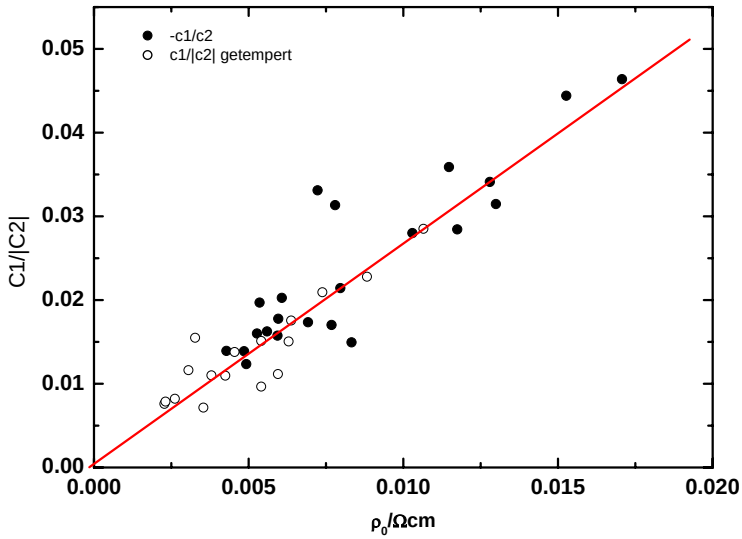

Abbildung 5.7: Das Verhältnis von C_1 zu C_2 aufgetragen über den spezifischen Widerstand der Proben.

standes im Magnetfeld geteilt durch den ohne Feld gemessenen Widerstand:

$$\frac{R - R_0}{R_0} = \Delta R/R_0 \tag{5.18}$$

Dabei unterscheidet man zwischen positivem und negativem Magnetowiderstand. Beim positiven nimmt der Widerstand mit steigendem Feld zu, bei negativen nimmt der Widerstand im Feld ab. Der positive Magnetowiderstand kann durch die so genannte Kohler-Regel beschrieben werden:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \mathcal{F}\left(\frac{B}{R_0}\right) \tag{5.19}$$

wobei $\mathcal{F}$ eine materialabhängige Funktion ist. Dieser positive Magnetowiderstand ist typisch für Halbleiter. Es gilt:

$$\frac{\Delta R}{R} = \mu^2 B^2 \tag{5.20}$$

mit der Beweglichkeit μ. Eine grundsätzliche Eigenschaft von GaMnAs ist der negative Magnetowiderstand, welcher durch spezifische Probeneigenschaften bedingt mehr oder weniger stark ausgeprägt ist. Es existiert bis heute für den negativen Magnetowiderstand keine einfache theoretische Beschreibung. Vielmehr wird das Auftreten des Effektes unterschiedlichen Ursachen zugeschrieben, so die Abnahme des Widerstands durch eine Abnahme der „Spin-disorder-Streuung“mit steigendem Feld oder die schwache Lokalisierung der Ladungsträger [86, 109, 73]. Er kann neben den magnetischen Stoffen auch in nichtkristallinen und auch stark dotierten Materialien auftreten [15]. Auf eine mögliche Be-

schreibung des Magnetowiderstandes wird später im Rahmen der Kurvenanpassung des anomalen Halleffektes noch genauer eingegangen (5.5.1). Beeinflusst wird die Größe des Magnetowiderstandes wiederum durch die Leitfähigkeit, die Kompensationsrate, die Mn-Konzentration und auch die Dicke der Schicht bedingt durch den unterschiedlichen Ausheilprozess nach Beendigung des Wachstums (siehe Kap. 4.2) und durch nachträgliches Tempern. Als Beispiel soll hier die schon im Kapitel (4.2) diskutierte Probenserie dienen mit 4.7 % Mn (B464, B472) und 3.3 %Mn (B467, B474) und 100 nm 3.3 % Mn 100 nm 4.7 % Mn (B479). Dabei ist zu erkennen, dass die Proben mit mehr Mangan, welche schlechtere Leitfähigkeiten bei Zimmertemperatur aufwiesen, auch einen größeren Magnetowiderstand zeigen. Dies dreht sich aber ebenso nach dem Tempern um, hier zeigt die dünne Probe B464 mit 4.7 % Mn einen nur noch sehr gering ausgeprägten Magnetowiderstand. Auf diesen Aspekt wird im Rahmen der Bestimmung der Ladungsträgerdichte nochmals eingegangen (Kap. (5.5))
Temperaturabhängige Messungen, als Beispiel wird in Abb. (5.9) der Magnetowiderstand der Probe B464_2 gezeigt, liefern auch ein Indiz für die Curie-Temperatur. Betrachtet man den Magnetowiderstand von 4 K ab, so kann festgestellt werden, dass der Magnetowiderstand mit zunehmender Temperatur steigt, also der Abfall des Widerstandes im Magnetfeld größer ist, und nach dem Erreichen der Curie-Temperatur wieder kleiner wird. Der Temperaturverlauf wurde durch die Pfeile verdeutlicht.

Eine Messung unterhalb von T_C lässt noch ein weiteres Merkmal erkennen. Bei geringem Feld ist ein positiver Anteil des Magnetowiderstandes zu erkennen, ab 0 Tesla steigt der Magnetowiderstand zunächst an, um dann erst ab einem bestimmten Feld abzufallen. Dieser positive Anteil des Magnetowiderstandes ist ein typisches Merkmal ferromagnetischer Materialien und wird AMR[5] genannt. Dabei resultiert dieser Effekt aus der Orientierung der Domänen zum angelegten Feld. Ab einem bestimmten Feld sind diese ausgerichtet und der AMR sättigt.

Die Abbildung(5.10) zeigt den grundsätzlichen Unterschied der Messung des Magnetowiderstandes zwischen angelegten Feld senkrecht (out-of-plane) und parallel (in-plane) zur Probenebene.

Dabei ist ein Unterschied zwischen in-plane und out-of-plane-Messungen zu verzeichnen [11]. Wie schon im vorherigen Kapitel erläutert, liegt bei diesem Materialsystem die leichte Achse in der Probenebene, dass bedeutet, wird das Feld entlang der Probenebene angelegt, sollten die Domänen sehr viel schneller entlang des Feldes ausgerichtet sein. Wie in der Abb.(5.10) gezeigt, ist dies laut den Ergebnissen der Fall. Der positive Anteil des Magnetowiderstandes sättigt bei der Messung mit dem Magnetfeld entlang der Probenebene deutlich früher. Ein stärkerer Abfall mit steigendem Feld ist in der Messung zu verzeichnen, in welcher die Probenebene und die Stromrichtung parallel zu B war, wie auch schon in [11] gezeigt wurde.

[5] anisotroper Magnetowiderstand

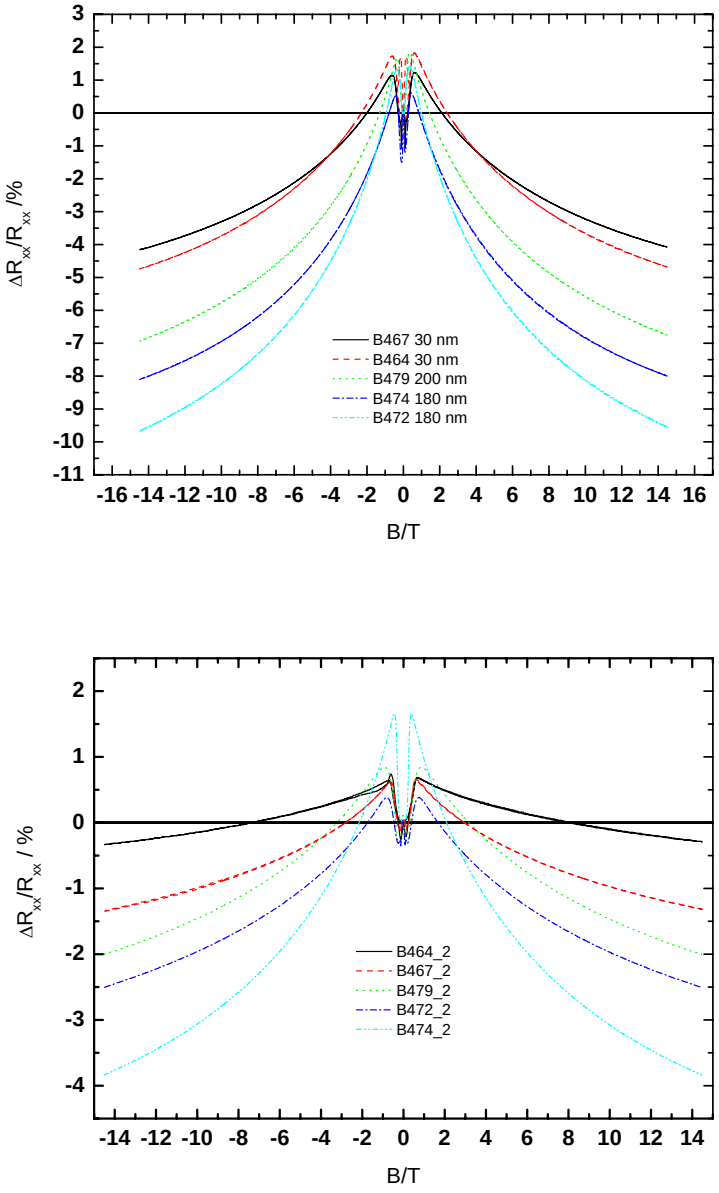

Abbildung 5.8: Magnetowiderstand der Probenserie bei 4.2 K, oben unbehandelt, unten getempert. Die Legende bezeichnet die Proben von oben nach unten. Deutlich ist eine Verringerung des negativen Magnetowiderstandes bei allen Proben nach dem Tempern zu erkennen

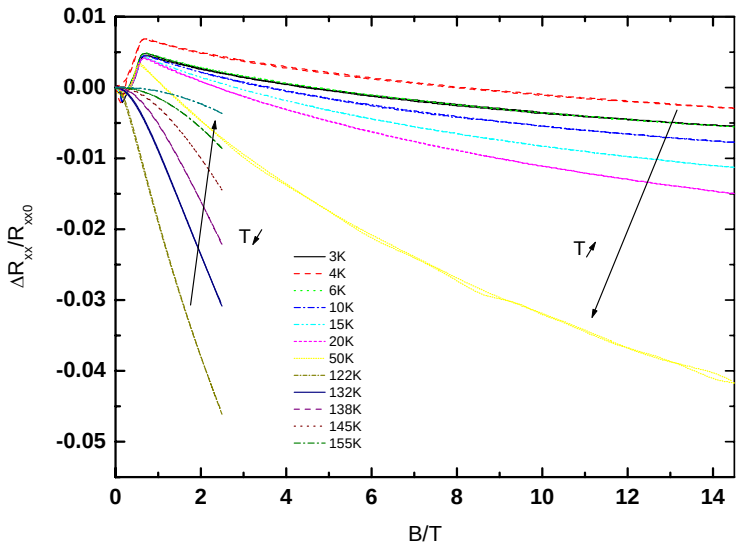

Abbildung 5.9: Temperaturabhängigkeit des Magnetowiderstandes, hier demonstriert für die Probe B464_2. Die Pfeile markieren den Temperaturverlauf.

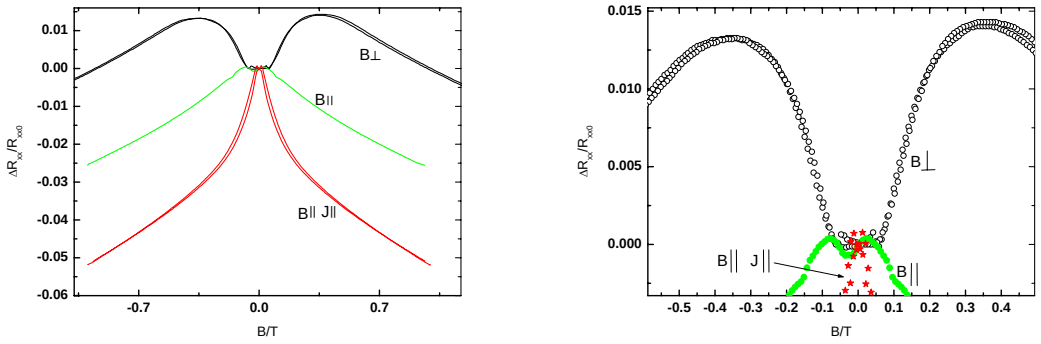

Abbildung 5.10: Vergleich des Magnetowiderstandes bei kleinen Feldern mit dem Feld senkrecht und parallel zur Probenebene einmal mit dem Strom senkrecht, einmal parallel zum Feld. Rechts ist der Bereich um 0 T nochmals vergrößert dargestellt, um die prinzipiellen Unterschiede deutlicher darzustellen. Die leichte Verschiebung der Kurven um die Null ist ein reiner Messartefakt, sie sind eigentlich symmetrisch bezüglich des Feldes.

5.4.2 Auswirkungen des Ladungsträgergradienten auf Hallmessungen

Durch den im Kapitel 5.4 beschriebenen anomalen Halleffekt ist die direkte Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration aus den Hallmessungen nicht möglich. Der gemessene Halleffekt setzt sich aus den folgenden Anteilen zusammen:

$$\rho_H = R_H B + c_1 M(B) * \rho_{xx}(B) + c_2 M(B) * \rho_{xx}^2(B) \tag{5.21}$$

Zusätzlich muss bei der Berechnung der Ladungsträgerdichte noch der nachgewiesene Gradient berücksichtigt werden (siehe Kap.4.1.1). Das heißt, die gemessene Ladungsträgerkonzentration ist eine Mittelung über alle Schichten mit unterschiedlichen Konzentrationen. Dies kann durch folgende Überlegung am Beispiel einer Schicht mit 2 Bereichen unterschiedlicher Ladungsträgerkonzentration gezeigt werden.

Die Leitfähigkeiten der beiden Schichten addieren sich in diesem Fall. Ausgehend von Leitfähigkeitstensor im äußeren Magnetfeld:

$$\overleftrightarrow{\sigma} = \frac{en\mu}{1+\mu^2 B^2} \begin{pmatrix} 1 & \mu B \\ \mu B & 1 \end{pmatrix} \tag{5.22}$$

folgt dann unter der Annahme zweier Schichten mit gleicher Dicke und Beweglichkeit μ und unterschiedlicher Löcherkonzentration p_1 und p_2 für den Leitfähigkeitstensor:

$$\overleftrightarrow{\sigma} = \frac{e\mu}{1+\mu^2 B^2} \begin{pmatrix} p_1+p_2 & \mu B(p_1+p_2) \\ -\mu B(p_1+p_2) & p_1+p_2 \end{pmatrix} \tag{5.23}$$

Somit folgt für den Widerstandstensor $\overleftrightarrow{\varrho} = 1/\overleftrightarrow{\sigma}$:

$$\overleftrightarrow{\varrho} = \frac{1}{e\mu(p_1+p_2)} \begin{pmatrix} 1 & \mu B \\ -\mu B & 1 \end{pmatrix} \tag{5.24}$$

Mit $\vec{E} = \overleftrightarrow{\varrho} \cdot \vec{j}$ folgt für die y-Komponente des elektrischen Feldes:

$$E_y = -\frac{\mu B}{e(p_1+p_2)\mu} j = \frac{BI}{e(p_1+p_2)bd} \tag{5.25}$$

wobei

$$j = j_1 + j_2 = \frac{I_1}{bd/2} + \frac{I_2}{bd/2} = \frac{(I_1+I_2)2}{bd} \tag{5.26}$$

Für die Hallspannung folgt somit:

$$U_H = E_y b = \frac{BI}{ed(p_1+p_2)/2} \tag{5.27}$$

Das bedeutet, die aus dem gemessenen Halleffekt ermittelte Ladungsträgerkonzentration kann als Mittelwert interpretiert werden. Eine Verallgemeinerung auf kontinuierliche

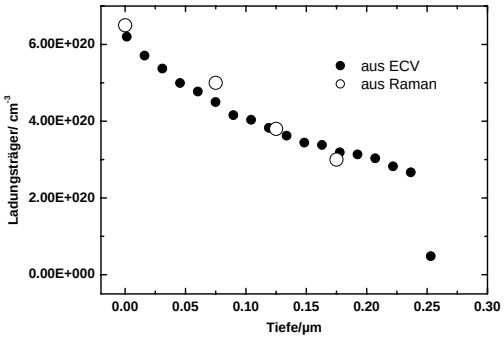

Abbildung 5.11: Vergleich zwischen aus ECV- und aus Raman-Messungen bestimmten Ladungsträgerdichten zeigen eine gute Übereinstimmung [76].

Änderungen in den Löcherkonzentrationen führt zu folgenden Ausdrücken für den Hallkoeffizienten und die Löcherkonzentration [43],[81]:

$$R_H = \frac{\int p(x)\mu(x)^2\,dx}{e(\int p(x)\mu(x)\,dx)^2} \qquad P = \frac{1}{eR_H} = \frac{(\int p(x)\mu(x)\,dx)^2}{\int p(x)\mu(x)\,dx} \tag{5.28}$$

Beachtet werden muss hierbei, dass die gemessene Ladungsträgerdichte:

$$P = \int p(x)\,dx \tag{5.29}$$

einen größeren Fehler haben kann, wenn die Beweglichkeit stark inhomogen ist. Im Fall von GaMnAs wird die Beweglichkeit aber als konstant angenommen und somit wird durch die Messung ein Mittelwert der Ladungsträgerdichte der GaMnAs-Schicht ermittelt. Auswertungen von Ramanmessungen bekräftigen die Annahme der konstanten Beweglichkeit. Wie im Kapitel (5.6.3.1) kurz beschrieben wird, ist durch Ramanmessungen der gekoppelten Plasmon-LO-Phonon-Mode die Bestimmung der Ladungsträgerdichte möglich. Dabei geht die Beweglichkeit als ein wichtiger Anpassungsparameter ein. An einer Probe wurde zu verschiedenen Ätztiefen geätzt und jeweils über eine Linienformanpassung die Ladungsträgerdichte bestimmt. Diese wurde unter der Annahme einer konstanten Beweglichkeit durchgeführt. Der Vergleich mit der ECV-Messung dieser Probe zeigt dabei eine sehr gute Übereinstimmung der Form des Gradienten und der berechneten Ladungsträgerdichte (siehe Abb. (5.11)).

Innerhalb dieser Arbeit wird somit bei der Diskussion von Transportmessungen eine konstante Beweglichkeit innerhalb der GaMnAs-Schicht angenommen.

5.4.3 Bestimmung der Curie-Temperatur

Die Bestimmung der Curie-Temperatur kann nicht nur aus SQUID-Messungen, sondern auch aus Transportdaten erfolgen. Hier stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung: einmal die Bestimmung aus dem Schichtwiderstand abhängig von der Temperatur, welcher

Tabelle 5.1: Vergleich der Curie-Temperatur mit SQUID- und mit Transportmessungen

Probe	T_C SQUID	T_C Transport
B442	75	70
B442_2	125	135
B464	80	70
B464_2	120	127
B493	75	80
B493_3	145	130

in der Nähe von T_C ein Maximum besitzt. Der Phasenübergang zweiter Ordnung bei T_C beeinflusst auch das Transportverhalten Dies ist eine typische Eigenschaft von GaMnAs oder auch anderen magnetischen Materialien und ist vermutlich zurückzuführen auf Spinfluktuationen und daraus resultierenden Streumechanismen nahe T_C [85]. In Abb.(5.12) sind die Widerstände von Proben unterschiedlicher Schichtdicke in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Das Maximum ist in den dickeren Schichten sehr gut, mit abnehmender Schichtdicke unter 80 nm und nach den Tempern jedoch schwer zu erkennen. Beim Vergleich der Bestimmung von T_C mit SQUID und über das Maximum von ρ in getemperten Schichten treten Unterschiede auf, wobei einmal SQUID und einmal Transport die höhere Curie-Temperatur lieferte. Beide Methoden besitzen einen gewissen Fehler, so ist bei der Bestimmung aus Transport das Auslesen der Temperatur, wie schon erwähnt, ein Problem (siehe Kapitel 5.1.0.1). Bei SQUID-Messungen könnte die magnetische Anisotropie ein Problem sein, gerade in dünnen Schichtsystemen. In der Literatur wurde in SQUID-Messungen eine starke uniaxiale Anisotropie in der Schichtebene festgestellt, so liefert eine Messung mit den Orientierungen [110] oder [$\bar{1}$10] parallel zum Magnetfeld nicht unbedingt die gleichen Magnetisierungen [116]. Auch kann sich die Richtung der leichten Achse nach dem Tempern ändern [117].

Eine andere Möglichkeit, T_C zu bestimmen, kann über die Berechnung des Quotienten aus dem Hall- und dem Schichtwiderstandes bei 0 T erfolgen, denn es gilt [85]:

$$\rho_{xy}(B,T) = R_0 B + M(T)(c_1\rho_{xx}(B,T) + c_2\rho_{xx}^2(B,T)) \tag{5.30}$$

bei B ≈ 0 gilt somit für die Magnetisierung:

$$M(T) \propto \frac{\rho_{xy}(T)}{c\rho_{xx}(T) + \rho_{xx}^2(T)} \tag{5.31}$$

oder auch, da die Kurvenform vor allem durch den Hallwiderstand vorgegeben ist:

$$M(T) \propto \frac{\rho_H(T)}{\rho_{xx}(T)} \tag{5.32}$$

Dabei wurde die Probe zuerst magnetisiert bei einem Magnetfeld von 2T, nachdem dieses wieder auf Null gefahren worden war, wurde die Messungen gestartet. Dabei ist aber durch die Remanenz der Apparatur immer noch ein Restmagnetfeld vorhanden, welches

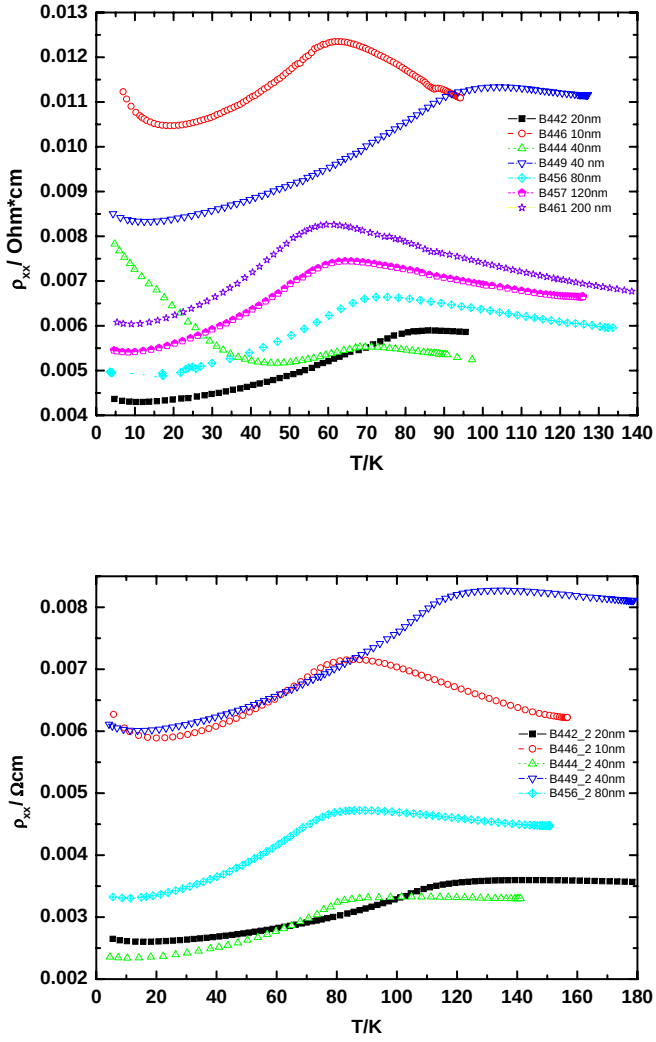

Abbildung 5.12: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der Schichtdickenserie mit 4% Mn. Klar zu erkennen ist das Maximum des Widerstandes, welches mit abnehmender Schichtdicke verbreiteter ist. Bei den Proben B444 und B449 sind vermutlich die Schichtdicken falsch bestimmt worden. So ist wahrscheinlich B444 dicker und B449 dünner.

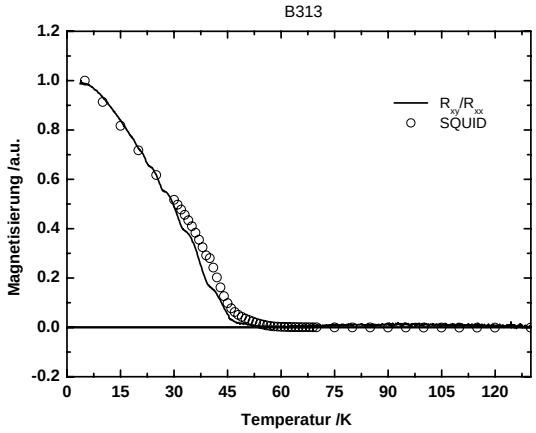

Abbildung 5.13: Vergleich von SQUID-Messungen und R_{xy}/R_{xx}der Probe B313

ausreicht, um in einer unmagnetisierten Probe die Spins voll auszurichten. Dadurch ist bei diesen Messungen immer ein kleines Feld vorhanden.

Diese Methode liefert für viele Proben eine gute Übereinstimmung mit SQUID-Messungen (siehe 5.13).

Auch für dünne unbehandelte Proben kann auf diese Weise T_C ermittelt werden, wobei bei manchen Proben Fehler auftreten, welche durch die Probengeometrie hervorgerufen werden. So ist im Hallwiderstand R_{xy} noch ein Anteil vom Schichtwiderstand zu erkennen. Da sich bei der Vorzeichenänderung des Feldes das Vorzeichen des Hallwiderstandes, aber nicht des Schichtwiderstandes ändert, werden hier zwei in ihrer Form unterschiedliche Ergebnisse gemessen (siehe Abb. (5.14)). Durch Mittelung dieser beiden Kurven kann aber dieser Effekt eliminiert werden.

Bei dünneren Proben kann die Curie-Temperatur nicht mehr auf diese Weise ermittelt werden, hierbei ist vermutlich die magnetische Anisotropie mit zunehmender Temperatur ein entscheidender Faktor, welche die Messung erschwert. Auch könnte bei höheren Temperaturen ein Teil der Spins umklappen und so die Magnetisierung verringert werden. Möglicherweise ist diese Messung mit einem von außen angelegten größeren Feld besser durchzuführen.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass die Bestimmung von der Curie-Temperatur aus dem Maximum des Schichtwiderstands im allgemeinen sehr gute Resultate liefert, auch im Vergleich zu SQUID-Magnetometer-Messungen. Nur in Schichten im Dickenbereich von 40 nm oder weniger können hier größere Fehler auftreten, da das Maximum des Schichtwiderstands sehr breit ist und somit eine gewisse Schwierigkeit besteht, T_C abzulesen. Hier betrug die Abweichung der Transportergebnisse von SQUID-Magnetometer-Messungen bis zu $\sim$ 10%. Doch sollte erwähnt werden, dass auch die SQUID-Magnetometer-Messungen einen Fehler besitzen, so sind die Messungen in den hier vorgestellten Schichten bei einem Feld von ca 40 kA/m durchgeführt worden, dadurch

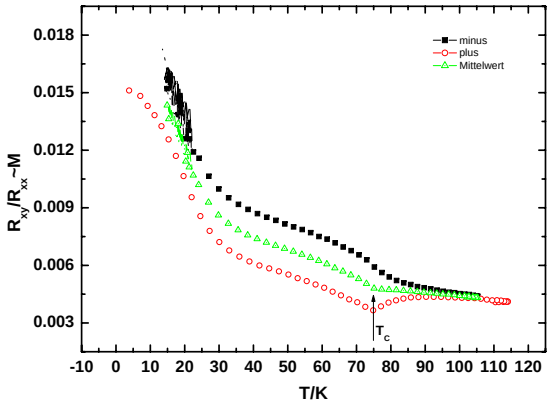

Abbildung 5.14: Messungen mit vorher positiv oder negativ angelegtem Feld. Durch die Mittelung dieser Messungen können Messfehler, welche durch die Kontaktgeometrie bedingt sind, eliminiert werden.

besitzt die Magnetisierungskurve keinen so scharfen Übergang vom Ferromagnetismus zum Paramagnetismus mehr und der genaue Punkt des Übergangs ist schwieriger festzulegen.

5.5 Ladungsträger in GaMnAs

Die Ladungsträgerdichte ist bei GaMnAs ein entscheidender Parameter, da durch diese nicht nur die elektrischen, sondern auch die magnetischen Eigenschaften stark beeinflusst werden. Die für die magnetischen Eigenschaften wichtige Größe ist die Austauschwechselwirkung, durch welche die Curie-Temperatur bestimmt wird. Diese Austauschwechselwirkung ist abhängig von der Ladungsträgerdichte, da durch die Ladungsträger der indirekte Austausch zwischen den Mn-Ionen erfolgt. Wie schon in Kapitel 3 ausführlich erklärt, gilt nach [28] der folgende Zusammenhang zwischen der Curie-Temperatur und der Ladungsträgerdichte:

$$T_C \approx x_{Mn} \cdot p^{1/3} \tag{5.33}$$

Bei der Beurteilung des Materialsystems GaMnAs ist somit die genaue Kenntnis der Ladungsträgerdichte p erforderlich. Diese wird normalerweise aus der Hallkonstante $R_0 = 1/ep$ bestimmt. Dies ist aber bei GaMnAs nicht möglich, da ρ_H durch zwei Anteile bestimmt wird, dem Anteil des normalen Halleffektes und dem anomalen Anteil (Kapitel 5.4):

$$\rho_H = R_0\, B + R_s\, M \tag{5.34}$$

mit der Magnetisierung M, wobei für R_S gilt:

$$R_s = c_1\, \rho + c_2\, \rho^2. \tag{5.35}$$

Durch die Exponenten werden die möglichen Streumechanismen, 1 für skew-scattering und 2 für side-jump-scattering, berücksichtigt (siehe Kapitel 5.4). Bei der Bestimmung der Ladungsträgerdichte p muss der Anteil des anomalen Halleffektes miteinbezogen werden. Die Schwierigkeit besteht dabei einerseits in der Berücksichtigung der nicht bekannten Größe der Magnetisierung M, und andererseits im Einbezug des Schichtwiderstandes ρ, welcher vom Magnetfeld B abhängt.

In der Literatur werden einige Methoden zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte beschrieben. Diese sollen im folgendem kurz erläutert werden, danach wird auf die Methode eingegangen, welche in dieser Arbeit verwendet wird.

Eine Möglichkeit ist die Bestimmung bei sehr niedrigen Temperaturen und hohen Magnetfeldern [102]. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Änderung des Magnetowiderstands bei Feldern oberhalb von 20 T vernachlässigbar ist. Der zweite Term in Gl. (5.34) wird vernachlässig unter diesen Bedingungen, er sollte nur noch eine Konstante sein, dadurch kann die Ladungsträgerdichte direkt aus der Steigung im Bereich von 22-27 T bestimmt werden. Ein Nachteil dieser Methode ist unter anderem der erforderliche Meßaufbau, nicht nur der Gebrauch von sehr tiefen Temperaturen im mK-Bereich, zu welcher spezielle Kryostaten erforderlich sind, sondern auch die sehr hohen Magnetfelder, welche im Allgemeinen nur

in speziellen Hochmagnetfeld- Labors wie z. B. in Grenoble zur Verfügung stehen. Außerdem stellt sich die Frage, ab welcher Änderung der Magnetowiderstand als konstant angenommen werden darf. Auf diesen Aspekt wird später noch genauer eingegangen.

Eine andere Möglichkeit ist die Bestimmung aus dem Hallkoeffizient [111]. Dabei wird eine paramagnetische Suszeptibilität angenommen, welche durch das Curie-Weiß Gesetz gegeben ist. Des weiteren wird ein spontaner Hall-Koeffizient proportional zu ρ_{xx}^2 vorausgesetzt und ein konstanter diamagnetischer Beitrag in der Suszeptibilität. Der Hallwiderstand wird in einem Temperaturintervall von ca. 80-500K gemessen, oberhalb der Curie-Temperatur, das heißt im paramagnetischen Bereich. Durch eine Approximation dieses Hallwiderstandes kann dann die Ladungsträgerdichte ermittelt werden. Zu bedenken gibt es bei dieser Methode, dass hier nur ein Beitrag aus den Streumechanismen verwendet wird, obwohl immer eine Summe der einzelnen Streumechanismen auftreten wird. Des weiteren wird das Vorhandensein eines diamagnetischen Anteils postuliert, welcher aber durch keine theoretischen Überlegungen gerechtfertigt ist. Das Auftreten dieses Parameters sollte laut der Veröffentlichung noch genauer untersucht werden. Des weiteren wird bei dieser Methode eine konstante Ladungsträgerdichte angenommen, die Methode wird sich vermutlich nicht bei isolierenden Proben verwenden lassen

Eine weitere Methode, welche auch in Ulm angewandt wurde, ist die Bestimmung der Ladungsträgerdichte aus Raman-Messungen der gekoppelten Plasmon LO-Phonon-Mode über eine Linienformanpassung [75, 120]. Hierbei geht in die Kurvenanpassung die Beweglichkeit als Parameter ein. Diese birgt eine gewisse Unsicherheit, jedoch kann mit dieser Methode die Ladungsträgerdichte einfach bestimmt und im Vergleich mit der Bestimmung der Ladungsträgerdichten aus ECV auch sehr gut in Übereinstimmung gebracht werden. Ein Nachteil ist sicherlich, dass weder aus Raman noch mit ECV-Messungen die Ladungsträgerdichten bei sehr dünnen Schichten bestimmt werden können. In Kapitel (5.6.3) werden Raman- und ECV Ergebnisse nochmals genauer diskutiert und mit der hier ausführlich vorgestellten Methode verglichen.

Bei Raumtemperatur steigt der Hallwiderstand linear an, genauso wie in unmagnetischen Materialien und somit könnte aus dieser Steigung die Löcherkonzentration bestimmt werden. Dabei wird aber das Verhalten der Magnetisierung im Hallwiderstand außer acht gelassen. Die Magnetisierung M, im anomalen Anteil des Hallwiderstands vorhanden, ist kein konstanter Parameter, sondern eine Funktion, die Brioullinfunktion (siehe Kap. 3.3.1.1), in welcher das Magnetfeld und auch die Temperatur als Variablen vorhanden sind. Wie schon in Kap. 3.3.1.1 erwähnt, ist die Magnetisierung bei tiefen Temperaturen unterhalb von T_C relativ schnell in Sättigung, oberhalb von T_C vergrößert sich das benötigte Feld aber um ein vielfaches oder sättigt gar nicht. Bei Zimmertemperatur ist somit, da die Probe in diesem Temperaturbereich paramagnetisch ist, der Anteil der Magnetisierung im Hallwiderstand nicht zu vernachlässigen und trägt somit erheblich zur Steigung bei. Die so ermittelten Ladungsträgerdichten können also allenfalls als untere Abschätzung dienen.

Die Methode, welche im Rahmen dieser Arbeit angewandt wurde, soll nun im folgenden näher beschrieben werden. Die Ladungsträgerdichte wird hierbei aus dem Hallwiderstand bestimmt. Dabei wird erst für ρ eine geeignete Anpassung vorgenommen und diese dann

verwendet, um die gesamte Gleichung 5.34 zu approximieren. Folgende Voraussetzungen müssen gelten:

- Die Hallmessungen werden bei tiefen Temperaturen um die 4.2 K durchgeführt. Das hat zur Folge, dass die Magnetisierung, welche ein Parameter in dem anomalen Anteil ist, oberhalb von 2T in Sättigung und somit als konstant angenommen werden darf, wie out-of-plane SQUID-Hysterese-Messungen zeigen [79]. Auch in der harten Achse ist bei GaMnAs ab ca. 0.5-1 T die Sättigung erreicht.

- Es wurden ausschließlich Proben mit metallischem Verhalten untersucht, im Falle von isolierenden Proben ist die Annahme der Sättigung der Magnetisierung ab 2T vermutlich nicht gegeben [98], hier müsste man die Sättigungsmagnetisierung deutlich höher ansetzen. Dabei spielen wahrscheinlich in der Probe enthaltene paramagnetische Anteile eine Rolle.

- Zu berücksichtigen gilt es mögliche Streumechanismen (siehe Kap. 5.4), skew-scattering und side-jump-scattering, da diese immer beide mehr oder weniger stark ausgeprägt auftreten [12]. In der Veröffentlichung von Edmonds [33] wird auch ein Verfahren beschrieben, um aus Hallmessungen die Ladungsträgerdichte zu bestimmen, doch wird nur jeweils ein Streumechanismus berücksichtigt.

- Die magnetische Anisotropie, welche bei kleinen Magnetfeldern und tiefen Temperaturen auftritt, zu sehen im Magnetowiderstand $\Delta\rho/\rho_0$ (Kapitel 5.4.1), wird bei der Approximation außer acht gelassen. ρ wird somit zwischen 2 und 14.5 T angepasst.

5.5.1 Beschreibung von $\rho(B)$

Der erste Schritt für die Approximation der Hallkurven ist die Beschreibung von ρ. Klar zu erkennen ist, wie schon früher erwähnt (Kap. 5), der Einfluss des negativen Magnetowiderstands. Für das Zustandekommen dieses Magnetowiderstands sind in der Literatur verschiedene Modelle vorgestellt worden. Eine Erklärung macht den Einbau von magnetischem Mangan dafür verantwortlich. Dabei wird unterschieden zwischen metallischen und isolierenden Proben. Bei metallischen Proben führt der Einbau von Mangan bei Transportmessungen im wachsenden Magnetfeld zu einer Verringerung der „Spin-disorder-Streuung“durch die zunehmende Ausrichtung im Feld [53, 102]. Bei isolierenden Proben wird eine Unterdrückung der Lokalisierung der Ladungsträger mit zunehmenden Feld verantwortlich gemacht [53]. Der negative Magnetowiderstand wurde auch schon in amorphen nichtmagnetischen Halbleitern beobachtet [89]. Anhand von Messungen nichtmagnetischer Proben sollte nun untersucht werden, ob der negative Magnetowiderstand auch in kristallinen Proben auftreten kann. Dazu wurde eine GaAs-Probe mit Silizium dotiert (n-Dotierung), die bei einer Wachstumstemperatur ähnlich der, welche für GaMnAs-Wachstum verwendet wird (ca. 250 °C), untersucht. Zusätzlich wurde nach eine p-dotierte GaAs-Probe, die unter für GaAs typischen Bedingungen gewachsen wurde ($T_S \approx 580$°C),

analysiert[6].

Die Transportmessungen (siehe Abb. (5.15),(5.16)) wurden bei Magnetfeldern bis zu 14.5 T und bei einer Temperatur von 4.1 K durchgeführt. In den Abbildung (5.15) oben ist der negative Magnetowiderstand in der GaMnAs-Probe ($x_{Mn} \sim 4\%$) zu erkennen. Der positive Magnetowiderstand, welcher bei B $\lesssim |0.5|$T auftritt, ist wie schon erwähnt auf den anisotropen Magnetowiderstand zurückzuführen und wird in diesem Zusammenhang nicht beachtet.

Wie die Messung zeigt, ist auch in der bei niedriger Temperatur gewachsenen GaAs-Schicht (siehe Abb.(5.15)) der negative Magnetowiderstand deutlich zu erkennen. Das mit Kohlenstoff p-dotierte GaAs zeigt dagegen den für Halbleiter typischen positiven Magnetowiderstand. Beim Vergleich der beiden bei niedrigen Temperaturen gewachsenen Schichten ist somit klar, dass der Einbau von Mangan nicht der alleinige Grund für das Auftreten des negativen Magnetowiderstands sein kann, vielmehr scheinen die Bedingungen, unter welchen die Proben gewachsen wurden, dafür verantwortlich zu sein. Durch das Wachstum bei niedrigen Temperaturen bedingt, werden in LT-Materialien viele Defekte eingebaut (siehe Kap. 2.3). Diese scheinen für das Auftreten des negativen Magnetowiderstandes verantwortlich zu sein. Dies wird auch von anderen Materialsystemen in der Literatur berichtet, von degenerierten oder hochkompensierten Halbleitern wie zum Beispiel CdS [109] oder auch ZnO [108]. Dabei ist der Magnetowiderstand in diesen Materialien abhängig von der Dotierung. Insgesamt besteht der Magnetowiderstand aus einem positiven und negativen Anteil:

$$\frac{\Delta R}{R} = \left(\frac{\Delta R}{R}\right) pos + \left(\frac{\Delta R}{R}\right) neg \tag{5.36}$$

Bei niedrig dotiertem Material tritt bei tiefen Temperaturen bis zu einem bestimmten Feld der negative Magnetowiderstand auf, danach wechselt er das Vorzeichen und ist positiv. Dieser Vorzeichenwechsel verschiebt sich mit zunehmender Dotierung immer mehr in Richtung höherer Felder, um ab einer bestimmten Dotierung überhaupt nicht mehr aufzutreten bzw. nicht mehr messbar zu sein wegen der dann eventuell benötigten Magnetfelder. Somit sollte für GaMnAs eine ähnliche Erklärung zutreffend sein. In diesem Materialsystem tritt nur der negative Anteil des Magnetowiderstandes auf, was aber bei der sehr hohen Dotierung und die aus dem Wachstumsprozess resultierende Defektdichte in diesem Material durchaus zu verstehen ist.

Ein Modell zur Beschreibung des negativen Magnetowiderstandes lieferte der Ansatz von Toyozawa [126]. Dabei verglich er die Ergebnisse von Transportmessungen von n-dotierten Halbleitern mit denen von metallischen Materialien, welche magnetische Verunreinigungen hatten (Mn in einer Cu-Matrix). Die Vorstellung war nun, dass Fluktuationen in der Ladungsträgerdichte und Korrelationen dazu führen, dass Elektronen nahe den Donatoren lokalisieren, was damit zu einem magnetischen Moment führt vergleichbar mit dem im Metall durch das Mn erzeugtem Moment. Allerdings können mit diesem Modell

[6]Diese Probe wurde uns freundlicherweise von der Abteilung Optoelektronik der Universität Ulm zur Verfügung gestellt

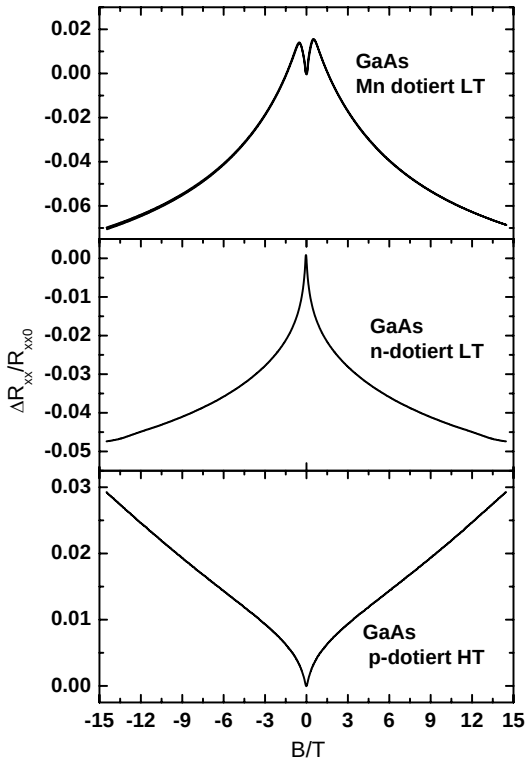

Abbildung 5.15: Magnetowiderstand von unterschiedlich dotierten GaAs Schichten. Oben: GaMnAs, der negative Magnetowiderstand ist deutlich zu erkennen. Mitte: n-dotiertes LT-GaAs. Auch hier ist der negative Magnetowiderstand klar zu erkennen. Unten: p-dotiertes HT-GaAs mit deutlich ausgeprägten positiven Magnetowiderstand

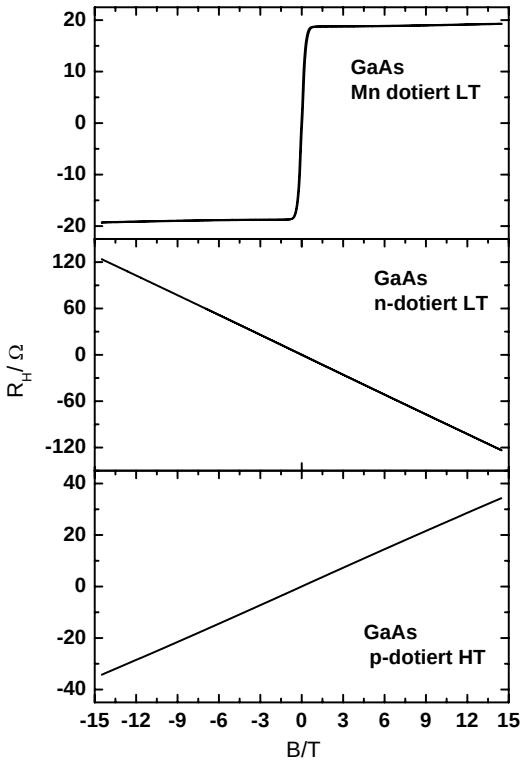

Abbildung 5.16: Hallwiderstände ρ_H dieser Proben. Für die GaMnAs-Probe ist deutlich der anormale Halleffekt zu erkennen im Vergleich zur den anderen beiden Proben, die ein für Halbleiter zu erwartendes Verhalten zeigen. Die Ladungsträgerkonzentrationen ergab sich dabei für diese Proben für die n-GaAs Schicht zu $\sim 2 \times 10^{18} cm^{-3}$ für die p-dotierte HT-GaAs-Schicht zu $\sim 1.3 \times 10^{19} cm^{-3}$

nur ansatzweise die Ergebnisse aus den Transportmessungen, so bei kleinen Magnetfeldern, beschrieben werden. Bei dieser Methode wird die Störung zweiter Ordnung des s-d Austausch- Hamiltonoperators verwendet [126]. Von Khosla wurde das Modell erweitert, unter Einbeziehung der Störung dritter Ordnung des s-d Austausch-Hamiltonoperators. Dabei wurden die Berechnungen von Appelbaum [7] zu den Anomalien in der Leitfähigkeit von Tunneldioden leicht umgeformt und für die Formulierung des Ausdrucks für den Magnetowiderstand herangezogen.

Dieser Ansatz führt auf eine semiempirische Formel für den Magnetowiderstand:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = -a\ln(1+b^2\,B^2) \tag{5.37}$$

Dabei sind a und b Anpassungsparameter, in welchen physikalische Charakteristiken der Wechselwirkung enthalten sind:

$$a = = AJ\rho_F(S(S+1)+\langle M^2\rangle) \tag{5.38}$$

$$b = \left(1+4S^2\pi^2(\frac{2J\rho_F}{g_0})^4\right)\frac{g_0^2\mu^2}{(\alpha k_B T)^2} \tag{5.39}$$

wobei J die Austauschwechselwirkungsenergie, ρ_F die Zustandsdichte an der Fermikante, $\langle M^2\rangle$ die mittlere Magnetisierung und α eine Konstante, welche von Khosla abhängig von der Ladungsträgerdichte zwischen 1 und 0,08 bestimmt wurde, ist. A ist ein Maß für die spinabhängige Streuung [87]. Wichtig bei der Beurteilung der Approximation ist die in dem Parameter enthaltene reziproke Temperaturabhängigkeit, die auch hier überprüft wurde und auf die später noch eingegangen wird.

Diese empirische Formel wurde angewandt, um für n- dotiertes Material das Verhalten des Widerstands zu erklären. Aber sie wurde ebenso für p-dotiertes Material wie z.B. InMnAs verwendet [5, 6, 87] und im Rahmen dieser Arbeiten konnten auch sehr gute Übereinstimmungen der experimentellen Kurvenverläufe und den Approximationen erzielt werden. Diese Näherungsformel wurde für die Anpassung der Kurvenverläufe vom Längswiderstand $\rho(B)$ unserer Ergebnisse der Transportmessungen von GaMnAs verwendet. Die Messungen wurden in Magnetfeldern zwischen -14.5 und 14.5 und bei Temperaturen von 4.1 K durchgeführt. Als Beispiel sind in Abb. (5.17) zwei unterschiedliche Proben ausgewählt. Zum Einen eine Probe, die einen relativ großen Magnetowiderstand zeigt,also einen starken Abfall von ρ mit steigendem Feld , mit einer Dicke von 200 nm und zum anderen eine getemperte Probe, welche nach dem Tempern den geringsten Magnetowiderstand von allen gemessenen Proben gezeigt hat mit einer Dicke von 30 nm.

Mit dieser Approximation kann eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Kurven und den Näherungen erzielt werden. Die etwas größere Abweichung bei der Probe B340 könnte auf andere Leitfähigkeitsmechanismen zurückgeführt werden, welche zusätzlich berücksichtigt werden müssten. So gehen zum Beispiel hopping Prozesse nicht in das Modell ein. Da aber diese auch zusätzlich zur Leitfähigkeit beitragen, könnte darin

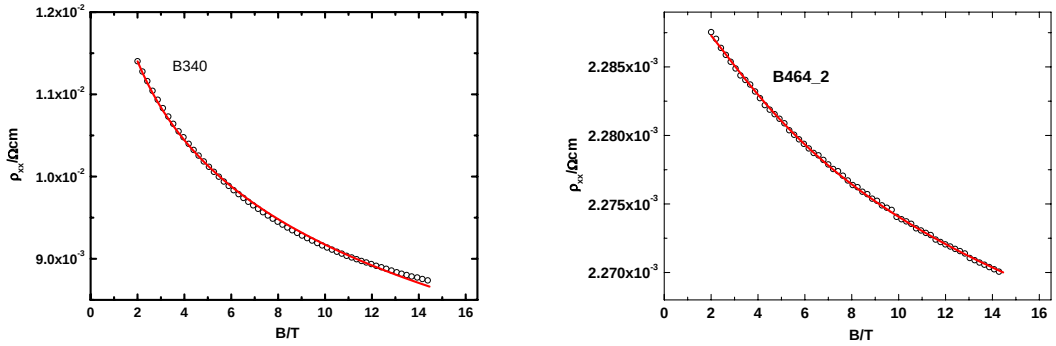

Abbildung 5.17: Links:ρ der Probe B340, rechts ρ der Probe B464_2. Die offenen Kreise sind die Messungen, die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis des Fits.

eine Erklärung für die Abweichung liegen. Aber auch bei dieser Probe kann trotzdem von einer guten Approximation gesprochen werden.

Zusätzlich wurde ebenfalls versucht ρ mit einem anderen Ansatz , wie er bei Matsukura [86], basierend auf den Arbeiten von Kawabata [62], vorgestellt wird, zu approximieren. Diese Ergebnisse lieferten aber deutlich schlechtere Resultate als die hier vorgestellten.

Auch die in diesem Ansatz für den Anpassungsparameter b geforderte reziproke Temperaturabhängigkeit ist für diese beiden Proben erfüllt, wie in der Abbildung 5.18 zu erkennen ist. Die Abweichung bei der Probe B340 zu hohen Temperaturen hin ist vermutlich auf noch andere Streuprozesse zurückzuführen. Nahe des Phasenübergangs vom Ferromagnetismus zum Paramagnetismus könnten Änderungen in den Streuprozessen auftreten.

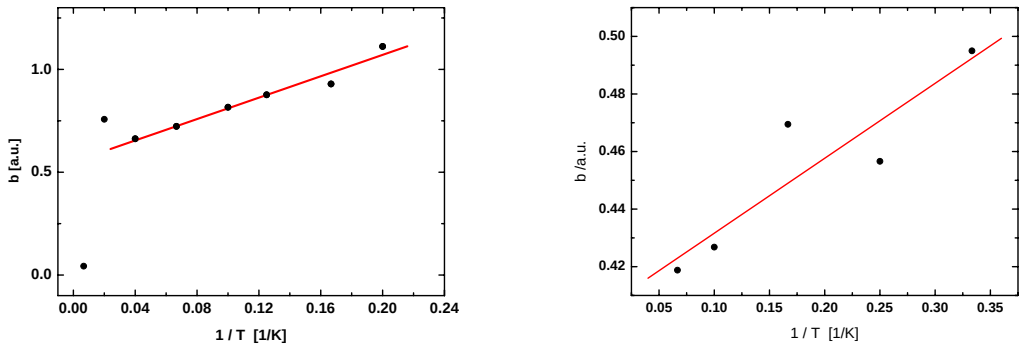

Abbildung 5.18: Links:Temperaturabhängigkeit des Parameters b bei der Approximation von ρ der Probe B340, rechts das Ergebnis für die Probe B464_2.

5.5.2 Approximation des Hallwiderstandes

Mit dem aus voriger Berechnung erhaltenen Approximation für ρ kann nun der spezifische Hallwiderstand ρ_H Gl. (5.40) beschrieben werden. Die Form der Kurve des Hallwiderstandes wird durch die Form des Widerstandes in Abhängigkeit von B ($\rho(B)$ festgelegt. So können, abhängig von der Dominanz des Einflusses des anomalen Teils des Halleffektes und damit ρ, die Hallkurven unterschiedliche Formen aufweisen. Ist die Änderung von $\rho(B)$ sehr ausgeprägt, das heißt der Magnetowiderstand $(\rho(B) - \rho_0)/\rho_0$ groß, so spiegelt sich diese Änderung in der Form der Hallkurven wieder. Dies soll durch Abb. (5.19) nochmals verdeutlicht werden. Bei der obersten Probe handelt es sich wieder um die Probe B340, welche einen Magnetowiderstand von ca. 33 % bei $B = 14.5T$ hat. Genauer bedeutet dieses, dass bei 14.5T der Wert des Widerstands ρ um 33% gegenüber dem Wert bei $B = 0T$ abgefallen ist. Bei dieser Probe ist ρ damit so dominant, dass kein Anstieg des Hallwiderstandes auch bei höheren Magnetfeldern zu erkennen ist. Die mittlere Abbildung zeigt eine Probe mit einem im Vergleich zur vorherigen Probe deutlich geringeren Magnetowiderstand von 7 %, dadurch wird der normale Hallwiderstand nicht vollständig unterdrückt und die Kurve steigt ab 8T an. Das untere Bild ist wiederum die schon vorher besprochene Probe B464_2 mit dem geringsten Wert für den Magnetowiderstand bei 14.5T. Bei dieser Probe ist ein linearer Anstieg ab 1 T zu erkennen, hier dominiert der normale Hallwiderstand deutlich gegenüber dem anomalen Anteil.

Für all diese unterschiedlichen Ausprägungen des Hallwiderstands sollte das verwendete Modell also anwendbar sein, um die Kurven anzupassen und so die Löcherkonzentration zu bestimmen.

Unter der Voraussetzung, dass die Magnetisierung ab 2T in Sättigung ist und unter Einbeziehung von zwei der möglichen Streumechanismen kann der Hallwiderstand beschrieben werden durch:

$$\rho_H = R_0 B + C_1 \rho(B) + C_2 \rho^2(B) \tag{5.40}$$

mit

$$\rho = \alpha - \beta \ln(1 + b^2 B^2) \tag{5.41}$$

Unter der Verwendung von Gleichung (5.41) in Gleichung (5.40) ergibt sich somit für ρ_H:

$$\rho_H = C + R_0 B + C_1(\alpha - \beta \ln(1 + b^2 B^2)) + C_2(\alpha - \beta \ln(1 + b^2 B^2))^2 \tag{5.42}$$

durch umformen kann die Anzahl der Anpassungsparameter C, C_1, C_2, R_0 auf 3 verringert werden und somit folgt:

$$\rho_H = A_1 + R_0 B - (\frac{\alpha}{\beta} A_1 + \frac{\beta}{\alpha} A_3) \ln(1 + b^2 B^2) + A_3 \ln(1 + b^2 B^2)^2 \tag{5.43}$$

Dabei werden für b, β, α die gleichen Werte verwendet, wie sie schon in vorheriger Anpassung von ρ ermittelt worden sind. A_1, R_0 und A_3 sind die zusätzlichen Anpassungsparameter, wobei aus $R_0 = 1/p\,e$ dann die Ladungsträgerdichte bestimmt wird. Die Ergebnisse

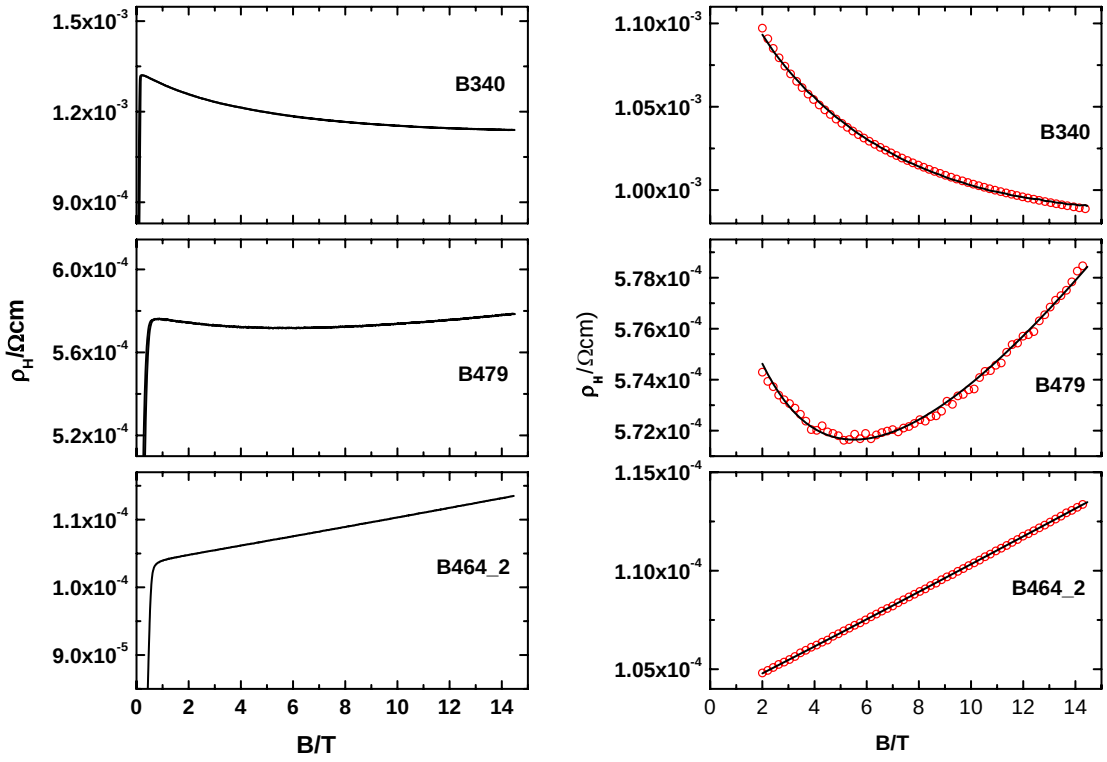

Abbildung 5.19: Links: Hallmessungen von Proben mit unterschiedlich großem Magnetowiderstand, welcher in der Abbildung von oben nach unten immer geringer wird. Rechts: Hallkurven angepasst zwischen 2 und 14.5T (durchgezogene Linie)und experimentelle Kurven (gepunktet)

für die Approximationen sind ebenfalls in Abbildung (5.19 rechts) gegeben. Die Kurvenanpassung zeigt eine nur sehr geringe Abweichung von den Messungen, dies bestätigt die hier verwendete Methode. Die sehr gute Übereinstimmung wird nur unter Einbeziehung beider Streumechanismen erzielt. An dieser Stelle soll anhand zweier Proben verglichen werden, wie die Kurven unter Berücksichtigung nur eines Streumechanismus angepasst werden können. Dies wurde gleichzeitig mit unterschiedlichen Bereichen der Anpassungen durchgeführt, um zu untersuchen, inwieweit der Bereich, welcher für die Anpassung gewählt wurde, eine Rolle spielt. Die Kurven wurden einmal zwischen 2 und 14.5 T und einmal nur zwischen 12 und 14.5 T angepasst. Für diese Auswertung wurde ein Programm[7] verwendet, welche eine Kurvenanpassung ohne vorherige Beschreibung von ρ ermöglicht. Hier werden zur Anpassung die Messwerte von ρ verwendet, und keine Funktion, welche ρ beschreibt. Beide Methoden liefern jedoch gleiche Ergebnisse im Rahmen der Fehlerungenauigkeit und unterscheiden sich nicht in der prinzipiellen Vorgehensweise.

Es werden 3 verschiedene Anpassungen berechnet mit den Anpassungsparametern

[7] Geschrieben von W. Limmer, Abt. Halbleiterphysik

R_0, C_1, C_2, D, E:

$$\rho_{H_1} = R_0 B + C_1 \rho + C_2 \rho^2 \quad (5.44)$$

$$\rho_{H_2} = R_0 B + D\rho \quad (5.45)$$

$$\rho_{H_3} = R_0 B + E\rho^2 \quad (5.46)$$

Als Beispiel werden die schon besprochenen Probe B340, B352 und die Probe B464_2 herangezogen. Erstere zeigt wie schon besprochen einen Abfall des Hallwiderstandes auch bei großen Feldern, die Probe B352 zeigt einen Anstieg welcher mit zunehmendem Feld zusehends linear verläuft, die Probe B464_2 steigt wie schon gezeigt ab 1T linear an.

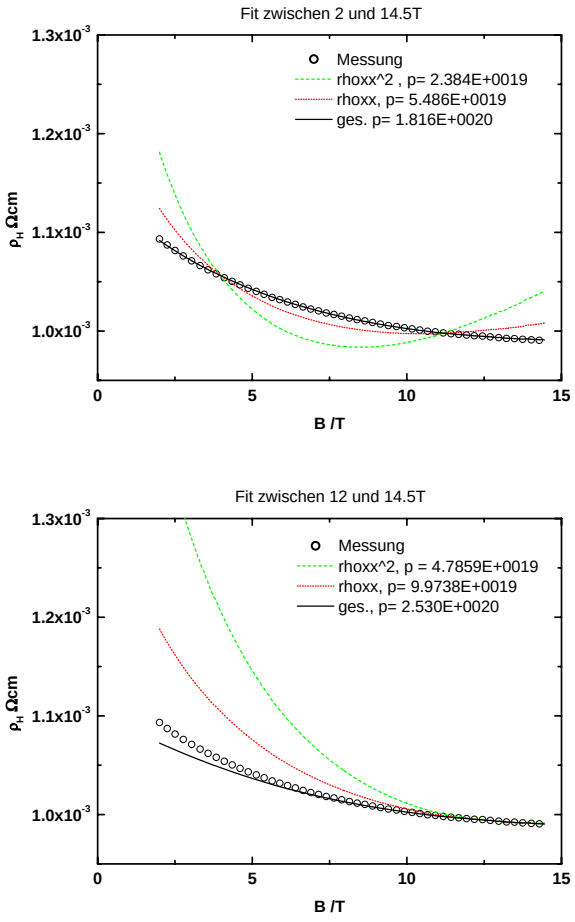

Abbildung 5.20: Kurvenanpassungen für die Probe B340. Deutlich zu erkennen ist die große Abweichung von der Messung unter Einbeziehung nur eines Streumechanismuses und der große Unterschied der Anpassung bei verschiedenen Fitbereichen. In der Legende sind außerdem die aus der Anpassung berechneten Ladungsträgerdichten angegeben.

Die Analyse der Hallmessungen dieser beiden Proben zeigt, dass die Berücksichtigung

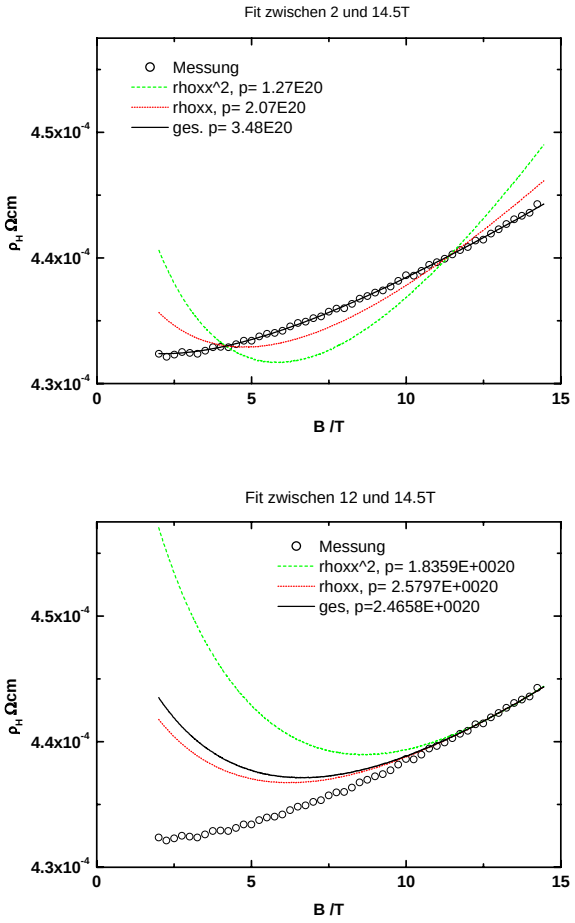

Abbildung 5.21: Kurvenanpassung für die Probe B352 unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Streumechanismen. Auch diese Messkurve kann nur unter Einbeziehung beider Streumechanismen angepasst werden. Die so ermittelten Ladungsträgerdichten sind in der Legende angegeben.

nur eines Streumechanismus in beiden Fällen eine sehr schlechte Übereinstimmung zeigt. Wäre also nur ein Streumechanismus vorhanden, müssten die Messungen einen anderen Verlauf zeigen. Auch hat die Berücksichtigung nur eines Streumechanismus einen großen Einfluss auf die Ladungsträgerdichte, welche aus dem Anpassungsparameter R_0 ermittelt wird. So besitzt die Ladungsträgerdichte der Probe B340 bei einer Anpassung zwischen 2 und 1.5 T unter Berücksichtigung von ρ^2 nur ca. 13 % und von ρ nur ca 30 % des Wertes, welcher unter der Einbeziehung beider Streumechanismen berechnet wurde (siehe Abb. (5.20)).
Betrachtet man die Anpassung zwischen 12 und 14.5 T, so kann hier eine gute Übereinstimmung aller Anpassungen im Hochfeldbereich zwischen 12 und 14.5 T festgestellt werden, zu niederen Feldern hin ist aber eine deutliche Abweichung von der gemessenen Kurve zu erkennen (Abb. (5.20) unten). In der Literatur, wobei dort nur jeweils ein Streumechanismus in die Anpassung einbezogen wurde, wurde diese Abweichung begründet mit der sich bei niederen Magnetfeldern noch nicht in der Sättigung befindlichen Magnetisierung [33]. Es ist aber auch bekannt, dass bei metallischen Proben die Magnetisierung in der harten Achse schon bei 0.5 T in Sättigung geht [79]. Das steht im Widerspruch zu vorheriger Begründung und daher ist eine Abweichung aufgrund der nicht gesättigten Magnetisierung eher unwahrscheinlich, da die hier untersuchten Proben metallisches Verhalten aufweisen. Vermutlich ist es nicht ausreichend, die Kurve nur im Hochmagnetfeld zwischen 12 und 14.5T anzupassen. Die Messkurve des Hallwiderstandes sollte also in einem möglichst großen Bereich angepasst werden, da eine Anpassung nur bei hohen Feldern zu mehr Ungenauigkeiten führt. So ändert sich auch die ermittelte Ladungsträgerdichte bei der Anpassung zwischen 12 und 14.5 T nochmals deutlich zu der aus dem Bereich zwischen 2 und 14.5T berechneten. Die Werte sind bei der Anpassung zwischen 12 und 14.5 T deutlich größer (siehe Abb. (5.20) unten). Hier ist die ermittelte Ladungsträgerdichte sicherlich durch den kleinen Anpassungsbereich bedingt mit einem größeren Fehler behaftet.

Diese Diskussion trifft ebenso auf die zweite untersuchte Probe zu, allerdings sind die Abweichungen der ermittelten Ladungsträgerdichten zwischen den unterschiedlichen Anpassungen geringer. Bei der Anpassung im Bereich von 12 bis 14.5 T ist die Abweichung zwischen den Anpassungen und der Messung bei kleinen Feldern sehr gross. Auch hier zeigt nur die Kurve, welche auf dem gesamten Bereich zwischen 2 und 14.5 T und unter Berücksichtigung beider Streumechanismen angepasst wurde, eine gute Übereinstimmung.

Nur bei Proben mit sehr geringem Magnetowiderstand, wie zum Beispiel B464_2 wird die Abweichung zwischen den gefitteten Kurven und den Messungen klein. Auch der Unterschied zwischen den Ladungsträgerdichten beträgt maximal 10 % (siehe Abb. (5.22)). Doch auch hier führt die Berücksichtigung nur eines Streuprozesses zu einem, wenn auch kleinen, Fehler in der Anpassung, ebenso wie die Anpassung nur im Bereich zwischen 12 und 14.5 T.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass für eine gute Anpassung und damit zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte beide Streumechanismen berücksichtigt werden

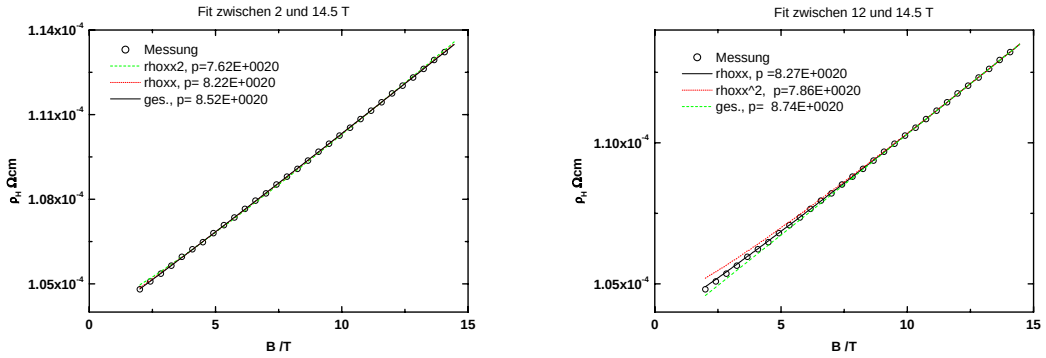

Abbildung 5.22: Kurvenanpassung für die Probe B464_2.

müssen. Bei allen Proben lieferte die Anpassung zwischen 2 und 14.5 T unter Einbeziehung beider Streumechanismen die besten Anpassungen. Damit sind die so ermittelten Ladungsträgerdichten mit dem geringsten Fehler behaftet unter der oben beschriebenen Modellannahme.

5.6 Ergebnisse der Messungen und Berechnungen

Aus den Anpassungen wurden die Löcherkonzentrationen für unterschiedliche Proben ermittelt. Hierbei wurde auf unterschiedliche Zusammenhänge Wert gelegt, welche genauer untersucht wurden:

- Proben mit gleichen Wachstumsbedingungen und Mangangehalt, nur unterschiedlichen Schichtdicken. Dabei sollte der Einfluss der Schichtdicke auf die Transporteigenschaften und der Ladungsträgerdichte der einzelnen Proben untersucht werden
- Proben, die mit unterschiedlichem V/III Flußverhältissen gewachsen wurden, sollen zeigen inwieweit sich über das V/III Verhältnis die Löcherkonzentration steuern lässt.
- Auswirkungen vom Ausheizen der Proben auf die Löcherkonzentration, auch abhängig von der Schichtdicke.

5.6.1 Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken

Die folgenden in Tabelle (5.2) aufgeführten Proben sollen herangezogen werden, um die Auswirkung der Schichtdicke auf die Transportmessungen und Ladungsträgerdichte genauer zu untersuchen. Dabei wurde auch noch die Auswirkung von unterschiedlichen Mn-Konzentrationen in den Schichten in die Diskussion mit einbezogen. Gleichzeitig sollen Begründungen für den Einfluss der Schichtdicke angeführt werden. Sofort zu erkennen ist die leichte Abnahme des spezifischen Widerstands mit abnehmender Schichtdicke und

Tabelle 5.2: Eigenschaften von GaMnAs-Schichten mit unterschiedlichen Dicken und Mn-Gehalt. Die Ladungsträgerdichten p_1 wurden aus dem linearen Anstieg des Hallwiderstands bestimmt, p_2 sind die durch den oben beschriebene Approximation bestimmte Ladungsträgerdichte. Die Beweglichkeiten und die Abschätzung der Mn-Konzentrationen auf Interstitial-Plätzen sind aus den errechneten Ladungsträgerkonzentrationen ermittelt worden.

Probe	Dicke nm	x_{Mn} %	ρ Ωcm (bei 4K, 0T)	$\Delta\rho/\rho_0$ / % (bei 4K, 14.5T)	$p_1 \times 10^{20}$ cm^{-3}	$p_2 \times 10^{20}$ cm^{-3} aus Fit	T_C K	μ cm^2/Vs	Mn_I %
B467	30	3.3	0.005	4.2	4.7	3.8	65	3.1	16.0
B474	180	3.3	0.007	8.1	5.7	3.8	60	2.4	15.4
B446	10	4.2	0.01	13.1	6.3	3.3	63	1.9	22.3
B442	20	4.2	0.004	2.4	4.8	4.3	85	3.4	17.5
B449	20	4.2		2.9	-	-	100	3.4	22.0
B456	80	4.2	0.005	4.0	5.4	4.0	72	3.2	18.1
B457	120	4.2	0.005	4.4	4.7	3.5	65	3.3	20.2
B461	200	4.2	0.006	4.7	5.4	3.6	60	2.8	19.4
B464	30	4.7	0.006	4.7	4.2	3.1	70	3.6	23.3
B472	180	4.7	0.008	9.7	4.5	3.2	60	2.5	22.8
B493	40	6	0.01	16.6	-	1.9	80	2.9	28.6

auch der leichte Anstieg der Curie-Temperatur ähnlich wie von anderen Arbeitsgruppen berichtet [71][123]. Dies ist bei den hier vorgestellten Ergebnissen ebenso, eine Ausnahme stellt hier die Probe B446 mit 10 nm Schichtdicke dar, hier ist ein Abfall in der Curie-Temperatur zu beobachten ebenso wie ein Anstieg des spezifischen Widerstands. Dies ist wahrscheinlich auf die sehr dünne Schichtdicke und die damit verbundene Schwierigkeit der fehlerfreien Prozessierung zurückzuführen, es könnten ebenso Oberflächeneffekte, welche bei so dünnen Schichtdicken eine wichtige Rolle spielen, auftreten. Diese Probe wird deswegen in die folgende Diskussion nicht weiter einbezogen.

Das generelle Anwachsen der Curie-Temperatur bei dünnen Schichten wurde schon in Kapitel (4.2) besprochen. Hier soll ein anderer Aspekt in die Diskussion miteinbezogen werden. Aus der ermittelten Ladungsträgerdichte lässt sich der Mn-Gehalt auf Ga-Plätzen und der Anteil auf Interstitial-Positionen abschätzen unter der Annahme, dass die Defekte nur in Form von Mn-Interstitial eingebaut werden.

Die einzelnen Anteil werden dabei wie folgt berechnet, das gesamte im Materialsystem eingebaute Mangan teilt sich wie folgt auf:

$$x_{Mn_{total}} = x_{Mn_{sub}} + x_{Mn_I} + x_{Mn_z} \tag{5.47}$$

dabei bezeichnet $x_{Mn_{sub}}$ die Konzentration von Mangan auf Ga-Plätzen, x_{Mn_I} die Konzentration Mangan auf Interstitialplätzen und x_{Mn_z} Mangan, welches sich auf keinen definierten Positionen, sondern zufällig verteilt im Gitter einbaut. Dieser letzte Teil wird

hier vernachlässigt. Dies ist durch PIXE und RBS-Messungen (siehe Kap. (4.2.3)) für eine Abschätzung auch zulässig, da laut diesen Untersuchungen der Anteil von Mn auf nicht definierten Positionen im Bereich von einigen Prozent des gesamten Mn-Gehalts liegt. $x_{Mn_{total}}$ wird aus der gesamten Kationenanzahl, in GaAs beträgt dieser $2.2\,10^{22}$, und der durch Flussmessungen bestimmten prozentualen Mn-Konzentration berechnet. Gleichzeitig ergibt sich die Ladungsträgerdichte zu:

$$p = x_{Mn_{sub}} - c\,x_{Mn_I} - d \tag{5.48}$$

c wird in dieser Abschätzung gleich 2 gesetzt, da angenommen wird, dass Mn_I als Doppeldonator fungiert. Der Anteil d bezeichnet sonst noch mögliche Anzahl kompensierender Defekte und wird in dieser Abschätzung auch vernachlässigt. Dadurch ergibt sich der Anteil von x_{Mn_I} zu:

$$x_{Mn_I} = \frac{x_{Mn_{total}} - p}{3} \tag{5.49}$$

Der prozentuale Anteil von Mn_I und noch weitere Eigenschaften der Proben sind, wie schon erwähnt, in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Mit Zunahme des Mn-Gehaltes in den Schichten wächst auch der prozentuale Anteil von Mangan, welches auf Interstitial-Positionen eingebaut wird. Vergleiche der Proben mit gleichem Mn-Gehalt und unterschiedlichen Schichtdicken ergeben einen mehr oder weniger gleichen Anteil von Mn_I. Bei den zwei Probenpaaren mit 4.7 bzw. 3.3 % Mangan ist sowohl die Ladungsträgerdichte als auch T_C im gleichen Bereich. Dies ist auch ein Indiz dafür, dass die hier vorgestellte Methode der Bestimmung der Ladungsträgerdichte aussagekräftige Ergebnisse liefert.

Die Beweglichkeiten, auch wieder in Tabelle (5.2) angegeben, liegen für alle Proben zwischen 2.4 und 3.6 cm^2/Vs. Tendenziell scheinen die dünneren Schichten eine höhere Beweglichkeit zu besitzen. An dieser Stelle sollte nochmals darauf hingewiesen werden, dass der vorhandene Gradient in der Ladungsträgerdichte nicht berücksichtigt werden kann, aus Transportmessungen wird der Mittelwert der Ladungsträgerdichte der Schicht bestimmt (Siehe Kap 5.4.2). Die Ladungsträgerdichten wurden einmal durch oben beschriebenen Ansatz (5.43) bestimmt und zum Vergleich noch direkt über den linearen Anstieg bei hohen Magnetfeldern unter Vernachlässigung des anomalen Halleffektes abgeschätzt, wenn dies möglich war. Dies wurde zur Überprüfung der hier vorgestellten Methode durchgeführt. Ergäben sich die gleichen Werte für die beiden Methoden, so würde der anomale Anteil im Hochmagnetfeld keine Rolle spielen. Die Abschätzung aus dem linearen Anstieg lieferte grundsätzlich höhere Werte. Dies ist allerdings leicht erklärbar unter Zuhilfenahme von Abb.(5.23): Hier wurde einmal der gemessene und der errechnete spezifische Hallwiderstand aufgetragen, wobei der errechnete nochmals in den normalen und anomalen Anteil des Hallwiderstandes zerlegt wurde. Dabei wird deutlich, dass die gemessene Kurve eine kleinere Steigung im linearen Bereich zwischen 9 und 14 T besitzt gegenüber der aus der Kurvenanpassung berechneten Beitrags des normalen Halleffektes. Durch den reziproken Zusammenhang von Ladungsträgerdichte und Steigung wird dadurch eine größere Ladungsträgerdichte errechnet. Der Vergleich dieser beiden

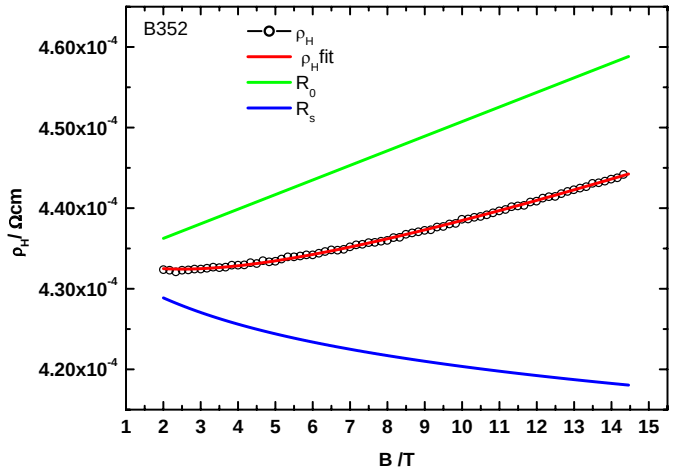

Abbildung 5.23: Aufteilen der gefittenden Hallkurve in die einzelnen Beiträge von anomalen und normalen Hallkoeffizienten, wobei der Beitrag vom normalen Halleffekt zwecks besserer Darstellung um einen additiven Betrag nach oben verschoben wurde

Ergebnisse macht deutlich, dass der anomale Anteil, obwohl nicht in der Hallkurve zu erkennen, einen Einfluss auf die Form der Kurve hat. Durch die Vernachlässigung des anomalen Anteils wird die Ladungsträgerdichte überschätzt. Leider wird diese Methode in der Literatur häufig verwendet.

5.6.1.1 Ausgeheizte Proben

In der Tabelle 5.3 sind Ergebnisse zu den gleichen Proben, jetzt nachträglich ausgeheizt, wie sie im letzten Kapitel besprochen wurden zusammengefasst. Zur Unterscheidung werden die getemperten Proben mit den Suffix _2 gekennzeichnet.

Im Vergleich zu den unbehandelten Proben können nun folgende Unterschiede festgestellt werden:

- Auch in den getemperten Proben wurde der x_{Mn_i}-Gehalt berechnet. Dabei ist die Konzentration von Mn_{Ga} bei einer Temperung bei 250°C [137] konstant. Aus diesem Grund wird der für die unbehandelten Proben berechnete Wert der Konzentration von $x_{Mn_{sub}}$ verwendet. Aus den ermittelten Ladungsträgerdichten kann so der Unterschied vom x_{Mn_i}-Gehalt der unbehandelten zu den ausgeheilten Schichten ermittelt werden. Bei den as-grown Proben war die Mn-Konzentration auf Interstitialpositionen bei gleicher Mn-Konzentration in den unterschiedlichen Schichtdicken nahezu gleich, zum Beispiel beim Vergleich von B464 und B472. Hier betrug der aktive x_{Mn_i}-Gehalt in beiden Proben $\sim$ 23%. In den getemperten Schichten ist ein deutlicher

Tabelle 5.3: Getemperte GaMnAs-Schichten mit unterschiedlichen Dicken und Mn-Gehalt . Die Ladungsträgerdichten p_1 wurden wiederum aus dem linearen Anstieg des Hallwiderstands bestimmt, p_2 sind die durch den oben beschriebene Approximation bestimmte Ladungsträgerdichte.

Probe	Dicke nm	x_{Mn} %	ρ Ωcm (bei 4K, 0T)	$\Delta\rho/\rho_0$ / % (bei 4K, 14.5T)	$p_1 \times 10^{20}$ cm^{-3}	$p_2 \times 10^{20}$ cm^{-3}	T_C K aus Fit	μ cm^2/Vs	x_{Mn_I} %
B467_2	30	3.3	0.003	1.4	7.1	6.5	95	3.2	-2.7
B474_2	180	3.3	0.005	4.0	6.3	4.3	70	2.7	12.2
B446_2	10	4.2	0.006	4.8	9.8	7.3	85	1.4	-2.1
B442_2	20	4.2	0.003	1.7	9.6	9.0	130	2.6	-10.1
B449_2	20	4.2		1.1	-	-	130	1.4	-2.8
B456_2	80	4.2	0.003	1.1	6.8	5.6	88	3.1	9.2
B464_2	30	4.7	0.002	0.3	9.0	8.6	130	3.2	-2.9
B472_2	180	4.7	0.005	2.4	6.8	5.3	100	2.2	13
B493_2	40	6	0.004	3.8	7.4	6.1	130	2.4	12.2

Unterschied feststellbar. Mit sinkender Schichtdicke sinkt auch der Mn_i-Gehalt in den getemperten Schichten. In der Probe B472_2 beträgt der x_{Mn_i}-Gehalt nur noch 13 %, bei der Probe B464_2 ist er sogar negativ. Dies ist theoretisch natürlich gar nicht möglich, aber durch die oben beschriebenen Näherungen durchaus erklärbar. Bezieht man in die Rechnung noch erstens den Mn-Gehalt auf nicht wohldefinierten Plätzen und zweitens noch anderen mögliche Kompensatoren mit ein, so ergibt sich der x_{Mn_i}-Gehalt zu:

$$x_{Mn_I} = \frac{x_{Mn_{total}} - p - d - x_{Mn_z}}{3} \tag{5.50}$$

Das bedeutet, unter Einbeziehung der vernachlässigten Anteile ist die Konzentration von Mangan auf Interstitialplätzen geringer. Durch das Auftreten anderer möglicher Kompensatoren wäre auch gleichzeitig der Anteil von Mn_{Ga} größer (Gl.(5.48)). Der Mn_I-Gehalt ist unter Einbeziehung obiger Überlegung in der ausgeheilten Probe B464_2 nur noch sehr gering. Es lässt sich aber aus den Ergebnissen durchaus abschätzen, dass in diesen Probenserien der größte Anteil der kompensierenden Defekte in unbehandelten Proben durch Defekte gebildet werden muss, welche sich durch das Ausheizen aus den Proben verringern lassen. Ein Defekt wie As_{Ga} ist bis zu einer Temperatur von 450°C stabil. Durch das Tempern der Schichten könnte er somit nicht entfernt worden sein. Der dominante Defekt wäre wie schon in Kapitel (4.2) erläutert dann Mn_I, welcher beim Tempern zur Oberfläche diffundiert [32]. Klar festzuhalten bleibt bei der Analyse der ermittelten Ladungsträgerdichten, dass dünne Schichten mit einem Mn-Gehalt zwischen ca. 3 und 5 % durch das Tempern optimal ausgeheilt werden können. Eine Steigerung ist nicht mehr möglich, der fast maximal mögliche Anteil des eingebauten Mangans fungiert als Akzeptor. Ab einem höheren Mn-Gehalt (siehe Probe B493_2) ist eine komplette Ausdiffusion vermutlich

nicht mehr möglich, da nach einer gewissen Temperzeit eine Sättigung von Mangan an der Oberfläche besteht, durch welche ein weiteres Ausdiffundieren verhindert wird (siehe 4.2).

- Der Einfluss des Magnetowiderstandes ist in getemperten Proben deutlich geringer ausgeprägt. Als Beispiel ist der Magnetowiderstand der Probe B467 vor und nach dem Tempern in Abb.(5.24) gezeigt. Auch das ist auf das Ausheilen der Schichten

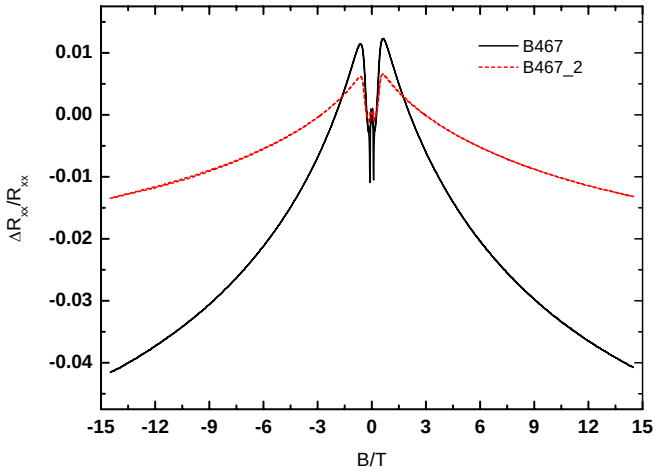

Abbildung 5.24: Magnetowiderstand vor und nach dem Tempern.

und damit einer Verringerung der Defekte zurückzuführen.

- Im Vergleich von Proben verschiedener Schichtdicken ist im Verhalten des Hallwiderstand folgendes festzustellen: während in der ausgeheizten dicken Probe der Einfluss des Magnetowiderstandes noch zu erkennen ist (siehe Bild 5.25), ist bei dünnen Proben dieser Einfluss so schwach ausgeprägt, dass die Hallkurve ab einem Feld zwischen 1 und 3 T linear ansteigt. Der spezifische Hallwiderstand ist in der dickeren Probe auch deutlich größer, auch bedingt durch den größeren Beitrag des anomalen Halleffektes.

- Die Beweglichkeiten μ, welche für alle Proben bestimmt worden sind (siehe Tabellen (5.2) (5.3)), ändern sich in den ausgeheilten Schichten nur wenig, das Ausheilen hat somit keine Einfluss auf die Beweglichkeiten. Dies wurde auch in Arbeiten anderer Gruppen festgestellt [32].

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass die verwendete Methode zur Ladungsträgerbestimmung bei den obigen untersuchten Proben sehr gute Ergebnisse geliefert hat. Die ermittelte Ladungsträgerdichte unter Vernachlässigung des anomalen Anteils ist immer größer, ohne Berücksichtigung des anomalen Anteil des Halleffekt wird sie

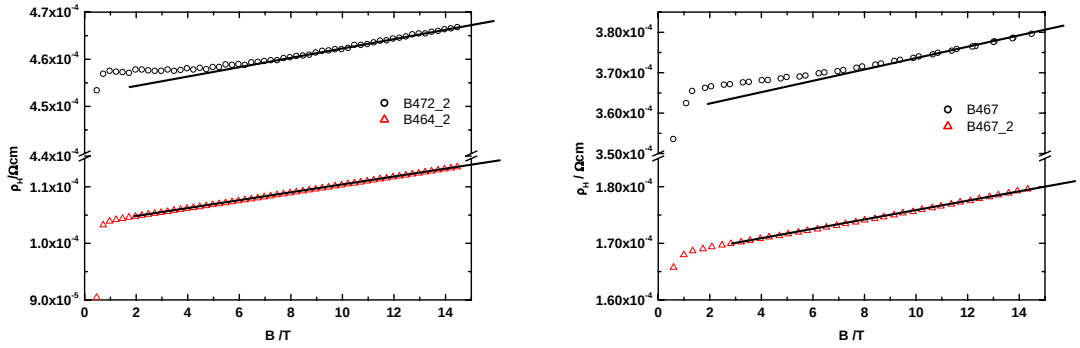

Abbildung 5.25: Links: Vergleich von ρ_H zweier getemperter Proben, welche sich nur durch die Schichtdicke unterscheiden. In der dickeren Schicht ist der Magnetowiderstand immer noch zu erkennen, die Kurve fällt ab 2 T zuerst leicht ab um dann anzusteigen, in der dünneren ist dieser nicht mehr auszumachen, die Kurve steigt linear an. Die Linie ist zur besseren Ansicht eingezeichnet. Rechts: Hallkurven der as-grown und der getemperten Probe B467. Hier soll nochmals der Unterschied zwischen as-grown und getempertem Hallwiderstand einer dünnen Schicht veranschaulicht werden.

überschätzt. Alle Abhängigkeiten der Parameter, wie zum Beispiel der Ladungsträgerdichte von der Schichtdicke , konnten klar herausgearbeitet werden. Diese Unterschiede, darauf sollte nochmals hingewiesen werden, könnten auch ein Effekt der Temperzeit und der Ausheiztemperatur sein. Die möglichen Einflüsse wurden in Kapitel (4.1.1) schon ausführlich diskutiert. Die extrahierten Ladungsträgerdichten sind mit den bisher analysierten Parametern wie Curietemperatur, Transportverhalten oder auch den Leitfähigkeitsmessungen stimmig in Einklang zu bringen.

5.6.2 Abhängigkeiten vom V/III-Flussverhältnis und Grenzen des Modells

Wie schon in vorherigen Kapiteln erläutert spielt das V/III-Flussverhältnis eine große Rolle in Bezug auf den Einbau von Defekten (Kap. 2.3,4.2). Der Einfluss des V/III-Verhältnisses während des Wachstums auf Transportmessungen und somit die Eigenschaften der Schichten soll an dieser Stelle näher beschrieben werden. Auch dieser Probensatz wurde an „as-grown “und teilweise auch getemperten Proben gemessen. Dabei wurden immer zwei Probenpaare, eine Probe mit normalen BEP ($\sim$ 10) und eine mit niedrigem BEP > 5, miteinander verglichen. Tabelle (5.4), gibt die Resultate dieser Messungen wieder. Hierbei ist zu beobachten, dass das V/III-Verhältnis im Hinblick auf die Transporteigenschaften eine wichtige Rolle spielt. Die Auswirkung des V/III-Flussverhältnisses wird deutlich beim Vergleich des Magnetowiderstandes $\Delta R/R$ der jeweiligen Probenpaare. Dabei wurde mit unterschiedlicher Wachstumstemperatur und auch mit unterschiedlichem Mn-Gehalt gewachsen. Der Vergleich des Magnetowiderstandes fällt bei den Probenpaaren B318, B320 und auch B452 und B445 sehr deutlich aus. Während zum Beispiel die Probe B320 einen

Magnetowiderstand von ca 8% (bei 14.5 T und 4 K) hat, weist die Probe B318 einem Magnetowiderstand von 66 % auf. Mit höherer Wachstumstemperatur, bei den Proben B340 und B352, wird dieser Unterschied kleiner. Das Wachstum ist wahrscheinlich bei letzterem Probensatz stabiler. Die Parameter Mn-Gehalt, Wachstumstemperatur und auch Flussverhältnis hängen voneinander ab und beeinflussen sich gegenseitig. Eine Erhöhung des Mn-Gehalts impliziert vermutlich einen vermehrten Einbau von Defekten, genauso wie das Senken der Wachstumstemperatur. Wird gleichzeitig das As/Ga-Flussverhältnis verringert, können die Schichten deutlich verbessert werden, zu erkennen am erwähnten Magnetowiderstand und auch am Widerstandsverhalten über der Temperatur (siehe Abb. (5.26 links)).

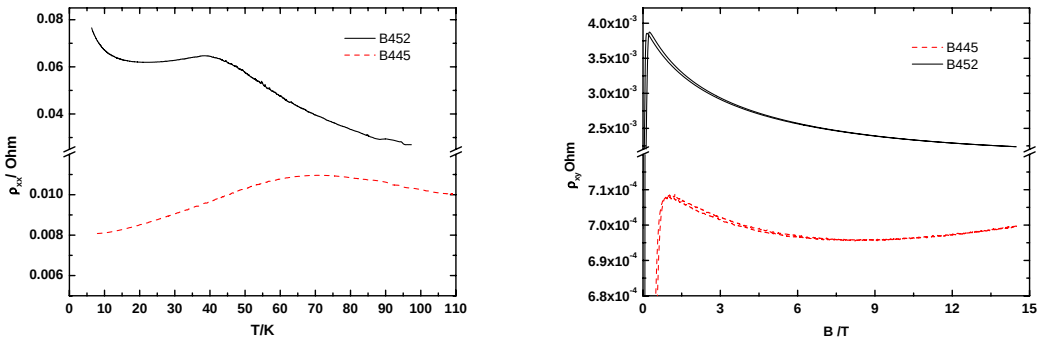

Abbildung 5.26: Widerstand über der Temperatur ohne Magnetfeld (links), und Hallwiderstand bei 4K (rechts) derProben B452 und B445

Dabei steigt der deutlich größere Widerstand der Probe B452 zu niedrigeren Temperaturen hin steil an, während die Probe B445 ein für metallisches GaMnAs typisches Verhalten zeigt.
Durch den hohen Widerstand und damit durch den großen Magnetowiderstand bedingt, ergeben sich bei dieser Probe auch Probleme bei der Bestimmung der Ladungsträgerdichte. Wie in Abb. (5.26 rechts) zu erkennen ist, ist die Änderung des Hallwiderstandes bei der Probe B452 abhängig vom Feld ca. 2 Zehnerpotenzen größer als bei der Probe B445. Der anomale Anteil des Hallwiderstandes ist damit sehr viel größer als der normale Anteil. Der lineare Anstieg ist im Vergleich zu dem Abfall mit steigendem Feld verschwindend gering. In diesem Fall lässt sich aus der Kurvenanpassung der normale Hallwiderstand nur noch mit großem Fehler extrahieren. In Abbildung 5.27 ist dies anhand der Kurvenanpassung nochmals verdeutlicht. Hierbei ist eine Abweichung zwischen der gemessenen und der angepassten Kurve deutlich zu erkennen. Die für diese Probe ermittelte Ladungsträgerdichte lag nur noch bei $1.9 \cdot 10^{19}\, cm^{-3}$. Unter Einbeziehung des angebotenen Mn-Gehalts und der Curie-Temperatur ist dieser Wert zu klein. Das Ergebnis der Berechnung der Probe B318 ist ebenso zu niedrig. Die aus dieser Ladungsträgerdichte berechnete Beweglichkeit μ wäre für diese Probe zu gross. Auch hier dominiert der anomale Anteil, durch den relativ großen Widerstand ρ bedingt, den Hallwiderstand. Somit bleibt festzuhalten, dass bei Proben mit

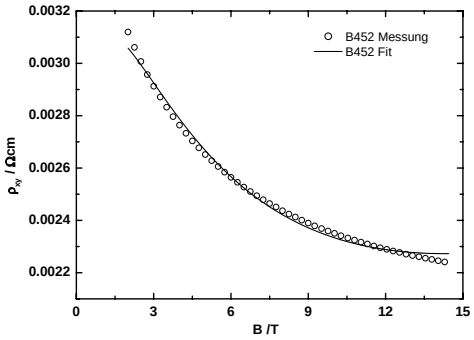

Abbildung 5.27: Kurvenanpassung für die Probe B452

großem Magnetowiderstand die Kurvenanpassung ungenau wird, weil der anomale Anteil zu dominant ist.

Die Probe B445 mit hohem Mn- Gehalt war ein Versuch, durch den hohen angebotenen Mangangehalt und gleichzeitiger Verringerung des As-Druckes mehr Mn auf Ga-Gitterplätzen einzubauen und durch nachträgliches Ausheilen die Defektdichte weiter zu verringern, um insgesamt eine deutliche Erhöhung der Ladungsträgerdichte und damit der Curie-Temperatur zu erzielen. Doch die Curie-Temperatur konnte auf diesem Weg nicht nennenswert erhöht werden, vergleicht man das nach dem Tempern erzielte T_C mit dem Ergebnis der Probe B352. Durch den hohen Mn-Gehalt musste die Wachstumstemperatur reduziert werden, um mit niedrigem As/Ga-Verhältnis wachsen zu können. Dieses hat vermutlich eine höhere Defektdichte zur Folge, was eine höhere Ladungsträgerdichte und damit Curie-Temperatur verhindert.

Die Ladungsträgerdichte, welche durch obigem Ansatz berechnet wurde, ist wie schon erwähnt, ein Mittelwert der ganzen Schicht (siehe Kap. 5.4.2). Da innerhalb der Schichten ein mehr oder weniger stark ausgeprägter Gradient vorhanden ist (siehe Kap. 4.1.1), ist zum Beispiel die Zunahme der Ladungsträgerdichte nicht automatisch mit einer Zunahme der Curie-Temperatur verknüpft, siehe zum Beispiel die Probe B352. Der Zusammenhang zwischen der Ladungsträgerdichte p und der Curie-Temperatur T_C von Dietl ([28])

$$T_C \approx x_{Mn} \cdot p^{1/3} \tag{5.51}$$

in Kap. 3.4.1 ausführlich erläutert, kann mit den ermittelten Ladungsträgerdichten und den Curie-Temperaturen nicht überprüft werden, da die Curie-Temperatur durch die höchste Ladungsträgerdichte bestimmt wird, welche innerhalb der GaMnAs-Schicht vorhanden ist und nicht durch den Mittelwert.

Des weiteren muss angemerkt werden, dass diese Berechnung ausschließlich auf metallische Proben angewandt wurde. Bei isolierenden Proben ist zu beachten, dass die Magnetisierung bei 2 T vermutlich noch nicht gesättigt ist. Es ist durchaus möglich, dass bei einzelnen

Tabelle 5.4: Vergleich von Proben mit unterschiedlichem V/III-Verhältnis und unterschiedlichen Wachstumstemperaturen

Probe	Dicke nm	x_{Mn} %	ρ Ωcm (bei 4K, 0T)	$\Delta\rho/\rho_0$ % (bei 4K, 14.5T)	$p_1 \cdot 10^{20}$ cm^{-3}	$p_2 \cdot 10^{20}$ cm^{-3}	T_C K aus Fit	μ cm^2/Vs	Mn_I %
B340	200	4	0.013	33.0	-	1.2	60	3.2	26.5
B340_2	200	4	0.006	14.4	-	4.0	80	2.7	13.1
B352	230	4	0.005	7.0	4.7	3.4	95	1.4	20.1
B352_2	230	4	0.004	3.4	5.8	4.6	95	2.6	10.1
B452	400	6.1	0.09	75	-	-	40	-	-
B445	200	6.1	0.008	13.4	5.4	2.4	70	3.2	28.0
B445_2	200	6.1	0.005	5.2	5.0	4.4	95	2.2	21.7
B318	220	4	0.01	66	-	1.3	40	3.4	28.3
B320	220	4	0.006	7.7	4.1	2.9	75	3.6	22.7

Probe	B340 B340_2	B352 B352_2	B452	B445 B445_2	B318	B320
T_S	240	240	220	215	225	225
BEP	10	>5	10	>5	10	3.5-4

Proben die Sättigungsmagnetisierung schwer oder gar nicht erreicht werden kann [98]. Verantwortlich dafür könnten eine große magnetische Anisotropie innerhalb der Schicht sein. Das bedeutet wiederum, dass die Magnetisierung keine Konstante, sondern eine Funktion abhängig von B ist. Die Hallkurve steigt an, obwohl nach dem großen Magnetowiderstand und der daraus resultierenden bisherigen Analysen ein Abfallen mit steigendem Feld zu erwarten ist. Die Kurvenform wird hierbei nicht nur durch ρ, sondern auch durch M bestimmt und M ist in dem Falle zu ersetzen durch die Brioullinfunktion (Gl. (3.14). Als Beispiel ist hier in Abb. 5.28 eine Probe gegeben, welche in Grenoble am CNRS[8] bis zu einem Magnetfeld von 22 T gemessen wurde. Bei dieser Probe unterscheidet sich die Form der Hallkurve deutlich von der aus dem bisherigen Analysen (5.28 rechts). Trotz des großen Magnetowiderstandes ist in der Hallkurve dieser Anteil in Form eines Abfalls bei hohen Feldern nicht zu erkennen (zum Vergleich siehe Abb. (5.19) Probe B340). Der Hallwiderstand wird nicht durch den Magnetowiderstand, sondern durch die Magnetisierung geprägt, welche auch bei hohen Feldern noch merklich ansteigt.

5.6.3 Vergleich mit anderen Methoden

Wie schon eben erwähnt, besitzt der oben beschriebene Ansatz zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte seine Grenzen. Hier sollen weitere Möglichkeiten der Berechnung der Ladungsträgerdichte kurz beschrieben und ihre Vor- und Nachteile diskutiert werden.

[8] Centre Nationale de la Recherche Scientifique

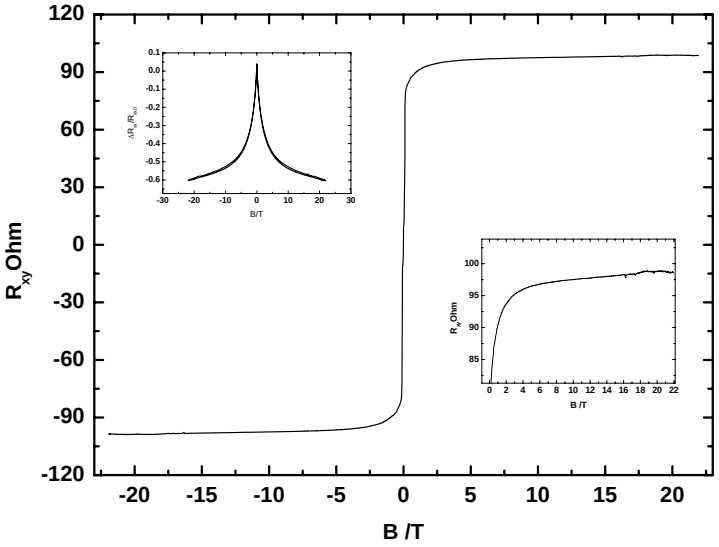

Abbildung 5.28: Beispiel einer Hallmessung für eine Probe mit isolierendem Verhalten. Das kleine Bild links oben zeigt den Magnetowiderstand, das kleine Bild rechts unten stellt eine Vergrößerung des Hallwiderstandes dar. Die Hallkurve ähnelt der Form nach der Brioullinfunktion(siehe Abb.(3.1)).

5.6.3.1 Bestimmung aus Raman-Streuung

Durch Ramanmessungen kann die Ladungsträgerdichte, wie im folgenden kurz beschrieben, bestimmt werden [75]. Unter Ramanstreuung versteht man die inelastische Lichtstreuung unter Erzeugung oder Vernichtung elementarer Anregungen wie Phononen oder Plasmonen oder Mischzustände dieser beiden Anregungen des Kristalls. Eine ausführliche Beschreibung der Ramanstreuung und Messergebnissen ist in der Diplomarbeit von M. Glunk [40] zu finden. In einer gegebenen Rückstreugeometrie sind aufgrund der Raman-Auswahlregeln nur LO[9]-Schwingungen zugelassen. In polaren Halbleitern mit Ladungsträgern geringer Mobilität wechselwirken die LO-Phononen und die Plasmonen, Schwingungen der stark gedämpften Ladungsträger, über ihre langreichweitigen makroskopischen Felder. Im Ramanspektrum sieht man mit entsprechender Streugeometie nur die Linie der gekoppelten PLP[10]-Moden, wobei sowohl ihre Schwingungsfrequenz als auch ihre Linienform von der Ladungsträgerdichte abhängen. Mit steigender Mn-Konzentration ist eine Verschiebung bei gleichzeitiger Verbreiterung vom LO-Phonon zum TO-Phonon zu beobachten. Durch eine Linienformanpassung des gemessenen Spektrums lässt sich auf diese Weise die Ladungsträgerdichte berechnen. In Abbildung (5.29) sind die gemessenen Ramanspektren der Proben B318 und B320 gezeigt. Hierbei ist durch die höhere Ladungsträgerdichte in dem Spektrum von Probe B320 eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen zum TO-Phonon zu erkennen. Die aus diesen Spektren ermittelten Ladungsträgerdichten ergeben für B318 $p = 2.5\,10^{20} cm^{-3}$ und für B320 $p = 6.5\,10^{20} cm^{-3}$, wobei hier die Beweglichkeit μ als Parameter eingeht. In den Berechnungen wurde für die Beweglichkeit ein Wert von $\mu = 1.6 cm^2/Vs$ angenommen.
Durch Ramanmessungen wird die Ladungsträgerdichte der obersten Schicht bestimmt, da die Eindringtiefe des verwendeten Lasers mit einer Wellenlänge von $\lambda = 458$ nm $\sim$ 50 nm beträgt, im Gegensatz zur Bestimmung aus Transportmessungen, in welchen ein Mittelwert über die Schicht bestimmt worden ist. Da in den Schichten ein mehr oder weniger starker Gradient vorhanden ist, muss in dickeren Schichten die aus Raman ermittelte Größe größer oder gleich der aus Transportmessungen berechneten sein.

5.6.3.2 Bestimmung aus ECV-Messungen

Diese Messmethode wurde schon in Kap. (4.1.1.1) genauer vorgestellt. Sie erlaubt eine tiefenaufgelöste Bestimmung der Ladungsträgerdichte. In Abb. (5.30) sind die Ergebnisse für die Proben B318 und B320 gezeigt. Klar ersichtlich ist die unterschiedliche Ausprägung des Gradienten, wie es auch schon für andere Probenpaare, welche mit unterschiedlichen As/Ga Flussverhälnissen gewachsen worden sind, gezeigt wurde (siehe Kap. (4.1.1.1)). Insgesamt scheinen aber bei dieser Messmethode die Werte für die Probe B318 zu hoch. Im Mittel sind die Werte für die B318 sogar höher als bei der Probe B320, dass sollte sich im Widerstand ρ bemerkbar machen. Jedoch beträgt der Widerstand der Probe B318 bei $T = 4\,K$ und $B = 0$ $\rho_0 = 0.01\,\Omega\,cm$ und der der Probe B320 $\rho_0 = 0.006\,\Omega\,cm$.

[9] Longitudinal optische Phononen

[10] Plasmon-LO-Phonon

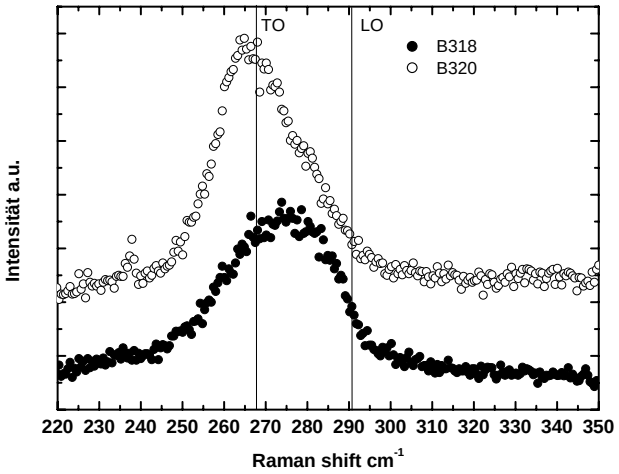

Abbildung 5.29: Ramanspektren der Proben B318 und B320, gemessen bei Raumtemperatur. Eingezeichnet sind ebenso die Wellenzahlen von GaAs (LO $k = 291 cm^{-1}$, TO $k = 268 cm^{-1}$).

Betrachtet man die oberste Schicht mit der höchsten Ladungsträgerdichte, welche für die Curie-Temperatur verantwortlich ist, müsste der Unterschied hier deutlich größer sein, da die Curie-Temperatur der Probe B320 um 35 K größer ist (B318 $T_C = 40\,K$, B320 $T_C = 75\,K$). Die Ladungsträgerdichte steigt allerdings nur von $p = 5.0\,10^{20} cm^{-3}$(B318) auf $p = 5.8\,10^{20} cm^{-3}$(B320).

ECV-Messungen scheinen den qualitativen Verlauf des Gradienten sehr gut wiederzugeben, aber die quantitativen Zahlenwerte sind bei machen Proben zu hoch. Zumindest sprechen alle anderen Ergebnisse wie Curie-Temperatur und Transporteigenschaften dafür.
Der qualitative Verlauf wurde mit Raman-Messungen überprüft, indem eine Probe zu verschiedenen Tiefen geätzt wurde und dann Ramanmessungen durchgeführt wurden. Dabei konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem Verlauf der Ladungsträgerdichten nachgewiesen werden.

5.6.3.3 Vergleiche

Vergleicht man die Ergebnisse miteinander (siehe Tabelle (5.5)), so können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden.

- Bei Proben mit höheren Ladungsträgerdichten und Schichtdicken über 50 nm ist der Unterschied zwischen den einzelnen Methoden zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte gering. Die Hall-Messungen liefern einen Mittelwert der Ladungsträgerdichte der Schicht. Durch Ramanmessungen wird ebenso ein Mittelwert bestimmt, aller-

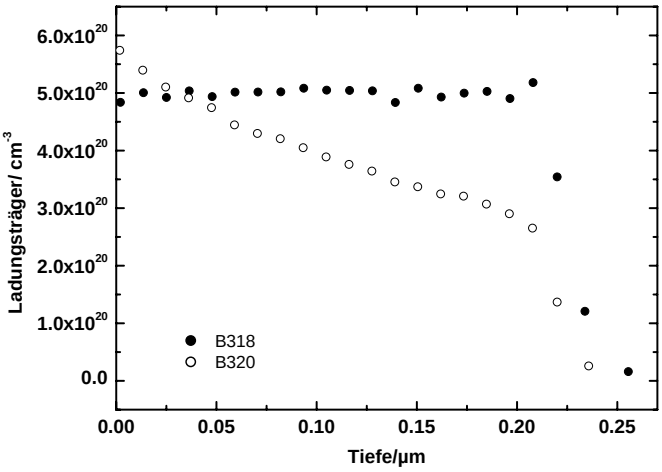

Abbildung 5.30: ECV-Messungen der Proben B318 und B320, gemessen bei Raumtemperatur

dings werden, durch die Eindringtiefe des Lasers bedingt, nur die oberen 50 nm der Probe berücksichtigt.

- Geht man zu dünnen Schichtdicken von 40 nm und weniger über, so ist nur noch eine Methode, nämlich die Bestimmung der Ladungsträgerdichte aus Hallmessungen, möglich. Hier können die anderen Methoden nicht angewandt werden. In dünnen Proben ist die Ladungsträgerdichte so hoch, dass im Ramansignal keine weitere Verschiebung Richtung TO-Signal mehr festzustellen ist, vergleicht man das Signal der unbehandelten Probe B464 und der getemperten B464_2 (siehe 5.31). Die PLP-Mode schwingt schon mit ω_{TO}. Zusätzlich ist die Schicht so dünn, dass das LO-Signal der darunter liegenden GaAs-Schicht das Signal dominiert. Auch die ECV-

Probe	$p_{Hall} \cdot 10^{20}$	$p_{Raman} \cdot 10^{20}$	$p_{ECV} \cdot 10^{20}$
B318	1.8	2.5	5.0
B320	2.9	6.5	4.0
B340	1.2	3	4.3
B340_2	4.0		5.0
B352	3.4	6.5	4.1
B352_2	4.6	-	5.2
B445	2.4	-	5.3

Tabelle 5.5: Vergleich der Ladungsträgerdichten aus Transportmessungen p_{Hall}, aus Ramanspektroskopie p_{Raman} und aus ECV Messungen p_{ECV}, wobei hier ein Mittelwert der Ladungsträgerverteilung der Schichten bestimmt wurde.

Messmethode ist bei so dünnen Schichten sehr schwierig anzuwenden.

- Bei Proben mit niedrigen Ladungsträgerdichten ist ein großer Unterschied zwischen den Ergebnissen aus Raman-Messungen, ECV-Messungen und den Hall-Analysen festzustellen. ECV-Messungen liefern den höchsten Wert (im Mittel ca. 4.3 cm^{-3}), die Bestimmung aus Hallmessungen den geringsten (1.2 cm^{-3}). Raman-Messungen können über eine veränderte Vorgabe der Beweglichkeit zu höheren oder niedrigeren Werten verschoben werden. Mit einer Beweglichkeit von 1.6 cm^2/Vs, wie sie in den Analysen anderer Proben verwendet wurde, liegt die Ladungsträgerdichte zwischen den Ergebnissen der beiden erst genannten (ca. 3 cm^{-3}). Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Ergebnissen anderer Proben und zieht in die Analyse noch andere Parameter wie spezifischen Widerstand bei $B = 0T$ und Curie-Temperatur hinzu, so passt der aus Raman-Messungen ermittelte Wert am besten mit den anderen Analysen zusammen.

Insgesamt kommt man zu dem Schluss, dass die Bestimmung der Ladungsträgerdichte mit der hier vorgestellten Methode der Berechnung aus dem Hallwiderstand in den meisten der hier untersuchten Proben gute Resultate liefert. So kann ein Mittelwert der Ladungsträgerdichte innerhalb der Schicht bestimmt werden. Die Grenzen liegen bei isolierenden Proben und dickeren Proben mit einem großen Magnetowiderstand. In solchen Proben kann die Bestimmung aus Ramanspektren erfolgen, allerdings mit der Einschränkung, dass nur die ersten 50 nm berücksichtigt werden. Zur quantitativen Analyse des Ladungsträgerprofils ist die ECV-Messung sehr gut geeignet.

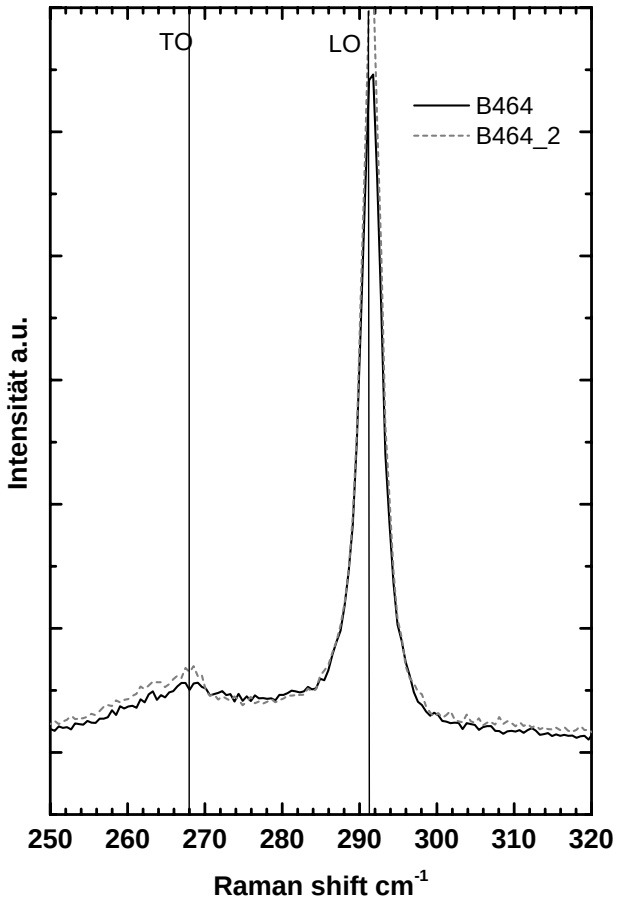

Abbildung 5.31: Ramanspektrum der Probe B464

Kapitel 6

Manganhaltige Supergitter

Neben GaMnAs-Schichten wurden auch Heterostrukturen untersucht.

Der Hintergrund der Herstellung von Supergittern ist folgender: Zur Erhöhung der Curie-Temperatur sind verschiedene, auch schon in dieser Arbeit besprochene, Ansätze verfolgt worden. Ziel ist es die Löcherdichte zu erhöhen. Wie schon in Kapitel (2.2) erläutert, nimmt die Selbstkompensation mit zunehmender Mn-Konzentration immer mehr zu durch vermehrten Einbau von Mn_I. Auch andere Defekte treten bei Mn-Konzentrationen oberhalb von 5 % vermehrt auf und verringern die Löcherkonzentration [138].
Daher wurde nach anderen Ansätzen gesucht die Löcherkonzentration zu erhöhen. Ein Ansatz wäre die Co-Dotierung mit zusätzlichen Akzeptoren. Die Voraussetzung für diesen Ansatz ist das Gelingen des Einbaus eines zusätzlichen Akzeptors (Co-Dotierung) bei den für GaMnAs notwendigen niedrigen Wachstumstemperaturen und einer hohen Löslichkeit in GaMnAs (%-Bereich). Das Element Beryllium erfüllt diese Bedingungen.
Untersuchungen von $Ga_{1-x-y}Mn_xBe_yAs$ haben aber gezeigt, dass eine Co-Dotierung von Beryllium zu einem deutlichen Anstieg von Mn_I Einbau führt, was den Ferromagnetismus zerstört [138].

Eine Alternative für die direkte Co-Dotierung ist eine Modulationsdotierung von Beryllium. Dies kann durch das Wachstum von Supergittern verwirklicht werden. Hierbei wird Beryllium zwischen GaAlAs-Barrieren eingebettet. Es wurden also GaMnAs/GaAlAs-Schichten gewachsen, wobei das Wachstum von GaAlAs kurz unterbrochen wurde und nur Be angeboten wurde. Dadurch sollten sich die durch die Be-Dotierung bedingten zusätzlichen Löcher wegen der niedrigen Bandkante von GaAlAs in den GaMnAs-Schichten sammeln und so eine Erhöhung der Curie-Temperatur ermöglichen.
Diese vertikale Strukturierung ermöglicht auch die Herstellung kleinster Strukturen in vertikaler Richtung (die Schichten sind nur wenige $\AA$ dick). Auch kann über die Verspannung von Schichten unterschiedlicher Materialien in Supergittern die Defektdichte beeinflusst werden, so in GaMnAs/InGaMnAs-Supergittern [68]. Hier wurden verschiedene GaAlAs/GaMnAs-Supergitter untersucht. Diese haben die folgenden Schichtfolgen (siehe Abb.(6.1)). In Tabelle 6.1 sind die grundlegenden Eigenschaften dieser Proben gegeben.

Die Proben wurden mittels SQUID- und Transportmessungen genau analysiert. In der Abbildung (6.3) sind die Ergebnisse der SQUID-Messungen dargestellt.

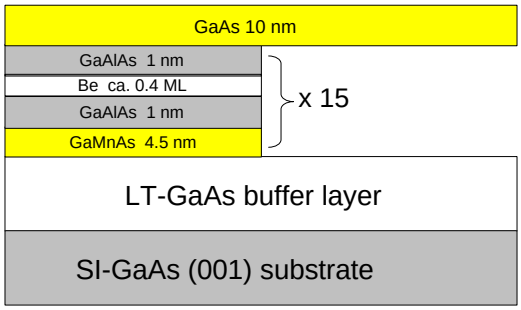

Abbildung 6.1: Schichtfolge einer GaMnAs/GaAlAs mit modulationsdotierter Be-Dotierung.

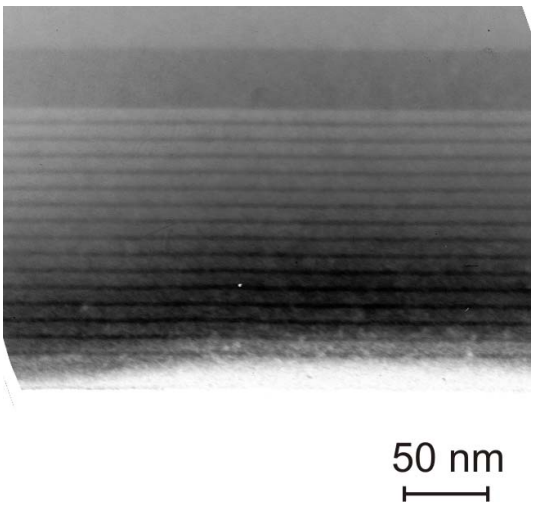

Abbildung 6.2: TEM-Aufnahme eines Supergitters. Die unterschiedlichen Schichten sind gut zu erkennen, es sind keine Gitterfehler zu erkennen

Probe	GaMnAs/ Å	GaAlAs / Å	Be	GaAlAs /Å	GaAs-Cap /nm	T_C / K
B299	45	10	$\sim$ 0.4 ML	10	-	50
B302	45	10	$\sim$ 0.4 ML	10	12	40
B305	45	10	-	10	12	40
B307	45	25	$\sim$ 0.4 ML	10	12	40
B309	135	10	-	10	12	-

Tabelle 6.1: Supergitter GaMnAs/GaAlAs mit Be-δ Dotierung, der Al-Anteil war in allen Proben in den GaAlAs- Schichten bei 30 %, der Mn-Gehalt in den GaMnAs-Schichten beträgt 4 %

6.1 SQUID-Messungen der Heterostrukturen

Bei allen SQUID-Messungen wurde das Feld parallel zu den Schichten, also in Richtung der leichten Achse, angelegt. Alle Proben zeigten ferromagnetisches Verhalten, allerdings sind die Curie-Temperaturen mit 50 K relativ niedrig. Vergleicht mann die Proben B302 und B305, wobei in der Probe B305 kein Be vorhanden ist, so kann jedoch kein Unterschied in der Curie-Temperatur festgestellt werden. Für die Curie-Temperatur spielt die Schichtdicke der Barriere keine Rolle, auch bei Probe B307 konnte keine Veränderung festgestellt werden. B299 hat im Vergleich eine höhere Curie-Temperatur. Diese Probe hat als einzige keine dünne GaAs-Schicht als Grenzschicht zur Oberfläche. Wie schon in den vorherigen Kapiteln besprochen (z. B. Kap.4.2) sind schon Tempereffekte nach Beendigung des Wachstums zu erzielen, gerade bei dünnen Schichten. Die letzte Schicht ist eine GaMnAs-Schicht, welche somit ausgeheilt wird. Dies ist vermutlich der Grund für die im Vergleich zu den anderen Proben erhöhte Curie-Temperatur.

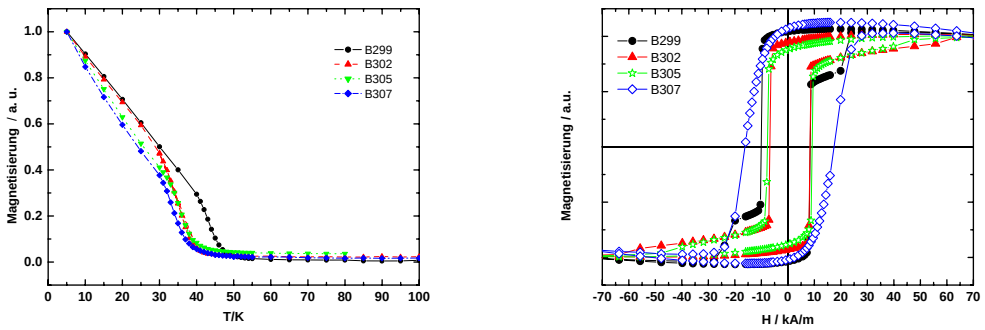

Abbildung 6.3: Oben:Magnetisierung der Heterostrukturen über der Temperatur, gemessen bei einem Feld von ~ 4 kA/m, unten: Hysteresen dieser Proben bei einer Temperatur von 5K

Deutliche Unterschiede konnten in den Hysteresen ausgemacht werden. Die Koerzitivfeldstärken liegen bei diesem Proben zwischen 8 und 15 kA/m. Dies ist vermutlich zurückzuführen auf die geringe Schichtdicke. Dünne Schichten haben durch eine größere magnetische Anisotropie vermutlich größere Koerzitivfeldstärken (siehe auch Kap. (4.1.1.2)). Bei den Proben B299, B302 und B305 treten unterschiedliche Koerzitivfeldstärken auf, was auf Bereiche unterschiedlicher Magnetisierung innerhalb des Schichtsystems hindeutet. Ganz deutlich ist das bei der Probe B299 zu erkennen (siehe Abb. (6.4)). Hier kann während der Entmagnetisierung der Probe ein Bereich mit kleinerer Magnetisierung beobachtet werden. In diesem Bereich stehen die Schichten antiparallel zueinander, da sich in den Schichten mit der kleineren Koerzitivfeldstärke die Orientierung der Magnetisierung geändert hat. Bei Zunahme des Magnetfeldes dreht sich auch die Richtung der Magnetisierung in den Schichten mit der größeren Koerzitivfeldstärke. Dies könnte durch die oberste Schicht zustande kommen, da diese durch den Ausheilprozess nach Beendigung des Wachstums ein besseres magnetisches Verhalten aufweist und damit eine kleinere Koerzitivstärke hat

(Vgl. Kap. (4.1.1)). Das Auftreten dieser zwei Bereiche deutet auf eine magnetische Entkoppelung der Schichten hin [44, 4]. Die Form der Hysterese bei der Probe B307 weißt diese zwei Bereiche nicht auf, nur eine Koerzitivfeldstärke ist auszumachen. Die Zwischenschichtaustauschkopplung müsste damit vorhanden sein, obwohl in diesem Supergitter die unmagnetische GaAlAs-Schicht am dicksten ist und dieser Kopplungsmechansismus mit zunehmender Dicke der Zwischenschicht abnimmt. Allerdings hängt diese Kopplung von einer Anzahl von Faktoren ab wie Schichtaufbau oder auch Qualität der Grenzflächen, sie kann auch oszillieren in Abhängigkeit der Schichtdicke [21].
Gleichzeitig ist in Schichtsystemen eine Abnahme der Koerzitivkraft mit zunehmender Schichtdicke beobachtet worden [104, 132]. Dies kann aus den hier vorliegenden Ergebnissen beim Vergleich von B302, B305 und B307 nicht bestätigt werden.

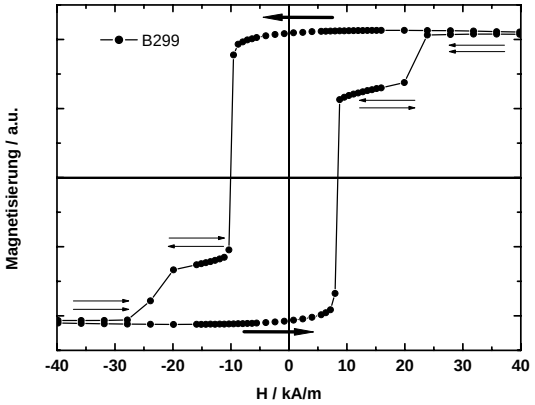

Abbildung 6.4: Hysterese der Probe B299, die dicken Pfeile bezeichnen die Messrichtung

Vergleicht man die Proben B302 und B305, die sich dadurch unterscheiden, dass B305 keine Be-δ-Dotierung besitzt, so kann kein Unterschied zwischen den Schichten im magnetischen Verhalten festgestellt werden. Möglicherweise war die Be-Dotierung zu gering in diesen Proben. Auch spielt die Dicke der GaAlAs-Barriere eine Rolle. Inzwischen konnte eine Erhöhung der Curie-Temperatur mittels Be-δ-Dotierung in solchen Systemen nachgewiesen werden, wobei auch gezeigt wurde, dass die Konzentration der Be-Dotierung eine große Rolle spielt [131]. Zur Überprüfung der hier angesprochenen Aspekte wären mehr unterschiedliche Proben nötig.

6.2 Transportmessungen an Heterostrukturen

An der Probe B299 wurden zusätzlich Magnetotransportuntersuchungen durchgeführt. Aus Hallmessungen konnte so die Ladungsträgerdichten dieser Probe bestimmt werden. Dabei wurden bei der Berechnung der Ladungsträger nur die GaMnAs-Schichten berücksichtigt, da die Be-δ-Dotierung die Ladungsträgerdichte vermutlich nicht nachdrücklich verändert, wie die magnetischen Eigenschaften zeigen. Im Mittel betrug somit p ca.

$1.5 \cdot 10^{20}\, cm^{-3}$. Zusätzlich wurde, da die Probe zwei Koerzitivfeldstärken zeigt, an dieser Probe untersucht, ob ein GMR[1] zu beobachten ist. Der GMR wurde von Baibich et al. [9] entdeckt. Dabei wurde bei Widerstandsmessungen im Magnetfeld an Fe/Cr-Supergittern bei einer Erhöhung des Magnetfeldes eine Abnahme des Widerstands um bis zu 200 % festgestellt. In diesem Schichtsystem sind die magnetischen Schichten bei niedrigen Feldern antiparallel ausgerichtet. Wird das Feld vergrößert, so richten sich die Schichten parallel aus. Dies verursacht die große Abnahme des Widerstands. Der Effekt ist ebenso in Systemen zu beobachten, in welchen die ferromagnetischen Schichten durch eine nichtmagnetische Schicht getrennt sind. In diesem Fall sind die Schichten nicht antiferromagnetisch gekoppelt, sondern besitzen zwei unterschiedliche Koerzitivfeldstärken [10]. Dieser Effekt ist für Anwendungen, so zum Beispiel im Bereich Sensorik, von großem Nutzen.
Zum Nachweis dieses Effektes wurde die Probe so strukturiert, dass die Stromrichtung senkrecht zu den Schichten steht. Das Magnetfeld wurde einmal parallel und einmal senkrecht zu den Schichtebenen angelegt.

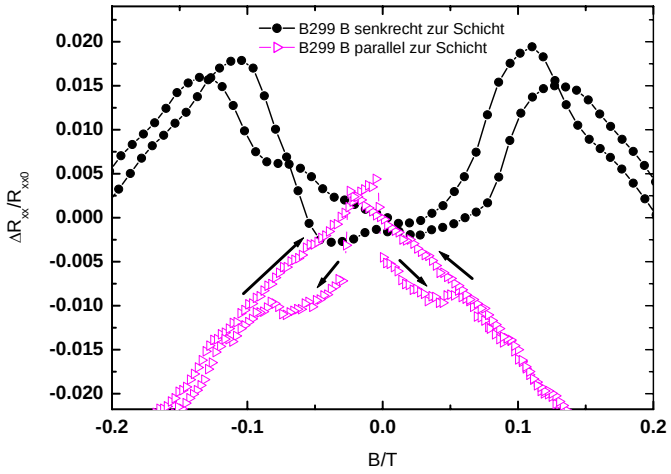

Abbildung 6.5: GMR-Effekt in GaMnAs/AlGaAs-Supergittern

Dabei konnte ein GMR-Effekt in den Messungen, in welchem das Magnetfeld parallel zu den Schichtebenen lag, beobachtet werden. Mit dem Magnetfeld senkrecht zu den Schichtebenen ist der schon besprochene AMR[2] zu erkennen (Kap. (5.4.1)).

Zusammenfassend kann zu den hier untersuchten Heterostrukturen folgendes festgehalten werden: Die Herstellung von Supergittern mit sehr dünnen Schichten ist möglich. Diese zeigen auch ferromagnetische Eigenschaften, allerdings kann in diesen Schichten keine Erhöhung der Curie-Temperatur durch die Be-δ-Dotierung nachgewiesen werden. Auch

[1] Giant Magnetoresistance, deutsch: Riesenmagnetowiderstand

[2] Anisotroper Magnetowiderstand

nachträgliches Tempern, welches exemplarisch an Probe B299 untersucht wurde, führte zu keiner Veränderung der Schichteigenschaften. Jedoch konnte in B299 ein GMR-Effekt nachgewiesen werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Materialsystem GaMnAs untersucht. Es wurden dabei verschiedene Analysemethoden verwendet, um ein möglichst komplettes Bild zu erhalten. Dabei sollten vor allem neue Aspekte und Erkenntnisse gewonnen werden, durch welche sich die Eigenschaften der Proben beeinflussen lassen, um so gewünschte Merkmale zu verbessern. So ist durch den Wachstumsprozess bei niedrigen Temperaturen die Defektdichte in diesen Material sehr hoch. Wichtig war es dabei zu verstehen, durch welche Mechanismen bestimmte Eigenschaften von GaMnAs zustandekommen.
Ein generelles Merkmal, durch den Wachstumsprozess bedingt stärker oder schwächer ausgeprägt, ist der Gradient in der Magnetisierung. Dieser kommt, wie die Analysen einer zu unterschiedlichen Tiefen geätzten Probe gezeigt haben, durch einen Gradienten in der Ladungsträgerdichte zustande. Nahe der Oberfläche ist die Ladungsträgerdichte am größten und nimmt zur GaMnAs-GaAs-Zwischenschicht ab. Dieser Gradient beeinflusst ganz entschieden die Magnetisierung der Probe.
Magnetisierungskurven von GaMnAs weichen stark von dem eigentlich zu erwarteten Verhalten ab. So ist normalerweise die Magnetisierung näherungsweise proportional zur Wurzel der Temperatur minus der Curie-Temperatur. Für dieses Materialsystem ist die Abweichung von der theoretisch zu erwarteten Temperatur zu groß, kann unter Berücksichtigung des Gradienten aber sehr gut angepasst werden. Hierbei wird der Umstand, dass eine kleinere Ladungsträgerdichte bei konstanter Mn-Konzentration zu einer kleineren Curie-Temperatur führt, berücksichtigt. Wird also eine Schicht theoretisch in dünne Schichten zerlegt, wobei jede Schicht eine eigene Curie-Temperatur besitzt, so kann die durch SQUID-Messungen erhaltene Magnetisierungskurve sehr gut angepasst werden. Auch in anderen Proben mit unterschiedlichen Ausprägungen des Gradienten können so die für einen Ferromagneten untypischen Formen der Magnetisierungskurven erklärt werden.
Nachträgliches Tempern der Schichten an Luft bei Temperaturen von 250° C hat einen starken Effekt auf die Leitfähigkeiten und Ladungsträgerdichten. Dabei wandert vermutlich vor allem der Mn_I-Defekt durch Diffusion aus den Schichten zur Oberfläche beziehungsweise wird dieser durch Umordung und Bildung von elektrisch neutralen MnAs-Clustern aus dem kompensierenden Beitrag entfernt. PIXE und RBS-Messungen zeigten nach dem Tempern eine Mn-Bedeckung an der Oberfläche. Verglichen wurde unter an-

derem das Temperverhalten von Proben unterschiedlicher Schichtdicken und unterschiedlichem Mangangehalts. Dabei konnte festgestellt werden, dass dünne Proben nach dem Tempern deutlich höhere Curie-Temperaturen besitzen als dicke Proben mit gleichem Mn-Gehalt. Dies wird zurückgeführt auf eine sich bildende Oxidschicht an der Oberfläche, welche bei dicken Proben weitere Diffusion verhindert. Bei einer Tempertemperatur von 250° C kann nach ca. 30 min Temperzeit in dicken Schichten keine Erhöhung der Curie-Temperatur mehr festgestellt werden. Die Leitfähigkeiten wachsen mit zunehmender Temperdauer noch an, doch dies hat nur Einfluss auf die Form des Ladungsträgergradienten, die Ladungsträgerdichte an der Oberfläche ändert sich nicht mehr.
Der Defekteinbau wird ebenso durch die Wahl des As/Ga Flussverhältnis beeinflusst. Ein niederes Flussverhältnis führt auch zu einer Abnahme von Defekten, hier speziell des As_{Ga}-Defektes. Beim Vergleich von Proben mit niederem und höherem V/III-Flussverhältnis wurden in ersteren immer höhere Curie-Temperaturen gemessen, unabhängig von der Mn-Konzentration und auch der Wachstumstemperatur. Proben mit 4% Mangan, bei 240° C gewachsen und kleinem V/III-Flussverhältnis zeigen nach dem Tempern kein Anwachsen der Curie-Temperatur mehr. Hier kann die Ladungsträgerdichte nicht weiter erhöht werden.
Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Beurteilung des Materials ist die genaue Kenntnis der Ladungsträgerdichte. Diese kann auf unterschiedliche Weise bestimmt werden. Durch den anomalen Halleffekt ist eine Bestimmung der Ladungsträger, wie es normalerweise aus Hallmessungen üblich ist, nicht möglich. Hier wird deshalb die gemessene Hallkurve angepasst unter der Einbeziehung des anomalen Anteils, der vom Schichtwiderstand und der Magnetisierung abhängig ist. Die Magnetisierung wird dabei oberhalb von 2T als gesättigt angenommen und die Kurven somit in einem Bereich zwischen 2 und 14.5 T angepasst. Dabei wurden für die Anpassung zwei Methoden verwendet. Einmal wurde der Schichtwiderstand analytisch durch eine Funktion beschrieben. Dabei ging eine Anpassung des Schichtwiderstandes in Abhängigkeit vom Magnetfeld voraus. Der in GaMnAs auftretende negative Magnetowiderstand ist kein ausschließlicher Effekt magnetischer Ionen wie Mangan, sondern ist eine Folge der niedrigen Wachstumstemperaturen und dem damit verbundenen vermehrtem Einbau von Defekten. Auch in unmagnetischen LT-GaAs Schichten konnte der negative Magnetowiderstand nachgewiesen werden. Mit der nach der Anpassung vorliegenden analytischen Form des Schichtwiderstandes wurde dann der Hallwiderstand angepasst und so die Ladungsträgerdichte ermittelt. Bei der zweiten Methode wurde für die Anpassung die gemessenen Werte des Schichtwiderstandes verwendet. Diese beiden Methoden lieferten im Rahmen eines kleinen Fehlers die gleichen Ergebnisse. So ist eine Möglichkeit gegeben, die Ladungsträgerdichten zu ermitteln. Allerdings ist diese Ladungsträgerdichte ein Mittelwert über die ganze Schicht. Da die Proben einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Gradienten haben, bestimmt die so ermittelte Ladungsträgerdichte nicht die gemessene Curie-Temperatur. Diese wird durch den Bereich mit der höchsten Ladungsträgerdichte bestimmt. Dadurch ist ein Vergleich zwischen der Theorie postuliert von Dietl [28]

$$T_C \sim p^{1/3} \cdot x_{Mn} \tag{7.1}$$

und den Messungen bei dickeren Schichten kaum möglich. Betrachtet man nur dünne Schichten, so kann in den getemperten Schichten ein linearer Zusammenhang zwischen T_C und $p^{1/3} \cdot x_{Mn}$ festgestellt werden (Abb. (7.1)).

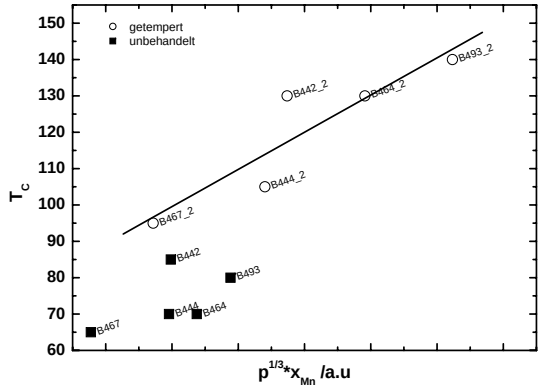

Abbildung 7.1: T_C aufgetragen über $p^{1/3} \cdot x_{Mn}$ in dünnen Schichten.

Getemperte und ungetemperte Schichten haben durch den unterschiedlichen effektiven Mn-Gehalt unterschiedliche Steigungen in den Geraden. Es ist mit der hier vorgestellten Methode möglich, die Ladungsträgerdichte in metallischen Proben zu bestimmen. Die Grenzen dieser Methode sind dabei durch die Größe der Ausprägung des Magnetowiderstandes gegeben. Ist dieser mit zunehmendem Feld zu groß, so ist die Dominanz des Anomalen Hall-Effektes zu groß, der lineare Teil des normalen Hall-Effektes kann nur noch unzureichend extrahiert werden.
Im letzten Kapitel wurden erste Manganhaltige Heterostrukturen diskutiert. Zur Erhöhung der Löcherkonzentration wurden dabei in AlGaAs-Zwischenschichten eine Be-δ-Dotierung hinzugefügt. Dadurch konnte jedoch die Curie-Temperatur nicht erhöht werden, in Referenzschichten wurden ähnliche Curie-Temperaturen gemessen. Diese Schichten wären jedoch für spätere Anwendungen interessant, da sie eine große Koerzitivfeldstärke besitzen, was zum Beispiel für Bauelemente ein Vorteil ist, da sie robuster in ihrem Schaltverhalten sind. Auch konnte in einer Probe der GMR-Effekt beobachtet werden.

Zusammenfassend wurden die unterschiedlichen Einflüsse auf die magnetischen und elektrischen Eigenschaften von GaMnAs untersucht. Dabei konnten einige sehr entscheidende Parameter, durch welche sich diese Eigenschaften steuern lassen, festgestellt werden. Die Kenntnis dieser Einflüsse trägt dazu bei, die Herstellung der GaMnAs-Schichten zu optimieren, um auch die Curie-Temperatur weiter zu erhöhen. Dabei ist ein wichtiger Faktor die Verringerung der Defektdichte, wie es mit einem niedrigen As-Druck und dem nachträglichen Tempern gelingt. Gleichzeitig muss der Anteil von Mn_{Ga}-Plätzen vergrößert werden, um zu höheren Ladungsträgerdichten zu gelangen. Inwieweit es möglich ist zu Fer-

romagnetismus bei Raumtemperatur zu gelangen wird sich in den nächsten Jahren zeigen. Theoretisch ist bei einem Mn-Einbau jenseits von 10 % eine Curie-Temperatur oberhalb der Raumtemperatur zu erwarten, wenn in diesen Schichten dann die Defektdichte gering ist [56]. Durch eine weitere Optimierung der Wachstumsparameter ist jedoch eine weitere Erhöhung von T_C durchaus im Bereich des möglichen.

Literaturverzeichnis

[1] A, Van E. ; L, Van B. ; J, De B. ; G, Verbanck ; Steenbergen AS van ; PJ, Wellmann ; B, Grietens ; R, Bogaerts ; F, Herlach ; G, Borghs: Interplay between the magnetic and transport properties in the III-V diluted magnetic semiconductor $Ga_{1-x}Mn_xAs$. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 56 (2001), Nr. 20, S. 13104

[2] Aharoni, Amikam: *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. Oxford university press, 2000 (International series of monographs on Physics 109)

[3] Akerman, Johan: APPLIED PHYSICS: Toward a Universal Memory. In: *Science* 308 (2005), Nr. 5721, S. 508–510

[4] Akiba, N. ; Matsukura, F. ; Shen, A. ; Ohno, Y. ; Ohno, H. ; Oiwa, A. ; Katsumoto, S. ; Iye, Y.: Interlayer exchange in (Ga,Mn)As/(Al,Ga)As/(Ga,Mn)As semiconducting ferromagnet/nonmagnet/ferromagnet trilayer structures. In: *Applied Physics Letters* 73 (1998), Nr. 15, S. 2122–2124

[5] Andrianov, D.G ; Karataev, V. V. ; Lazareva, G. V. ; Muravlev, Yu. B. ; Savel'ev, A.S.: Interaction of carriers with localized magnetic moments in InSb:Mn and InAs:Mn. In: *Sov. Phys. Semicond.* 11 (1977), Nr. 7, S. 738

[6] Andrianov, D.G ; Lazareva, G. V. ; Savel'ev, A.S. ; Selyanina, V. I. ; Fistul, V. I.: Interaction of carriers with localized magnetic moments in InSb:Mn and InAs:Mn. In: *Sov. Phys. Semicond.* 9 (1976), Nr. 8, S. 1026

[7] Appelbaum, Joel A.: Exchange Model of Zero-Bias Tunneling Anomalies. In: *Physical Review* 154 (1967), Nr. 3, S. 633

[8] Avrutin, V. ; Humienik, D. ; Frank, S. ; Koeder, A. ; Schoch, W. ; Limmer, W. ; Sauer, R. ; Waag, A.: Growth of GaMnAs under near-stoichiometric conditions. In: *submitted to Journal of Applied Physics*

[9] Baibich, M. N. ; Broto, J. M. ; Fert, A. ; Dau, F. Nguyen V. ; Petroff, F. ; Eitenne, P. ; Creuzet, G. ; Friederich, A. ; Chazelas, J.: Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. In: *Physical Review Letters* 61 (1988), S. 2472

[10] Barnas, J. ; Fuss ; Camley, R. E. ; Grünberg, P. ; Zinn, W.: Novel magnetoresistance effect in layered magnetic structures: Theory and experiment. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 42 (1990), S. 8110

[11] Baxter, D. V. ; Ruzmetov, D. ; Scherschligt, J. ; Sasaki, Y. ; Liu, X. ; Furdyna, J. K. ; Mielke, C. H.: Anisotropic magnetoresistance in $Ga_{1-x}Mn_xAs$. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 65 (2002), Nr. 21, S. 212407

[12] *Kapitel* The Hall Effect of Ferromagnets. In: Berger ; Bergmann: *The Hall Effect and Its Applications*. Premium Press, 1980, S. 55–76

[13] Berger, L.: Side-jump mechanism for the Hall effect of ferromagnets. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 2 (1970), Nr. 11, S. 4559

[14] Bhattacharjee, A. K. ; Guillaume, C. B.: Model for the Mn acceptor in GaAs. In: *Solid State Communications* 113 (1999), Nr. 1, S. 17

[15] B.I.Shklovskii ; A.L.Efros ; Cardona, M. (Hrsg.): *Electronic Properties of doped semiconductors*. Springer, 1984 (Solid-State Sciences 45)

[16] Blinowski, J. ; Kacman, P.: Interlayer exchange coupling mediated by valence-band electrons. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 64 (2001), Nr. 4, S. 045302

[17] Blinowski, J. ; Kacman, P. ; Dietl, T.: Kinetic exchange vs. room temperature ferromagnetism in diluted magnetic semiconductors. In: *Spintronics Symposium (Materials Research Society Symposium Proceedings)* Bd. 690, 2002, S. 109

[18] Bliss, D. E. ; Walukiewicz, W. ; III, J. W. A. ; Haller, E. E. ; Chan, K. T. ; Tanigawa, S.: Annealing studies of low-temperature-grown GaAs:Be. In: *Journal of Applied Physics* 71 (1992), Nr. 4, S. 1699–1707

[19] Blundell, S.: *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford university press, 2001

[20] Boeck, J. D. ; Oesterholt, R. ; Esch, A. V. ; Bender, H. ; Bruynseraede, C. ; Hoof, C. V. ; Borghs, G.: Nanometer-scale magnetic MnAs particles in GaAs grown by molecular beam epitaxy. In: *Applied Physics Letters* 68 (1996), Nr. 19, S. 2744–2746

[21] *Kapitel* B10. In: Bürgler, D.E.: *Zwischenaustauschkopplung: Abhängigkeit vom Schichtaufbau und der Qualität der Grenzflächen*. Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999 (30. IFF Ferienkurs)

[22] Chadi, D. J.: Self-interstitial bonding configurations in GaAs and Si. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 46 (1992), Nr. 15, S. 9400

[23] Chazalviel, J. N.: Skew-scattering contribution to the extraordinary Hall effect: A restatement. In: *Physical Review B* 10 (1970), S. 3018

[24] Dhar, S. ; Brandt, O. ; Trampert, A. ; Daweritz, L. ; Friedland, K. J. ; Ploog, K. H. ; Keller, J. ; Beschoten, B. ; Güntherodt, G.: Origin of high-temperature ferromagnetism in (Ga,Mn)N layers grown on 4H–SiC(0001) by reactive molecular-beam epitaxy. In: *Applied Physics Letters* 82 (2003), Nr. 13, S. 2077–2079

[25] Dietl, T.: Ferromagnetic transition in diluted magnetic semiconductors. In: *Condensed Matter Physics* 2 (1999), S. 495

[26] Dietl, T.: Ferromagnetic semiconductors. In: *Semiconductor Science and Technology* 17 (2002), Nr. 4, S. 377–392

[27] Dietl, T. ; Haury, A. ; d'Aubign, Y. M.: Free carrier-induced ferromagnetism in structures of diluted magnetic semiconductors. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 55 (1997), S. R3347

[28] Dietl, T. ; Ohno, H. ; Matsukura, F.: Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 63 (2001), Nr. 19, S. 195205

[29] Dietl, T. ; Ohno, H. ; Matsukura, F. ; Cibert, J. ; Ferrand, D.: Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. In: *Science* 287 (2000), Nr. 5455, S. 1019–1022

[30] Dietl, T. ; Sliwa, C. ; Bauer, G. ; Pascher, H.: Mechanisms of exchange interactions between carriers and Mn or Eu spins in lead chalcogenides. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 49 (1994), S. 2230

[31] Dollinger, G. ; Frey, C. M. ; Bergmaier, A. ; Faestermann, T.: Depth profile analysis with monolayer resolution using elastic recoil detection (ERD). In: *Europhysics Letters* 42 (1998), S. 25

[32] Edmonds, K. W. ; Boguslawski, P. ; Wang, K. Y. ; Campion, R. P. ; Novikov, S. N. ; Farley, N. R. S. ; Gallagher, B. L. ; Foxon, C. T. ; Sawicki, M. ; Dietl, T. ; Nardelli, M. B. ; Bernholc, J.: Mn Interstitial Diffusion in (Ga,Mn)As. In: *Physical Review Letters* 92 (2004), Nr. 3, S. 037201

[33] Edmonds, K. W. ; Campion, R. P. ; Wang, K. Y. ; Neumann, A. C. ; Gallagher, B. L. ; Foxon, C. T. ; Main, P. C.: Magnetoresistance and Hall effect in the ferromagnetic semiconductor $Ga_{1-x}Mn_xAs$. In: *Journal of Applied Physics* 93 (2003), Nr. 10, S. 6787–6789

[34] Edmonds, K. W. ; Wang, K. Y. ; Campion, R. P. ; Neumann, A. C. ; Farley, N. R. S. ; Gallagher, B. L. ; Foxon, C. T.: High-Curie-temperature $Ga_{1-x}Mn_xAs$ obtained by resistance-monitored annealing. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), Nr. 26, S. 4991–4993

[35] Edmonds, K. W. ; Wang, K. Y. ; Campion, R. P. ; Neumann, A. C. ; Foxon, C. T. ; Gallagher, B. L. ; Main, P. C.: Hall effect and hole densities in $Ga_{1-x}Mn_xAs$. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), Nr. 16, S. 3010–3012

[36] Fiederling, R. ; Keim, M. ; Reuscher, G. ; Ossau, W. ; Schmidt, G. ; Waag, A. ; Molenkamp, L.W.: Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode. In: *Nature* 402 ((1999)), S. 787

[37] Fuchs, E. ; Oppolzer, H. ; Rehme, H.: *Particle Beam Microanalysis*. Weiheim : VCH Verlagsgesellschaft, 1990

[38] Gerber, A. ; Milner, A. ; Finkler, A. ; Karpovski, M. ; Goldsmith, L. ; Tuaillon-Combes, J. ; Boisron, O. ; Melinon, P. ; Perez, A.: Correlation between the extraordinary Hall effect and resistivity. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 69 (2004), Nr. 22, S. 224403

[39] Glas, F. ; Patriarche, G. ; Largeau, L. ; Lemaitre, A.: Determination of the Local Concentrations of Mn Interstitials and Antisite Defects in GaMnAs. In: *Physical Review Letters* 93 (2004), Nr. 8, S. 086107

[40] Glunk, M.: *Optische Untersuchungen an $Ga_{1-x}Mn_xAs$ und überwachsenen strukturierten Substraten*, Universität Ulm, Abteilung Halbleiterphysik, Diplomarbeit, 2001

[41] Goennenwein, S. T. B. ; Graf, T. ; Wassner, T. ; Brandt, M. S. ; Stutzmann, M. ; Philipp, J. B. ; Gross, R. ; Krieger, M. ; Zurn, K. ; Ziemann, P. ; Koeder, A. ; Frank, S. ; Schoch, W. ; Waag, A.: Spin wave resonance in $Ga_{1-x}Mn_xAs$. In: *Applied Physics Letters* 82 (2003), Nr. 5, S. 730–732

[42] Gönnenwein, Sebastian Tobias B. ; Abstreiter, G. (Hrsg.) ; Amann, M.-C. (Hrsg.) ; Strutzman, M. (Hrsg.) ; Vogl, P. (Hrsg.): *Selected Topics of Semiconductor Physics and Technology*. Bd. 56: *Two Dimensional Electron Gases and Ferromagnetic Semiconductors: Materials for Spintronics*. Doktorarbeit, Fakultät für Physik der Technischen Universität München, Walter Schottky Institut, 2003

[43] Gopal, V. ; Souw, Victor ; Chen, E.-H. ; Kvam, E. P. ; McElfresh, M. ; Woodall, J. M.: Temperature-dependent transport properties of InAs films grown on lattice-mismatched GaP. In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), Nr. 3, S. 1350–1355

[44] Grnberg, P. ; Schreiber, R. ; Pang, Y. ; Brodsky, M. B. ; Sowers, H.: Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers. In: *Physical Review Letters* 57 (1986), S. 2442

[45] Gross, R. ; Marx, A.: Grundlagen der Magnetoelektronik / Walther-Meissner-Institut, Lehrstuhl für technische Physik (E23). 2004. – Vorlesungsskript

[46] Hayashi, Takashi ; Hashimoto, Yoshiaki ; Katsumoto, Shingo ; Iye, Yasuhiro: Effect of low-temperature annealing on transport and magnetism of diluted magnetic

semiconductor (Ga, Mn)As. In: *Applied Physics Letters* 78 (2001), Nr. 12, S. 1691–1693

[47] H.J.Zhu ; M.Ramsteiner ; H.Kostial ; M.Wassermeier ; H.-P.Schönherr ; K.H.Ploog: Room-Temperature Spininjection from Fe into GaAs. In: *Physical Review Letters* 87 (2001), S. 016601

[48] Hohenberg, P ; Kohn, W.: Inhomogeneous Electron Gas. In: *Physical Review* 136 (1964), S. B864

[49] Hozhabri, N. ; Lee, S.-H. ; Alavi, K.: Infrared measurements in annealed molecular beam epitaxy GaAs grown at low temperature. In: *Applied Physics Letters* 66 (1995), Nr. 19, S. 2546–2548

[50] Humienik, Dariusz: *Transportuntersuchungen an ferromagnetischen Halbleitern*, Universität Ulm, Diplomarbeit, 2003

[51] Hurle, D. T. J.: A comprehensive thermodynamic analysis of native point defect and dopant solubilities in gallium arsenide. In: *Journal of Applied Physics* 85 (1999), Nr. 10, S. 6957–7022

[52] Ilegems, M. ; Dingle, R. ; Jr., L. W. R.: Optical and electrical properties of Mn-doped GaAs grown by molecular-beam epitaxy. In: *Journal of Applied Physics* 46 (1975), Nr. 7, S. 3059–3065

[53] Iye, Y. ; Oiwa, A. ; Endo, A. ; Katsumoto, S. ; Matsukura, F. ; Shen, A. ; Ohno, H. ; Munekata, H.: In: *Mater. Sci. Eng. B* 63 (1999), 88–95 S

[54] Jungwirth, T. ; Atkinson, W. A. ; Lee, B. H. ; MacDonald, A. H.: Interlayer coupling in ferromagnetic semiconductor superlattices. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 59 (1999), S. 9818

[55] Jungwirth, T. ; Niu, Qian ; MacDonald, A. H.: Anomalous Hall Effect in Ferromagnetic Semiconductors. In: *Physical Review Letters* 88 (2002), Nr. 20, S. 207208

[56] Jungwirth, T. ; Wang, K.Y. ; Masek, J. ; Edmonds, K.W. ; König, Jürgen ; Sinova, Jairo ; Polini, M. ; Goncharuk, N.A. ; MacDonald, A.H. ; Sawicki, M. ; Campion, R.P. ; Zhao, L.X. ; Foxon, C.T. ; B.L.Gallagher: Prospects of high temperature ferromagnetism in(Ga,Mn)As semiconductors. In: *cond-mat/0505215* (2005)

[57] Kaminska, M. ; Liliental-Weber, Z. ; Weber, E. R. ; George, T. ; Kortright, J. B. ; Smith, F. W. ; Tsaur, B-Y. ; Calawa, A. R.: Structural properties of As-rich GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperatures. In: *Applied Physics Letters* 54 (1989), Nr. 19, S. 1881–1883

[58] Kaminska, M. ; Weber, E. R. ; Liliental-Weber, Z. ; Leon, R. ; Z.U.Rek: Stoichiometry-related defects in GaAs grown by molecular-beam epitaxy at low temperatures, 1989, S. 710–713

[59] Karplus, R. ; Luttinger, J. M.: Hall Effect in Ferromagnetics. In: *Physical Review* 95 (1954), S. 1154

[60] Kasuya, T.: In: *Progress of Theoretical Physics* 16 (1956), 45 S

[61] Kasuya, T. ; Yanase, A.: Anomalous Transport Phenomena in Eu-Chalcogenide Alloys. In: *Rev. Mod. Phys* 40 (1968), S. 684

[62] Kawabata, A.: Theory of negative magnetoresistance in three-dimensional systems. In: *Solid State Communications* 34 (1980), S. 431

[63] Kikkawa, J. M. ; Awschalom, D. D.: Lateral drag of spin coherence in gallium arsenide. In: *Nature* 397 (1999), S. 139

[64] Kinder, R. ; Schipanski, D.: Dopant Profiles of III-V Semiconductors by the Electrochemical C-V Technique. In: *43rd International Scientific Colloquium Technical Universtity of Illmenau* (1998)

[65] Kirby, B. J. ; Borchers, J. A. ; Rhyne, J. J. ; O'Donovan, K. V. ; Wojtowicz, T. ; Liu, X. ; Ge, Z. ; Shen, S. ; Furdyna, J. K.: Effects of capping on the $Ga_{1-x}Mn_xAs$ magnetic depth profile. In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), Nr. 7, S. 072506

[66] *Kapitel* 3. In: Köbler, U.: *Vibrationsmagnetometer, Faradaywaage, SQUID und Messbeispiele.* Forschungszentrum Jülich GmbH, 1993 (24. IFF Ferienkurs)

[67] Köder, A.: *Magnetische III-V-Halbleiter: Expitaxie und Charakterisierung*, Universität Ulm, Diplomarbeit, 2001

[68] Koeder ; Limmer, W. ; Frank, S. ; Schoch, W. ; Avrutin, V. ; Sauer, R. ; Waag, A. ; Zuern, K. ; Ziemann, P.: Enhancement of the Curie temperature in GaMnAs/InGaMnAs superlattices. In: *Applied Physics Letters* 85 (2004), S. 6951

[69] Koeder, A. ; Schoch, W. ; Frank, S. ; Kling, R. ; Oettinger, M. ; Avrutin, V. ; R, W. Limmer W. S. ; Waag, A.: Ferromagnetic GaMnAs for spintronic devices. In: *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. Proceedings of Spie - the International Society for Optical Engineering* Bd. 5023 10th International Symposium on Nanostructures: Physics and Technology. St. Petersburg, Russia, 2003, S. 469

[70] Kohn, W. ; Sham, J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Physical Review* 140 (1965), S. A1133

[71] Ku, K. C. ; Potashnik, S. J. ; Wang, R. F. ; Chun, S. H. ; Schiffer, P. ; Samarth, N. ; Seong, M. J. ; Mascarenhas, A. ; Johnston-Halperin, E. ; Myers, R. C. ; Gossard, A. C. ; Awschalom, D. D.: Highly enhanced Curie temperature in low-temperature annealed [Ga,Mn]As epilayers. In: *Applied Physics Letters* 82 (2003), Nr. 14, S. 2302–2304

[72] Landman, J. I. ; Morgan, C. G. ; Schick, J. T. ; Papoulias, P. ; Kumar, A.: Arsenic interstitials and interstitial complexes in low-temperature grown GaAs. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 55 (1997), Nr. 23, S. 15581

[73] Lee, Patrick A. ; Ramakrishnan, T. V.: Disordered electronic systems. In: *Rev. Mod. Phys.* 57 (1985), S. 287

[74] Limmer, W.: -. – to be published

[75] Limmer, W. ; Glunk, M. ; Mascheck, S. ; Koeder, A. ; Klarer, D. ; Schoch, W. ; Thonke, K. ; Sauer, R. ; Waag, A.: Coupled plasmon–LO-phonon modes in $Ga_{1-x}Mn_xAs$. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 66 (2002), Nr. 20, S. 205209

[76] Limmer, W. ; Koeder, A. ; Frank, S. ; Avrutin, V. ; Schoch, W. ; Sauer, R. ; Zuern, K. ; ; Eisenmenger, J. ; Ziemann, P. ; Peiner, E. ; Waag, A.: Effect of annealing on the depth profile of hole concentration in (Ga,Mn)As. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 71 (2005), S. 205213

[77] Lin, G. R. ; Liu, T.A. ; Pan, C.L.: Correlation between Defect Concentration and Carrier Lifetime of GaAs Grown by Molecular Beam Epitaxy at Different Temperatures. In: *Journal of Applied Physics* 40 (2001), Nr. 11, S. 6239–6242

[78] Linnarsson, M. ; Janzen, E. ; Monemar, B. ; Kleverman, M. ; Thilderkvist, A.: Electronic structure of the GaAs:Mn_{Ga}scenter. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 55 (1997), S. 6938

[79] Liu, X. ; Sasaki, Y. ; Furdyna, J. K.: Ferromagnetic resonance in $Ga_{1-x}Mn_xAs$: Effects of magnetic anisotropy. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 67 (2003), Nr. 20, S. 205204

[80] Look, D. C.: Molecular beam epitaxial GaAs grown at low temperatures. In: *Thin solid films* 231 (1993), S. 61

[81] L.Petritz, R.: Theory of an Experiment for Measuring the Mobility and denstiy of Carriers in the Space-Charge Region of a semiconductor. In: *Physical Review* 110 (1958), Nr. 6, S. 1254–1262

[82] Luttinger, J. M.: Theory of the Hall Effect in Ferromagnetic Substances. In: *Physical Review* 112 (1958), Nr. 3, S. 739

[83] Masek, J. ; Kudrnovsky, J. ; Maca, F.: Lattice constant in diluted magnetic semiconductors (Ga,Mn)As. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 67 (2003), Nr. 15, S. 153203

[84] Mathieu, R. ; Sorensen, B. S. ; Sadowski, J. ; Sodervall, U. ; Kanski, J. ; Svedlindh, P. ; Lindelöf, P. E. ; Hrabovsky, D. ; Vanelle, E.: Magnetization of

ultrathin (Ga,Mn)As layers. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 68 (2003), Nr. 18, S. 184421

[85] Matsukura, F. ; Ohno, H. ; Shen, A. ; Sugawara, Y.: Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)As. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 57 (1998), Nr. 4, S. R2037

[86] Matsukura, F. ; Sawicki, M. ; Dietl, T. ; Chiba, D. ; Ohno, H.: Magnetotransport properties of metallic (Ga,Mn)As films with compressive and tensile strain. In: *Physica E* 21 (2004), S. 1032

[87] May, S. J. ; Blattner, A. J. ; Wessels, B. W.: Negative magnetoresistance in (In,Mn)As semiconductors. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 70 (2004), Nr. 7, S. 073303

[88] McAlister, S. P. ; Hurd, C. M.: Hall effect in 3d-transition metals and alloys. In: *Journal of Applied Physics* 50 (1979), Nr. B11, S. 7526–7530

[89] Mell, H. ; Stuke, J.: Negative magnetoresistance of amorphous semiconductors. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 4 (1970), S. 304

[90] Missous, M. ; O'Hagan, S.: Nonstoichiometry and dopants related phenomena in low temperature GaAs grown by molecular beam epitaxy. In: *Journal of Applied Physics* 75 (1994), Nr. 7, S. 3396–3401

[91] Munekata, H. ; Ohno, H. ; Molnar, S. von ; Segmüller, A. ; Chan, L. L. ; Esaki, L.: Diluted magnetic III-V semiconductors. In: *Physical Review Letters* 63 (1989), S. 1849

[92] Nolting, W.: *Quantentheorie des Magnetismus.* Teubner, 1986

[93] Ohldag, H. ; Solinus, V. ; Hillebrecht, F. U. ; Goedkoop, J. B. ; Finazzi, M. ; Matsukura, F. ; Ohno, H.: Magnetic moment of Mn in the ferromagnetic semiconductor ($Ga_{0.98}Mn_{0.02}As$. In: *Applied Physics Letters* 76 (2000), Nr. 20, S. 2928–2930

[94] Ohno, H.: Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. In: *Science* 281 (1998), Nr. 5379, S. 951–956

[95] *Kapitel* 1. In: Ohno, H.: *Ferromagnetic III-V Semiconductors and Their Heterostructures.* Berlin : Springer, 2002 (Semiconductor Spintronics and Quantum Computation), S. 1–30

[96] Ohno, H. ; Shen, A. ; Matsukura, F. ; Oiwa, A. ; Endo, A. ; Katsumoto, S. ; Iye, Y.: (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. In: *Applied Physics Letters* 69 (1996), Nr. 3, S. 363–365

[97] Oiwa, A. ; Katsumoto, S. ; Endo, A. ; Hirasawa, M. ; Iye, Y. ; Matsukura, F. ; Shen, A. ; Sugawara, Y. ; Ohno, H.: Low-temperature conduction and giant negative magnetoresistance in III-V-based diluted magnetic semiconductor:(Ga, Mn)As/GaAs. In: *Physica B: Condensed Matter* 249-251 (1998), S. 775

[98] Oiwa, A. ; Katsumoto, S. ; Endo, A. ; Hirasawa, M. ; Iye, Y. ; Ohno, H. ; Matsukura, F. ; Shen, A. ; Sugawara, Y.: Nonmetal-metal-nonmetal transition and large negative magnetoresistance in (Ga, Mn)As/GaAs. In: *Solid State Communications* 103 (1997), Nr. 4, S. 209–213

[99] Okabayashi, J. ; Kimura, A. ; Mizokawa, T. ; Fujimori, A. ; Hayashi, T. ; Tanaka, M.: Mn 3d partial density of states in $Ga_{1-x}Mn_xAs$ studied by resonant photoemission spectroscopy. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 59 (1999), S. R2486

[100] Okabayashi, J. ; Kimura, A. ; Rader, O. ; Mizokawa, T. ; Fujimori, A. ; Hayashi, T. ; Tanaka, M.: Core-level photoemission study of $Ga_{1-x}Mn_xAs$. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 58 (1998), S. R4211

[101] Okabayashi, J. ; Kimura, A. ; Rader, O. ; Mizokawa, T. ; Fujimori, A. ; Hayashi, T. ; Tanaka, M.: Angle-resolved photoemission study of $Ga_{1-x}Mn_xAs$. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 64 (2001), S. 125304

[102] Omiya, T. ; Matsukura, F. ; Dietl, T. ; Ohno, Y. ; Sakon, T. ; Motokawa, M. ; Ohno, H.: Magnetotransport properties of (Ga,Mn)As investigated at low temperatures and high magnetic field. In: *Physica E* 7 (2000), S. 976

[103] Payne, M. C. ; Teter, M. P. ; Allan, D. C. ; Arias, T. A. ; Joannopoulos, J. D.: Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. In: *Rev. Mod. Phys* 64 (1992), S. 1045

[104] Platt, C. L. ; McCartney, M. R. ; Parker, F. T. ; Berkowitz, A. E.: Magnetic interlayer coupling in ferromagnet/insulator/ferromagnet structures. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 61 (2000), Nr. 14, S. 9633

[105] Prinz, G. A.: Magnetoelectronics. In: *Science* 282 (1998), Nr. 5394, S. 1660–1663

[106] Queisser, H. J. ; Haller, E. E.: Defects in Semiconductors: Some Fatal, Some Vital. In: *Science* 281 (1998), Nr. 5379, S. 945–950

[107] Rappoport, T. G. ; Redlinski, P. ; Liu, X. ; Zarand, G. ; Furdyna, J. K. ; Janko, B.: Anomalous behavior of spin-wave resonances in $Ga_{1-x}Mn_xAs$ thin films. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 69 (2004), Nr. 12, S. 125213

[108] Reuss, F. ; Frank, S. ; Kirchner, C. ; Kling, R. ; Gruber, Th. ; Waag, A.: *Magnetoresistance in Epitaxial Grown Degenerate ZnO thin films.* – eingereicht bei APL

[109] R.P.Khosla ; J.R.Fischer: Magnetoresistance in degenerate CdS: Localized Magnetic Moments. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 2 (1970), Nr. 10, S. 4084

[110] Ruderman, M. A. ; Kittel, C.: Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. In: *Physical Review* 96 (1954), S. 99

[111] Ruzmetov, D. ; Scherschligt, J. ; Baxter, D. V. ; Wojtowicz, T. ; Liu, X. ; Sasaki, Y. ; Furdyna, J. K. ; Yu, K. M. ; Walukiewicz, W.: High-temperature Hall effect in $Ga_{1-x}Mn_xAs$. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 69 (2004), Nr. 15, S. 155207

[112] Sanvito, S. ; Ordejon, P. ; Hill, N. A.: First-principles of the origin and nature of ferromagnetism in $Ga_{1-x}Mn_xAs$. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 63 (2001), S. 165206

[113] Sasaki, T. ; Sonoda, S. ; Yamamoto, Y. ; Suga, K. ; Shimizu, S. ; Kindo, K. ; Hori, H.: Magnetic and transport characteristics on high Curie temperature ferromagnet of Mn-doped GaN, AIP, 2002, S. 7911–7913

[114] Sato, K ; Katayama-Yoshida, H: First principles materials design for semiconductor spintronics. In: *Semiconductor Science and Technology* 17, Nr. 4, S. 367–376

[115] Sawicki, M. ; Dietl, T. ; Kossut, J. ; Igalson, J. ; Wojtowicz, T. ; Plesiewicz, W.: Influence of s-d exchange interaction on the conductivity of $Cd_{1-x}Mn_xSe$:In in the weakly localized regime. In: *Physical Review Letters* 56 (1986), S. 508

[116] Sawicki, M. ; Matsukura, F. ; Idziaszek, A. ; Dietl, T. ; Schott, G. M. ; Ruester, C. ; Gould, C. ; Karczewski, G. ; Schmidt, G. ; Molenkamp, L. W.: Temperature dependent magnetic anisotropy in (Ga,Mn)As layers. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 70 (2004), Nr. 24, S. 245325

[117] Sawicki, M. ; Wang, K.-Y. ; Edmonds, K. W. ; Campion, R. P. ; Staddon, C. R. ; Farley, N. R. S. ; Foxon, C. T. ; Papis, E. ; Kaminska, E. ; Piotrowska, A. ; Dietl, T. ; Gallagher, B. L.: In-plane uniaxial anisotropy rotations in (Ga,Mn)As thin films. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 71 (2005), Nr. 12, S. 121302

[118] Schmidt, G. ; Ferrand, D. ; Mohlenkamp, L. W. ; Filip, A. T. ; Wees, B.J. van: Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 62 (2000), S. R4790

[119] Schneider, J. ; Kaufmann, U. ; Wilkening, W. ; Baeumler, M. ; Köhl, F.: Electronic structure of the neutral manganese acceptor in gallium arsenide. In: *Physical Review Letters* 59 (1987), Nr. 2, S. 240

[120] Seong, M. J. ; Chun, S. H. ; Cheong, H. M. ; Samarth, N. ; Mascarenhas, A.: Spectroscopic determination of hole density in the ferromagnetic semiconductor $Ga_{1-x}Mn_xAs$. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 66 (2002), Nr. 3, S. 033202

[121] Sinova, J. ; Jungwirth, T. ; Cerne, J.: Magneto-transport and magneto-optical properties of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors: a review. In: *International Journal of Modern Physics B* 18 (2004), Nr. 8, S. 1083

[122] Sinova, J. ; Jungwirth, T. ; Kucera, J. ; MacDonald, A. H.: Infrared magneto-optical properties of (III,Mn)V ferromagetic semiconductors. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 67 (2003), Nr. 23, S. 235203

[123] Sorensen, B. S. ; Sadowski, J. ; Andresen, S. E. ; Lindelöf, P. E.: Dependence of Curie temperature on the thickness of epitaxial (Ga,Mn)As film. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 66 (2002), Nr. 23, S. 233313

[124] Stone, M. B. ; Ku, K. C. ; Potashnik, S. J. ; Sheu, B. L. ; Samarth, N. ; Schiffer, P.: Capping-induced suppression of annealing effects on $Ga_{1-x}Mn_xAs$ epilayers. In: *Applied Physics Letters* 83 (2003), Nr. 22, S. 4568–4570

[125] Tanaka, M. ; Harbison, J. P. ; Park, M. C. ; Park, Y. S. ; Shin, T. ; Rothberg, G. M.: Epitaxial ferromagnetic MnAs thin films grown by molecular-beam epitaxy on GaAs: Structure and magnetic properties, AIP, 1994, S. 6278–6280

[126] Toyozawa, Y.: Theory of Localized Spins and Negative Magnetoresistance in Metallic Impurity Conduction. In: *J. Phys. Soc. Japan* 17 (1962), Nr. 6, S. 986

[127] Wang, K.Y. ; Campion, R.P. ; Edmonds, K.W. ; Sawicki, M. ; Dietl, T. ; Foxon, C.T. ; Gallagher, B.L.: Magnetism in (Ga,Mn)As Thin Films With T_C Up To 173K. In: *cond-mat/0411475* (2004)

[128] *Kapitel* D6. In: Wecker, J. ; Bangert, J.: *Nichtflchtige Datenspeicherung mit magnetischen Tunnelelementen: Das Magnetic Ramdom Access Memory.* Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999 (30. IFF Ferienkurs)

[129] Welp, U. ; Vlasko-Vlasov, V. K. ; Menzel, A. ; You, H. D. ; Liu, X. ; Furdyna, J. K. ; Wojtowicz, T.: Uniaxial in-plane magnetic anisotropy of $Ga_{1-x}Mn_xAs$. In: *Applied Physics Letters* 85 (2004), Nr. 2, S. 260–262

[130] Wies, C.: *Die protoneninduzierte Röntgenemission -PIXE- für hochortsaufgelöste, hochempfindliche und zerstörungsfreie Elementanalytik* , Westfälische Willhelms Universität Münster, Diss., 2001

[131] Wojtowicz, T. ; Lim, W. L. ; Liu, X. ; Dobrowolska, M. ; Furdyna, J. K. ; Yu, K. M. ; Walukiewicz, W. ; Vurgaftman, I. ; Meyer, J. R.: Enhancement of Curie temperature in $Ga_{1-x}Mn_xAs/Ga_{1-y}Al_yAs$ ferromagnetic heterostructures by Be modulation doping. In: *Applied Physics Letters* 83 (2003), Nr. 20, S. 4220–4222

[132] Yanagi, S. ; Munekata, H. ; Kitamoto, Y. ; Oiwa, A. ; Slupinski, T.: Interlayer coupling in (In,Mn)As/InAs/(In,Mn)As magnetic semiconductor trilayer structures, AIP, 2002, S. 7902–7904

[133] Yosida, K.: Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys. In: *Physical Review* 106 (1957), S. 893

[134] Yu, K. M. ; Kaminska, M. ; Liliental-Weber, Z.: Characterization of GaAs layers grown by low temperature molecular beam epitaxy using ion beam techniques. In: *Journal of Applied Physics* 72 (1992), Nr. 7, S. 2850–2856

[135] Yu, K. M. ; Walukiewicz, W.: *private communication*. 2004

[136] Yu, K. M. ; Walukiewicz, W. ; Wojtowicz, T. ; Denlinger, J. ; Scarpulla, M. A. ; Liu, X. ; Furdyna, J. K.: Effect of film thickness on the incorporation of Mn interstitials in $Ga_{1-x}Mn_xAs$. In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), Nr. 4, S. 042102

[137] Yu, K. M. ; Walukiewicz, W. ; Wojtowicz, T. ; Kuryliszyn, I. ; Liu, X. ; Sasaki, Y. ; Furdyna, J. K.: Effect of the location of Mn sites in ferromagnetic $Ga_{1-x}Mn_xAs$ on its Curie temperature. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 65 (2002), Nr. 20, S. 201303

[138] Yu, K. M. ; Walukiewicz, W. ; Wojtowicz, T. ; Lim, W. L. ; Liu, X. ; Bindley, U. ; Dobrowolska, M. ; Furdyna, J. K.: Curie temperature limit in ferromagnetic $Ga_{1-x}Mn_xAs$. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 68 (2003), Nr. 4, S. 041308

[139] Zener, C.: Interaction between the d-Shells in the Transition Metals . In: *Physical Review* 81 (1951), S. 440

[140] Zener, C.: Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. In: *Physical Review* 82 (1951), S. 403

[141] Zener, C.: Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. III. Calculation of the Weiss Factors in Fe, Co, and Ni. In: *Physical Review* 83 (1951), S. 299

Publikationen

- Waag, R. Kling, A. Koeder, S. Frank, M. Oettinger, W. Schoch, W. Limmer, and R. Sauer Epitaxy and characterization of GaMn(N)As for spin electronics, Physica E 13, 593 (2002)

- R. Kling, A. Koeder, W. Schoch, S. Frank, M. Oettinger, W. Limmer, R. Sauer, and A. Waag Influence of nitrogen incorporation on structural, electronic, and magnetic properties of GaMnAs, Solid State Commun. 124, 207 (2002)

- A. Koeder, S. Frank, W. Schoch, R. Kling, M. Oettinger, V. Avrutin, W. Limmer, R. Sauer, and A. Waag Ferromagnetic GaMnAs for spintronic devices SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 5023, 469 (2003)

- S.T.B. Goennenwein, T. Graf, T. Wassner, M.S. Brandt, M. Stutzmann, J.B.Phillip, R. Gross, M. Krieger, K. Zuern, P. Ziemann, A. Koeder, S. Frank, A. Waag Spin wave resonance in Ga1-xMnxAs, Appl. Phys. Lett. 82, 730 (2003)

- A. Koeder, S. Frank, W. Schoch, V. Avrutin, W. Limmer, K. Thonke, R. Sauer, A. Waag, M. Krieger, K. Zuern, P. Ziemann, S. Brotzmann, and H. Bracht Curie temperature and carrier concentration gradients in epitaxy-grown GaMnAs layers Appl. Phys. Lett. 82, 3278 (2003)

- W. Limmer, A. Koeder, S. Frank, M. Glunk, W. Schoch, V. Avrutin, K. Zuern, R. Sauer, and A. Waag Elektronic and magnetic properties of GaMnAs: annealing effects Physica E 21, 970 (2004)

- Koeder, W. Limmer, S. Frank, W. Schoch, V. Avrutin, R. Sauer, A. Waag, K. Zuern, and P. Ziemann Enhancement of the Curie temperature in GaMnAs/InGaMnAs superlattices Appl. Phys. Lett. 85, 783 (2004)

- Koeder, S. Frank, W. Limmer, W. Schoch, V. Avrutin, R. Sauer, E. Peiner, A. Schlachetzki, and A. Waag Depth dependence of magnetic and electric properties in GaMnAs layers Int. Journal of Nanoscience 3, 115 (2004)

- V. Avrutin, D. Humienik, S. Frank, A. Koeder, W. Schoch, W. Limmer, R. Sauer, and A. Waag Growth of GaMnAs under near-stoichiometric conditions J. Appl. Phys. (in press)

- W. Limmer, A. Koeder, S. Frank, V. Avrutin, W. Schoch, R. Sauer, K. Zuern, P. Ziemann, E. Peiner, and A. Waag Effect of annealing on the depth profile of hole concentration in (Ga,Mn)As Phys. Rev. B (in press)
- F. Reuss, S. Frank, C. Kirchner, R. Kling, Th. Gruber and A. Waag Magnetoresistance in Epitaxial Grown Degenerate ZnO thin films, submitted to Appl. Phys. Lett.
- S. Frank, W. Schoch, W. Limmer, D. Humienik, A. Koeder, V. Avrutin, A. Waag Magnetoresistance and hole density in GaMnAs, to be published

Poster und Vorträge

- S. Frank, Workshop on Application of Density-Functional Theory in Condensed Matter Physics, Surface Physics, Chemistry, Engineering and Biology, Berlin, 23 July-1 August 2001
- S. Frank, A. Koeder, W. Schoch, V. Avrutin, W. Limmer, K. Thonke, R. Sauer, M. Krieger, K. Zuern, P. Ziemann, S. Brotzmann, H. Bracht, E. Peiner, A. Schlachetzky and A. Waag: Gradient in Ladungsträgerdichte und Curie-Temperatur in ferromagnetischen GaMnAs Schichten, Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörkerphysik (AFK) der deutschen physikalischen Gesellschaft(DPG), Dresden (2003)
- S. Frank, A. Koeder, W. Schoch, W. Limmer, V. Avrutin, K. Zuern, M. Krieger, E. Peiner, A.Schlachetzky and A. Waag: GaMnAs thin films and heterostructures: MBE growth, annealing and characterization, 3rd CELDIS workshop on low dimensional and hybrid diluted magnetic semiconductor structures, Warschau (2003)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken die auf verschiedenste Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.
An erster Stelle gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Andreas Waag. Er hat mich überzeugt auf dem sehr spannenden Thema der magnetischen Halbleiter zu arbeiten. Gleichzeitig war er immer für alle Probleme und Fragestellungen ansprechbar, wobei er sich für die damit verbundenen Antworten und Diskussionen immer Zeit genommen hatte. Mit seinen Anregungen und Ideen konnte er mir immer wieder weiterhelfen.
Ein großer Dank auch an Prof. Dr. Rolf Sauer, in dessen Abteilung diese Arbeit entstand und für die konstruktiven Diskussionen, die man immer mit ihm führen konnte und auch für die Möglichkeit, die gute Infrastruktur der Abteilung für unterschiedlichste Messungen zu nutzen.
Herrn PD Dr. Hans-Gerd Boyen aus der Abteilung Festkörperphysik danke ich ganz herzlich, dass er sich als Zweitgutachter zur Verfügung gestellt hat.
Herrn Dr. Wladimir Schoch, er war neben V. Avrutin und A. Köder für das Wachstum von GaMnAs verantwortlich, und Dr. Wolfgang Limmer, von ihm wurden mir die zahlreichen Raman-Messergebnisse zur Verfügung gestellt, ein großes Dankeschön für die fruchtbaren Vorschläge, Anregungen und Hilfestellungen, die sie mir in der ganzen Zeit gewährten. Beide haben zum Gelingen dieser Arbeit beträchtlich beigetragen.
Meinem GaMnAs Mitstreiter Achim Köder sei gedankt für die nette Zusammenarbeit, ich erinnere mich gerne an die vielen Diskussionen, auch bei einem Bier oder Glühwein.
Danken möchte ich auch Michael Glunk, mit ihm konnte ich immer über die vielen theoretischen Aspekte diskutieren. Auch den anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Waag sei gedankt: Vitaly Avrutin, Marcus Oettinger, Darius Humienik und der ZnO-Gruppe Waag Frank Reuss, Rainer Kling, Christoph Kirchner und Thomas Gruber für die zahlreichen lebhaften Gespräche, auch haben sie mich immer bei Problemen unterstützt und waren auch außerhalb der Uni für so manchen Spaß zu haben.
Das Arbeitsklima war immer freundlich und angenehm, dafür danke ich auch den anderen Mitgliedern der Abteilung: Andreas Ladenburger, Anton Reiser, Martin Schirra, Günther Prinz, Conrad Wolf, Joachim Däubler und auch allen anderen.
Vergessen möchte ich auch nicht mich bei PD Dr. Klaus Thonke zu bedanken für zahlreiche Hilfestellungen.
Ein herzlichen Dank auch an Petra Silber, die bei organisatorischen Dingen immer geholfen hat und an Nicole Rothenhöfer für die Prozessierung der Proben. Kurt Schwarz danke ich für die eine oder andere technische Anfertigung, die für die Messungen ganz

entscheidend waren.
Der Abteilung Festkörperphysik, vor allem Klaus Zürn, Dr. Michael Krieger und Dr. Johannes Eisenmenger danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit, vor allem für ihre Bereitschaft, zahlreiche SQUID-Magnetometer-Messungen durchzuführen und die Möglichkeit, mit ihnen über sämtliche Aspekte der Messungen zu diskutierten.
Der Gruppe aus München um PD Dr. Martin Brandt, Sebastian Gönnenwein und Tobias Graf danke ich für die fruchtbare Zusammenarbeit und Diskussionen.
Herrn PD Dr. E. Peiner von der Technischen Universität Braunschweig danke ich für die zahlreichen ECV-Messungen. Der Gruppe um W. Walukiewiez und K. M. Yu vom Lawrence Berkeley National Laboratory, Material Science Division, danke ich für die Durchführung der PIXE- und RBS-Messungen. Auch der Berliner Gruppe der Abteilung Theorie des Fritz-Haber-Institutes um Prof. Dr. Jörg Neugebauer, Sixten Boeck, Lars Ismer und Alexey Dick möchte ich danken, sie haben mir so manchen Einblick in die Materie der DFT-Rechnungen verschafft.

Mein allergrößter Dank gilt meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben und mir immer in jeder Weise geholfen haben, und natürlich meinem langjährigen Lebensgefährten Steffen für seine immer währende Unterstützung und dass er immer für mich da ist.