

---

# Epitaxie von (Ga,Mn)As

---



DISSERTATION  
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES  
DER NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT.)  
DER FAKULTÄT FÜR PHYSIK  
DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

vorgelegt von  
Martin Utz  
aus Bad Kötzting

2012

---

Promotionsgesuch eingereicht am 22.06.2012

Tag der mündlichen Prüfung: 14.09.2012

Diese Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. Werner Wegscheider

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Andreas Schäfer

Erstgutachter: Prof. Dr. Werner Wegscheider

Zweitgutachter: Prof. Dr. Dominique Bougeard

weiterer Prüfer: Prof. Dr. Christian Back



*Des is wia bei jeda Wissenschaft,  
am Schluss stellt sich dann heraus,  
dass alles ganz anders war.*

Karl Valentin

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
1.1	Spintronik / Zur Einordnung dieser Arbeit . . . . .	9
1.2	Zum Inhalt und Aufbau dieser Arbeit . . . . .	10
<b>2</b>	<b>GaMnAs als DMS</b>	<b>13</b>
2.1	Galliumarsenid . . . . .	13
2.2	Von GaAs zu GaMnAs . . . . .	14
2.3	Entwicklung von GaMnAs innerhalb des Zenermodells . . . . .	16
2.4	Bedeutende Entwicklungen seit 2000 . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Herstellung von epitaktischem GaMnAs</b>	<b>21</b>
3.1	Aufbau und Funktion der Spintronik-Kammer . . . . .	21
3.1.1	Architektur und Vakuumsystem . . . . .	21
3.1.2	Überwachung des Vakuums . . . . .	22
3.2	Kontrolle des Wachstumsprozesses . . . . .	24
3.2.1	Pyrometrie . . . . .	24
3.2.2	Bandkanten-Absorptions-Spektroskopie . . . . .	24
3.2.3	RHEED . . . . .	26
3.2.4	Optik . . . . .	26
3.3	Die Mangan-Zellen . . . . .	26
3.3.1	Aufbau . . . . .	28
3.3.2	Eichung des Flusses . . . . .	29
3.3.3	Fazit . . . . .	31
3.4	Defekte in GaMnAs . . . . .	31
3.4.1	MnAs-Cluster . . . . .	32
3.4.2	Mangan-Interstitials . . . . .	33
3.4.3	Arsen-Antisites . . . . .	34
3.4.4	weitere Defekte . . . . .	35
3.5	Der Wachstumsprozess . . . . .	35
3.6	Homogenität der GaMnAs-Schichten . . . . .	38
3.6.1	Hinweise für inhomogenes GaMnAs . . . . .	38
3.6.2	Hinweise für homogenes GaMnAs . . . . .	39
3.6.3	XSTM . . . . .	40
3.7	Alternative Wachstumstechniken . . . . .	42
3.8	Annealing . . . . .	42
3.8.1	Theorie . . . . .	42
3.8.2	Der Annealing-Ofen . . . . .	43
3.8.3	Annealing von <i>bulk</i> -Proben . . . . .	43

3.8.4	etch assisted Annealing . . . . .	45
3.9	Wahl der Wachstumsparameter . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Magnetismus und Transport in GaMnAs</b>	<b>47</b>
4.1	Anisotropie . . . . .	47
4.1.1	Kubische Anisotropie . . . . .	48
4.1.2	<i>Inplane</i> -Anisotropie . . . . .	49
4.1.3	Uniaxiale Anisotropie . . . . .	50
4.2	Magnetisierung von GaMnAs . . . . .	51
4.2.1	Paramagnetismus . . . . .	51
4.2.2	Die Weissche Molekularfeld-Näherung . . . . .	52
4.3	Domänen . . . . .	53
4.4	Impurity-Band Modelle . . . . .	54
4.4.1	Konzept und Anwendung . . . . .	54
4.4.2	Bound Magnetic Polaron . . . . .	55
4.5	magnetische Effekte im Transport . . . . .	56
4.5.1	NMR . . . . .	56
4.5.2	AMR . . . . .	57
4.5.3	Anomaler Hall-Effekt . . . . .	58
4.6	Bemerkungen zum Längswiderstand . . . . .	62
<b>5</b>	<b>Charakterisierung mittels Transport</b>	<b>65</b>
5.1	Magnetotransport an Hallbars . . . . .	65
5.2	Transportmessungen mit Dejustage . . . . .	68
5.3	Transport bei $T > T_C$ . . . . .	71
5.4	Ladungsträgerdichte bei 4,2 K . . . . .	74
5.5	Anomalie im Halleffekt bei Raumtemperatur . . . . .	76
5.6	Bestimmung der Curie-Temperatur . . . . .	81
5.6.1	SQUID . . . . .	81
5.6.2	Arrott Plots . . . . .	82
5.6.3	R(T)-Methoden . . . . .	83
<b>6</b>	<b>Steigerung der Curie-Temperatur</b>	<b>85</b>
6.1	Mangankonzentration unter 10% . . . . .	85
6.1.1	Wachstumsstrategien . . . . .	85
6.1.2	Proben-Überblick . . . . .	87
6.1.3	Analyse einzelner Proben-Gruppen . . . . .	88
6.1.4	GaMnAs-Schichten für Heterostrukturen . . . . .	89
6.1.5	GaMnAs mit Arsen-2 . . . . .	90
6.2	Mangankonzentrationen über 10% . . . . .	90
6.2.1	Erweiterung des Parameterraums . . . . .	90
6.2.2	Probenserien bei hohen Mangankonzentrationen . . . . .	91
6.3	Diskussion der <i>bulk</i> -Proben . . . . .	94
6.4	Beobachtungen am Rande . . . . .	99
6.4.1	Interpretation der Messungen von $p$ und $\mu$ . . . . .	99
6.4.2	Pufferschichten . . . . .	100

6.4.3	uniaxiale Anisotropie bei hohen Mangankonzentrationen . . . . .	101
6.4.4	HXPES-Messungen am Valenzband . . . . .	102
<b>7</b>	<b>Dünne Schichten</b>	<b>105</b>
7.1	Mangankonzentration 7% . . . . .	105
7.2	Die Verarmungszone . . . . .	107
7.3	Mangankonzentration 17% . . . . .	108
7.4	Oberflächensensitive HXPES-Messungen . . . . .	112
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>115</b>
8.1	Ergebnisse dieser Arbeit . . . . .	115
8.2	Perspektiven für künftiges GaMnAs-Wachstum . . . . .	116
<b>A</b>	<b>Messplätze und Methoden</b>	<b>119</b>
A.1	Probenpräparation . . . . .	119
A.2	Messplätze . . . . .	121
<b>B</b>	<b>Wachstum in der Praxis</b>	<b>125</b>
B.1	klassische Zellen einer III/V-Kammer . . . . .	125
B.1.1	Gruppe-III Zellen . . . . .	125
B.1.2	Die Arsen-Zelle . . . . .	126
B.1.3	Dotier-Zellen . . . . .	127
B.2	Wachstum einer (001)-GaMnAs-Schicht . . . . .	128
B.2.1	HT-Wachstum . . . . .	128
B.2.2	LT-Wachstum . . . . .	131
<b>C</b>	<b>Ergänzungen zu „Dünne Schichten“</b>	<b>133</b>
C.1	Der Proximity Effekt . . . . .	133
C.2	GaMnAs im Synchrotron . . . . .	134
C.3	SQUID-Messungen unter einem starken äußeren Feld . . . . .	136
<b>D</b>	<b>Probenverzeichnis</b>	<b>137</b>
<b>E</b>	<b>Akronyme und Konstanten</b>	<b>143</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>147</b>
	<b>Publikationen</b>	<b>159</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>161</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Spintronik / Zur Einordnung dieser Arbeit

Wie kaum eine andere Branche hat die Halbleiter- und Informationstechnologie unsere Gesellschaft in den vergangenen Jahrzehnten geprägt. Eine wichtige Grundlage hierfür war das verlässliche exponentielle Wachstum der Rechenleistung von Mikroprozessoren: Nach dem empirischen Moore'schen Gesetz verdoppelt sich ihre Transistordichte in etwa alle 24 Monate. Die Steigerung der Rechenleistung wurde also in erster Linie durch eine fortschreitende Miniaturisierung erreicht. Spätestens aber, wenn die Strukturgrößen die atomare Skala erreicht haben, werden die konventionellen MOSFET und CMOS Technologien an ihre natürlichen Grenzen stoßen.

Neben dem sehr allgemeinen Feld des *quantum computing* bietet vor allem der Bereich der Spintronik – also die Einbeziehung des Elektronen-Spins in die Datenverarbeitung und -Speicherung – neue und bereits konkrete Perspektiven, um mit alternativen physikalischen Prinzipien die Entwicklung der Informationstechnologie weiter voranzutreiben. Grundlage hierfür ist, dass nicht nur die elektrische Ladung sondern auch das magnetische Moment für die Informationsverarbeitung genutzt wird. Mit der erfolgreichen Einführung des GMR- und TMR-Effekts<sup>1</sup> - ( [Jul75], [Miy95] bzw. [Bai88], [Bin89]) in die Festplatten-Technologie findet die Spintronik bereits bedeutende kommerzielle Anwendung.

Die denkbaren Anwendungen der Spintronik sind damit noch bei Weitem nicht ausgeschöpft. Mit verdünnten magnetischen Halbleitern (DMS) wie GaMnAs besteht nun die Möglichkeit die beiden großen Bereiche im aktuellen Hardware-Design in einem Materialsystem zu verbinden: Die Halbleitertechnologie aus den Logikschaltungen der Prozessoren mit dem Ferromagnetismus aus der Speichertechnologie. Ein erster Schritt in diese Richtung gelang mit der von Hideo Ohno an InMnAs erstmals gezeigten Möglichkeit, den Ferromagnetismus eines verdünnten magnetischen Halbleiters mit einem *gate* zu kontrollieren [Ohn00].

Eine weitere Komponente für künftige Spintronic-Bausteine stellt der von Datta und Das bereits 1990 vorgeschlagene Spintransistor dar [SD90]. Hierbei werden spinpolarisierte Elektronen aus einem Eisenkontakt in ein 2DEG an einer InGaAs/InAlAs Grenzschicht injiziert und über einen zweiten ferromagnetischen Eisenkontakt ausgelesen. Die Manipu-

---

<sup>1</sup>GMR: giant magneto resistance, TMR: tunneling magneto resistance, im Weiteren sei für Akronyme und Abkürzungen auf das Verzeichnis in Anhang verwiesen.

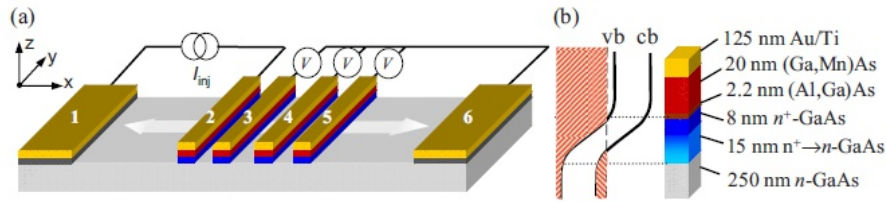


Abbildung 1.1: Esaki Tunneldiode von Mariusz Ciorga zur Spininjektion von GaMnAs nach n-GaAs: a) schematischer Aufbau b) Bandstruktur und Schichtfolge. Aus [Cio09]

lation der Spins erfolgt über das elektrische Feld eines *gate*: Im Bezugssystem des Elektrons wird hierdurch ein Magnetfeld hervorgerufen, um das sein Spin präzediert.

Die Spininjektion in den Halbleiter-Kanal stellt beim Spintransistor nach Datta-Das jedoch eine nicht unerhebliche Hürde dar. Durch das sogenannte *conductivity mismatch* [Sch00] zwischen Metall und Halbleiter kann nicht zwischen einer parallelen oder antiparallelen Magnetisierung der Kontakte unterschieden werden. Dieses Problem kann teilweise durch die Verwendung von Schottky-Tunnelkontakten, wie in [Ras00] vorgeschlagen, oder mit Hilfe eines Quanten-Hall-Systems und Quantenpunkt-Kontakten [Fro09] überwunden werden. Eine bessere Möglichkeit zur effizienten Spininjektion ist die Verwendung von verdünnten magnetischen Halbleitern wie GaMnAs. Dies bietet im Vergleich zu den Alternativen einige Vorteile:

Zum einen können nun Kanal und das ferromagnetische Kontaktmaterial basierend auf demselben Materialsystem – den gut bekannten III/V-Halbleitern – gefertigt werden. Dies sorgt auch für eine gute Grenzflächenqualität.

Zum anderen lässt sich mit speziellen Strukturen, wegen des im Vergleich zur Injektion aus einem Ferromagnetischen Metall geringeren Unterschiedes in der Ladungsträgerdichte und der kompatiblen Bandstruktur eine sehr viel höhere Injektions-Effizienz erreichen. Die in Abbildung 1.1 dargestellte Esaki-Tunneldiode, welche von Dr. Mariusz Ciorga an der Universität Regensburg hergestellt wurde, erreichte Werte von 50 % [Cio09].

Wegen der zweigeteilten Natur des Ferromagnetismus in DMS mit einer Wechselwirkung von delokalisierten Löchern und lokalisierten Spins können dabei auch die Materialeigenschaften des Injektor-Materials sehr stark variiert werden.

Mit dem Proximity Effekt von Eisen auf GaMnAs steht letztendlich eine Möglichkeit in Aussicht, die Spininjektion auch bei Raumtemperatur zu erreichen [Son11].

Mittlerweile wurden auf Basis von GaMnAs auch nichtflüchtige Speicherelemente hergestellt [Pap07], welche zum Teil voll-elektrisch gelesen und beschrieben werden können [Mar11]. Da ihre Funktionalität wegen der anfänglich geringen Curie-Temperatur von etwa 110 K [Ohn98] auf tiefe Temperaturen beschränkt war, kommt der weiteren Steigerung von  $T_C$  bis auf Raumtemperatur eine entscheidende Bedeutung zu. An dieser Stelle setzt diese Arbeit an.

## 1.2 Zum Inhalt und Aufbau dieser Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wurden mehrere Ziele verfolgt:



Zunächst sollten die experimentellen und prozesstechnischen Voraussetzungen geschaffen werden, um GaMnAs verlässlich und in reproduzierbarer Qualität herzustellen. Dies war nicht zuletzt für die Kooperationen innerhalb des SFB689 „Spinphänomene in reduzierten Dimensionen“ von großer Bedeutung.

Ein weiterer Schwerpunkt lag in der Erkundung und Erweiterung des Parameterraums des GaMnAs-Wachstums mit Hinblick auf die Steigerung seiner Curie-Temperatur. Mit dem Wachstum und der Charakterisierung von extrem dünnen GaMnAs-Schichten wurden schließlich die Voraussetzungen für eine neue Generation von DMS-basierten Halbleiter-Metall-Hybrid-Strukturen geschaffen.

Konkret gliedert sich die Arbeit wie folgt:

In *Kapitel 2* werden die physikalischen Konzepte des III/V-Halbleiter-Systems und von GaMnAs innerhalb des Zener-Modells erörtert. Hier wird der erste Teil der theoretischen Grundlagen für die Diskussionen in den Kapiteln 6 und 7 gelegt. Hierdurch soll auch eine genauere Einordnung der Arbeit innerhalb der GaMnAs-Thematik ermöglicht werden.

Der eigentliche Wachstumsprozess und alle GaMnAs-spezifischen Aspekte der MBE-Kammer werden in *Kapitel 3* erläutert. Zusammen mit den praxisnahen Erläuterungen in Anhang B soll so die künftige Reproduzierbarkeit von Standard-GaMnAs-Schichten sichergestellt werden.

In *Kapitel 4* wird die Diskussion des theoretischen Hintergrundes von Ferromagnetismus in GaMnAs fortgesetzt: Mit einem Überblick über das derzeitige Spektrum der Literatur wird vor allem genauer auf Anisotropien und Effekte im Transport eingegangen.

Mit *Kapitel 5* werden die in den nachfolgenden Kapiteln verwendeten Charakterisierungsmethoden kritisch auf ihre Aussagekraft beleuchtet. Speziell stehen die Bestimmung der Ladungsträgerdichten bei 4,2 K und Raumtemperatur sowie verschiedene Möglichkeiten zur Bestimmung von  $T_C$  im Fokus. Die verwendeten Aufbauten und einige praktische Hinweise zur Messtechnik werden in Anhang A vorgestellt.

Der Weg zu GaMnAs-Schichten mit den höchsten Curie-Temperaturen wird in *Kapitel 6* aufgezeigt. Anhand von aussagekräftigen Wachstumsserien werden die zugrunde liegenden physikalischen Vorgänge besprochen, wodurch die Wirkung der wichtigsten Wachstumsparameter verdeutlicht wird. Auch soll ein Überblick über den gesamten GaMnAs-Parameterraum von den geringsten bis zu den derzeit höchsten erreichbaren Mangankonzentrationen und von stark isolierenden bis zu metallischen Proben gegeben werden.

In *Kapitel 7* werden schließlich wie bereits angekündigt die dünnen GaMnAs Schichten und ihr teilweise isolierendes Verhalten besprochen. Hier wird der Einfluss einer (001)-Oberfläche über eine Verarmungszone auf GaMnAs präzisiert. Eine Einführung in die für diese Proben motivierenden Experimente und Synchrotron-Messtechniken wird in Anhang C geliefert.



# Kapitel 2

## GaMnAs als DMS

### 2.1 Galliumarsenid

Vereinfacht betrachtet entsteht der verdünnte magnetische Halbleiter GaMnAs durch die entartete Dotierung des Verbindungshalbleiters GaAs mit Mangan. Da zahlreiche Eigenschaften von GaMnAs denen von GaAs entsprechen, ist es sinnvoll, zunächst die Struktur und die grundlegenden Materialeigenschaften dieses einfacheren Materialsystems näher zu betrachten:

Der III/V-Halbleiter GaAs weist Zinkblende-Struktur auf. D.h. ein Gitterpunkt des fcc-Gitters ist mit jeweils einem Galliumatom an Position (0,0,0) und einem Arsenatom bei  $a_0(1/4, 1/4, 1/4)$  besetzt (Abbildung 2.1 c) und d), wobei  $a_0$  die Gitterkonstante bezeichnet. Ein Galliumatom ist also stets tetraedisch von vier Arsenatomen umgeben und mit diesen kovalent verbunden. Analog verhält es sich mit den Arsenatomen, welche von je vier Galliumatomen umgeben sind. Daraus ergibt sich die Raumgruppe des Halbleiters zu  $F\bar{4}3m$  (nach Schönflies  $T_d$ ). Bei Raumtemperatur beträgt  $a_0$  5,65325 Å bei Temperaturen flüssigen Heliums jedoch nur 5,64161 Å.

Stellt man sich den Kristall zusammengefügt aus einzelnen Atomen vor, so können die Zustände der resultierenden Bandstruktur (Abbildung 2.1a) mit den ursprünglichen Atomorbitalen assoziiert werden. Wegen der Elektronenkonfigurationen von atomarem Gallium ( $[Ar]3d^{10}4s^24p^1$ ) und Arsen ( $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$ ) ist klar, dass Valenz- und Leitungsbandzustände vor allem aus 4s- und 4p-Zuständen gebildet werden. Die tetraedische Konfiguration der Atomstruktur ist auf die  $sp^3$ -Hybridorbitale zurückzuführen die aus Arsen- und Galliumorbitalen entstehen. Nach genaueren Berechnungen der Bandstruktur werden die Valenzbandzustände vor allem durch Arsen-4p-Orbitale gebildet, während im Leitungsband Gallium-4s-Zustände vorherrschen. Das Valenzband ist somit p-artig und bei  $k = 0$  zunächst 6-fach entartet. Durch Spin-Bahn-Kopplung wird diese Entartung aufgehoben und man erhält je zwei entartete Schwerloch- und Leichtlochbänder sowie ein zweifach entartetes Spin-split-off Band. Das s-artige Leitungsband hingegen ist ausschließlich durch den Spin 1/2, und damit zweifach entartet.

Eine direkte Bestimmung der Zustandsdichte (DOS) kann z.B. durch Synchrotronstrahlung mittels HXPES vorgenommen werden [Kob09] (Anhang C. Die orts aufgelöste Zustandsdichte in der Umgebung der Bandlücke ist durch Techniken wie XSTM zugänglich. Man spricht dann von der „tunneling DOS“ (Kapitel 3).

Die Bandlücke von GaAs beträgt bei 4,2 K etwa 1,519 eV. Durch die thermische Ausdehnung des Kristalls wird sie bei Raumtemperatur auf etwa 1,43 eV verringert. Da das Leitungsbandminimum als auch das Valenzbandmaximum am Gammapunkt liegen, ist Galliumarsenid ein direkter Halbleiter.

Eine in vielerlei Hinsicht bedeutende Eigenschaft von GaAs ist seine Zugehörigkeit zum III/V-Verbindungs-Halbleitersystem in Zinkblendestruktur (Abbildung 2.1 b). Durch die Kombination der Elemente Al, Ga, In mit P, As und Sb können Bandlücke und Gitterkonstante in einem weiten Bereich variiert und somit komplexe Heterostrukturen hergestellt werden. Eine vollständigere Auflistung der Eigenschaften und Materialparameter von GaAs, sowie des gesamten III/V-Halbleitersystems ist in [Vur01] zu finden.

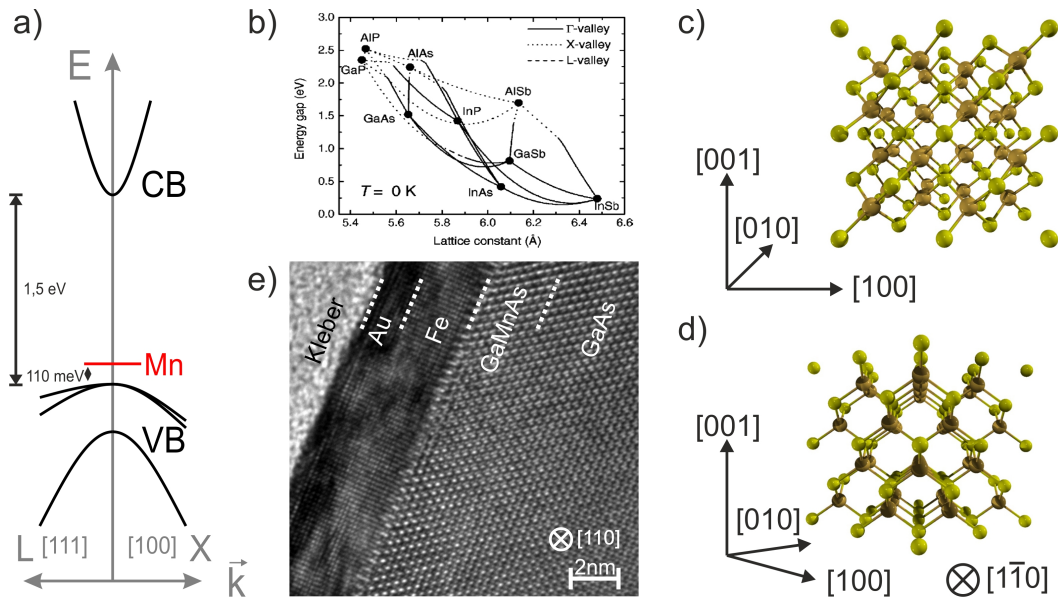


Abbildung 2.1: (a) Bandstruktur von GaAs: Die Elektronen im Leitungsband besitzen eine effektive Masse von etwa  $0,067 m_0$ , die effektive Masse der Löcher im Schwerloch- und Leichtlochband sind deutlich höher und zudem anisotrop. (b) Bandlücken und Gitterkonstanten der III/V-Halbleiter in Zinkblende-Struktur [Vur01]. (c) Zinkblende-Struktur von GaAs in Blickrichtung [010] und  $[1\bar{1}0]$  (d) (erstellt mit [Lib]). (e) TEM-Querschnitt einer Proximity-Effekt-Probe, abgebildet von Marcello Soda, welche aus C100222A hergestellt wurde. Schichtfolge: GaAs(LT), 3 nm GaMnAs auf GaAs (6,8%) + 2,5 nm Fe, Au. Der Schnitt wurde senkrecht zu [110] präpariert (Orientierung in d).

## 2.2 Von GaAs zu GaMnAs

Um von Galliumarsenid zum verdünnten magnetischen Halbleiter GaMnAs zu gelangen, muss in den Kristall Mangan eingebracht werden. Im Idealfall ersetzt ein Manganatom mit seiner Elektronenkonfiguration  $[Ar]3d^54s^2$  ein Galliumatom. Durch die halb gefüllte d-Schale weist Mangan ein magnetisches Moment von  $5/2 \mu_B$  auf, das allein durch den Spin der 3d-Elektronen verursacht wird. Der Bahn-Anteil ist dabei verschwindend gering [vdL10]. Durch Austausch-Wechselwirkung, Kristallfeld und andere Einflüsse werden

die Zustände der  $3d$ -Schale weiter aufgespalten (Abbildung 2.3 c). Es resultieren jeweils drei besetzte  $t_{2g}$ - und zwei  $e_g$ -Zustände tief im Valenzband des Halbleiters, sowie die unbesetzten  $P$ -Pendents oberhalb der Bandlücke (vergleiche auch Abbildung 4.6).

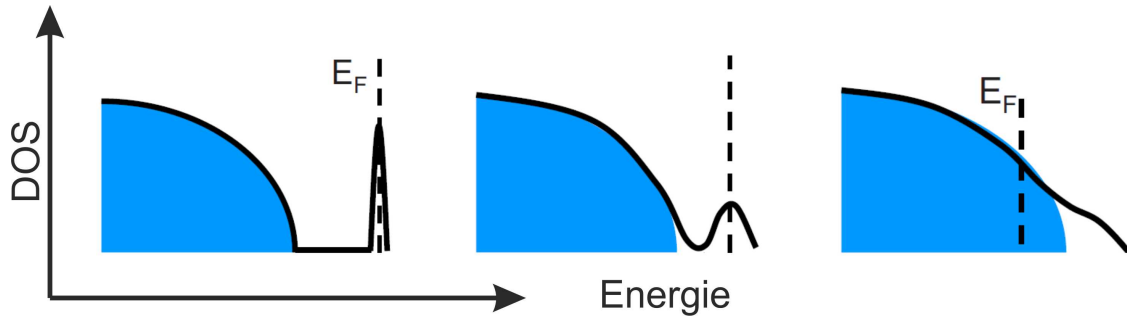


Abbildung 2.2: Durch zunehmenden Mangangehalt verschmelzen das Störstellenband und das Valenzband. In blau sind die delokalisierten Zustände dargestellt, in weiß die lokalisierten. Aus [Jun07]

Zusätzlich besitzt das Manganatom einen  $4p$ -Akzeptorzustand, der für eine Dotierung des Halbleiters mit einem schwach gebundenen Loch sorgt [vdL10]. Nach dem Zener-Modell bewirken diese Lochzustände im Valenzband eine Kopplung der atomaren Manganmomente und ab einer Mangankonzentration von mehr als einem Prozent für Ferromagnetismus bei tiefen Temperaturen. Ist die Störstelle ionisiert, spricht man von einem negativ geladenen  $A^-$ -Zentrum oder einem  $3d^5$ -Zustand (Abbildung 2.3b, links) und erhält ein delokalisiertes (bzw. sehr schwach gebundenes) Loch. Die Störstelle kann aber auch neutral vorliegen als ein sogenanntes  $A^0$ -Zentrum, welches auch als  $3d^5 + hole$  - Zustand bezeichnet wird (Abbildung 2.3b, rechts) [Jun06]. Dann bleibt das Loch an die Störstelle gebunden.

Die  $A^0$ -Zentren konnten 2004 erstmals von Yakunin [Yak04] mit XSTM nachgewiesen werden, wobei festgestellt wurde, dass im Gegensatz zum  $A^-$ -Zentrum der  $A^0$  - Zustand stark anisotrop ist. Beachtenswert war auch die Möglichkeit eine Störstelle zwischen den beiden Zuständen zu schalten. Dies gelang durch das Anlegen einer Spannung von 110 mV, was genau der Bindungsenergie einer einzelnen Manganstörstelle in GaAs entspricht [Sch74].

In GaMnAs liegt das substitutionelle Mangan nicht in Form einzelner isolierter Störstellen vor. Wie in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt, kommt es durch die Wechselwirkung der Störstellen untereinander und vor allem über den  $pd$ -Austausch mit Valenzbandzuständen des Arsens zu einer Verbreiterung der Bänder [Jun06]. Nach dem gängigen Zener-Modell verschmelzen das Störstellenband und das Valenzband bei einer Mangankonzentration zwischen 1 % und 2 % miteinander [Jun07], was letztendlich zu einem metallischen Verhalten und zu Ferromagnetismus führt. Die Fermikante befindet sich demnach bei den delokalisierten Zuständen des Valenzbandes.

Für ein vollständiges Verständnis der Epitaxie von ferromagnetischem GaMnAs ist die Betrachtung der zahlreichen Defekte im Kristallgitter unerlässlich. Obwohl GaMnAs unter Standardbedingungen kompressiv verspannt auf GaAs aufwächst, treten in GaMnAs in der Regel keine Versetzungen wie z.B. in stark Indium-haltigen Pufferschichten auf GaAs-Substraten auf. Es handelt sich vielmehr um atomare Punktdefekte.

Um die grundlegende Problematik beim Wachstum von GaMnAs zu beschreiben, reichen

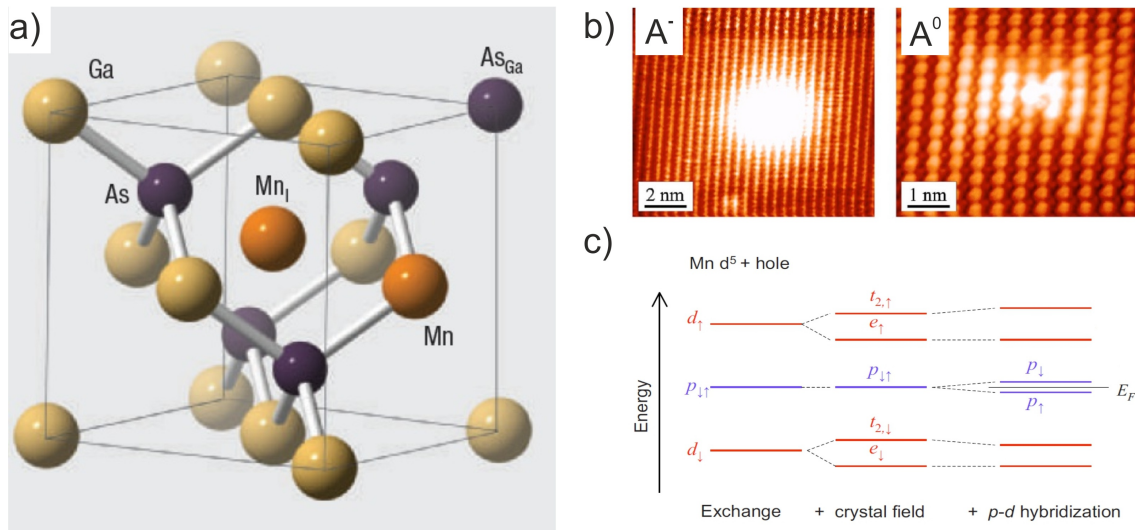


Abbildung 2.3: (a) Die beiden wichtigsten unerwünschten Kristalldefekte in GaMnAs: In der Mitte der Einheitszelle befindet sich ein Manganatom auf einem Zwischengitterplatz ( $Mn_I$ ), rechts oben ein Arsen-Antisite-Defekt ( $As_{Ga}$ ). [Mac05] (b) Einzelne, substitutionell eingebaute Manganstörstellen können als  $A^-$  oder  $A^0$ -Zentren vorliegen (aus [Yak04]). (c) Aufspaltung eines besetzten Mangan Akzeptor-Zustandes nach [vdL10] durch Kristallfeld und p-d-Hybridisierung

jedoch zwei Defekttypen aus (Abbildung 2.3 a): Je höher der Mangangehalt einer GaMnAs-Schicht, desto wahrscheinlicher ist es, dass die Manganatome nicht nur substitutionell auf Galliumplätzen in das Kristallgitter eingebaut werden, sondern auch auf Zwischengitterplätzen. Man spricht dann von Mangan-Interstitials  $Mn_I$ . Die zweite Art von Defekten sind die Arsen-Antisitedefekte  $As_{Ga}$ , wobei sich ein Arsenatom auf einem Galliumplatz befindet. Beide Arten von Defekten stellen tiefe Störstellen in der Mitte der Bandlücke dar und wirken als doppelte Donatoren. Ein großer Teil der Ladungsträger im Halbleiter kann dadurch kompensiert werden (vgl. Abschnitt 3.4).

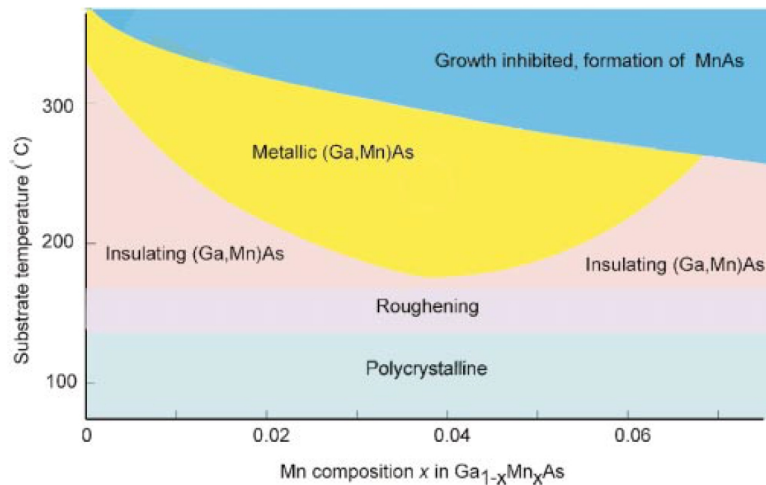
Durch substitutionelles Mangan und die beiden oben genannten Defektarten können bereits viele Effekte bezüglich Verspannung, Transport, Magnetisierung und deren Anisotropien erklärt werden.

## 2.3 Entwicklung von GaMnAs innerhalb des Zenermodells

Gegen Ende der neunziger Jahre wurde durch die Fortschritte in der Molekularstrahl-Epitaxie bei sehr niedrigen Temperaturen erstmals ferromagnetisches GaMnAs hergestellt. Im Jahr 1996 wurde das neue Materialsystem erstmals von Hideo Ohno vorgestellt [Ohn96] und zwei Jahre später in einem viel beachteten Artikel [Ohn98] einer breiteren Leserschaft bekannt. Es bildete sich ein geschlossenes Bild in der Beschreibung von GaMnAs, das auf dem Zener-Modell basiert, welches von Thomasz Dietl [T.D00] zur Erklärung des Ferromagnetismus in DMS herangezogen wurde. Im Folgenden soll ein kleiner Abriss dieses Bildes aufgezeigt werden.

In Abbildung 2.4 ist der von Ohno durchsuchte Teil des Parameterraums dargestellt. Die hierbei untersuchten GaMnAs-Schichten waren mit 150 – 200 nm sehr massiv, verglichen mit den meisten Proben der vorliegenden Arbeit; ebenso die verwendete Pufferschicht aus LT-GaAs oder LT-AlGaAs (LT: low temperature grown). Metallisches Verhalten wurde dabei nur in einem engen Bereich unterhalb einer Mangankonzentration von etwa 7 % nachgewiesen. Überschreitet man eine von der Mangankonzentration abhängige Schwelltemperatur, so kommt es mit der Bildung von MnAs-Kristalliten zu einem Wachstum in zwei getrennten Phasen. Auffällig in 2.4 sind auch die beiden Bereiche mit, verglichen zum metallischen Zentralbereich, erhöhtem bzw. reduziertem Mangangehalt. Hier wurde zwar zweidimensionales homogenes Wachstum erzielt, aber weder metallisches Verhalten oder Ferromagnetismus. Vor allem im ersten Bereich lagen noch bedeutende Potentiale zur Verbesserung der Materialeigenschaften (Kapitel 6).

Abbildung 2.4: Der Parameterraum für das Wachstum von GaMnAs nach dem Stand von 1998 [Ohn98]. Die höchsten Curie-Temperaturen wurden nahe der Phasengrenze zu MnAs bei etwa 5 % Mangangehalt erzielt.



Die maximal erreichte Curie-Temperatur betrug zu dieser Zeit 110 K bei etwa 5 % Mangangehalt und wurde über Arrot-Plots bestimmt (Abschnitt 5.6). Empirisch zeigte sich, dass das Maximum des Schichtwiderstands als Funktion der Temperatur mit der Curie-Temperatur zusammenfiel [Ohn98].

Die Magnetotransport-Charakteristika unterhalb der Curie-Temperatur sind dominiert vom Anomalen Hall-Effekt, Negativem Magnetowiderstand sowie Anisotropien in der Magnetisierung. Aus diesem Grund stellt die Bestimmung der Ladungsträgerdichte in GaMnAs ein ernsthaftes Problem dar. Punktuell wurden Ladungsträgerdichten bestimmt, indem man Hallmessungen bei sehr tiefen Temperaturen und extrem hohen Magnetfeldern durchführte. Die oben erwähnte Rekordprobe wurde bei 50 mK und 27 T vermessen und wies eine Lochdichte von etwa  $3,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  auf [T.D00], [Omi00].

Wie bereits erwähnt gelang Thomasz Dietl die erste erfolgreiche quantitative Beschreibung des Ferromagnetismus in GaMnAs auf theoretischer Ebene [Die10]. Er verwendete ein Mean-Field-Zener-Modell, bei dem die itineranten Ladungsträger nach Zener die magnetische Wechselwirkung zwischen den lokalisierten d-Zuständen des Mangans vermitteln. Die Magnetisierung der Löcher und Mangan-Ionen in der Mean-Field-Theorie homogen über den Kristall verteilt angenommen. Eine exaktere und allgemeiner verwendbare Be-

beschreibung für eine indirekte Austauschwechselwirkung liefert die Beschreibung nach Ruderman, Kittel, Kasuya, und Yosida: Die sogenannte RKKY-Wechselwirkung [Nol86]. Sie berücksichtigt zusätzlich die Oszillation der Spin-Polarisation der Elektronen um eine magnetische Störstelle indem die Kopplungskonstante  $J_{ij}$  im effektiven Hamilton-Operator der Wechselwirkung  $H = -2 \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  oszilliert:

$$J_{ij} \propto \frac{\sin(x) - x \cdot \cos(x)}{x^4}, x = 2r_{ij}k_F \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $r_{ij}$  der Abstand der lokalisierten Spins.

Es kann gezeigt werden, dass im Falle von GaMnAs beide Theorien die gleichen Ergebnisse liefern, da der mittlere Abstand zwischen den Ladungsträgern größer ist als derjenige der lokalisierten Spins [TD01], und dadurch, ebenso wie beim Zener-Modell, kein oszillatorisches Verhalten der Kopplung zu erwarten ist. Trotzdem gilt die RKKY-Wechselwirkung als die grundlegende Theorie, denn mit ihr konnte auch das Interlayer Exchange Coupling zwischen GaMnAs-Schichten über nichtmagnetische, wohl aber p-dotierte Zwischenschichten erklärt werden. Mittels Beugung polarisierter Neutronen konnte eine antiferromagnetische Kopplung nachgewiesen werden, während die Kopplung ohne Dotierung ferromagnetisch war [Chu08] [Kir07] [San05] [Lei11].

Einer der großen Vorzüge der Beschreibung nach Dietl ist, dass mit diesem Modell die Curie-Temperatur quantitativ berechnet werden konnte, zumindest in dem damals experimentell erschlossenen Parameterraum und für nicht allzu geringe Ladungsträgerdichten. Um dieses Ziel zu erreichen bedarf es einer Minimierung des Ginzburg-Landau Funktional der freien Energie. Das Funktional kann unterteilt werden in einen Anteil, der die lokalisierten Spinmomente repräsentiert:  $F_S[M] = - \int_0^M dM_0 H(M_0)$  [T.D00], und einen Ladungsträger-Anteil:  $F_C(p, M) = \int_0^p dp' \epsilon(M, p')$  [TD01]. Hier wird die Valenzbandstruktur von GaAs mit ihren anisotropen effektiven Lochmassen durch den zusätzlichen pd-Austausch mit den lokalisierten Momenten verknüpft. Somit können auch Vorhersagen über Verspannungen im Kristall und die Orientierung der Magnetisierung getroffen werden.

Bereits zum Zeitpunkt der Veröffentlichung des Mean-Field-Zener-Models war man sich seiner Grenzen bewusst:

Da GaMnAs ein System darstellt, dessen Ladungsträger sich teilweise an der Grenze zur Lokalisierung befinden, wurde über eine durch die Unordnung im Kristall verursachte statische Phasenseparation spekuliert [T.D00]. Es sollten Gebiete in GaMnAs entstehen, in denen die Ladungsträger in ausgedehnten Zuständen vorliegen, und zusätzlich sollten Bereiche existieren, in denen die Ladungsträger in einfach besetzten Zuständen gebunden sind.

Bei der Berechnung der Curie-Temperatur müssen Kompensations-Effekte und antiferromagnetische Kopplung zwischen den substitutionellen Manganstörstellen berücksichtigt werden. Es wird daher notwendig, auf effektive Größen von Mangankonzentration oder Temperatur in der verwendeten Brillouin-Funktion in  $H(M)$  zurückzugreifen. Letztendlich ergibt sich aber ein formell sehr einfacher Zusammenhang:

$$T_C \propto x_{eff} * p^{1/3} \quad (2.2)$$



Auf diese Weise können GaMnAs-Schichten miteinander verglichen werden, die einen mittleren Mangangehalt und eine geringen Defektdichte aufweisen. Sind die Proben allerdings durch Defekte stark kompensiert, sehr dünn und enthalten besonders viel Mangan, ist es unerlässlich, Transportmessungen mit Magnetometrie zu kombinieren und die entsprechende GaMnAs-Schicht individuell und selbstkonsistent zu modellieren (vgl. [Saw09]).

## 2.4 Bedeutende Entwicklungen seit 2000

In den auf Ohnos Publikation folgenden Jahren wurde der Rekord für die Curie-Temperaturen vor allem durch die Technik des Annealing gesteigert:

In dem man die Schichten nach dem Wachstum knapp unterhalb der jeweiligen Wachstumstemperatur temperierte, konnten nun Curie-Temperaturen von über 140 K erreicht werden [Edm02b]. Bald verstand man auch, dass die Verbesserung in den magnetischen Eigenschaften durch die Diffusion von Mangan-Interstitial-Defekten zur Oberfläche und ihrer dortigen Passivierung erfolgte [Edm04]. Dies wird in den Abschnitten 3.8 und 3.4 genauer erläutert. Weitere Steigerungen der Curie-Temperatur waren zusätzlich mit einer Erhöhung des Mangangehalts verbunden und führten zu 173 K [Jun05], 180 K [Ole08] und 185 K [Nov08a]. Auch für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten GaMnAs-Proben wurde der Annealing-Prozess optimiert. Dies wird in Abschnitt 3.8 und speziell für dünne Proben in Abschnitt 7.3 vorgestellt.

Durch eine Feinabstimmung der Wachstumsparameter und durch eine bessere Kontrolle derselben wurde es in den letzten ca. fünf Jahren möglich die Mangankonzentration immer weiter zu steigern. In den Veröffentlichungen [Ohy07] [Che09] und [Mac08] wurde Mangankonzentrationen von 20 % und darüber erreicht, wie es auch in der vorliegenden Arbeit der Fall ist. Der Rekord der Curie-Temperatur in ausgedehnten GaMnAs-Schichten konnte so auf etwa 190 K erhöht werden [Che09]. Dieses Ziel – die Erhöhung der Curie-Temperatur die Erhöhung der Mangankonzentration – lag neben der Verbesserung der Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit des Wachstumsprozesses auch im Fokus dieser Arbeit und wird in Kapitel 6 besprochen.

Eine wichtige Eigenschaft von GaMnAs ist das große Spektrum seiner magnetischen Anisotropien. Die Klärung ihrer Herkunft war in den letzten zehn Jahren Gegenstand intensiver Forschung. Die Problematik wird in Abschnitt 4.1 erläutert. In Abschnitt 6.4.3 wird mit SQUID-Messungen, welche am Rande der Probencharakterisierungen entstanden, ein kleiner Beitrag zur noch immer anhaltenden Diskussion geliefert.

Ein noch heftiger umstrittener Punkt ist nach wie vor der exakte Verlauf der Bandstruktur nahe der Fermi-Energie: Konkret betrifft dies die Frage, ob bei ferromagnetischem GaMnAs wie in Abbildung 2.2 dargestellt, das Störstellenband mit dem Valenzband verschmolzen ist und sich die Fermi-Kante im Valenzband befindet, oder ob sie in einem abgespaltenen Störstellenband verbleibt. Die zum Zener-Modell (Abschnitt 2.3) alternativen Impurity-Band Modelle werden in Abschnitt 4.4 vorgestellt. Beide zusammen bilden die Grundlage für die Diskussion einiger Proben in den Kapiteln 6 und 7, welche an den Grenzen des Bereichs ferromagnetischer Proben im Parameterraums gewachsen wurden.

Stark verknüpft mit dieser Thematik ist die Frage nach der Homogenität von GaMnAs,

sowohl im Hinblick auf die Mangan-Verteilung im Kristall, als auch auf die DOS und die magnetischen Eigenschaften. Dies wird in Abschnitt 3.6 im Rahmen des Kristallwachstums besprochen.

Als eine letzte wichtige Neuerung auf dem Gebiet der GaMnAs-Forschung sei nochmals der Proximity Effekt von Eisen auf GaMnAs erwähnt (Anhang C), da es hiermit zum ersten Mal gelang, in GaMnAs- Schichten eine ferromagnetische Ordnung bei Raumtemperatur aufrecht zu erhalten [MS08], [Spe09], [Spe10], [Ole10]. Damit verbunden waren auch neue Techniken zur Untersuchung von GaMnAs am Synchrotron (Anhang C).

# Kapitel 3

## Herstellung von epitaktischem GaMnAs

### 3.1 Aufbau und Funktion der Spintronik-Kammer

#### 3.1.1 Architektur und Vakuumsystem

Die Herstellung der untersuchten GaMnAs-Schichten erfolgte mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) in der Spintronik-Anlage des Lehrstuhls. Hierbei handelt es sich um eine modifizierte GenII-Anlage von Veeco für III/V-Halbleiter, die auf hohe Vakuumqualität und damit hohe Reinheit der hergestellten Halbleiterstrukturen (mithin hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten) optimiert ist. Als Gruppe III-Elemente stehen Gallium und Aluminium zur Verfügung, Arsen als Gruppe V-Element; des Weiteren Mangan, Indium sowie Kohlenstoff und Silizium als Dotierstoffe. Die Verwendung von Mangan wirkt sich zwar negativ auf die Reinheit der produzierten Halbleiterkristalle aus, ist aber unabdingbar für das epitaktische Wachstum von GaMnAs-Schichten und damit zur Herstellung von Heterostrukturen für die Spin-Injektions.

Die Spintronik-Kammer ist mittlerweile Teil des Regensburger MBE-Clusters (Abbildung 3.1). Über einen gemeinsamen Transferkanal können Strukturen aus der Spintronik-Kammer in eine Metall-MBE-Anlage und in absehbarer Zukunft auch in eine Gruppe-IV-Kammer verbracht werden. Zeitweise war auch eine mobile Metall-Kammer mit dem System verbunden, welche neben der Spintronik-Kammer für die Herstellung der Halbleiter-Metall Strukturen aus [Son11], [Spe10] und [End11] verwendet wurde.

Die Epitaxie der GaMnAs-Schichten erfolgte auf 2Zoll-GaAs-Wafern, welche mit flüssigem Gallium auf Tantal-Haltern befestigt wurden. Nach dem Einschleusen und einem ersten Heizschritt in der Schleuse wird jeder Wafer-Halter noch einmal einzeln auf einer Heizstation im Transfer-Kanal erhitzt, um Wasser und sonstige Anhaftungen zu entfernen. Anschließend erfolgt der Transfer des Wafers auf den Manipulator in der Wachstumskammer, wo der eigentliche Wachstumsprozess stattfindet und die Substrate auf Temperaturen von bis zu 650 °C gebracht werden können (Abbildung 3.2). Bis auf die nötigen Durchführungen für z.B. Messgeräte, Effusionzellen und Fenster ist der Manipulator vollständig von einem Kühlschild umgeben, der mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist. Der Kühlschild trägt die Hauptlast bei der Absorption des vergleichsweise hohen Arsendrucks während der Epitaxie und sorgt zusammen mit der 400 mm-Kryopumpe für einen Basisdruck von  $< 1 \cdot 10^{-12}$  mbar. Um auch den Wasserstoff-Partialdruck zu minimieren, vor allen beim erstmaligen Abpumpen nach einer Kammeröffnung, steht zusätzlich ein Titan-Sublimator

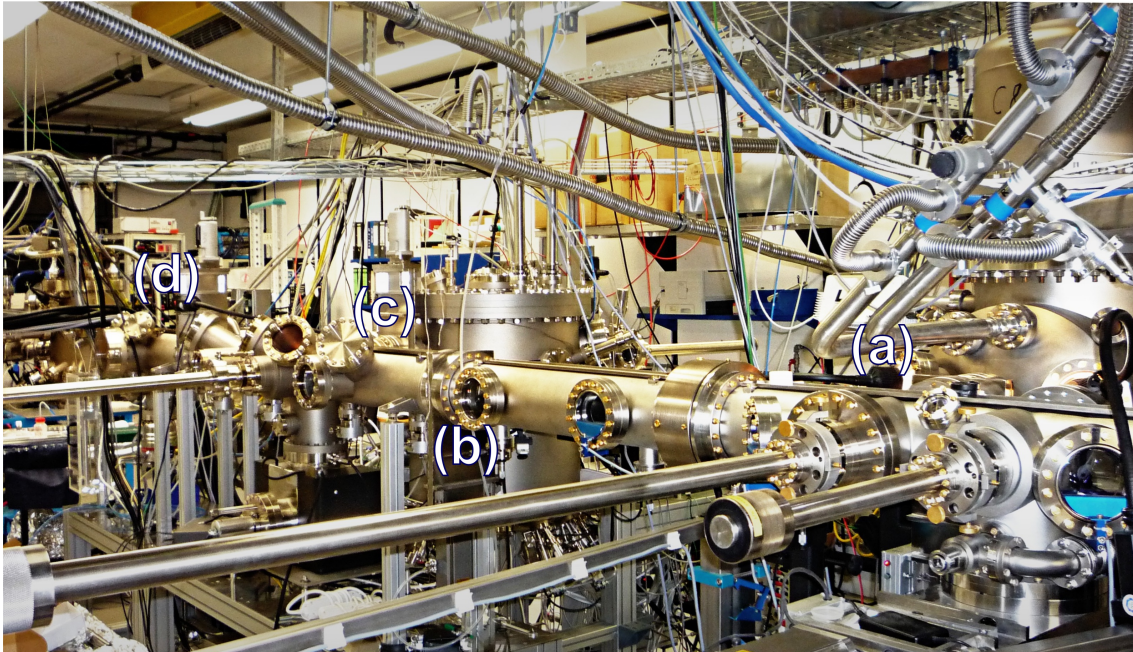


Abbildung 3.1: Der Regensburger MBE-Cluster: (a) Die III-V Spintronik-Kammer, (b) hier war zeitweise eine transportable Metall-Kammer angeflanscht, (c) eine Kammer zur Epitaxie vom Metallen, (d) künftig wird auch die Silizium/Germanium-Kammer dem Transferkanal verbunden sein.

zur Verfügung. Weil das Abpumpen der Schleuse sowie die Herstellung Vor- bzw. Hochvakuums über Stickstoff-gekühlte Sorptionspumpen erfolgt, ist das Vakuumsystem insgesamt ölfrei und garantiert deshalb eine optimale Vakuumqualität in der Kammer.

Allein für das Wachstum von GaMnAs ist das Vakuumsystem der Spintronik-Kammer, welches ja sehr stark von Defekten geprägt ist, mehr als ausreichend: Denn dass auch in einer vergleichsweise einfachen Anlage ohne Kühlschilde exzellentes GaMnAs gewachsen werden kann, wurde durch Vit Novak gezeigt, dem an einer solchen Anlage die Herstellung von Proben mit sehr hohen Curie-Temperaturen gelang [Nov08a].

Für die Einbettung des GaMnAs z.B. in eine Heterostruktur zur Spininjektion, ist die hohe Qualität der Kammer aber durchaus ein großer Vorteil. Zudem wird sie auch noch für andere Projekte genutzt, wie z.B das Wachstum von GaAs Nanowires und für Indium-haltige III/V-Systeme.

### 3.1.2 Überwachung des Vakuums

Um den Zustand der Kammer zu kontrollieren, verfügt die Anlage über eine Reihe von Instrumenten:

Zum einen befindet sich außerhalb des Kühlschildes eine Extraktor-Messröhre (Abbildung 3.2). Diese bestimmt den Hintergrunddruck, welcher sich nach etwa einem Tag Wachstumspause bei etwa  $2 \cdot 10^{-11}$  mbar befinden sollte.

Zum anderen ist innerhalb der Kühlschilds, an der Rückseite des Manipulators, ist die so-

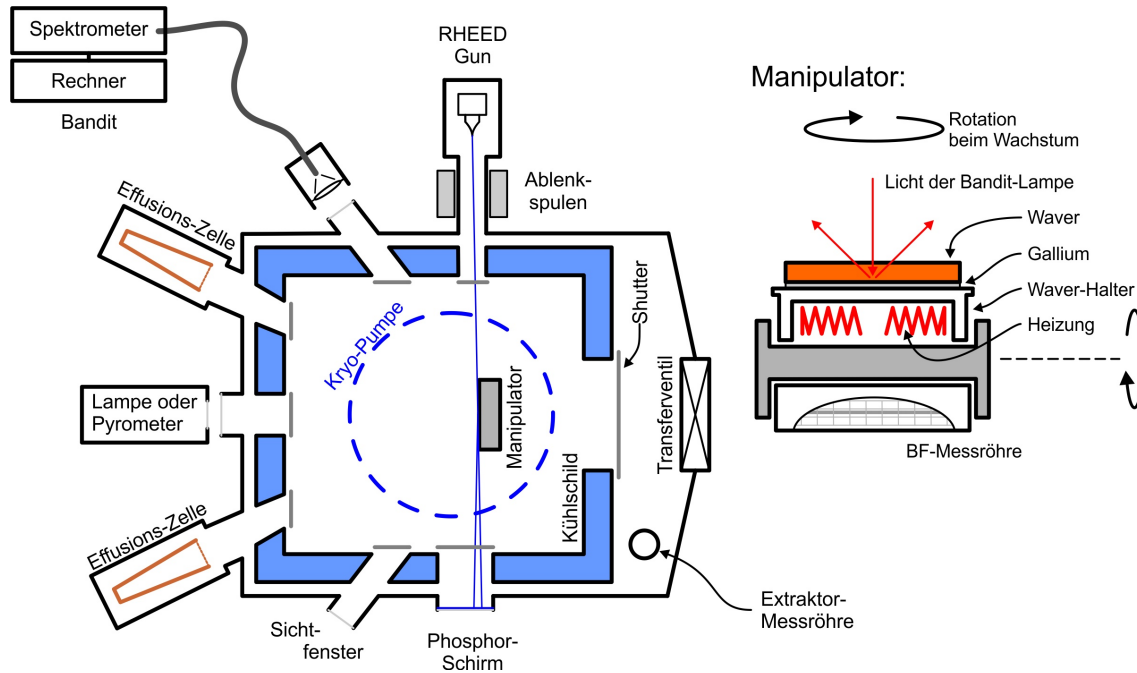


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der Wachstumskammer, rechts: Manipulator mit dem Lichtweg der Bandit-Lampe

genannte Beam-Flux-(BF) Messröhre (Abbildung 3.2) angebracht. Über den Manipulator kann sie in Richtung der geöffneten Zellen geschwenkt werden und so das Verhältnis der Materialflüsse (BEP-Verhältnis) bestimmen. Typische Drücke reichen von maximal etwa  $1 \cdot 10^{-5}$  Torr für Arsen bis minimal ca.  $3 \cdot 10^{-10}$  Torr für Mangan bei GaMnAs-Proben mit sehr geringer Mangankonzentration. Der Druck innerhalb des Kühltisches ist stark anisotrop: Zeigt die BF-Röhre nach oben in Richtung der Kryopumpe, so ist auch bei heißen (geschlossenen) Zellen kein Restgas messbar. Aus Richtung der heißen, geschlossenen Zellen beträgt der Arsen-Hintergrunddruck jedoch abhängig vom Zustand des Arsen-Crackers (Abschnitt B.1) etwa  $2 - 5 \cdot 10^{-9}$  Torr. Deshalb bedarf es einiger Vorkehrungen, um solche geringen Drücke noch zuverlässig messen zu können (Abschnitt 3.3).

Außerdem befindet sich ein Massenspektrometer innerhalb des Kühltisches, mit dem Verunreinigungen elementspezifisch (d.h. nach ihrem  $e/m$ -Verhältnis) nachgewiesen werden können. So kann in der Spintronik-Kammer ein deutlicher Partialdruck mit Massenzahl 25 nachgewiesen werden. Man kann davon ausgehen, dass es sich dabei um Mangan handelt, da es die einzige Verunreinigung ist, welche bei erhöhtem Arsendruck, also geöffnetem Arsenventil, reduziert wird. Erklären ließe sich das z.B. durch die Bildung von MnAs.

Solche geringen Verunreinigungen machen sich aber auch indirekt im Wachstum von Kontrollstrukturen bemerkbar. So schränken tiefe Störstellen wie Mangan die Beweglichkeit von 2DEGs beträchtlich ein. Während in einer fast baugleichen MBE-Kammer des Lehrstuhls Wegscheider an der ETH Zürich routinemäßig MDSI-Strukturen mit einer Beweglichkeit von über  $15\,000\,000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  gewachsen werden, liegen die höchsten an der Spintronik-Kammer erreichten Werte bei etwa  $3\,000\,000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ .

## 3.2 Kontrolle des Wachstumsprozesses

### 3.2.1 Pyrometrie

Ein sehr wichtiger Parameter für das Probenwachstum ist die Substrat-Temperatur. Das übliche Verfahren bei III/V-MBE-Kammern ist für diesen Zweck die Pyrometrie:

In der Spintronik-Kammer kann hierfür am Pyro-Port die von der Probe und dem Substrathalter abgegebene Infrarot-Strahlung aufgefangen werden (Abbildung 3.2). Für hohe Temperaturen ( $T_S > 400^\circ\text{C}$ ) wird dazu ein Pyrometer vom Typ Ircon-2000 verwendet. Es integriert die Strahlungsintensität in einem Wellenlängen-Band von  $0,7\ \mu\text{m}$  bis  $1,0\ \mu\text{m}$  und berechnet die Substrat-Temperatur mit dem Emissionsgrad von GaAs und dem Planckschen Strahlungsgesetz. Wird bei mittleren Temperaturen ( $T_S \leq 500^\circ\text{C}$ ) gewachsen, wie es beispielsweise bei relaxierten Puffern erforderlich ist, so wird für gewöhnlich das Impac-IP120-Pyrometer verwendet, dessen IR-Band bei  $2,0\ \mu\text{m}$  bis  $2,8\ \mu\text{m}$  liegt. Weil bei der Pyrometrie das Messergebnis von der Intensität der aufgefangenen IR-Strahlung abhängt, wird es z.B. von der IR-Absorption im Pyrometerfenster oder Reflexionen in der Kammer beeinflusst. Zudem ist nicht bekannt, welchen Beitrag der Substrat-Halter zur Messung liefert, da GaAs in den vermessenen Wellenlängenbereichen zum großen Teil transparent ist (Abbildung 3.3). Deshalb müssen Pyrometer für die jeweilige Wachstums-Kammer geeicht werden. Als Fixpunkt eignet sich dafür die Desorptions-Temperatur des natürlichen Oxids der GaAs-Wafer, die bei etwa  $580^\circ\text{C}$  liegt (Anhang B). Alternativ kann auch der Wechsel von bestimmten Oberflächen-Rekonstruktionen bei einem festgelegten Arsendruck verwendet werden.

Bei den Temperaturen unter  $300^\circ\text{C}$ , welche das GaMnAs-Wachstum erfordert, steht man allerdings mit der Pyrometrie vor großen Problemen. Die Strahlungsleistung ist in diesem Bereich bereits so gering, dass Reflexionen von IR-Strahlung aus den Zellen das Ergebnis massiv verfälschen: Typischerweise, und je nach Beschaffenheit der Oberfläche des Wafer-Halters, um  $30 - 50^\circ\text{C}$  bei einer Ausgangstemperatur von  $230^\circ\text{C}$ . Weil die Wafer-Halter während des Wachstums rotiert werden und dies mit einem leichten Neigen des Halters in Bezug auf die Rotationsachse verbunden ist, schwankt dieser unerwünschte Offset innerhalb einer Rotationsperiode deutlich.

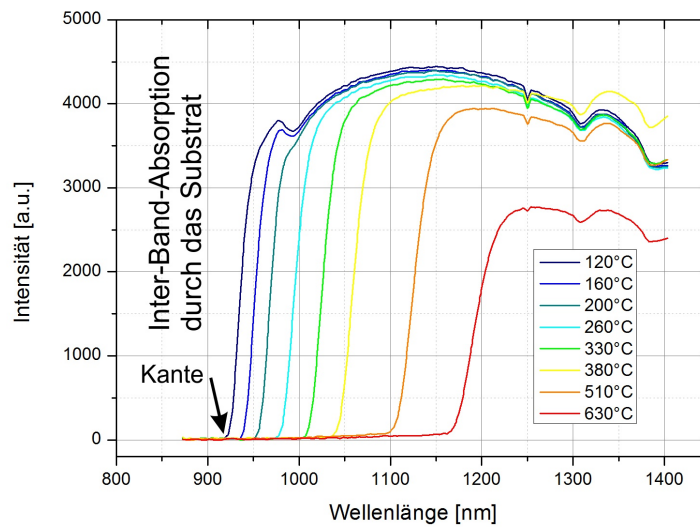
### 3.2.2 Bandkanten-Absorptions-Spektroskopie

Speziell bei der Messung von niedrigen Substrat-Temperaturen hat sich deshalb in den letzten Jahren das Verfahren der Bandkanten-Spektroskopie (BES) durchgesetzt, mit dem die Temperatur mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 2^\circ\text{C}$  ermittelt werden kann.

An der Spintronik-Kammer steht für dieses Verfahren das kommerzielle Bandit-System von k-space zur Verfügung, welches im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal in Regensburg für das Wachstum von GaMnAs eingesetzt wurde. Sein Funktionsprinzip lässt sich anhand von Abbildung 3.2 erläutern: Das Licht einer 140 W starken regelbaren Halogenlampe wird mit Hilfe einer Linse und einer Blende zu einem breiten Parallelbündel geformt und über den Pyroport auf den Wafer gelenkt. Dort wird es an der rauen Rückseite des Wafers diffus in alle Richtungen gestreut. Der hochfrequente Anteil des Lichts wird durch optische Übergänge vom Valenz- in das Leitungsband des Substrats absorbiert. Ein Teil

des reflektierten Lichts wird nun am Detektor-Port mit Hilfe einer Optik in eine Glasfaser eingekoppelt und in einem kleinen Spektrometer mit einem InGaAs-Array detektiert. Da nun die Bandlücke des Wafers von seiner Temperatur abhängt, trägt das reflektierte Restlicht die gewünschte Information. Eine tiefgreifendere Abhandlung über BES ist in [Rei05] zu finden, worin die Anwendbarkeit von BES in Regensburg mittels eines Eigenbaus zum ersten Mal getestet wurde. Das hier verwendete Bandit-System liefert IR-Spektren wie sie in Abbildung 3.3 dargestellt sind. Details zu den Parametern für die Auswertungen befinden sich in Anhang B.

Abbildung 3.3: Temperaturabhängigkeit der IR-Absorptionskante eines GaAs-Wafers gemessen mit Bandit - unprozessierte Daten.



Neben der erhöhten Genauigkeit besitzt BES einige weitere immanente Vorteile gegenüber der Pyrometrie: Da das Ergebnis nicht von der Intensität der aufgefangenen Strahlung abhängt, ist das Bandit-System beispielsweise nicht anfällig für Reflexionen innerhalb der Kammer oder für Absorptionen an den Fenstern. Zudem wird zwar durch die Bestrahlung mit der Lampe die Temperatur des Wafers beeinflusst [Nov08b], doch reicht im Normalfall bereits ein Bruchteil der Maximalleistung der Lampe für eine Messung aus. Man erhält also im Gegenteil neben der Manipulator-Heizung noch eine zweite Möglichkeit die Temperatur eines Wafers zu regeln, was sich für die Temperatur-Stabilisierung des GaMnAs-Wachstumsprozesses als nützlich erweist (Anhang B).

Ein Nachteil des Verfahrens besteht in seinen mäßigen Leistungen bei sehr hohen Temperaturen: Zum einen existieren für den Bereich von  $T \geq 600^\circ\text{C}$  kaum Eichkurven und zum anderen macht sich in diesem Bereich bereits deutlich die von Wafer und Halter abgegebene Schwarzkörperstrahlung bemerkbar. Man muss also bei jeder Änderung der Substrattemperatur den IR-Hintergrund neu bestimmen, was bei Temperaturen von unter  $300^\circ\text{C}$  nicht erforderlich der Fall ist.



### 3.2.3 RHEED

Ein weiteres wichtiges Instrument zur insitu-Charakterisierung ist die reflektive Beugung hochenergetischer Elektronen an der Probenoberfläche. Dabei wird ein Elektronenstrahl aus einer Wolfram-Kathode mit 15 kV unter einem sehr flachen Einfallswinkel auf den Wafer gelenkt und das entstehende Beugungsbild an einem der Kathode gegenüberliegenden Phosphorschirm aufgefangen (Abbildung 3.2).

Bei der Ewald-Konstruktion des Beugungsvorgangs sind bei RHEED zwei Dinge ausschlaggebend: Erstens wird im Normalfall an einer sehr glatten Oberfläche und wegen der geringen Eindringtiefe der Elektronen somit quasi zweidimensionalen Struktur gebeugt, was hat zur Folge hat, dass die reziproken Gitterpunkte in der Ewald-Konstruktion zu Stäben verzerrt werden (Abbildung 3.4). Zum zweiten sind die  $k$ -Vektoren der Elektronen aufgrund ihrer Masse im Vergleich zu den reziproken Gitterkonstanten sehr lang. Es werden daher ohne Probleme mehrere Beugungsreflexe innerhalb des kleinen Raumwinkelbereichs des RHEED-Schirms angeregt. Wie in Abbildung 3.4 dargestellt, erhält man somit Beugungsreflexe, welche auf Kreisen um den direkten (ungebeugten) Strahl liegen. Diese werden Lauekreise genannt. Der zentrale Beugungsreflex oder Spiegelreflex entspricht dem reziproken Gitterpunkt (0,0) und fällt mit der spiegelnden Reflexion der Elektronen zusammen, wenn die Kristalloberfläche parallel zu einer entsprechenden Symmetrieebene liegt.

Einzelheiten der für von GaMnAs wichtigen Beugungsmuster werden in Abschnitt 3.5 anhand des Wachstumsprozesses erläutert. Eine Übersicht über alle für das GaMnAs-Wachstum und die Herstellung GaMnAs-haltiger Heterostrukturen wesentlichen RHEED-Muster ist in Anhang B zu finden.

### 3.2.4 Optik

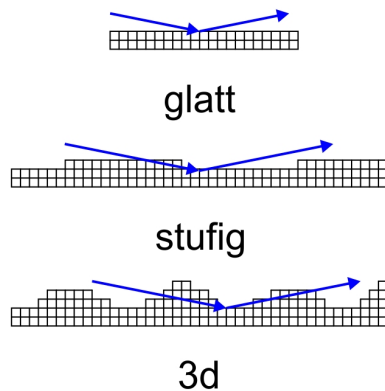
Aufgrund der geringen Kohärenzlänge der Elektronen bei RHEED kann mit diesem Verfahren die Oberfläche nur unterhalb der Mikrometer-Skala charakterisiert werden. Treten etwa beim Wachstum eines relaxierten Puffers viele große Versetzungen auf, so kann die Ausbildung dieses sogenannten crosshatchings mit dem Auge verfolgt werden. Auch die Qualität von stark p- oder n-dotierten Schichten kann ergänzend zu RHEED besser beurteilt werden. Die starke Lampe des Bandit-Systems leistet dabei wertvolle Dienste: Bereits sehr kleine Defekte auf der  $\mu\text{m}$ -Skala wie die so genannten *oval defects* [Ger09] sind gut erkennbar.

## 3.3 Die Mangan-Zellen

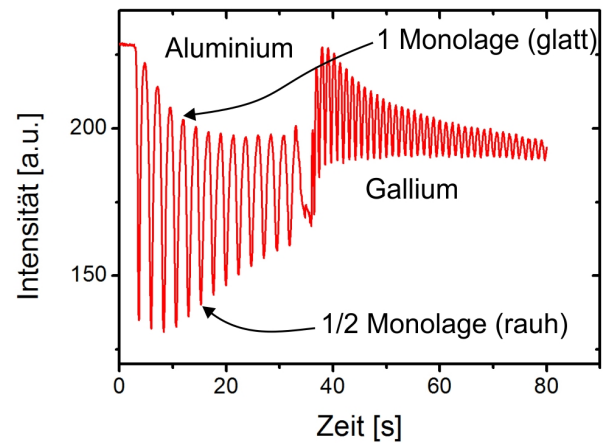
Im Folgenden wird der Aufbau und die Funktionsweise der in dieser Arbeit verwendeten Mangan-Zellen erläutert. Die weiteren Zellen der Kammer werden in Anhang B beschrieben.



a) Oberflächen-Morphologie:



c) RHEED-Oszillationen:



b) Ewald-Konstruktion:

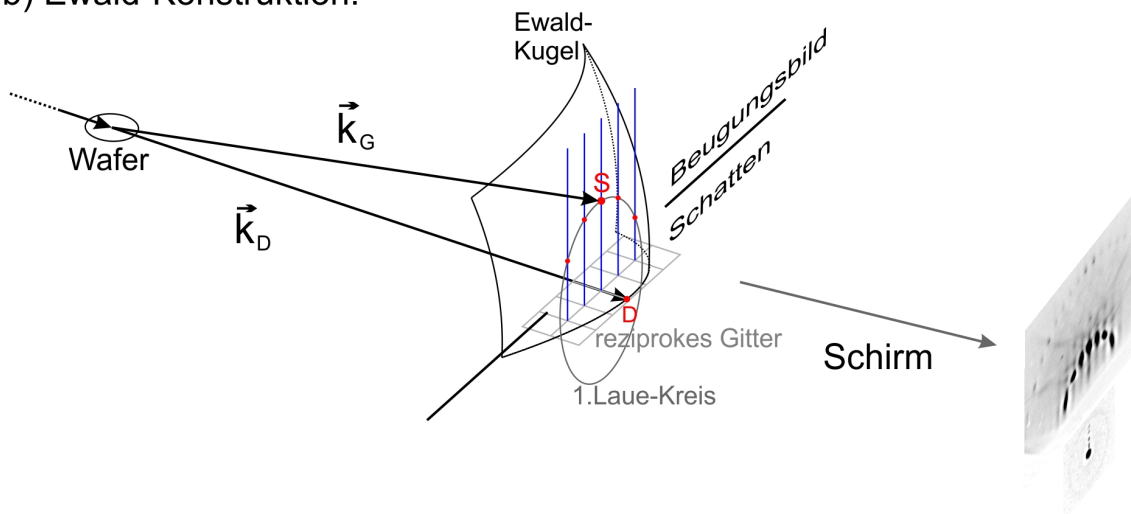


Abbildung 3.4: Prinzip der Elektronenbeugung bei RHEED: Je nach Rauigkeit der Oberfläche (a) erhält man unterschiedliche Beugungsmuster und Intensitäten, welche entweder mehr einer 2dimensionalen oder einer 3dimensionalen Struktur entsprechen (b). Dadurch kann auch das Wachstum einzelner Monolagen verfolgt werden, was für die Eichung der Wachstumsraten bei Gallium benutzt wird (c), vergleiche auch Anhang B.1.

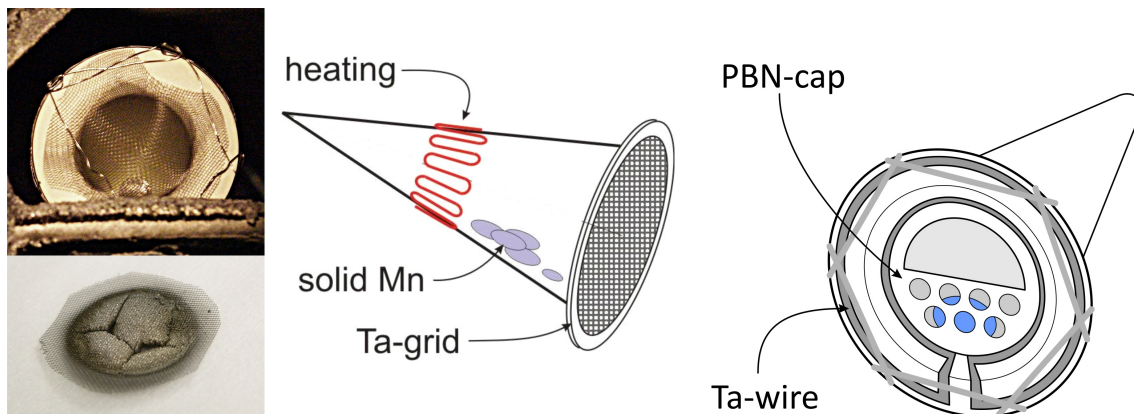


Abbildung 3.5: Aufbau der zwei während der Arbeit verwendeten Mangan-Zellen: Links ist die alte Zelle mit Tantal-Gitter dargestellt, welches nach sich und nach mit Mangan belegte (Foto unten). Rechts ist die neue Zelle mit PBN-Verschluss skizziert.

### 3.3.1 Aufbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit zwei etwas unterschiedlichen Mangan-Zellen gearbeitet. Das Mangan, welches anfangs als stabförmiger Feststoff vorliegt, wurde dabei jeweils wie in Abbildung 3.5 dargestellt in einen konischen Tiegel aus pyrolytisch abgeschiedenem Bornitrid (PBN) eingebracht. Ab etwa 700 °C sublimiert es und zerfällt nach und nach in kleinere Stücke. Für die Mangan-Zelle wurde ein Zellen-Flansch verwendet, der etwa 10° aus der Waagrechten nach unten geneigt ist, was gewährleisten soll, dass Manganstücke innerhalb der Zelle möglichst wenig verrutschen. Die beiden verwendeten Zellen unterschieden sich lediglich in der Abdeckung der Tiegelöffnung: In der alten Zelle wurde ein Tantal-Gitter verwendet, um zu verhindern, dass Teile des Mangans aus der Zelle fallen können. Dieses belegte sich nach und nach mit Mangan (Abbildung 3.5) und sorgte mit großer Wahrscheinlichkeit für einen bedeutenden Beitrag der Mn-Evaporation dieser Zelle (nächster Abschnitt). In der neuen Zelle, welche von Dieter Schuh entworfen wurde, übernimmt eine perforierte PBN-Scheide diese Aufgabe. Sie wird von einem Tantaldraht in der Zelle gehalten, sodass das Mangan auf seinem Weg zum Manipulator nicht mit Tantal in Berührung kommt, um Anlagerungen wie in der alten Zelle zu vermeiden.

In Abbildung 3.6 ist die Entwicklung der Effusions-Effizienz, also welcher Mangan-Partialdruck bei einer bestimmten Zell-Temperatur erreicht wird, für die alte und die neue Mangan-Zelle dargestellt. Wie deutlich zu sehen ist, steigt bei beiden Zell-Architekturen der Mangan-Partialdruck jeweils exponentiell mit der Temperatur an, wenn man nur die Daten innerhalb eines Monats betrachtet. Dies ist vollkommen analog zu konventionellen Gallium-Zellen (Abbildung B.1). Allerdings stieg entgegengesetzt dazu die Effizienz bei der alten Manganzelle mit der Zeit an. Dies muss als ein Effekt durch die Sublimation vom Tantal-Gitter angesehen werden, da die Effizienz bei der neuen Zelle lange Zeit nahezu unverändert blieb. Die letzte Veränderung (grün nach blau in Abbildung 3.6) erfolgte sprunghaft und kann mit einem Zerfall und Verrutschen des Manganstücks erklärt werden. Weiterhin spricht für eine starke Evaporation vom Tantal-Gitter der alten Mangan-Zelle, dass hier für eine ähnliche Effusion wie bei der neuen Zelle um über 100°C höhere Tem-

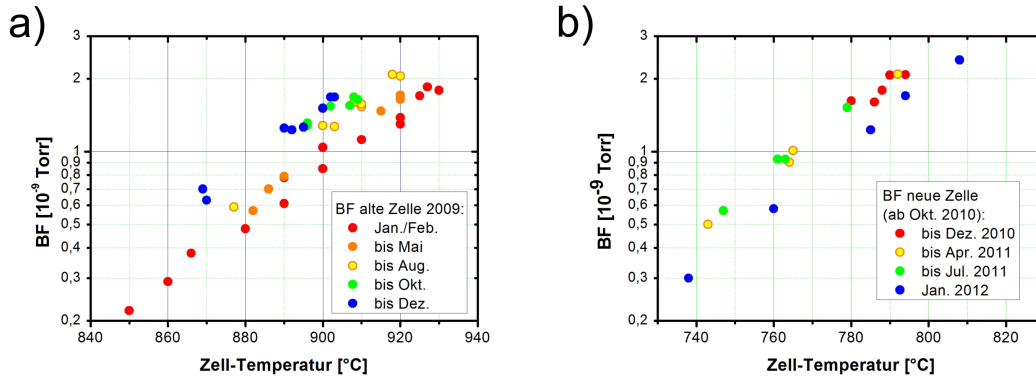


Abbildung 3.6: Änderung des gemessenen Mangan-Flusses in Abhängigkeit der Temperatur im Laufe der Zeit für (a) die alte Zelle und (b) die neue Zelle.

peraturen benötigt werden.

### 3.3.2 Eichung des Flusses

Für die Eichung des Mangan-Flusses existieren verschiedene Ansätze:

So kann etwa versucht werden auf einer GaAs-(001) Oberfläche hexagonales MnAs zu wachsen und daran RHEED-Oszillationen zu messen [Rei05]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierfür u.a. die Probe C081218A<sup>1</sup> hergestellt. Es gelang, eine MnAs-Schicht herzustellen, deren RHEED-Bild auf eine perfekt glatte Oberfläche schließen ließ, was sich durch die Ausbildung eines deutlichen Lauekreises zeigte (Abbildung 3.9). Allerdings waren trotzdem kaum RHEED-Oszillationen zu beobachten. Denn bei dieser Methode neben den geringen Wachstumsraten die Inkompatibilität der beiden Kristallstrukturen ein großes Problem: Zwar wächst das MnAs lokal epitaktisch auf, doch auf einer Längen-Skala von einigen  $\mu\text{m}$  bilden sich voneinander getrennte Inseln aus (Abbildung 3.8 c). Gerät das Wachstum der einzelnen Monolagen auf den Inseln außer Phase, wovon auszugehen ist, sind keine RHEED-Oszillationen mehr zu beobachten.

Eine zweite Möglichkeit zur Fluss-Eichung besteht im Vergleich der RHEED-Oszillationen von GaMnAs mit denen von GaAs mit gleicher Gallium-Rate:

Prinzipiell ist es möglich, beim GaMnAs-Wachstum sehr schöne RHEED-Oszillationen zu erzeugen, was z.B. bei der GaMnAs-RHEED-Probe C080912B erreicht wurde. Problematisch ist jedoch der große Unterschied in den absoluten Raten zwischen Gallium und Mangan: Bei einer theoretischen Mangankonzentration von 5 % bewirkt ein Fehler von 2 % in der GaMnAs-Rate bereits einen Fehler von 40 % im Ergebnis. Auch die Verwendung höherer Mangan-Konzentrationen ist keine Lösung. Mit erhöhten Mangan-Konzentrationen wird der Parameterraum, in welchem zweidimensionales Wachstum möglich ist, sehr klein. Sobald erstmals dreidimensionales Wachstum auftritt, ist die Probe verloren, da die Oberfläche nicht wieder wie bei GaAs oder AlAs durch Wachstum bei erhöhten Temperaturen geglättet werden kann.

<sup>1</sup>Zur Systematik der Probenamen siehe Anhang D.

Da für beide oben genannten Methoden eine eigene RHEED-Probe nötig und oft nur ein RHEED-Versuch pro Probe möglich ist, können sie nicht auf täglicher Basis angewandt werden. Deshalb wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem man selbst extrem geringe Mangan-Flüsse in der Spintronik-Kammer mit Hilfe der BF-Messröhre bestimmen kann – zuverlässig und an jedem Wachstumstag:

Das Prinzip der BF-Eichung ist vergleichsweise einfach: Die BF-Röhre an der Rückseite des Manipulators wird in Richtung der Zellen gedreht, immer in exakt in Wachstumsposition. Nach dem Öffnen des entsprechenden Shutters wird die Differenz zum Hintergrunddruck bestimmt. Für Gallium und Mangan lässt sich zusammen mit ihren Zelltemperaturen und den molaren Massen das Verhältnis der Flüsse der zwei Zellen, das sogenannte BEP-Verhältnis berechnen [Wur08]:

$$\frac{J_x}{J_y} = \frac{p_x}{p_y} \cdot \frac{\eta_y}{\eta_x} \sqrt{\frac{T_x M_y}{T_y M_x}} \quad (3.1)$$

Hierbei ist  $\eta$  die Ionisations-Effizienz eines Elements der Ordnungszahl  $Z$  in Bezug auf Stickstoff:

$$\frac{\eta}{\eta_{N_2}} = \frac{0,4 Z}{14} + 0,6 \quad (3.2)$$

Durch die Verwendung des Flussverhältnisses sollen etwaige Fehler in der Druckmessung minimiert werden. Die absoluten Mangan-Raten können anschließend über eine RHEED-Eichung des Galliumflusses berechnet werden. In der Praxis ist aber trotzdem eine Eichung des Verfahrens mit SIMS (Abschnitt 3.6) unabdingbar, um etwa konstruktionsbedingte Faktoren bei der Messung zu berücksichtigen. In die Mangan-Konzentration fließt also noch ein Eichfaktor  $f_{SIMS}$  mit ein und man erhält letztendlich die Konzentration  $c_{Mn}$  in Prozent aus

$$c_{Mn} = \frac{J_{Mn}/J_{Ga}}{J_{Mn}/J_{Ga} + 1} \cdot 100 \cdot f_{SIMS}. \quad (3.3)$$

Um die geringen Drücke der Mangan-Zelle noch bestimmen zu können hat sich folgende Vorgehensweise bewährt: Zunächst werden alle benötigten Zellen von Standby auf Wachstumstemperaturen gebracht. Das Arsen-Ventil muss dabei unbedingt geschlossen bleiben. Nun werden nacheinander Aluminium (falls später benötigt), Gallium und Mangan für jeweils 15 s geöffnet und die Differenz zum Hintergrunddruck notiert. Der Prozess wird etwa 1,5 h lang alle 5 min wiederholt. Dabei geschehen mehrere Dinge:

Zum einen verbessern die kurzen Gallium- und vor allem Aluminium-Stöße den mit der BF-Röhre gemessenen Hintergrunddruck. Der niedrigste auf diese Weise erreichte Druck lag bei  $5 \cdot 10^{-10}$  Torr.

Zum anderen nimmt aber auch der gemessene Differenzdruck der Zellen ab und nähert sich in etwa exponentiell einem Gleichgewichtszustand an (Abbildung 3.7b). Dies ist auch typisch für alle Gruppe-III-Zellen, betraf aber vor allem die alte Mangan-Zelle.

Als Letztes änderte sich bei der Einzelmessung, und das nur bei der alten Mangan-Zelle mit dem Tantal-Gitter, der charakteristische Verlauf während einer Druckmessung (Abbildung 3.7b). Während zu Beginn der Eichung der Druck nach 15 Sekunden noch steigt, ist er am Ende der Prozedur im Fallen begriffen. Dies ist durch das leichte Abkühlen der Zelle,

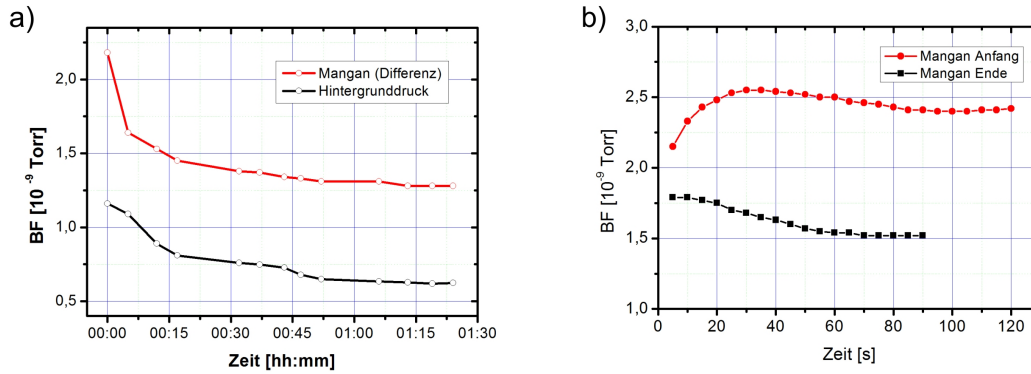


Abbildung 3.7: a) Verlauf der gemessenen Druck der Mangan-Zelle (Hintergrund-bereinigt, gemessen nach jeweils 15 Sekunden) sowie des Hintergrunddrucks, b) Verlauf des Mn-Drucks der alten Zelle zu Beginn und zum Ende der Eichprozedur.

das Öffnen des Shutters und die Trägheit des Systems beim Gegenregeln des Temperatur-Controllers auch zu erwarten. Auch wenn der Fluss aus der Zelle nach 15 Sekunden noch nicht ganz im Gleichgewicht war, wurde dieser Wert für die BF-Eichung verwendet, um eine allzu große Belastung der BF-Röhre mit Metallen zu vermeiden. Da das Gesamtsystem letztendlich aber in einen definierten und reproduzierbaren Zustand gebracht wurde, können die errechneten Flussverhältnisse über SIMS-Messungen an Eichproben in die gewünschten Mangankonzentrationen umgerechnet werden (Abbildung 3.14). Der Druck aus den übrigen verwendeten Zellen (neue Mangan-, sowie Gallium- und Aluminium-Zelle) verhielt sich bereits zu Beginn des Vorgangs annähernd konstant.

### 3.3.3 Fazit

Das neue Zellen-Design hat sich gegenüber der alten Zelle bewährt. Während sich am Tantal-Gitter der alten nach und nach Mangan anlagerte und schließlich die Zellenöffnung blockierte (Abbildung 3.5) ist dies beim PBN-Verschluss der neuen Zelle nach bisher ein- einhalb Jahren nicht der Fall. Es kann mittlerweile als gesichert gelten, dass der Großteil des Mangans vom Gitter sublimiert wurde, was die vergleichsweise hohen benötigten Zell-Temperaturen von  $900^{\circ}\text{C}$  und darüber erklärt. Weiterhin sind auch die Änderung des Mn-Flusses innerhalb eines BF-Eichprozesses erheblich geringer.

Das Verfahren der BF-Eichungen selbst hat sich ebenfalls bewährt. Änderungen in der Zelle, etwa durch eine Umlagerung des Mangans machen sich in einem Sprung der für einen bestimmten Mn-Druck benötigten Zell-Temperatur deutlich bemerkbar. In diesem Fall muss allerdings eine neue SIMS-Eichung durchgeführt werden.

## 3.4 Defekte in GaMnAs

Wie bereits in Kapitel 2 angesprochen, wird das Wachstum von GaMnAs maßgeblich bestimmt durch den Einbau von verschiedenen Defekten in den GaAs-Wirtskristall. Neben

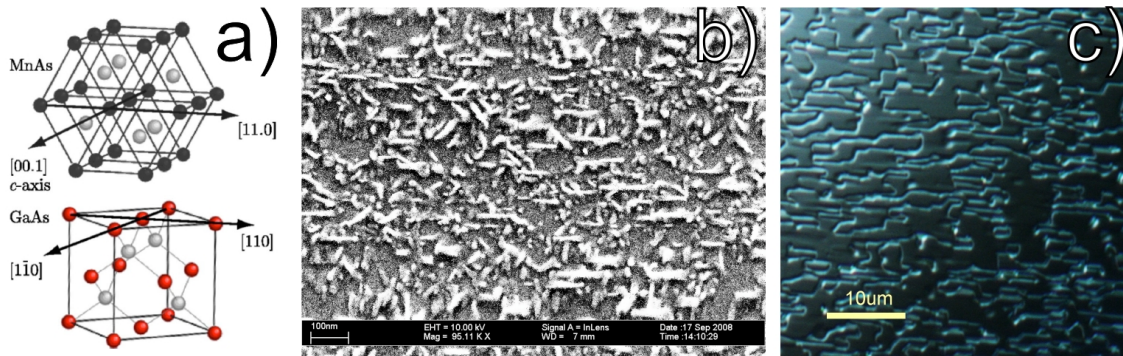


Abbildung 3.8: a) Orientierung von  $\alpha$ -MnAs auf GaAs(001); aus [Vid06]. b) GaMnAs-Oberfläche mit MnAs-Clustern (C080912A, REM-Aufnahme: Andreas Rudolph); c) MnAs gewachsen auf (001)-GaAs (C081218A).

dem erwünschten Mangan auf Gallium Plätzen  $Mn_{Ga}$  (Abschnitt 2.2) existiert noch eine Reihe weiterer Defekte, welche die Eigenschaften der GaMnAs-Schichten negativ beeinflussen:

### 3.4.1 MnAs-Cluster

Unter ungünstigen Wachstumsbedingungen können sich an der Oberfläche der Probe Cluster aus MnAs bilden. Diese besitzen eine hexagonale NiAs-Struktur<sup>2</sup> mit den Gitterkonstanten  $a = 3,725 \text{ \AA}$  und  $c = 5,713 \text{ \AA}$ . Die einzelnen Cluster weisen eine längliche Form auf und ihre Positionen und Ausrichtung scheinen geordnet (Abbildung 3.8).

Nach [Tak01] verhalten sich MnAs-Cluster in GaMnAs ferromagnetisch und weisen eine Curie-Temperatur von etwa 310 K auf (Abbildung 6.6c). Beim Wachstum machen sie sich durch ein typisches RHEED-Beugungsmuster in Richtung [110] bemerkbar (Abbildung 3.9a), während in Richtung  $[1\bar{1}0]$  keine Überstruktur im Beugungsmuster zu erkennen ist. Grundsätzlich kann hexagonales MnAs in zwei verschiedenen Arten auf (001)-GaAs wachsen. Beim Typ  $\alpha$ -MnAs liegt die c-Achse des MnAs parallel zur  $[\bar{1}10]$ -GaAs-Richtung (Abbildung 3.8a), bei  $\beta$ -MnAs parallel zu [110]. Von den RHEED-Bildern der Cluster konnte allerdings nicht auf die kristalline Orientierung der MnAs-Cluster geschlossen werden.

Manganarsenid-Cluster innerhalb einer GaMnAs-Schicht bilden sich auch durch nachträgliches Erhitzen nach Beendigung des Wachstums ab ca 400 °C [Sad11]. Aus diesem Grund und wegen einer möglichen Diffusion von Manganatomen in Wachstumsrichtung bildet GaMnAs normalerweise die abschließende (Halbleiter-)Schicht einer Heterostruktur. Für das Wachstum von qualitativ hochwertigen Standard-Heterostrukturen wie GaAs-Quantumwells sind die Einschränkungen in der Wachstumstemperatur zu groß.

<sup>2</sup>MnAs in Zinkblende-Struktur, dem abhängig von seiner Verspannung eine halbmetallische Bandstruktur vorhergesagt wurde [San00], ist bisher auf GaAs nur mit Hilfe einer dünnen InAs-Schicht [Kim06] oder direkt auf InP-Substraten hergestellt worden [Oom11]. Ob sich durch das nachträgliche Tempern von GaMnAs mit geringen Mangangehalt bei sehr hohen Temperaturen kubisches MnAs bilden kann ist umstritten: [LJ11], [Sad11]



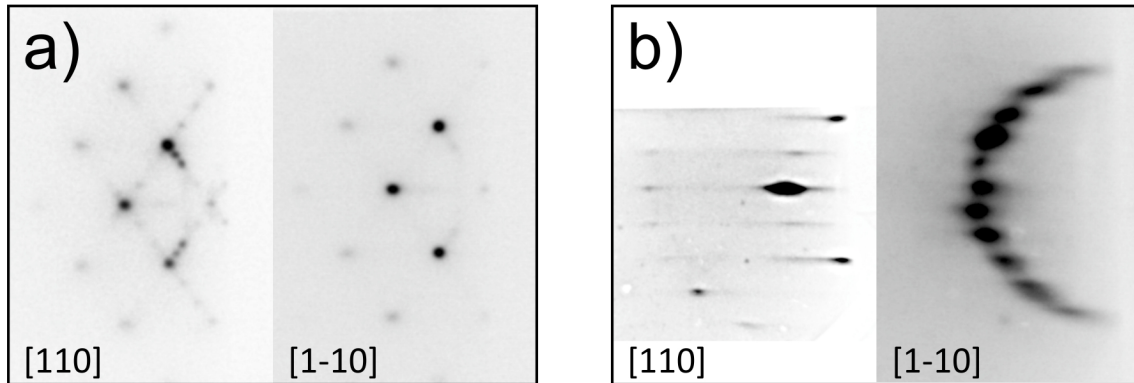


Abbildung 3.9: a) RHEED-Muster einer GaMnAs-Schicht mit MnAs-Clustern b) RHEED-Bild der MnAs-Probe aus Abbildung 3.8c).

### 3.4.2 Mangan-Interstitials

Bei den sogenannten Mangan-Interstitials ( $Mn_I$ ), also auf Zwischengitterplätzen eingebautes Mangan, handelt es sich wegen ihres großen Einflusses auf die Materialqualität um den bedeutensten Typ von Defekten:

Laut Theorie sind für Mangan drei Positionen von Zwischengitterplätzen denkbar [JB03], zwei tetragonale und eine mit hexagonaler Platzsymmetrie: Einer der tetragonalen Plätze besitzt vier Arsenatome als nächste Nachbarn und ist in Abbildung 2.3a) im Zentrum der Elementarzelle dargestellt. Analog dazu existiert auch die Anordnung mit vier Galliumatomen als nächsten Nachbarn (Position  $(3/4, 3/4, 3/4)$ ). Diese beiden tetraedrischen Plätze besitzen in etwa die gleiche Bindungsenergie und sind energetisch deutlich günstiger als der hexagonale Platz, welcher sich genau zwischen den beiden erläuterten Positionen befindet. In [Yu02] konnten mit Hilfe von channeling RBS und PIXE die beiden tetraedrischen Positionen experimentell bestätigt werden, während auf den hexagonalen Positionen bisher kein  $Mn_I$  nachgewiesen werden konnte.

Aufgrund der fehlenden pd-Hybridisierung der  $Mn_I$  nehmen sie nicht an der Ausbildung des Loch-vermittelten Ferromagnetismus nach dem Zener-Modell teil. Im Gegenteil – sie bilden wegen der elektrostatischen Wechselwirkung Paare mit dem substitutionell eingebauten Mangan. Die Kopplung dieser Paare ist antiferromagnetisch und erfolgt über Superaustausch [JB03]. Somit wirken sich die  $Mn_I$  auf doppelte Weise negativ auf dem Ferromagnetismus aus. Als doppelte Donatoren reduzieren sie innerhalb des Zener-Modells die Ladungsträgerdichte und über die eben genannte Kopplung auch die Sättigungsmagnetisierung, also auch  $x_{eff}$ .

Der Einbau der Interstitial-Defekte in die GaAs(001)-Oberfläche erfolgt hauptsächlich über eine tetragonale Position unterhalb eines Arsen-Oberflächendimers (Abbildung 3.10a). Die globale Einbauwahrscheinlichkeit hängt dabei nach [Jun06] von mehreren Faktoren ab: So ist für geringe Mangankonzentrationen der Einbau von substitutionellem Mangan energetisch günstiger als die Bildung eines  $Mn_I$  – erst ab etwa 1,5 % absolutem Mangangehalt werden  $Mn_I$  eingebaut, deren Anteil mit zunehmendem Mn-Gehalt steigt (Abbildung 3.10b). Insgesamt befördern anwesende Akzeptor-Defekte wie  $Mn_{Ga}$  den Einbau eines

weiteren Interstitial-Defekts, während die Donatoratome wie z.B.  $Mn_I$ ,  $As_{Ga}$  oder  $Si_{Ga}$  dies unwahrscheinlicher machen [Jun06].

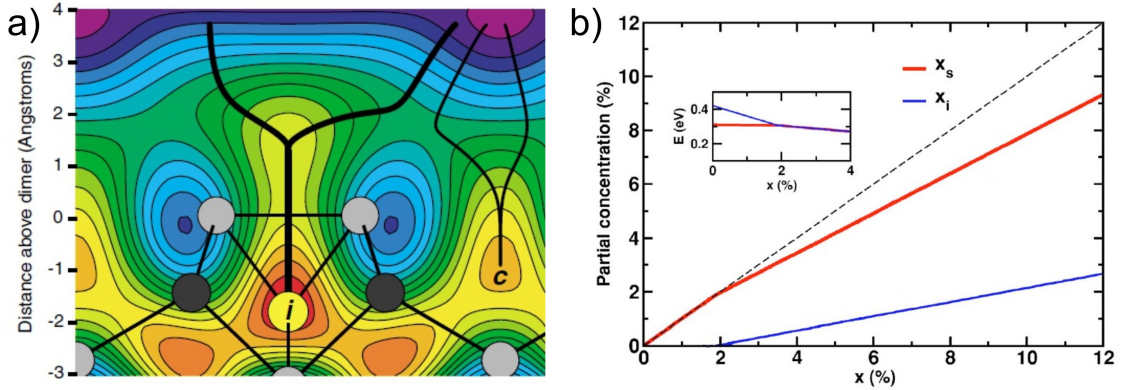


Abbildung 3.10: Der Einbau der  $Mn_I$  in eine GaMnAs a) Potentiallandschaft der GaAs(001)-Oberfläche: Das Mangan wird an dem energetisch günstigen Platz unter den Arsen-Oberflächenatomen (grau) eingebaut. Aus [Erw02]. b) Anteil der  $Mn_I$  und  $Mn_{Ga}$  am gesamten Mangangehalt. Inset: Für den Einbau jeweils benötigte Energie. Aus [Jun05].

### 3.4.3 Arsen-Antisites

Bei den niedrigen Substrat-Temperaturen um 200 °C, welche beim GaMnAs-Wachstum vorherrschen, kann ein Arsenatom neben dem Gruppe-V-Platz auch auf einem Gallium-Platz eingebaut werden ( $As_{Ga}$ ), und man erhält ebenfalls einen doppelten Donator. In LT-GaAs, und damit prinzipiell auch in GaMnAs, kann der Anteil solcher Arsen-Antisites bis zu einem Prozent betragen, wobei die Kristallstruktur kaum beeinträchtigt wird. Zwischen dem exakten  $As_{Ga}$ -Anteil und der Substrattemperatur sowie dem  $As_{Ga}$ -Anteil und dem Arsenfluss besteht ein eindeutig nichtlinearer Zusammenhang (Abbildung 3.11a). Zudem kann man davon ausgehen, dass die  $As_{Ga}$ -Konzentration in GaMnAs durch die Konzen-

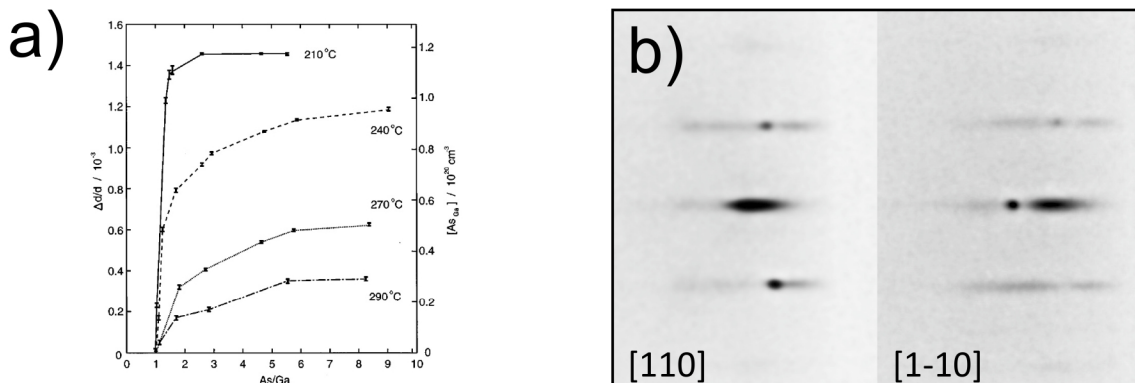


Abbildung 3.11: a) Der Einbau von Arsen-Antisite-Defekten in LT-GaAs in Abhängigkeit von BEP-Verhältnis und Substrat-Temperatur; aus [AS98]. b) RHEED-Muster von LT-GaAs: (1x1).



tration der  $Mn_I$ -Defekte beeinflusst wird, da dies ja umgekehrt auch der Fall ist.

Nachdem LT-GaAs beim Wachstum von GaMnAs lange Zeit als Pufferschicht verwendet wurde, und dies beim Wachstum immer dünnerer GaMnAs-Schichten zu Komplikationen in den Transportmessungen führte (Abschnitt 5.5), soll hier für das bessere Verständnis von Abschnitt 5.5 auch kurz über die Transport-Eigenschaften von LT-GaAs berichtet werden, auch wenn sie sich für die hier gewachsenen GaMnAs-Schichten letztendlich nicht als relevant erwiesen:

Die einzelnen  $As_{Ga}$  bilden in der Mitte der GaAs-Band-Lücke ein Störstellenband aus, wobei die Leitung durch hopping-Prozesse erfolgt [Loo90]. Die Ladungsträgerdichten, welche hierbei erreicht werden können sind beachtlich, wenn auch die Beweglichkeiten sehr gering sind ( $\approx 100 \frac{cm^2}{Vs}$ ). Dies ändert sich jedoch dramatisch, wenn das Material bei Temperaturen von  $400^\circ C$  bis  $600^\circ C$  getempert wird. Nach [War90] bilden sich wenige Nanometer große As-Ausfällungen, welche ähnlich einer Schottky-Barriere eine Verarmungszone im umgebenden GaAs verursachen. Man erhält eine Schicht mit sehr hohem Widerstand aber höherer Beweglichkeit ( $\approx 1000 \frac{cm^2}{Vs}$ ). Weil die Lebensdauern optisch generierter Ladungsträger hier extrem gering sind ( $\leq 1$  ps), lassen sich mit getemperten LT-GaAs schnelle optische Schalter realisieren [Gup91]. Der Ladungstransport in einer solchen Schicht kann nach wie vor durch hopping-Prozesse beschrieben werden [Lou94].

#### 3.4.4 weitere Defekte

Neben den bisher erläuterten Defekten sind in GaMnAs noch eine Reihe weiterer Defekte denkbar. Dazu gehören vor allem die Vakanzen  $V_{Ga}$  und  $V_{As}$ . Theoretisch können Defekte dieser Art sowohl als Donatoren als auch als Akzeptoren auftreten [Cha03]. Zudem geht man davon aus, dass sie die Diffusion anderer Defekte im Kristall befördern. In der Literatur waren sie bisher aber lediglich von theoretischem Interesse, und wurden nicht für die Interpretation von Messdaten benutzt.

### 3.5 Der Wachstumsprozess

Bei den typischen Wachstumsbedingungen von GaMnAs bildet sich an der Kristalloberfläche, eine  $(1 \times 2)$ -Rekonstruktion aus. Allerdings ist die Oberfläche wegen der vergleichsweise geringen Mobilität der Gallium-Adatome weit weniger eben als bei hohen Temperaturen. Entsprechend werden auch bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben durch die vielen atomaren Stufen an der Oberfläche die Punkte auf dem Lauekreis zu Streifen verzerrt (Abbildung 3.12a). Etwas deutlicher ist die 2fach-Rekonstruktion bei steilerem Einfallswinkel zu erkennen (3.12b).

Das Kristallwachstum wird nun durch das Zusammenspiel von Flussverhältnissen und Substrat-Temperatur bestimmt. Das Verhältnis von Gallium- und Manganfluss legt die Mangan-Konzentration fest, da bei diesen beiden Komponenten der sogenannte *sticking*-Koeffizient gleich 1 angenommen werden kann. Diese Elemente werden also nicht mehr von der Oberfläche re-evaporiert.

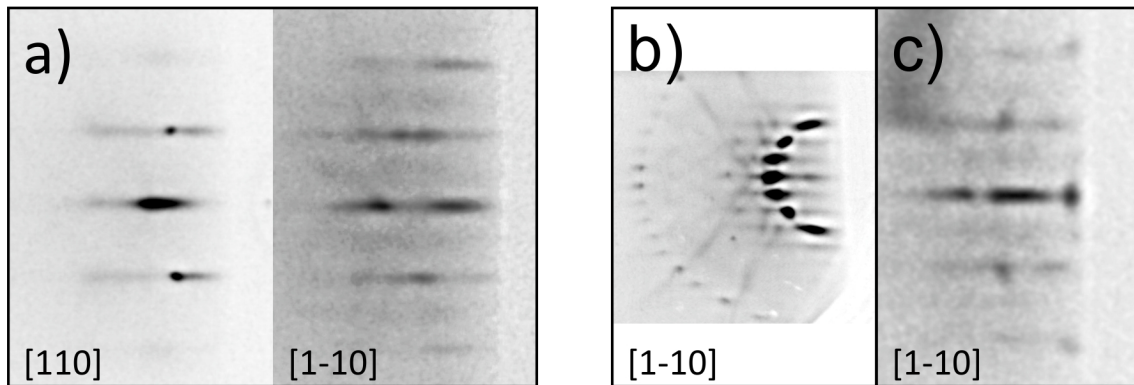


Abbildung 3.12: a) RHEED-Beugungsbild einer GaMnAs-Oberfläche b) bei steilerem Einfallswinkel ist die 2-fach Rekonstruktion stärker zu sehen c) beginnendes Clustern von MnAs

Anders verhält es sich bei Arsen, welches als Tetramer von der Arsen-Zelle zur Verfügung gestellt wird (Abschnitt B.1): Sein *sticking*-Koeffizient ist bedeutend kleiner als 1, so dass nur die jeweils benötigte Menge an Arsen in den Kristall eingebaut wird, wenn man von der Bildung der in Abschnitt 3.4 erwähnten Defekte absieht. Dieser Umstand kann nun dafür benutzt werden die Cluster-Bildung von MnAs zu verhindern, da ein erhöhter Arsen-Fluss die Diffusion von Gallium und Mangan an der Oberfläche reduzieren kann.

Eine Reduzierung der Diffusion lässt sich aber nur für Mangan und Gallium zusammen erreichen. Eine eingeschränkte Gallium-Diffusion hat aber auch Nachteile:

Wird beim LT-Wachstum ein außerordentlich hoher Arsen-Fluss oder die Substrat-Temperatur entsprechend niedrig gewählt, so wird die Gallium-Mobilität so weit eingeschränkt, dass ein dreidimensionales Wachstum stattfindet. Dieses war z.B. bei Probe C100109C der Fall. Man befindet sich dann im unteren Bereich von Ohnos Parameter-Diagramm (Abbildung 2.4) und erhält ein RHEED-Muster ähnlich dem nach der Oxid-Desorption (B.3b). Bei Substrat-Temperaturen unterhalb von etwa  $150^{\circ}\text{C}$  kann unter Umständen sogar polykristalines Wachstum auftreten. Das RHEED-Bild und sein Zustandekommen ähneln dann einer Debye-Scherrer-Aufnahme aus der Röntgenbeugung (Abbildung B.4i).

**Diffraktometrie** Abgesehen von den eben genannten Extremfällen entsteht bei der GaMnAs-Epitaxie ein wohlgeordneter, kohärenter Halbleiterkristall. Auf einer Längenskala von einigen (Duzend) Nanometern lässt sich dies leicht durch TEM-Aufnahmen zeigen (Abbildung 2.1e). Um die hohe Kristallqualität im Mikrometerbereich nachzuweisen, bietet sich das mittel der Röntgenbeugung an:

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) ist ein probates Mittel, um GaMnAs im Hinblick auf seine Gitterkonstante zu untersuchen. Für eine Einführung in die Technik sei auf die Literatur verwiesen [Wol94], [Sex97]. Auf einer (001) GaAs-Oberfläche wächst GaMnAs stets komplett verspannt auf. Das bedeutet, die laterale Gitterkonstante des Substrats wird von GaMnAs übernommen und die Volumenänderung der Einheitszelle wird komplett durch die senkrechte Gitterkonstante kompensiert. Eine Relaxation der Verspannung über Versetzungen findet nicht statt.

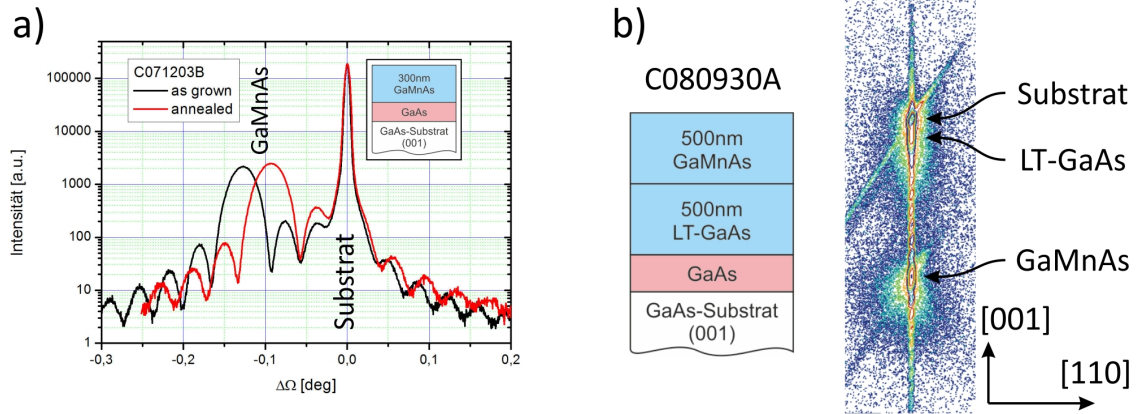


Abbildung 3.13: a) XRD-Spektrum (rocking curve) von GaMnAs auf GaAs, b) reziproke Gitterkarte von GaMnAs auf LT-GaAs

Nach den DFT-Berechnungen von [Mas03] wird die Vergrößerung der Gitterkonstante von GaMnAs gegenüber GaAs aber kaum von der Konzentration der substitutionell eingebauten Mangan-Atome  $x$  bestimmt. Erheblich bedeutender sind die Konzentrationen von  $As_{Ga}$  und  $Mn_I$ ,  $y$  und  $z$ :

$$a_{GaMnAs}(x, y, z) = a_{GaAs} + 0,02x + 0,69y + 1,05z \quad (3.4)$$

Dies steht im Widerspruch zur ursprünglichen Veröffentlichung von [Ohn98], in der die Gitterkonstante lediglich mit dem Vergard'schen Gesetz zwischen der von GaAs und dem theoretischen Zinkblende MnAs (5,98 Å) interpoliert wurde.

Der Einfluss der einzelnen Beiträge aus Gleichung 3.4 lässt sich exemplarisch anhand des Röntgenspektrums der Probe C071203B in Abbildung 3.13a) erläutern, einer 300 nm dicken GaMnAs-Schicht mit etwa 5 % Mangangehalt<sup>3</sup>: In dem XRD-Spektrum ist die Umgebung des (004)-GaAs-Substratpeaks dargestellt. Durch die, verglichen mit dem Substrat geringe Schichtdicke von 300 nm ist der (004)-Reflex der GaMnAs-Schicht sowohl in getemperten Zustand als auch *as grown* deutlich verbreitert. Auffällig ist die Relaxation des Gitters durch das Annealing: In getemperten Zustand liegen Schicht- und Substratpeak deutlich näher beisammen, was durch die Diffusion der Mangan-Interstitia-Defekte aus dem Kristall zu Stande kommt.

Wegen der hohen Kristallqualität weist das Spektrum deutliche *thickness fringes* zu beiden Seiten des GaMnAs-Peaks auf<sup>4</sup>. Eine große Anzahl von Versetzungen im Kristall würde dieses verhindern. Ein weiterer Hinweis auf die Qualität des Kristalls lässt sich aus Abbildung 3.13b) ablesen: Hier ist die reziproke Gitterkarte der Probe C080930A, einer Schichtfolge aus 500 nm LT-GaAs und 500 nm GaMnAs auf einem (001)-GaAs-Substrat, gezeigt – wiederum die Umgebung des (004)-Reflexes. Die Gitterkonstante des LT-GaAs unterscheidet sich kaum von der des Substrats. Nach 3.4 sind deshalb nur wenige  $As_{Ga}$  in

<sup>3</sup>Das Verfahren der genaueren Fluss-Eichung mittels BF war zu diesem Zeitpunkt noch nicht etabliert.

<sup>4</sup>Aus diesen wiederum kann auch die Schichtdicke berechnet werden kann, weil die GaMnAs-Schicht als Einfachspalt interpretiert werden kann, der um den Beugungswinkel des (004)-Reflexes verkippt ist.

der Schicht vorhanden. Auffällig ist die äußerst geringe Breite der Schichtreflexe. Im Gegensatz etwa zu den relaxierten InAlAs-Puffern ist der GaMnAs-Kristall auch in lateraler Richtung sehr homogen und weist keinerlei Mosaizität auf.

In dieser Arbeit wurde auf eine durchgängige Probenanalyse mittels XRD verzichtet. Zum einen weil die Arbeit letztendlich auf dünnere Schichten abzielte, bei denen die Intensitäten der Schichtpeaks sehr gering werden, und zum anderen weil die Komplexität von GaMnAs enorme Probleme mit sich bringt: So wird in Gleichung 3.4 weder auf eine Wechselwirkung von  $Mn_{Ga}$  und  $Mn_I$  oder von  $Mn_I$  und  $As_{Ga}$  eingegangen, noch auf weitere Defekte wie Vakanzen. Eine ausführliche XRD-Analyse von GaMnAs in Abhängigkeit der Gitterkonstante findet sich in [Mac08]. Der Einfluss von Arsen-Antisite-Defekten wurde dort durch das Wachstum bei stöchiometrischen Bedingungen soweit wie möglich reduziert. Nach den Ergebnissen in [Mac08] sind nach dem Annealing entweder noch viele  $Mn_I$  vorhanden, oder aber die Konstante für substitutionelles Mangan in 3.4 ist zu niedrig gewählt.

## 3.6 Homogenität der GaMnAs-Schichten

Die Substrat-Temperaturen beim Wachstum von GaMnAs müssen u.a. deshalb so niedrig und weit ab von Gleichgewichts-Bedingungen gewählt werden, weil die natürliche Löslichkeit des Mangans in GaAs sehr gering ist. Daher besteht die Gefahr, dass sich Mangan während des Wachstums an der Oberfläche anreichert und sich somit ein Gradient in Mangan-Konzentration ausbildet, falls die Substrat-Temperaturen zu hoch gewählt wurden. Ob, und in welchem Ausmaß sich eine GaMnAs-Schicht inhomogen verhält wird in der Literatur je nach Experiment kontrovers diskutiert. Die Profile der Mangan-Konzentration einiger im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben wurden deshalb mittels SIMS überprüft (Abschnitt 3.6.2).

### 3.6.1 Hinweise für inhomogenes GaMnAs

Für Inhomogenitäten innerhalb einer GaMnAs-Schicht sprechen vor allem Messungen der Profile der Ladungsträgerdichten: Nach ECV- und Hallmessungen an mehrere hundert Nanometer dicken GaMnAs-Schichten niedrigem Mangangehalt ( $c_{Mn} < 1\%$ ,  $T_S \approx 400^\circ\text{C}$ ), steigt  $c_{Mn}$  zur Oberfläche hin um etwa 50% bis 100% [Lee07] an. Doch auch die Analyse von  $\mu\text{m}$ -dickem GaMnAs, welches bei niedrigeren Temperaturen gewachsen wurde ( $c_{Mn}$  bis 4,5%,  $T_S \approx 250^\circ\text{C}$ ), lieferte ähnliche Ergebnisse [Koe03], [Lim05]. Dies galt insbesondere auch für getemperte Proben. Nach den RBS- und PIXE-Untersuchungen in [Yu05] könnte hierfür ein sich graduell änderndes Verhältnis von  $Mn_I$  zu  $Mn_{Ga}$  von Substratseite hin zur Oberfläche verantwortlich sein, da z.B. SIMS-Messungen in [Lim05] ein verglichen mit den Ladungsträgerprofilen relativ homogenes Bild liefern.

Aus technischer Sicht auf den Wachstumsprozess könnten diese Variationen auf Änderungen der Substrat-Temperatur innerhalb der langen Wachstumsdauer der GaMnAs-Schichten beruhen: Nach [Nov08b] kann die Erhöhung von  $T_S$  infolge der gesteigerten IR-Absorption durch die zusätzlichen Ladungsträger der GaMnAs-Schicht über  $50^\circ\text{C}$  betragen, wenn das

Substrat nicht wie etwa in Regensburg an einen massiven Wafer-Halter gekoppelt ist und aktiv die Heizleistung angepasst wird.

Inhomogenitäten in den Eigenschaften einer GaMnAs-Schicht können aber auch durch die polare (001)-Oberfläche verursacht sein, wie Messungen von Sawicki [Saw09] an sehr dünnen und bei tiefen Temperaturen isolierenden Proben zeigen. Die natürliche Verarmungszone konnte in dem Experiment mit einem Gate variiert werden. Unter anderem konnte so parallel zur ferromagnetischen eine dem Superparamagnetismus ähnliche Phase gemessen. Letztere sollte räumlich getrennt von den ferromagnetischen Bereichen oberhalb dieser existieren. Dieses Experiment wird in Abschnitt 7.2 noch genauer besprochen.

Starke Inhomogenitäten in GaMnAs wurden auch in [Ric10] von Richardella gefunden. Allerdings nicht in den magnetischen Eigenschaften sondern in der lokalen Zustandsdichte an der Fermikante, welche mittels XSTM bestimmt wurde. Die Variationen lagen in einem Längenbereich von ca. 1 nm bis 2 nm (Abbildung 7.8) und waren nicht allein durch die Mangan-Rümpfe bestimmt. Auch dieses Experiment wird in Kapitel 7 näher behandelt.

### 3.6.2 Hinweise für homogenes GaMnAs

Neben den eben geschilderten Experimenten gibt es aber auch eine Reihe von Untersuchungen welche für eine sehr homogenes Verhalten von Mangan-Verteilung und Magnetismus in GaMnAs sprechen:

Durch 3DAP konnte in [Kod09] gezeigt werden, dass bis zu einer Auflösung von  $10\text{ nm} \times 10\text{ nm} \times 0,1\text{ nm}$  die Verteilung der Manganatome in GaMnAs sich völlig statistisch verhält. Hierfür wird eine schmale Nadel aus dem zu untersuchenden Material gefertigt, und mittels Laser-Ablation schichtweise abgetragen. Der Nachweis der Elemente und die nachträgliche Berechnung der ursprünglichen Position wird durch ein sphärisches Feld von Massenspektrometern ermöglicht. Man kann also die Bildung von Bereichen mit erhöhter Mangan-Konzentration oder gar eine Phasen-Separation ausschließen.

Dass auch die Magnetisierung in GaMnAs-*bulk*-Schichten sehr homogen ist wurde mittels  $\mu\text{SR}$  in [Dun10] gezeigt. Dies galt für metallische Proben genauso wie für isolierende. Hierfür werden spinpolarisierte  $\mu^+$  in die Probe eingebracht, welche dann um das lokale B-Feld präzedieren. Anschließend wird die anisotrope Emission der Positionen gemessen, welche beim Zerfall der  $\mu^+$  entstehen und bevorzugt in Richtung deren Spins emittiert werden. Das Auflösungsvermögen in diesem Experiment betrug etwa  $2 - 3\text{ nm}$ .

Mit Hilfe der SIMS-Messungen, welche für die BF-Eichungen durchgeführt wurden (Abschnitt 3.3) konnte für eine Reihe der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben ein Mangan-Profil gemessen werden.

In Abbildung 3.14 ist links ein solches Mn-Profil der Probe C111205A, einer Eichprobe für die neue Mangan-Zelle, dargestellt. Die Probe enthält 4 GaMnAs-Schichten mit ca. 1,2,4 bzw. 8 % Mangan, teilweise getrennt von 50 nm LT-GaAs. Die Mangan-Konzentration innerhalb einer GaMnAs-Schicht ist annähernd konstant (Variation  $< 4\%$ ), was vor allem in der 100 nm dicken 2 %-Schicht deutlich wird. Der weiche Übergang von Schicht zu Schicht ist hingegen ein Messartefakt, was durch STM-Messungen belegt werden kann (Abbildung 3.15 im nächsten Abschnitt, [Mau11]).

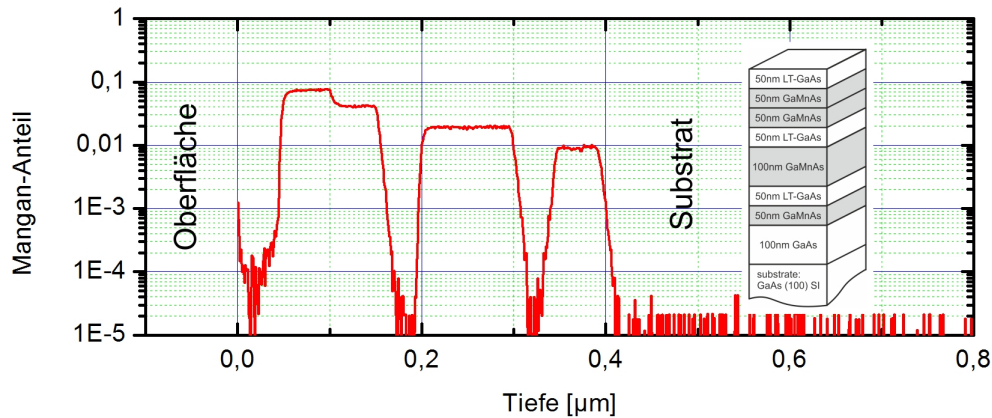


Abbildung 3.14: SIMS-Messungen an der Probe C111205A für die Eichung des Mangan-Flusses.

### 3.6.3 XSTM

Für den Einbau in eine komplexe Heterostruktur ist die Diffusion selbst geringster Mengen von Mangan von großer Bedeutung, da einzelne Manganstörstellen die Beweglichkeit von Ladungsträgern in III/V-Strukturen massiv reduzieren können. Aus diesem Grund, und auch, weil sich in GaMnAs durch nachträgliches Tempern bei Temperaturen von über 400 °C noch MnAs-Cluster bilden können ([Sad11], [LJ11]), stellt GaMnAs in Heterostrukturen zumeist die oberste bzw. abschließende Halbleiterschicht dar.

Eine Rückdiffusion von Mangan in zuvor gewachsene Schichten, wie sie beispielsweise in [Sch10] vorgeschlagen wurde, um die Reduktion der Photolumineszenz in Quantentrögen unterhalb von GaMnAs-Schichten zu erklären, konnte allerdings durch XSTM-Messungen von Gerhard Münnich ausgeschlossen werden [Mün09]. Dafür wurde bei hohen Temperaturen von über 600 °C auf einen (n+)-dotierten Unterbau 250 nm intrinsisches GaAs gewachsen. Anschließend folgte eine Schicht GaMnAs mit 3,0 % Mangangehalt. Einzelne Probenstücke wurden in der STM-Kammer senkrecht zur [110]-Richtung gebrochen und vermessen. Im intrinsischen Bereich konnte keinerlei Mangan-Verunreinigung gefunden werden (Abbildung 3.15 oben). Durch das analysierbare GaAs Volumen (Tiefe mindestens 5 Monolagen) konnte eine obere Grenze für die Mn-Konzentration von  $c_{Mn} < 1 : 250000$  bestimmt werden.

Die erwähnte Reduktion der Photolumineszenz in den Quantentrögen von [Sch10] könnte alternativ zu einer Mn-Verunreinigung durch elektrostatische Potentialfluktuationen an der Grenzschicht i-GaAs/GaMnAs verursacht werden. Diese würden, wie in [Wij10] berichtet, durch die letzten Störstellen an der Grenzfläche bzw. MnAs-Cluster verursacht.

Innerhalb der GaMnAs Schichten konnten mit Hilfe der Literatur einige *feature* in den STM-Bildern näher bestimmt werden [Gar08] [Yak04] [Kit06] [Ric10]. Dabei muss zum einen unterschieden werden, ob man in unbesetzte Zustände hineintunnelt (positiver sample bias) oder aus besetzten Zuständen heraustunnelt (negativer sample bias). Zum anderen ist aber auch wichtig, in welcher Monolage unter der Oberfläche der jeweilige Defekt



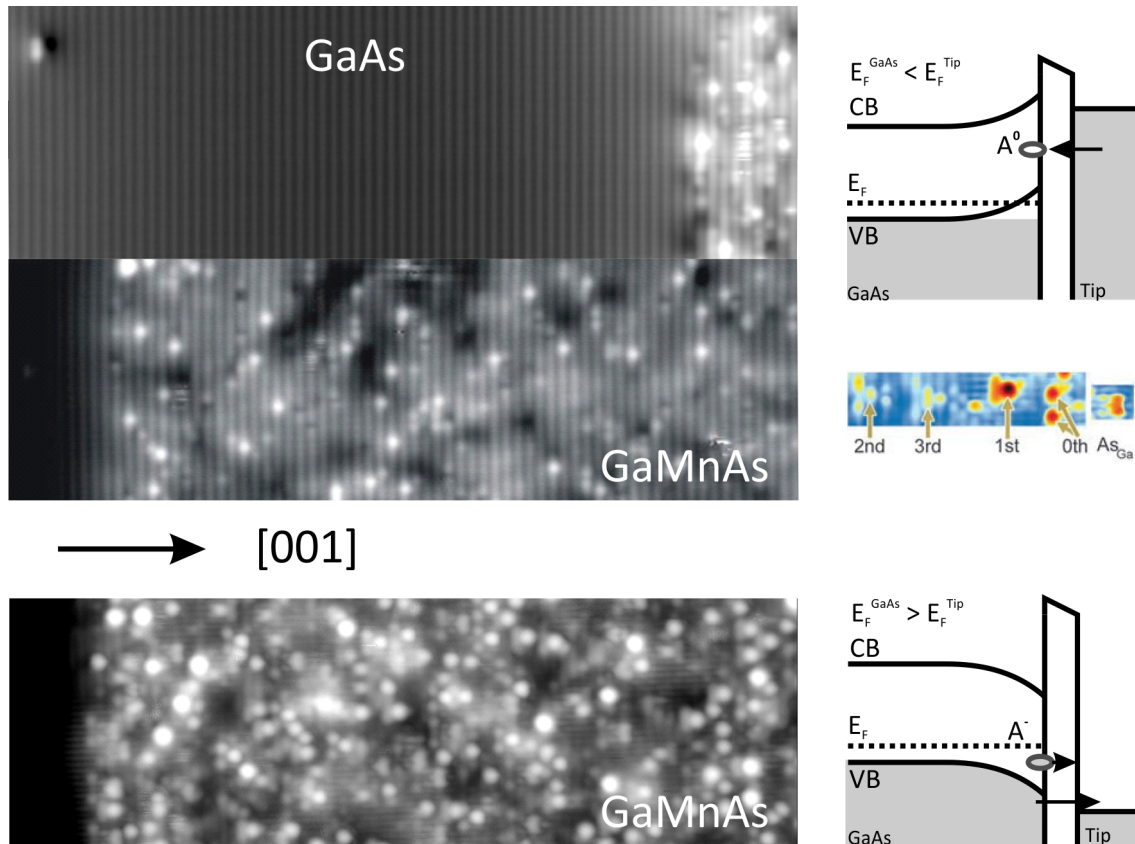


Abbildung 3.15: X-STM Untersuchungen von Gerhard Münnich zur Mangan-Rückdiffusion an der Probe C091217B: Oben: der intrinsische Bereich unterhalb von GaMnAs, Mitte: Tunneln in unbesetzte Zustände, unten: Tunneln aus besetzten Zuständen

vergraben ist.

Die eben beschriebene XSTM-Technik wurde in [Mau11] verwendet, die Diffusion von Mangan in Wachstumsrichtung bei durchaus üblichen Wachstumstemperaturen von  $T_S = 250^\circ\text{C}$  abzuschätzen. Dafür wurden Übergitter mit einer Periode aus 8 Monolagen GaMnAs und 4 Monolagen GaAs gewachsen. Es stellte sich heraus, dass nach dem Wachstum etwa 20 % des Mangans in den GaAs-Schichten zu finden war.

Eine Diffusion von Mangan während des Wachstums in Wachstumsrichtung wurde vor Jahren mit als Grund dafür angesehen, dass keine dicken Schichten mit hohem Mangananteil gewachsen werden konnten. Das Wachsen dickerer Schichten hätte eine stetig zunehmende Akkumulation von Mangan an der Oberfläche zur Folge, was letztlich zu einer Cluster-Bildung führen würde. S.Mack zeigte in [Mac08] hingegen, dass bei exakter Kontrolle der Wachstumsparameter durchaus Proben mit 20 % Mangan und einer Schichtdicke von 100 nm möglich sind.

### 3.7 Alternative Wachstumstechniken

Ein Wachstumskonzept, das im Zusammenhang mit GaMnAs immer wieder diskutiert wurde ist die sogenannte migration enhanced epitaxy (MEE) oder auch atomic layer epitaxy (ALE). Diese Technik beruht darauf, dass die einzelnen Elemente nacheinander auf das Substrat gebracht werden – jedesmal unterbrochen von einer Wachstumspause nach dem Gruppe-III-Element. Somit haben die Gruppe-III-Atome hinreichend Zeit um über die Oberfläche zu wandern, so dass auch bei niedrigeren Wachstums-Temperaturen glatte Oberflächen gewachsen werden können. Besonders eignet sich deshalb die in dieser Arbeit fast ausschließlich verwendete (001)-Wachstumsrichtung für MEE, da sich hier im Gallium- und Arsen-Monolagen während des Wachstums abwechseln und somit immer genau eine Monolage pro Zyklus gewachsen werden kann.

Mit dieser Technik konnte zwar ferromagnetisches GaMnAs hergestellt werden [Sad01], und man versprach sich eine Erhöhung der Curie-Temperatur über eine Senkung der  $As_{Ga}$ -Defektdichte [Jun05], doch konnte mit MEE kein Durchbruch bei  $T_C$  erreicht werden. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden 2008 zahlreiche Proben nach diesem Konzept gewachsen. Übereinstimmend mit der Literatur lagen die maximal erreichten Curie-Temperaturen (ca. 70 K) weit unterhalb von denen der Proben, welche mit dem Standard-LT-MBE-Verfahren hergestellt wurden (über 170 K). Dies mag u.a. daran liegen, dass selbst bei Verwendung einer valved Cracker-Zelle welche in der Spintronik-Kammer zur Verfügung steht, der Arsendruck in der Kammer nicht instantan auf Null reduziert werden kann um  $As_{Ga}$ -Defekte zu verhindern. Auch ist unzureichende Diffusion nicht das grundlegende Problem bei der Epitaxie von GaMnAs, sondern das Clustern von Mangan.

Ein zweiter erhoffter Vorteil von MEE war die Möglichkeit, die Dotierung mit Mangan in Wachstumsrichtung optimal zu modulieren und somit eine sogenannte *digital ferromagnetic heterostructure* [Kaw00] zu erzeugen. Eine höhere Curie-Temperatur sollte in diesen Strukturen durch lokal eng begrenzte Bereiche höhere Mangan-Konzentration erzielt werden. Nach [Yan07] sollte dadurch die Bildung von antiferromagnetisch gekoppelten  $Mn_{Ga}$ -Paaren reduziert werden. Doch wie die XSTM-Messungen in [Mau11] belegen, wird eine solch kurzperiodische Modulation durch die Diffusion der  $Mn_{Ga}$  in Wachstumsrichtung verhindert.

### 3.8 Annealing

#### 3.8.1 Theorie

Durch das Annealing einer GaMnAs-Schicht, also das Erhitzen der Probe nach dem Wachstum, kann ihre Curie-Temperatur zum Teil erheblich gesteigert werden. Während in den Experimenten der Literatur anfänglich ein kurzzeitiges Annealing etwas oberhalb der Wachstums-Temperatur zur Anwendung kam, wurde eine deutliche Steigerung des  $T_C$ -Rekords erst mit dem langsamen Annealing bei Temperaturen unterhalb von 200 °C erreicht [Edm02b]. Dies und auch die deutliche Abnahme des Schichtwiderstands konnte mit der Diffusion von  $Mn_I$ -Defekten aus dem Kristall erklärt werden (Abschnitt 3.4). Mittlerweile gilt dieses Modell als gesichert [Yu05] und man geht im Detail davon aus,



dass die Mangan-Interstitial-Defekte während des Annealings zwischen den verschiedenen möglichen Interstitial-Positionen springen. Negative Effekte, wie etwa die Diffusion von  $Mn_{Ga}$  über Vakanzen spielen bei Temperaturen unterhalb von 200 °C eine untergeordnete Rolle, weil die  $Mn_{Ga}$  hierfür zu stark gebunden sind.

Was bisher noch nicht genau geklärt werden konnte ist die genaue Art und Weise, auf welche das diffundierte Mangan an der Oberfläche gebunden wird. So wurden im Laufe der Zeit beim Annealing verschiedene Konzepte entwickelt: In [Edm02b] wurde noch darauf abgezielt die Oxidation und Arsen-Desorption an der Oberfläche mittels einer PMMA-Schicht zu verhindern. Diese Vorsichtsmaßnahme erwies sich jedoch als unnötig: So konnte in der vorliegenden Arbeit durch Annealing an Luft in den mit 3 nm dünnsten GaMnAs-Schichten eine deutliche Verbesserung der magnetischen Eigenschaften erreicht werden (Kapitel 7). Eine durch Annealing verursachte massive Oxidation über mehrere Nanometer hinweg ist deshalb auszuschließen.

Alternativ zur Bindung des Mangans an Luftsauerstoff wurde in [Ade05] und [Ole07] eine amorphe Arsen-Schicht – ein As-Cap – auf die GaMnAs-Schicht aufgebracht. Die Proben wurden anschließend in der MBE-Kammer [Ade05] bzw. an Luft [Ole07] getempert. In [Ole07] konnte gezeigt werden, dass zwar der Annealing-Prozess durch das As-cap beschleunigt wird, sich jedoch die maximal erreichte Curie-Temperatur nicht erhöht.

### 3.8.2 Der Annealing-Ofen

Um ein optimales Annealing-Ergebnis zu erreichen wurde bei [Edm02b] der Widerstand der Probe während des Annealings verfolgt. Dieses Konzept wurde auch in dem hier verwendeten Annealing-Ofen verwendet. Er wurde von Michael Hirmer im Rahmen seiner Diplomarbeit aufgebaut und ist dort ausführlich beschrieben [Hir07]. Der Innenraum ist in Abbildung 3.16a) dargestellt: Während des Annealings, das an Raumluft erfolgt, wird ein 4Punkt-Widerstand mit maximal 1 mA Stromfluss durch Kontakt-Nadeln gemessen. Die Temperatur – gemessen mit einem Thermowiderstand – wird durch einen angeschlossenen Messrechner geregelt.

### 3.8.3 Annealing von *bulk*-Proben

Um den Annealing-Prozess für *bulk*-Proben zu optimieren wurde Probe C090617A näher untersucht. Ihre Wachstumsparameter und Eckdaten sind in Abbildung 3.16 b) angegeben. Die Probe besitzt mit 8,9 % einen mittleren Mangangehalt und kann mit 19,6 nm Schichtdicke noch als *bulk*-Material angesehen werden. Somit ist sie repräsentativ für den Großteil aller in dieser Arbeit untersuchten Strukturen.

Insgesamt wurden an C090617A drei Annealing Serien durchgeführt: Mit 160 °C, 185 °C, und 210 °C. Aus dem Wafer wurden für jede Serie, wie in Abbildung 3.16 b) dargestellt, 8 kleine und ein großes Stück gebrochen. An letzterem wurde während des Annealings der 4Punkt-Widerstand protokolliert (Abbildung 3.16 a).

Die großen Probenstücke wurden jeweils 100 h getempert, während nach und nach die kleinen Stücke aus dem Ofen entfernt wurden um ihre Curie-Temperatur nach der Novak-Methode zu bestimmen (Abschnitt 5.6). In den Abbildungen 3.16 c) bis e) sind jeweils der

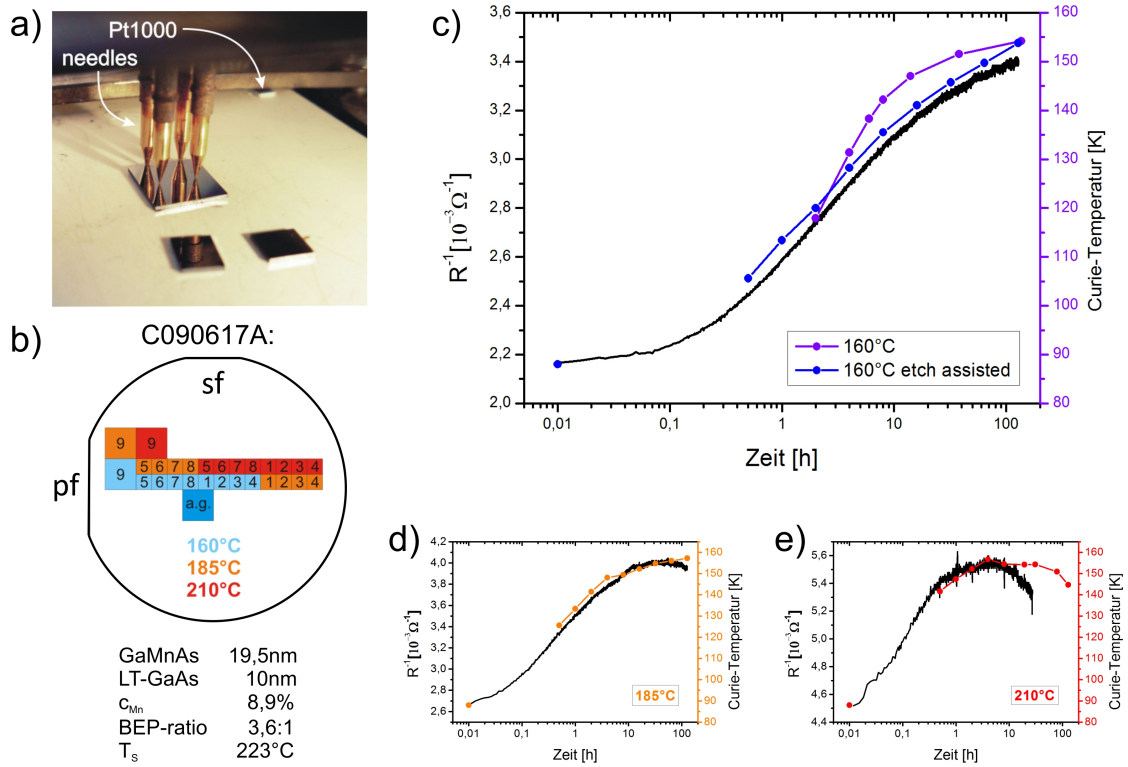


Abbildung 3.16: Annealing: a) Der Innenbereich des Annealing-Ofens, b) Aufteilung der Probe zur Optimierung der Annealing-Parameter für bulk-Proben. c) Tempern bei 160 °C: zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit des großen Probenstücks im Vergleich zu Entwicklung der Curie-Temperaturen der kleinen Testprobenstücke aus (b). Violett: analoges Experiment mit etch assisted annealing d) Annealing bei 185 °C, e) Annealing bei 210 °C

Leitwert des großen Probenstücks und die  $T_C$ -Ergebnisse der einzelnen Serien gegen die Zeit aufgetragen:

In der Serie mit 160 °C Annealing-Temperatur sind die gemessenen Curie-Temperaturen augenscheinlich stark mit dem während des Annealings aufgezeichneten Leitwert korreliert: Der jeweils höchste Wert wird bei 100 h erreicht, und auch die zeitliche Entwicklung des Leitwertes wird durch die gemessenen Curie-Temperaturen gut wiedergegeben. Letzteres erscheint zwar durchaus plausibel, da innerhalb des Zener-Modells durch das Annealing sowohl die effektive Mangan-Konzentration als auch die Ladungsträgerdichte erhöht werden (Gleichung 2.2). Die beschriebene Korrelation sollte aber nur als empirische Tatsache angesehen werden, denn zwischen den Curie-Temperaturen und den Annealing-Temperaturen, bei denen der Widerstand bestimmt wird, besteht eine Differenz von 300 K bis 400 K.

Bei höheren Annealing-Temperaturen (Abbildung 3.16d und e) erreicht der Leitwert jeweils ein Maximum, danach bestimmen negative Annealing-Effekte den weiteren Verlauf und der Probenwiderstand erhöht sich. Besonders bei 210 °C ist dieser Effekt deutlich ausgeprägt. Der Ursprung solcher negativen Einflüsse ist nach wie vor ungeklärt und wird in der Literatur leider kaum behandelt. Ein aus diesem Grund sehr günstiger Umstand ist hingegen, dass die maximale Curie-Temperatur erst kurz nach dem Leitwert-Maximum erreicht wird, und sich zudem dort bereits nahe am Maximalwert befindet: Demzufolge muss, um ein optimales Annealing Ergebnis zu erreichen, die Probe bei oder kurz nach dem Erreichen des Widerstandsminimums aus dem Ofen genommen werden.

Für die Standard-Charakterisierung der *bulk*-Proben war aber auch neben einer hohen Curie-Temperatur der getemperten Proben auch die Vergleichbarkeit der Annealing-Prozesse untereinander von Bedeutung. Deshalb und auch aus praktischen Überlegungen wie der Planbarkeit der Experimente, wurden alle Proben im Probenverzeichnis einheitlich für 20 h bei 190 °C getempert, falls nicht anders angegeben. Dieses sichert nach Abbildung 3.16d) ein  $T_C$  nahe dem für die jeweilige Probe maximal möglichen Wert. Bei sehr dünnen Schichten mit  $d \leq 10$  nm ändert sich hingegen die optimale Annealing-Zeit drastisch. Dies wird allerdings noch in Kapitel 7 besprochen.

### 3.8.4 etch assisted Annealing

Eine gute Methode das Annealing-Verfahren weiter zu optimieren stellt das sogenannte *etch assisted annealing* dar [Ole08], [Ole09]. Hier wird das Annealing immer wieder unterbrochen von kurzen Ätz-Schritten in 32 %iger-HCl-Säure, wodurch die Oxid-Schicht an der Oberfläche entfernt wird. Dadurch soll vermieden werden, dass durch eine zunehmende Anreicherung von oxidiertem Mangan an der Oberfläche diese nach einer gewissen Zeit abgesättigt wird und keine weiteren Interstitial-Defekte nachdiffundieren können.

Für die Probe C090617A wurde dieses Konzept bei einer Annealing Temperatur von 160 °C durchgeführt. Die Umsetzung erfolgte ganz analog zu dem eben beschriebenen Verfahren mit dem Unterschied, dass die verbleibenden Proben nach jeder  $T_C$ -Bestimmung für 30 s bei 75 °C in 32 %ige Salzsäure getaucht wurden. Wie in Abbildung 3.16 zu sehen ist, wird durch das *etch assisted annealing* der Annealing-Prozess anfangs deutlich beschleunigt. Die maximal erreichte Curie-Temperatur wird aber wie bei dem Verfahren mit dem As-

cap nicht erhöht. Somit folgt, dass *etch assisted annealing* wegen des bedeutend höheren Aufwandes für die hier besprochenen Proben als Standardverfahren nicht geeignet ist, auch wenn sich theoretisch bei höheren Annealing-Temperaturen etwaige negative Annealingeffekte durch die geringere Annealing-Zeit verringern ließen. Jedoch könnte sich das Konzept als ein durchaus hilfreiches Mittel erweisen, um mehrere hundert Nanometer dicke GaMnAs-Schichten optimal zu tempern.

### 3.9 Wahl der Wachstumsparameter

Für die Erschließung des GaMnAs-Parameterraums wurden vergleichsweise geringe Schichtdicken gewählt. Die Dicken der Proben für die Untersuchungen der *bulk*-Eigenschaften lagen hauptsächlich zwischen 20 nm und 40 nm.

Dies hat vor allem zwei Vorteile: Zum einen besteht bei kleinen Schichtdicken wie eben besprochen die Aussicht, die  $Mn_I$ -Defekte durch das Annealing ohne größeren Aufwand vollständig aus dem Kristall zu entfernen. Und zum anderen sollten in diesem Bereich Gradienten in Mangankonzentration und Ladungsträgerdichte wie in Abschnitt 3.6 besprochen eine untergeordnete Rolle spielen, falls sie überhaupt auftreten.

Im Gegenzug verliert man allerdings die Möglichkeit der Charakterisierung durch XRD.

Die gewählten Wachstumsraten waren mit 0,15 Å/s bis 0,3 Å/s im Gegensatz zu den 2,83 Å/s bei HT-Wachstum sehr niedrig. Angesichts der geringen Substrat-Temperaturen soll dies ein möglichst zweidimensionales Wachstum ermöglichen, da so dem Gallium genügend Zeit zur Diffusion auf der Oberfläche gegeben wird. Bei den gewählten Wachstumsraten ist es zudem noch ohne Probleme möglich, den Wachstums-Prozess mit RHEED zu verfolgen: Selbst eine 3 nm dünne Schicht benötigt noch über 3 min Zeit für das Wachstum.

Als Substrate wurden fast ausschließlich semi-isolierende (001)-Wafer der Firmen Freiberger, AXT und Wafer Technology verwendet. Auf (001)-Oberflächen sind die höchsten Curie-Temperaturen zu erwarten und die meisten Heterostrukturen in denen GaMnAs eingebunden wird, besitzen diese Orientierung. Informationen speziell zur Epitaxie von GaMnAs auf (110)-Wafers sind in [Wur08] und [Rud12] zu finden, während die (311A)-Oberfläche in [Rei05], [Bih06] und [Wur04] behandelt wird.

# Kapitel 4

## Magnetismus und Transport in GaMnAs

Im Folgenden wird die Beschreibung von GaMnAs, aufbauend auf dem Zener-Modell aus Kapitel 2, mit einer Zusammenfassung der entsprechenden Literatur ergänzt und verfeinert. Für die Interpretation der Messungen in den ausstehenden Kapiteln werden die Anisotropien in GaMnAs genauso besprochen wie das Mean-Field-Modell als Grundlage für die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung. Dabei sollen auch die zum Zener Modell alternativen Ansätze der Impurity-Band-Modelle nicht unerwähnt bleiben. Zum Schluss werden noch die für die Proben-Charakterisierung wichtigen magnetischen Effekte im Transport besprochen.

### 4.1 Anisotropie

Die Untersuchungen des komplexen Anisotropieverhaltens der Magnetisierung von GaMnAs war seit der Etablierung des Zener-Modells ein wichtiges Teilgebiet in der experimentellen und theoretischen Beschreibung des Materials. Dadurch sollte ein tieferes Verständnis über die pd-Austauschwechselwirkung im Speziellen und über den Magnetismus in DMS im Allgemeinen erreicht werden. Zudem ist die Magnetisierung von entscheidender Bedeutung für das Transportverhalten einer Probe.

In welcher Richtung die magnetisch leichte Achse einer fertig strukturierten Probe liegt, wird durch eine Reihe verschiedener Beiträge zur freien Energie bestimmt. Neben der eigentlichen, kristallinen Anisotropieenergie tragen auch das Demagnetisierungsfeld, die Zeeman-Energie und die Austauschenergie zur freien Energie bei:

$$E_{free,tot} = E_{ex} + E_{dem} + E_Z + E_{ani} \quad (4.1)$$

- Die Austauschenergie  $E_{ex}$  befördert die Homogenität der Magnetisierung der Probe, was durch den Ausdruck für das kontinuierliche Limit der Magnetisierung leicht zu sehen ist:  $E_{ex} = A \int (\nabla \mathbf{m}) dV$ . Hierbei ist  $\mathbf{m} = \mathbf{M}/M_S$  die reduzierte Magnetisierung und  $A$  eine Konstante.
- Für dünne Filme, wie die hier besprochenen GaMnAs-Schichten, liefert auch der zweite Term  $E_{dem}$  einen bedeutenden Beitrag: Dadurch, dass die Magnetisierung in der Schichtebene liegt, werden Streufelder und das Demagnetisierungsfeld auf ein Minimum reduziert.
- Durch die Zeeman-Energie wird ein äußeres Feld  $E_Z = -\mathbf{H} \cdot \mathbf{M}$  berücksichtigt.

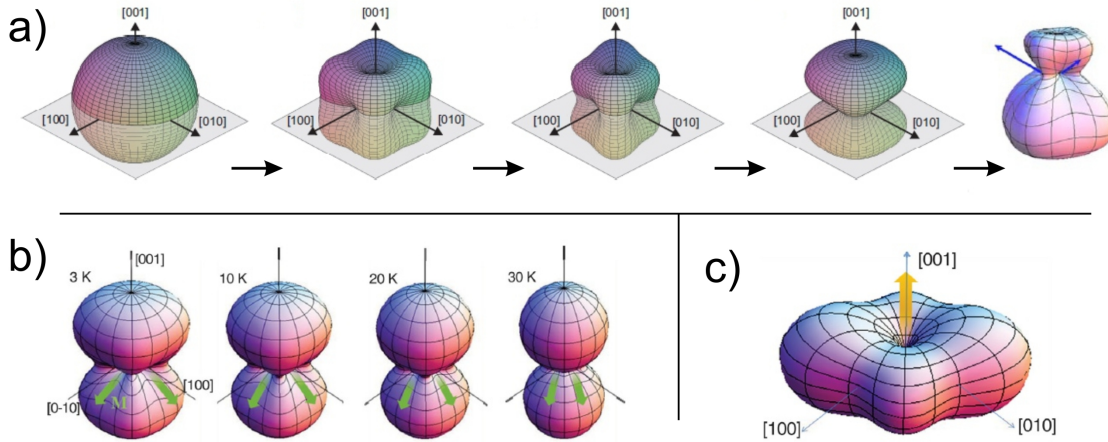


Abbildung 4.1: Zur Anisotropie der freien Energie in GaMnAs: a) Die Beiträge zur freien Energie Schritt für Schritt von links nach rechts addiert: Die Austauschenergie ist isotrop; dazu eine kubische Anisotropie-Komponente; Addition einer uniaxialen inplane-Anisotropie; zusätzliche inplane Anisotropie. Aus [Hof10]). Schließlich sorgt ein äußeres Magnetfeld senkrecht zur Probenebene, wie etwa in Hallmessungen, für ein Herausdrehen der leichten Achsen aus der Ebene. Aus [Son10]. b) Temperaturabhängigkeit der freien Energie einer kompressiv verspannten GaMnAs-Schicht [Lee08]: Mit erhöhter Temperatur gewinnt die uniaxiale Komponente an Bedeutung. c) Bei tensil verspanntem GaMnAs liegt die leichte Richtung senkrecht zur Probenebene.

- Die kristalline Anisotropie-Energie  $E_{ani}$  wird unterliegt am stärksten den Einflüssen durch das Wachstum und legt fest, welche Kristallrichtungen für die Magnetisierung energetisch günstig sind. In den folgenden Abschnitten werden ihre Komponenten, kubische-, *inplane*- und uniaxiale Anisotrope, näher besprochen.

Die einzelnen Beiträge zur Anisotropie einer typischen GaMnAs-Schicht sind in Abbildung 4.1 a) anhand der Flächen konstanter freier Energie dargestellt. Eine genauere Betrachtung der ersten drei Beiträge befindet sich in [Hof10] oder [Kie12].

Auf der Suche nach dem Ursprung der kristallinen magnetischen Anisotropie scheiden die lokalisierten Spins der Mangan-3d-Schale aus. Da sich alle Bahndrehimpulse zu Null addieren, können die lokalisierten Mangan-Momente nicht über Spin-Bahn-Wechselwirkung zur Anisotropie beitragen. Die Ursache ist deshalb nach dem Zener-Modell von Dietl vielmehr in den delokalisierten Valenzband-Zuständen zu suchen.

#### 4.1.1 Kubische Anisotropie

Die kubische Anisotropie wird durch die Valenzbandstruktur des Materials verursacht. Wie schon in Abbildung 2.1a) zu sehen war, weist das Valenzband von GaAs durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung eine nicht-triviale Struktur auf. Bei GaMnAs sorgen Verspannung, Magnetisierung und Beiträge aus dem pd-Austausch der Mangan-Dotierung für eine zusätzliche Aufspaltung der Subbänder und Komplexität [Jun06]: Innerhalb des Zener-Modells hängt, wie in Abbildung 4.2a) zu sehen ist, die Energie der Löcher im ferromagnetischen Zustand entscheidend von der Stellung des  $\vec{k}$ -Vektors zur Magnetisierung ab.

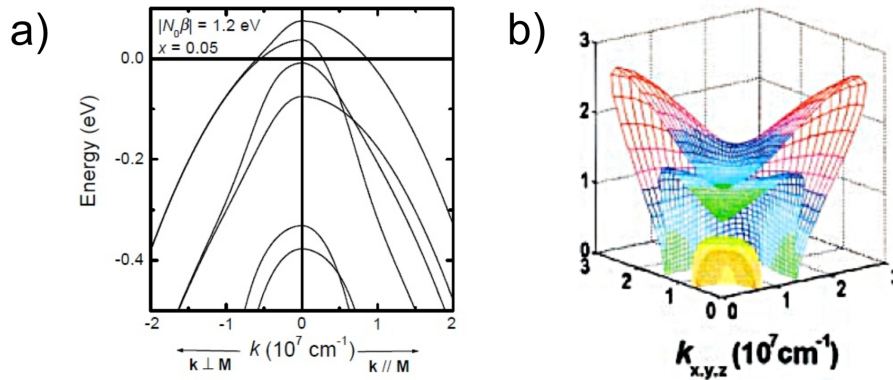


Abbildung 4.2: Die kubische Anisotropie folgt aus der Struktur des Valenzbandes: a) Beispiel einer berechneten Valenzbandstruktur in Abhängigkeit der Magnetisierungsrichtung und unter Berücksichtigung der Verspannung. Aus [Mat02]. b) Fermiflächen einer GaMnAs-Probe mit der Ladungsträgerdichte  $3,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Aus [T.D00].

Für typische Ladungsträgerdichten von einigen  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  werden etwa 2 bis 4 Subbänder besetzt und es ergeben sich Fermiflächen wie sie in Abbildung 4.2b) dargestellt sind. Deutlich erkennbar ist die starke Anisotropie in der Besetzung der Zustände im  $k$ -Raum. Diese führt schließlich zur Ausbildung von Vorzugsrichtungen der Magnetisierung, welche ihrerseits wieder die Bandstruktur beeinflussen. Für typisches GaMnAs sind dies die  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen und man spricht kubischer Anisotropie. Durch das Zener-Modell wird also auch ersichtlich, wie die magnetisch leichte Achse durch eine Änderung der Ladungsträgerdichte beeinflusst werden kann.

#### 4.1.2 Inplane-Anisotropie

Wegen des Beitrags von  $E_{dem}$  liegt die Magnetisierung dünner Schichten bevorzugt in der Schichtebene. Die *inplane*-Anisotropie wird aber noch zusätzlich und maßgeblich von der Verspannung der Schicht beeinflusst:

Die kompressive Verspannung, welche in GaMnAs vorherrscht, das auf GaAs-Substrate gewachsen wird, sorgt für einen zusätzlichen Beitrag und dafür, dass die *inplane*-Anisotropie die kubische bei weitem überwiegt (Abbildung 4.1a).

Eine GaMnAs-Schicht kann aber auch gezielt tensil verspannt gewachsen werden. Dies wird erreicht, indem die magnetische Schicht auf einen relaxierten Puffer aus InGaAs oder InAlAs gewachsen wird. Die Magnetisierung ist nun *out of plane*, also senkrecht zur Probenebene, orientiert (Abbildung 4.1c). Dieses macht sich z.B. in einer Hysterese in der Hallmessung bemerkbar (Abbildung 6.12).

Für die experimentelle Bestimmung der Verspannung einer GaMnAs-Schicht eignet sich beispielsweise die Röntgengbeugung [Wen08]. Dieses Verfahren ist allerdings auf Proben mit einer Schichtdicke mehr als ca. 100 nm beschränkt.

Mit Hilfe des Einflusses der Verspannung können aber auch die Anisotropien innerhalb der Probenebene beeinflusst werden:

So kann durch geeignetes Strukturieren einer auf GaAs gewachsenen GaMnAs-Schicht in Streifen das Material gezielt in einer Richtung relaxiert werden, während es senkrecht dazu verspannt bleibt. Somit wird eine zusätzliche *inplane* Komponente zur Anisotropie addiert [Wen07b], [Wen07a].

Vor allem im Falle weniger Nanometer dünner Schichten, kann die uniaxiale Anisotropie durch diese Maßnahmen in der Schichtebene stark beeinflusst werden [Shi11].

Eine gänzlich verspannungsfreie GaMnAs-Schicht konnte in [Kob07] charakterisiert werden: Hier wurde das GaMnAs mit Hilfe einer AlGaAs-Opferschicht unterätzt und somit freistehendes GaMnAs hergestellt. Die deutlichsten Konsequenzen waren die Erhöhung der Sättigungsmagnetisierung und der Koerzitivfeldstärken.

### 4.1.3 Uniaxiale Anisotropie

Neben den bisher behandelten Beiträgen zur Anisotropie wurde in [Wel03] zum ersten Mal von einer zusätzlichen uniaxialen *inplane*-Komponente berichtet. Sie begünstigt – abhängig von Lochkonzentration und Temperatur – innerhalb der Probenebene entweder die  $[110]$ -Richtung oder in  $[\bar{1}10]$ -Richtung als leichte Achse und tritt besonders deutlich bei Proben mit hoher Curie-Temperatur auf. Für Temperaturen unterhalb von  $T_C/2$  führt die uniaxiale Anisotropie zu einer Modifikation der leichten Richtungen (Abbildung 4.1 b). Oberhalb dagegen überwiegt sie die kubische Anisotropie vollständig. Ihre Ursache ist nach wie vor umstritten:

In [Saw05] wurde diese Anisotropie auf eine hypothetische, trigonale Verspannung zurückgeführt, die wiederum von einer nicht-isotropen Verteilung des Mangans im Kristall herrührt. Je nach Ladungsträgerdichte wird schließlich die  $[110]$ - oder die  $[\bar{1}10]$ -Richtung bevorzugt.

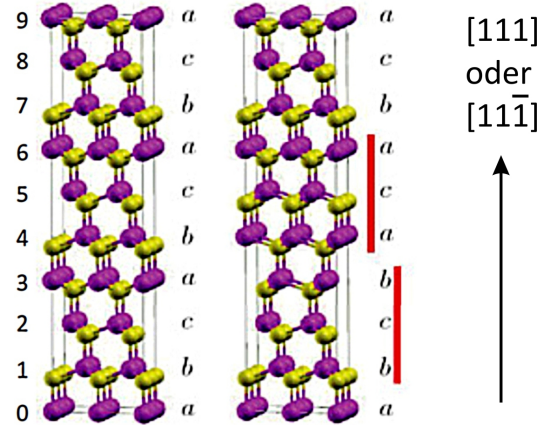
Aus der Sicht des Wachstumsprozesses erscheint dieser Mechanismus durchaus plausibel, da an der Kristalloberfläche während des Wachstums eine  $(1 \times 2)$ -Rekonstruktion vorherrscht (Abschnitt 3.5). Die Symmetrie zwischen  $[110]$ - und  $[\bar{1}10]$ -Richtung ist deshalb gebrochen, was wiederum zu einem anisotropen Einbau von  $Mn_{Ga}$  oder  $Mn_I$  führen könnte. Jedoch wurde bis zum jetzigen Zeitpunkt keine derartige Verspannung nachgewiesen.

Anstelle einer uniaxialen Verspannung wurden an Proben mit starker uniaxialer Anisotropie hingegen Stapelfehler senkrecht zu den  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen nachgewiesen ([Kop11], Abbildung 4.3). Dies geschah mit Hilfe von Beugungsexperimenten einem Synchrotron. Laut den Messungen in [Kop11] treten die Stapelfehler nur in den  $(111)$ - und  $(11\bar{1})$ -Ebenen auf. Weil das Mangan bevorzugt an den Stapelfehlern eingebaut wird, ist der durchschnittliche Abstand der  $Mn_{Ga}$  entlang ihrer gemeinsamen Richtung  $[\bar{1}10]$  besonders gering. Dies ist schließlich ursächlich für eine leichte  $[\bar{1}10]$ -Richtung.

Um das Verhalten einer Probe in der Praxis komplett zu beschreiben ist es sinnvoll, wenn auch mitunter sehr aufwendig, die freien Energie durch Anisotropiekonstanten zu parametrisieren (vergleiche etwa Gleichung 5.1) und diese experimentell zu bestimmen : Dies geschieht üblicherweise mit FMR ([Wur04], [Kie12], [Liu05]) und kann auch orts aufgelöst durchgeführt werden [Hof09]. Auch reine MOKE-Charakterisierungen [Win10], sowie Cha-



Abbildung 4.3: Stapelfehler als Ursache für die uniaxiale Anisotropie in GaMnAs: GaAs ohne Stapelfehler (links) und mit den nachgewiesenen Stapelfehlern bei den Ebenen 3 und 4. Aus [Kop11]



rakterisierungen auf der Basis von Transportmessungen ([Kim10], [Lim10], [Son10]) wurden bereits durchgeführt, um die Anisotropiekonstanten zu erhalten.

## 4.2 Magnetisierung von GaMnAs

Um die Stärke der Magnetisierung von GaMnAs und ihre Abhängigkeit von Temperatur und äußerem Feld zu beschreiben, lassen sich zwei Ansätze verfolgen:

Für den paramagnetischen Zustand bei hohen Temperaturen eignet sich eine Beschreibung über Brillouin-Funktionen, während bei Temperaturen um  $T_C$  und darunter die Weissche Molekularfeldnäherung, welche auch Mean-Field-Theorie genannt wird, Anwendung findet. Im Folgenden wird eine kurze Zusammenfassung der Theorien geliefert (vgl. z.B. [Ope05], [Bay07]).

### 4.2.1 Paramagnetismus

Bei der Beschreibung der Magnetisierung in der paramagnetischen Phase werden die in Abschnitt 4.1 besprochenen Anisotropien vernachlässigt und die Magnetisierung als Gesamtheit aller magnetischen Momente pro Volumen betrachtet, welche bei endlicher Temperatur durch ein äußeres Feld mehr und mehr ausgerichtet werden. Sie ergibt sich aus dem thermodynamischen Ansatz aus der freien Energie  $F$ :

$$M = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial B} = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial B} \quad (4.2)$$

mit Zustandssumme  $Z = \sum_r \exp -\frac{E_r}{k_B T}$  zu den Eigenwerten  $E_r$  von  $H = \mu_B g_J \mathbf{J} \cdot \mathbf{B}$ .

Nach kurzer Rechnung erhält man [Ope05]:

$$M = M_S B_J(y) \quad (4.3)$$

Hierbei ist  $B_J(y) \in [0,1]$  die Brillouin-Funktion zum Moment  $J$

$$B_J(y) = \frac{J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth \frac{y}{2J} \quad (4.4)$$

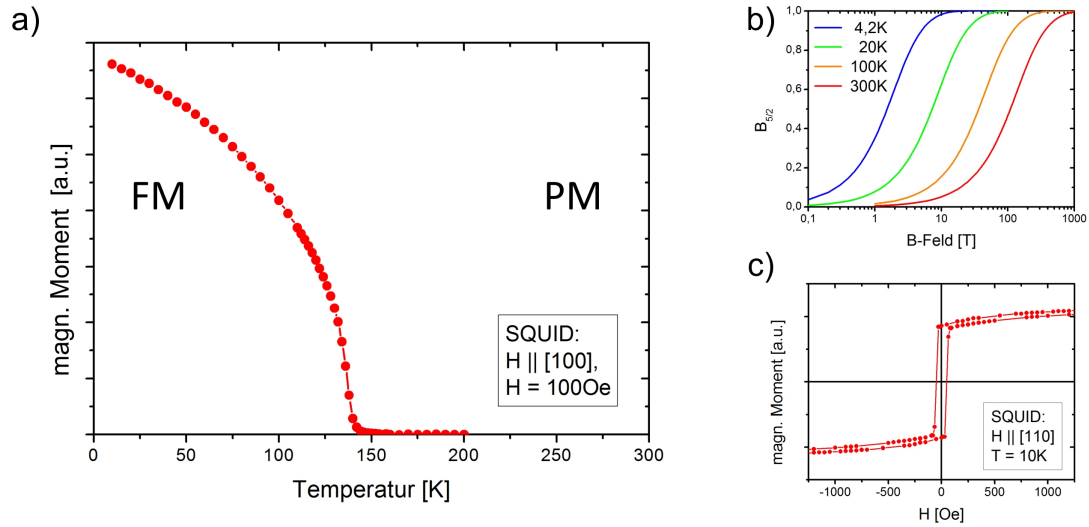


Abbildung 4.4: a) SQUID-Messung des magnetischen Moments der Probe C090206B (ann) mit der klassischen konvexen Form. b) Die Brillouin-Funktion für  $J = 5/2$  bei verschiedenen Temperaturen. c) Hysterese von C100401B (ag) bei 10 K

mit

$$y = \frac{gJ\mu_B B}{k_B T} J. \quad (4.5)$$

Für die Sättigungsmagnetisierung gilt:

$$M_S = \frac{N}{V} gJ\mu_B J, \quad (4.6)$$

wobei  $N/V$  die Dichte der magnetischen Momente darstellt.

Durch Abbildung 4.4 b) wird deutlich, wie gering in GaMnAs die Kopplung der Mangan-Spins in der paramagnetischen Phase ist: Um eine Polarisation der Mangan-Spins von 50 % zu erreichen ist bei Raumtemperatur ein Feld mit einer Flussdichte von etwa 100 T nötig. Lediglich bei sehr tiefen Temperaturen wie den 4,2 K flüssigen Heliums – einem Bereich in dem GaMnAs üblicherweise ferromagnetisch ist – können isolierte Momente mit den am Lehrstuhl realistischen B-Feldern von 7 T zu über 90 % ausgerichtet werden.

#### 4.2.2 Die Weissche Molekularfeld-Näherung

Die Mean-Field-Näherung kommt im Gegensatz zum Ansatz in Abschnitt 4.2.1 dann zum Einsatz, wenn die Wechselwirkung der einzelnen Momente untereinander nicht mehr vernachlässigt werden kann. Man geht hier nach wie vor von einzelnen atomaren Momenten aus. Allerdings wirkt nun auf jedes Moment nicht nur das externe Feld  $B$ , sondern es wird zusätzlich die *gemittelte* Austausch-Wechselwirkung mit den benachbarten Spins berücksichtigt. Diese kann wiederum durch eine Konstante  $\lambda$  und die vorherrschende Magnetisierung parametrisiert werden. Somit verhalten sich alle magnetischen Momente voll-

kommen gleich. Konkret wird also das magnetische Feld  $B$  in der Brillouin-Funktion (Gleichung 4.4) durch  $B + \lambda\mu M$  ersetzt und man erhält folgenden reflexiven Zusammenhang:

$$M = M_S \tanh\left(\frac{B + \lambda\mu M}{k_B T}\right) \quad (4.7)$$

Nahe  $T_C$  – also für kleine  $M/M_S$  – lässt sich der Ausdruck 4.7 in eine Reihe entwickeln [Vas11]:

$$\frac{B}{k_B T} = \left(1 - \frac{T}{T_C}\right) \frac{M}{M_S} + \frac{1}{3} \left(\frac{M}{M_S}\right)^3 + \frac{1}{5} \left(\frac{M}{M_S}\right)^5 + \dots \quad (4.8)$$

Diese Reihe ist der Ausgangspunkt vieler theoretischer Ansätze, wie etwa für die Arrott-Plots zur Bestimmung der Curie-Temperatur in Abschnitt 5.6.2.

Der Mean-Field-Ansatz in der vorliegenden Form liefert auch die typische konvexe Form der Magnetisierung eines Ferromagneten in Abhängigkeit der Temperatur. In Abbildung 4.4 a) ist eine entsprechende SQUID-Messung der Probe C090206B(ann) dargestellt. Jedoch treten bei GaMnAs auch konvexe Verläufe auf, was in Abschnitt 4.4 und Kapitel 6 genauer besprochen und interpretiert wird.

### 4.3 Domänen

Wie in ferromagnetischen Materialien üblich, bilden sich auch in GaMnAs-Filmen unter bestimmten Voraussetzungen Domänen aus. Diese sind in dünnen GaMnAs-Filmen durch Néel-Wände voneinander getrennt und können z.B. mittels *scanning hall probe*-Verfahren [Pro04] oder mit Kerr-Mikroskopie [Spe09], [Hof10] beobachtet werden.

Nach [Spe09] und [Wel03] sind die Weisschen Bezirke in GaMnAs wegen der im Vergleich zu Eisen geringen Magnetisierungen und Streufelder vergleichsweise groß, oder die Proben sind sogar eindomänig. So konnten in [Spe09] bei einer typischen GaMnAs-Schicht von 5 % Mangangehalt in Remanenz und in ungetempertem Zustand Domänen von mehreren hundert Mikrometern Größe beobachtet werden. In einer analogen getemperten Probe hingegen war keine Domänenstruktur nachzuweisen.

Domänenbildung und -wachstum kann eine Ursache für eine Modifizierung der Hysterese in SQUID-Messungen sein, wie dies etwa in Abbildung 4.4c) zu sehen ist: Hier erreicht das gemessene Moment beim Ummagnetisieren erst deutlich nach dem Sprung der Magnetisierung eine Sättigung. Dies deutet darauf hin, dass Reste einer Landaustuktur oder sonstige an Defekten lokalisierte Domänen vorhanden sind.

Alternativ, und in der Gesamtbetrachtung wahrscheinlicher, erscheint jedoch eine Modifizierung der Anisotropie durch die uniaxiale *inplane*-Komponente (Abschnitt 4.1).

Domänenwände können in strukturierten GaMnAs-Proben gezielt eingebracht werden, indem die Form-Anisotropie der Struktur mit der mikrokristallinen Anisotropie abgestimmt wird. In [Hai09] wurden hierfür beispielsweise L-förmige Nanostrukturen präpariert, während in [Chi06] der unterschiedliche Relaxationsgrad in verschieden tief geätzten GaMnAs-Streifen genutzt wurde. Zudem konnte durch die temperaturabhängigen Beiträge von kubischer und uniaxialer magnetischer Anisotropie auch ein stark temperaturabhängiges Nukleationsverhalten in großen Hallbarstrukturen beobachtet werden [Hon10].

Der Einfluss der Domänenwände auf das Transportverhalten wird in der Literatur unterschiedlich dargestellt:

Je nach Temperaturbereich und experimenteller Präparation der Domänenwände wurden sowohl positive [Chi06] als auch negative [Tan04] Domänenwand-Widerstände gemessen. Ebenso wie durch geeignete Strukturierung gezielt Domänenwände erzeugt werden können, lässt sich ihre Entstehung vermeiden. So wurde in [Goe05] eine Hallbar-Struktur gefertigt, welche sich in Experimenten zum planaren Hall-Effekt wie eine einzelne magnetische Domäne verhielt. Zwar wurde auch hier davon ausgegangen, dass die Ummagnetisierung über das Verschieben von ( $90^\circ$ -)Domänenwänden vonstatten ging, doch geschah dies innerhalb eines sehr engen Feldbereichs.

In den in dieser Arbeit besprochenen Standard-Transportmessungen spielten Widerstände durch Domänenwände keine Rolle. In den Hall- und Magnetotransport-Messungen war das angelegte Magnetfeld stets senkrecht zur Stromdichte, weshalb hier zusätzliche Domänen bei der Ummagnetisierung keine energetischen Vorteile bringen. Aber auch in den temperaturabhängigen Widerstands-Messungen für die Bestimmung der Curie-Temperatur (Abschnitt 5.6), welche ohne äußeres Feld aufgenommen werden, waren niemals Sprünge oder ähnliches zu beobachten.

## 4.4 Impurity-Band Modelle

### 4.4.1 Konzept und Anwendung

Neben dem Mean-Field-Zener-Modell nach Dietl existiert noch eine Gruppe von weiteren Modellen, für die sich im Laufe der Zeit immer wieder Publikationen aussprachen: Die sogenannten Impurity-Band-Modelle. Hier geht man davon aus, dass sich Valenz- und Störstellenband auch bei höheren Mangangehalten und metallischem Verhalten nicht überlappen und die Fermienergie im abgespaltenen Impurity-Band verbleibt (Abbildung 2.2).

Mit diesem Modell werden unter anderem Effekte bei der Co-Dotierung von GaMnAs erklärt. So wurde z.B. in [Lee03] beobachtet, dass durch eine Beryllium Co-Dotierung von GaMnAs mit 3 % Mangan zwar teilweise eine Erhöhung von  $T_C$  erreicht werden konnte, doch bei 5 %igem GaMnAs stets eine Reduktion eintrat. Es wurde später darauf geschlossen, dass durch eine übermäßige Erhöhung der Ladungsträger das Maximum in der DOS des Störstellenbandes überschritten wird [May10]. Die damit einhergehende Reduktion der Ladungsträgermobilität beeinträchtigt dann den Magnetismus. Genauso wurde die Zunahme von  $T_C$  durch Co-Dotierung stark manganhaltiger GaMnAs-Schichten mit Silizium interpretiert, das in GaMnAs eigentlich einen Donator darstellt [Cho08b]. Um Wechselwirkungen zwischen Co-Dotierung und Mangan zu vermeiden wurde im Fall von [Cho08a] das Beryllium in (Al,Ga,Be)As-Barrieren moduliert dotiert.

Das Impurity-Band-Modell wird experimentell vor allem durch Messungen der Absorption im mittleren Infrarotbereich gestützt [Bur06], [Bur08]. Jedoch gestaltet sich die Interpretation der Experimente problematisch, da diese oberflächenspezifische Daten liefern. Bei diesen Experimenten wurde eine deutlich erhöhte effektive Masse der Löcher in Vergleich zu Valenzband-Werten festgestellt.

Während durch die IR-Absorption eine vollständige Trennung von Störstellen- und Valenzband nicht ausgeschlossen werden kann, fordern einige theoretische Überlegungen in [Alb07] und [Alb08] genau dieses: Das Impurity-Band ist demnach das Resultat aus einer abstoßenden Anticrossing-Wechselwirkung zwischen den lokalisierten p-Zuständen des Mangans und ausgedehnten GaAs Valenzbandzuständen. Dieses sogenannte *Valenzband Anticrossing* nimmt mit steigender Mangankonzentration sogar zu.

Auch in jüngster Zeit sprachen sich noch viele Autoren für das Impurity-Band Modell aus: Durch Experimente mit Resonanten-Tunnel-Dioden und zugehörigen Simulationen konnte nachgewiesen werden, dass in dünnen GaMnAs-Schichten nahezu ungestörte GaAs-Valenzbandzustände vorhanden sind [Ohy11] [Fla11].

In [M.12] wurde schließlich argumentiert, dass die Curie-Temperatur in GaMnAs über die Position der Fermi-Energie innerhalb des Störstellenbandes und damit verbunden über den Grad der Lokalisierung der Ladungsträger kontrolliert werden könne. Allerdings wurden für die Messungen nur Schichten mit vergleichsweise geringer Curie-Temperatur verwendet. Proben mit sehr hohem  $T_C$ , bei welchen das Zener-Modell die besten Ergebnisse liefert wurden hingegen nicht beschrieben.

#### 4.4.2 Bound Magnetic Polaron

Innerhalb der Impurity-Band Modelle ist ein theoretischer Ansatz von Bedeutung, der vor allem auf *isolierende* GaMnAs-Proben abzielt: das gebundene magnetische Polaron (BMP).

Das Konzept wurde in [Kam02] vorgestellt und setzt voraus, dass die Dichte der Löcher  $n_c$  viel geringer ist als die Dichte der magnetisch aktiven Störstellen  $n_i$ . Beim BMP-Modell sind die wenigen vorhandenen Löcher lokalisiert und polarisieren alle Manganspins innerhalb eines bestimmten Radius', in dem die antiferromagnetische Kopplung stärker als das thermische Rauschen ist (Abbildung 4.5a). Daher wächst das Volumen des BMP mit abnehmender Temperatur, was zur Folge hat, dass die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung, welche vor allem durch die Manganspins getragen wird, eine konkave Form erhält (4.5b). Die Polarisation der Löcher entspricht eher dem aus der klassischen Mean-Field-Theorie bekannten konvexen Verlauf. Eine konkave Form der Magnetisierung tritt teilweise bei stark kompensierten, isolierenden GaMnAs-Schichten auf (Kapitel 6).

Der Ferromagnetismus im Bild des Bound Magnetic Polaron entsteht durch Perkolation. Mit abnehmender Temperatur überlappen immer mehr BMPs bis ein magnetischer Cluster entsteht, der sich über den ganzen Kristall erstreckt und so eine spontane Magnetisierung verursacht. Auf diese Weise wird Ferromagnetismus erzeugt, obwohl der Transport nur durch hopping-Prozesse stattfindet. Quantitative Aussagen sind jedoch durch das BMP-Modell nicht zu erwarten, weil die errechneten Werte für  $T_C$  um bis zu einer Größenordnung neben den gemessenen [Kam02] liegen. Das Zener-Modell hingegen liefert weit bessere Werte [T.D00].

Ähnlich dem Konzept des BMP, die Polarisation der Löcher und Mangan-Spins getrennt zu betrachten, konnten mit Hilfe von erweiterten Molekularfeld-Ansätzen für *metallische* Proben sowohl innerhalb des Zener-Modells als auch innerhalb der Impurity-Band Modelle ein

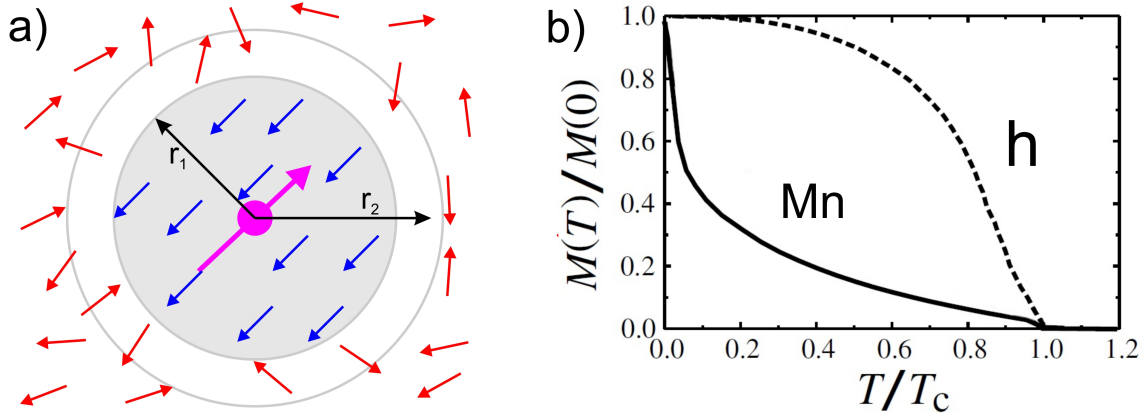


Abbildung 4.5: *Bound Magnetic Polaron*: a) Der Radius des BMP ist temperaturabhängig und führt so zu einer konkaven Magnetisierungskurve b). Die Polarisation der Löcher  $h$  bleibt im Gegensatz zur Polarisation des Mangans konvex. Nach [Kam02].

ähnlich konkaves Magnetisierungsverhalten reproduziert werden ([TD01] bzw. [Sar03]). Der entscheidende Parameter für die Stärke der Kavität in  $M(T)$  ist das Verhältnis  $n_c/n_i$ : Für geringe Lochdichten  $n_c \ll n_i$  ist das effektive B-Feld, welches auf die Löcher wirkt, sehr viel stärker als das entsprechende Feld bei den Mangan-Spins. Entsprechend weisen die Löcher wie beim BMP in Abbildung 4.5b) noch einen konvexen Verlauf in der Polarisation auf, während eine umfangreiche Polarisation der Mangan-Spins erst bei tieferen Temperaturen eintritt.

Alternativ zu den eben angesprochenen Modellen wurde in [Spe08] ebenfalls eine Erklärung für die geringe Krümmung der Magnetisierungskurven mancher GaMnAs-Schichten geliefert: Simulationen zur Folge bewirkt die Unordnung vor allem in den ungetemperten Proben eine Zunahme der Zustandsdichte niederenergetischer Magnonen. Dadurch werden mit zunehmender Temperatur mehr Magnonen angeregt als bei einem geordneten Kristall, was wiederum die Magnetisierung bei geringen Temperaturen stärker sinken lässt.

## 4.5 magnetische Effekte im Transport

Um eine einzelne GaMnAs-Schicht durch Transport-Messungen charakterisieren zu können, müssen eine Reihe von Effekten verstanden und ausgenutzt werden. Im Folgenden werden deshalb NMR, AMR und der Anomale Hall Effekt kurz zusammengefasst. Für eine ausführliche und vollständige Darstellung sei auf die Literatur verwiesen [Gro04], [Bay07].

### 4.5.1 NMR

Der negative Magnetwiderstand (NMR) beschreibt die Abnahme des Widerstandes einer Probe mit zunehmendem B-Feld. Die Ursache dafür liegt in der Reduktion der Streuung der Ladungsträger an der im System enthaltenen Spinunordnung. In GaMnAs-Schichten

kann die Erhöhung der Spinordnung und somit ein NMR-Effekt grundsätzlich auf zwei Arten erreicht werden:

Zum einen wird die Spinunordnung reduziert, wenn eine Probe unterhalb der Curie-Temperatur weiter abgekühlt wird, und somit die spontane Magnetisierung der Schicht zunimmt (Abbildung 5.18).

Zum anderen kann der gleiche Effekt bei konstanter Temperatur auch durch ein äußeres Magnetfeld erzielt werden (Abbildung 5.1b).

Die Ausprägung des NMR ist verständlicherweise bei GaMnAs, das wie in Abbildung 4.4a) ein klassisches Magnetisierungsverhalten an den Tag legt, nahe der Curie-Temperatur besonders groß: Hier ändert sich die Magnetisierung sowohl in Abhängigkeit der Temperatur als auch des Magnetfeldes am stärksten. In den in dieser Arbeit besprochenen Messungen beträgt er bei  $T = T_C$  zwischen 0 T und 7 T bis zu 20 % (Abbildung 5.1b).

Während in Übergangsmetallen der NMR durch eine Verschiebung der Spin-DOS an der Fermikannte beschrieben werden kann, lässt er sich in GaMnAs nach [Omi00] innerhalb des Zener-Modells erklären. In dem vereinfachten Modell wurde ein parabolischer Bandverlauf, ein Landé-Faktor von  $g = 2$  und eine effektive Lochmasse von  $m = 0,5 m_0$  angenommen. Der Beitrag zum spezifischen Widerstand wurde dann mit

$$\rho_S = 2\pi^2 \frac{k_F}{pe^2} \frac{m^2 \beta^2}{h^3} \frac{k_B T}{g^2 \mu_B^2} (2\chi_{\perp}(T, B) + \chi_{\parallel}(T, B)), \quad (4.9)$$

berechnet. Die beiden Suszeptibilitäten können z.B. aus SQUID-Messungen bestimmt werden. Sie ergeben sich aus  $\chi_{\perp} = M/B$  und  $\chi_{\parallel} = \partial M / \partial B$ .

### 4.5.2 AMR

Ein zweiter bedeutender Effekt für die Charakterisierung von GaMnAs-Schichten ist der anisotrope Magnetwiderstand (AMR), der in der ferromagnetischen Phase auftritt. Prinzipiell wird der AMR durch die Spinbahnwechselwirkung beschrieben und stellt die Abhängigkeit des Probenwiderstandes vom Winkel zwischen Strom und Magnetisierung dar, welcher im folgenden als  $\phi_M$  bezeichnet wird.

In einer anschaulichen Erklärung führt der zusätzliche Beitrag der Spin-Bahn-Wechselwirkung zur Gesamtenergie zu einer ungleichmäßigen Besetzung der  $3d$ -Orbitale des Mangans (Abbildung 4.6). Ausschlaggebend für die Besetzung und Ausrichtung der Orbitale ist dabei die Richtung und Stärke der Magnetisierung des Systems. Somit ist die Elektronen-Verteilung der  $3d$ -Schale nicht mehr kugelsymmetrisch und zusätzlich ist sie abhängig von der vorherrschenden Magnetisierung. Die relative Lage von Stromrichtung und  $3d$ -Elektronenverteilung bestimmt schließlich den Streuquerschnitt der Ladungsträger an den  $3d$ -Elektronen und verursacht den AMR.

Da der AMR beim Magnetotransport maßgeblich von der Richtung der Magnetisierung in Bezug auf die Stromrichtung bestimmt wird, endet seine Auswirkung in Magnetotransportmessungen mit der Ausrichtung der Magnetisierung am externen Feld. Den weiteren Verlauf bestimmt der NMR. Bei den später besprochenen Transportuntersuchungen, bei denen das äußere Feld senkrecht zur kompressiv verspannten GaMnAs Schicht angelegt wurde, war dies bei etwa 0,5 T der Fall (Abbildung 5.3).

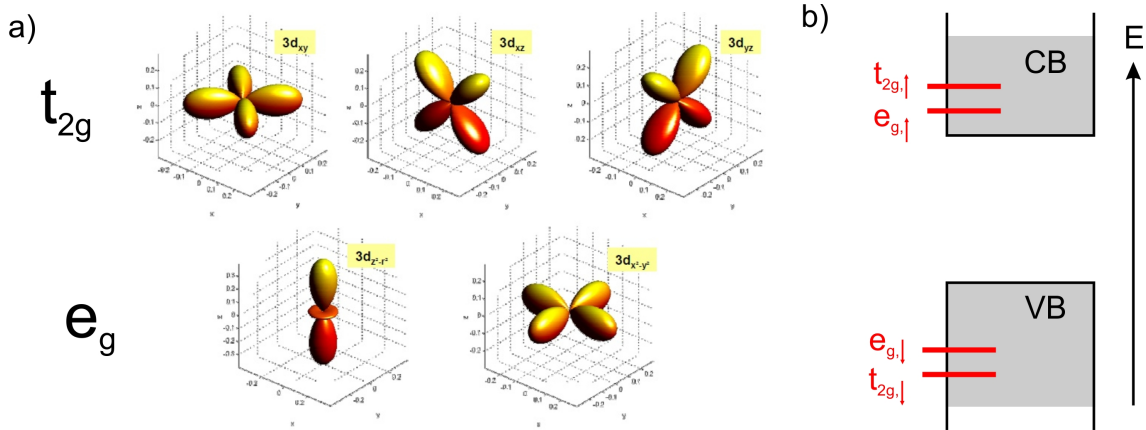


Abbildung 4.6: Die Mangan-3d-Zustände: a) obere Reihe: die drei  $t_{2g}$ -Orbitale; untere: die  $e_g$ -Orbitale. Aus [Gro04]. c) Die energetische Lage der Orbitale bezüglich der Bandkanten.

In der Literatur finden sich verschiedene Experimente in denen der AMR in GaMnAs bereits systematisch in Abhängigkeit von verschiedenen Einflüssen vermessen wurde. So wurde in [Mat04] der Einfluss von Verspannung und Kristallrichtung und in [Wan05] derjenige von Mangankonzentration und Annealing untersucht. Demzufolge ist der AMR bei *as grown* Proben generell größer als bei den entsprechenden getemperten Versionen. Seine Wirkung ist zudem größer, wenn der Strom entlang der [110]-Richtung an Stelle der [100]-Richtung geführt wird.

Während sich die theoretische Beschreibung des AMR aufgrund der kristallinen Anisotropie und der Verspannung zum Teil sehr aufwendig gestaltet [Zem09], lässt sich der AMR phänomenologisch und unter Vernachlässigung der magnetokristallinen Anisotropie sehr einfach beschreiben. Das *inplane*-Schaltverhalten von GaMnAs Hallbarstrukturen konnte weitgehend nachvollzogen werden, indem lediglich die Widerstände  $\rho_{\parallel}$  und  $\rho_{\perp}$ , also bei paralleler und senkrechter Stellung der Magnetisierung bezüglich der Stromrichtung verwendet wurde [Goe05], [Tan03]. Mit dem Komponenten des Elektrischen Feldes  $E$  und der Stromdichte  $j$  gilt:

$$E_{long} = j\rho_{\perp} + j(\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}) \cos^2 \phi_M \quad (4.10)$$

$$E_{trans} = j(\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}) \sin \phi_M \cos \phi_M \quad (4.11)$$

In diesem Zusammenhang wird vom planaren Hall Effekt gesprochen, da das Schalten in den Hallbars durch ein externes Magnetfeld verursacht wird, das in der Schichtebene variiert wird (Abbildung 4.7).

#### 4.5.3 Anomaler Hall-Effekt

Für die Charakterisierung von GaMnAs-Schichten durch Transport-Untersuchungen ist der Hall-Effekt unerlässlich. Aufgrund der Magnetisierung des Materials kommt zum normalen Hall-Effekt noch eine zusätzliche Komponente, welche diesen bei tiefen aber auch mittleren Temperaturen um  $T_C$  bei Weitem überwiegt. Der gesamte Hall-Widerstand lässt



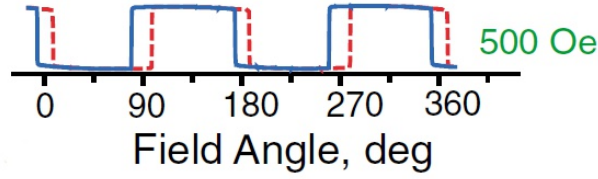


Abbildung 4.7: Der planare Hall Effekt: Abhängig vom Winkel des äußeren magnetischen Feldes, welches in der Probenebene angelegt wird, schaltet die Magnetisierung der GaMnAs-Schicht. Dabei tritt auch eine Hysterese auf. Aus [Tan03].

sich somit durch folgende Formel beschreiben:

$$\rho_{xy} = R_0 B + R_A \mu_0 M(B) \quad (4.12)$$

Dabei ist  $R_0 = \frac{1}{qn_{h/e}}$  die Standard-Hallkonstante und der zweite, anomale Term bestimmt die Abhängigkeit des Hallwiderstandes von der Magnetisierung. Die anomale Hallkonstante  $R_A$  hängt maßgeblich vom spezifischen Widerstand  $\rho_{xx}$  des Materials ab.

Wie in den nächsten Abschnitten erläutert wird, ist der genaue Mechanismus der zum anomalen Hall-Effekt führt noch immer in der Diskussion und es existieren verschiedene Modellvorstellungen, die für die Beschreibung unterschiedlicher Materialsysteme entwickelt wurden und dadurch auch zu verschiedenen Beziehungen zwischen  $R_A$  und  $\rho_{xx}$  führen.

**skew scattering** Mit dem *skew scattering*, das in den 1950er Jahren von Smit erstmalig vorgestellt wurde [Smi58] konnten vor allem Metalle mit leichten magnetischen Verunreinigungen bei tiefen Temperaturen beschrieben werden. In der Modellvorstellung besitzt hier jeder (spinpolarisierte) Ladungsträger beim Streuvorgang an einer magnetischen Störstelle aufgrund der Spinbahnkopplung ein elektrisches Dipolmoment  $\vec{p} = -\lambda \vec{k} \times \vec{s}$ . Hierbei ist  $\lambda$  die Spin-Bahn-Kopplungskonstante und das Kreuzprodukt wird abgeleitet aus  $\vec{l} \cdot \vec{s} = (\vec{r} \times \vec{p}) \cdot \vec{s} = -(\hbar \vec{k} \times \vec{s}) \cdot \vec{r}$ .

Im elektrischen Feld  $\vec{E}$  der Störstelle ergibt sich somit während des Streuprozesses eine translatorische Kraft  $\vec{F} = (\vec{p} \cdot \nabla) \vec{E}$  auf die Ladungsträger. Da jedes einzelne Streueignis einen transversalen Strombeitrag liefert, ist der anomale Beitrag zum Hallwiderstand beim *skew scattering* linear zum spezifischen Widerstand:  $\rho_{xy} \propto \rho_{xx}$  (Abbildung 4.8). Beim *skew scattering* spricht man auch von einem extrinsischen Prozess, da für den anomalen Beitrag zur Hall-Spannung ein Streuprozess an einer Verunreinigung notwendig ist.

**side jump** Ein weiterer extrinsischer Prozess ist der 1970 von Berger vorgestellte *side jump* Mechanismus [Ber70]. Er wurde entwickelt um der in Ferromagneten vielfach beobachteten quadratischen Abhängigkeit  $\rho_{xy} \propto \rho_{xx}^2$  Rechnung zu tragen. Nach Berger wird bei einem elastischen Streuvorgang die Richtung des im letzten Abschnitt beschriebenen Dipols leicht geändert. Da die Gesamtenergie des Systems beim Streuvorgang erhalten bleibt, wird der polarisierte Ladungsträger pro Streuvorgang um einen kleinen Betrag versetzt. Zusätzlich ist die Größe der Versetzung proportional zur Feldstärke der Störstelle und damit zu  $\rho_{xx}$ , weshalb man letztlich den geforderten quadratischen Zusammenhang erhält.

**Berry-Phase** Neben den extrinsischen Beiträgen existieren aber auch ein intrinsischer Beitrag zum Hallwiderstand, in dem laut Definition kein explizites Streuereignis involviert ist. Nach [Glu11] stellt dieser Beitrag bei den gut leitenden GaMnAs-Schichten, welche hohe Curie-Temperatur aufweisen den größten Anteil des AHE (Abbildung 4.8) und ist nur von der Bandstruktur des reinen Kristalls abhängig.

Als zentrales Element ist hier die Berry-Phase zu nennen, die durch den sogenannten Parallelen Transport der Ladungsträger zustande kommt und im Folgenden besprochen wird:

Zum ersten Mal erwähnt wurde ein intrinsischer Mechanismus 1954 von Karplus und Luttinger [Kar54]. Durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung in den Bändern eines Ferromagneten erhält man nach [Kar54] einen zusätzlichen, zur angelegten (elektrischen) Feldrichtung senkrechten Beitrag zur Geschwindigkeit der Ladungsträger, der proportional zum Quadrat des spezifischen Widerstandes ist.

$$\hbar \dot{\vec{x}} = \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}} + e \vec{E} \times \vec{\Omega} \quad (4.13)$$

Die Interpretation dieser anomalen Geschwindigkeit als Folge einer Berry-Phase im  $k$ -Raum erfolgte erst 2002 durch Jungwirth und McDonald [Jun02], als sie speziell den anomalen Transport von ferromagnetischen *III/V*-Halbleitern beschrieben.

Der anomale Beitrag in Gleichung 4.13 (zweiter Term der rechten Seite) wird dadurch verursacht, dass der Transport eines (spinpolarisierten) Bloch-Zustandes durch ein atomares Potential adiabatisch erfolgt. Das bedeutet, dass die Quantenzahlen  $|n, \vec{k}\rangle$  des Zustandes *lokal* erhalten bleiben, und deshalb keine Änderung der Bandquantenzahl für kleine Störpotentiale stattfindet. Durch diese Zwangsbedingung – man spricht auch vom parallelen Transport entlang einer Kurve  $C$  im  $\vec{k}$ -Raum – erhält  $|n, \vec{k}\rangle$  eine zusätzliche Phase  $\chi$ , die Berry-Phase.

$$\chi(C) = \int_C \langle n, \vec{k} | i \nabla_{\vec{k}} | n, \vec{k} \rangle \quad (4.14)$$

Die Berry-Phase bzw. ihre Wirkung auf den Transport kann andererseits auch durch ein effektives Magnetisches Feld  $\vec{\Omega}(\vec{k})$  dargestellt werden:

Der Integrand aus 4.14 wird dabei als Vektorpotential  $\vec{X}(\vec{k})$  aufgefasst, zum dieses führt zum effektiven  $B$ -Feld:  $\vec{\Omega}(\vec{k}) = \nabla_{\vec{k}} \times \vec{X}(\vec{k})$ . Nach [Jun02] kann dieses Feld, o.B.d.A. in  $z$ -Richtung, direkt aus dem gitterperiodischen Anteil der Blochwellenfunktionen des  $n$ -ten Bandes  $u_n$  errechnet werden und hat in kubischen Systemen die Form:

$$\Omega_z(n, \vec{k}) = 2Im[\langle \frac{\partial u_n}{\partial k_y} | \frac{\partial u_n}{\partial k_x} \rangle] \quad (4.15)$$

Um zur Hall-Leitfähigkeit zu gelangen, muss schließlich unter Berücksichtigung der Fermiverteilung  $f_{n, \vec{k}}$  über alle Zustände im  $k$ -Raum integriert werden:

$$\sigma_{xy}^{Berry} = -\frac{e^2}{\hbar} \sum_n \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} f_{n, \vec{k}} \Omega_z(n, \vec{k}) = konst. \quad (4.16)$$

Die Berry-Phase verursacht somit einen konstanten Beitrag in der Hall-Leitfähigkeit. Durch die Inversion des gesamten Leitfähigkeitstensors [Glu11] wird daraus ein, wie beim *side jump* Mechanismus, quadratischer Term im AHE:

$$\rho_{yx}^{Berry} \propto \rho_{xx}^2 \quad (4.17)$$

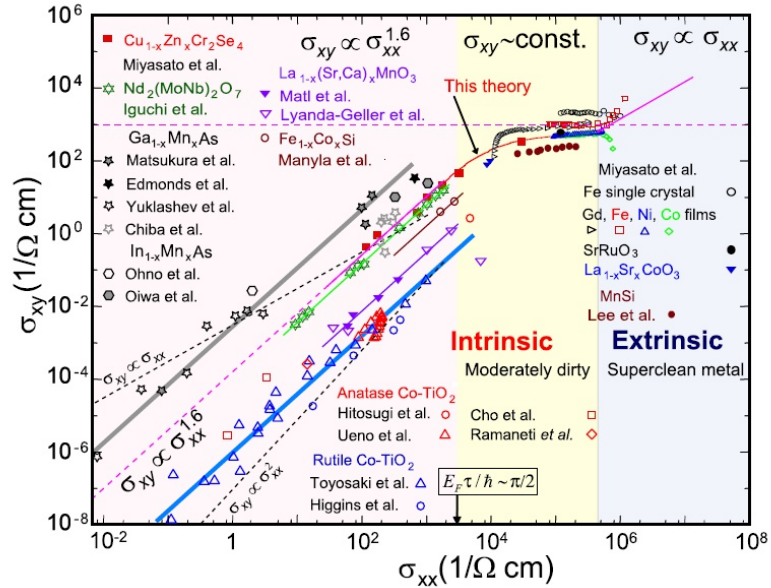
Eine besonders anschauliche Einführung in den parallelen Transport und der damit verbundenen Berry-Phase ist in [Ong05] zu finden.

**Inkohärenter Beitrag** Nach den neuesten Theorien, wie etwa in [Ono08] oder darauf aufbauend in [Glu11] dargestellt, wird bei schlecht leitendem GaMnAs der Hauptbeitrag zum Anomalen Hall-Effekt durch einen sogenannten inkohärenten Beitrag verursacht. Dieser kommt durch eine Dephasierung der Berry-Phase über die starke Unordnung des Systems zustande. Der inkohärente Beitrag liefert korrekt den über viele Materialsysteme ermittelten Zusammenhang von  $\sigma_{xy} \propto \sigma_{xx}^{1,6}$  für stark gestörte Systeme (Abbildung 4.8). Im Hallwiderstand macht er sich über die Komponente

$$\rho_{yx}^{incoherent} \propto \rho_{xx}^{0,4} \quad (4.18)$$

bemerkbar.

Abbildung 4.8: Vergleich des Verhältnisses der Halleitfähigkeit zu  $\sigma_{xx}$  von GaMnAs zu anderen Systemen. GaMnAs fällt dabei teilweise in den hochresistiven Bereich starker Unordnung. Die metallischen Proben erreichen den intrinsischen Bereich. Aus [Ono08].



**Résumé** Der Anomale Hall Effekt ist mit all seinen Ausprägungen in den verschiedenen Materialsystemen nach wie vor Gegenstand der aktuellen Forschung und kann hier nicht vollständig besprochen werden. Von Seiten der Theorie bestehen große Bestrebungen seine Beschreibung für verschiedene Systeme zu vereinheitlichen (e.g. [Low10]). Für eine ausführlichere Darstellung der einzelnen Beiträge zum AHE sei daher auf die Literatur verwiesen [Nag10], für die Berry-Phase besonders auf [Glu11].

Auch wenn eine ganze Reihe von Mechanismen bei einer Messung zum AHE beiträgt, gestaltet sich die Beschreibung der Hallkurven in der Praxis weniger schwierig als man erwarten könnte: Eine Möglichkeit besteht darin, die anomale Hallkonstante mit

$$R_A = a\rho_{xx}^{(s.s.)} + b\rho_{xx}^{2(s.j.+Berry)} + c\rho_{xx}^{0,4(incoh.)} \quad (4.19)$$

additiv zu parametrisieren. In den Quellen, die vor Einführung der Berry-Pase nur *skew scattering* und *side jump* Mechanismus berücksichtigen, wurden die beiden ersten Terme oft zusammengefasst:

$$R_A = c\rho_{xx}^\gamma \quad (4.20)$$

mit  $1 \leq \gamma \leq 2$ . Je nachdem, welcher Mechanismus dominiert, sollte  $\gamma$  dementsprechend näher bei 1 oder 2 liegen.

## 4.6 Bemerkungen zum Längswiderstand

Ebenso wie für den Hallwiderstand existieren auch für den Längswiderstand eine Reihe von theoretischen Modellen für die Beschreibung des Transports in eine GaMnAs. Die wichtigsten Modelle lassen sich, wie in [Glu11] ausführlicher besprochen, nach dem Grad der Lokalisierung der Ladungsträger ordnen. Hier folgt eine kurze Zusammenfassung:

Für metallische GaMnAs-Schichten und bei endlichen Temperaturen kann GaMnAs mit der klassischen Boltzmann Theorie beschrieben werden. Mit der Streulänge  $l$  gilt hier:  $k_F l \gg 1$ .

Bei metallischen Proben und bei tiefen Temperaturen mit  $k_F l \gg 1$  tritt die sogenannte schwache Lokalisierung (WL) auf. Sie beruht auf der Phasenkohärenz der Ladungsträger und ist somit ein quantenmechanischer Effekt. Die WL äußert sich in der Widerstandsreduktion durch ein äußeres B-Feld und wurde zum Beispiel in den Experimenten [Neu07], [Neu08b] untersucht.

Der Bereich in unmittelbarer Nähe zur Lokalisierung ( $k_F l \sim 1$ ) kann nach [Glu11] durch den Kubo-Greenwood-Formalismus beschrieben werden: Hier wird der Transport nicht mehr durch ausgedehnte Zustände beschrieben, sondern durch die Fermiverteilung der Leitfähigkeit  $\sigma(E) \propto |E_F - E_m|$ , wobei  $E_m$  als *mobility edge*, die Grenze zu den bereits lokalisierten Zuständen darstellt. Der Widerstand steigt in diesem Regime für  $T \rightarrow 0$  an, bleibt aber endlich.

Für isolierende Proben ( $k_F l \ll 1$ ) eignet sich die Beschreibung des Transports durch den Mechanismus der starken Lokalisierung nach Anderson [Bel94]. Hier gilt  $E_F < E_m$  und der Stromfluss findet über hopping-Prozesse statt.

Selbst bei den am besten leitenden metallischen Proben mit den höchsten Curie-Temperaturen wird bei tiefen Temperaturen ein leichter Anstieg des Längswiderstandes gemessen (Abbildung 5.19a) unterhalb von ca. 15 K). Dieser wird alternativ zu den eben genannten Mechanismen mit dem sogenannten Kondo-Effekt erklärt: Nach [Kon64] wird der Streuquerschnitt einer magnetischen Störstelle in einem Metall bei abnehmender Temperatur vergrößert, was wiederum den Anstieg des Widerstands erklärt.

Für eine Unterscheidung der eben genannten Effekte sind in der Regel Transport-Messungen bei Temperaturen von 1 K und darunter notwendig. Eine Analyse dieser Effekte lag deshalb außerhalb der Reichweite dieser Arbeit.

Bestandteil der Untersuchungen war hingegen die Streuung auf Grund von Spinunordnung, und ihre praktische Anwendung. Sie wird für die Beschreibung des Widerstands bei Temperaturen im Bereich der Curie-Temperatur verwendet und in Abschnitt 5.6 noch näher erläutert.



# Kapitel 5

## Charakterisierung mittels Transport

Da die vorliegende Arbeit zuallererst auf eine weitere Steigerung der Curie-Temperatur von GaMnAs abzielt, kommt der Bestimmung von  $T_C$  eine entscheidende Bedeutung zu. Aber erst die Bestimmung weiterer Proben-Kenngrößen ermöglicht Rückschlüsse auf den Wachstumsprozess und somit seine systematische Optimierung.

Die Methoden zur Proben-Charakterisierung sollten aber nicht nur zuverlässig und exakt, sondern auch zeitsparend sein, denn zur Verifizierung gewonnener Erkenntnisse über einen Wachstumsprozess sind eine Vielzahl von Proben und Messungen erforderlich.

Als Standardverfahren zur Charakterisierung wurden aus diesen Gründen Transportmessungen mit Proben in Van-der-Pauw-Geometrie durchgeführt (Anhang A.1). Um den Einbau von Defekten besser zu verstehen wurden neben der Curie-Temperatur noch weitere Eigenschaften bestimmt: Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands  $\rho(T)$  zwischen Raumtemperatur und 4,2 K, sowie die Dichte der Ladungsträger und ihre Beweglichkeit mit Hallmessungen bei Raumtemperatur.

Details zur Präparation der Proben, zu den verwendeten Aufbauten sowie zur Vorbehandlung der Rohdaten durch Symmetrisierung und Antisymmetrisierung sind in Anhang A aufgeführt.

Um die Van-der-Pauw-Messungen zu überprüfen, vor allem aber um die Transportmessungen generell kritisch zu hinterfragen wurden zusätzlich aus einigen repräsentativen Proben Hallbars gefertigt (Anhang A.1) und ihr Transportverhalten mit einem kommerziellen Oxford-Kryostaten (Anhang A.2) genauer unter die Lupe genommen. Diese Untersuchungen, welche vor allem auf die Bestimmung der Ladungsträgerdichten bei Raumtemperatur fokussiert sind, bilden den Hauptteil des Kapitels. Zuletzt werden in Abschnitt 5.6 werden noch verschiedene Methoden zur  $T_C$ -Bestimmung vorgestellt und kritisch beleuchtet.

### 5.1 Magnetotransport an Hallbars

Für die Überprüfung der Charakterisierungsmethoden fand die Probe C101110B Verwendung: Die 19,7 nm dicke GaMnAs-Schicht hat einen Mangangehalt von 9,4 % und weist Curie-Temperaturen von 82 K (*as grown*) bzw. 154,5 K (*annealed*) auf. Ihre Eckdaten befinden sich damit vergleichsweise zentral in dem in dieser Arbeit erschlossenen Parameterraum, weshalb sich C101110B gut für diese Aufgabe eignet.

Im Oxford-Kryostaten wurden in Abhängigkeit von der Temperatur sowohl Hall- als auch Längswiderstand gemessen, was in den Abbildungen 5.1 und 5.2 für den ungetemperten

bzw. getemperten Zustand dargestellt ist. Vergleicht man die Messungen mit Transportuntersuchungen aus der Literatur ([Mat98], [Mat04], [Wur04]), kann der Verlauf in den verschiedenen Temperaturbereichen als durchaus typisch angesehen werden:

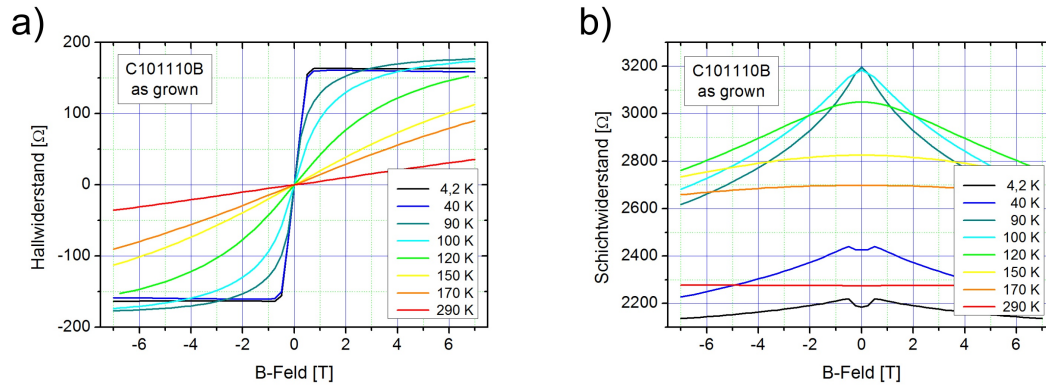


Abbildung 5.1: Transport-Messungen an der ungetemperten Version der Probe C101110B: a) Hall-Messungen in Abhängigkeit der Temperatur b) der zugehörige Schichtwiderstand. Die Curie-Temperatur der Probe betrug 82 K.

**Der Bereich  $T < T_C$ :** Hier dominiert in beiden Versionen der Probe der Anomale Hall-Effekt die Hallspannung. Nachdem die Magnetisierung der Proben spätestens bei Feldern um 1 T vollständig aus der leichten *inplane*-Richtung in die Richtung senkrecht zur Oberfläche gedreht wurde, ist die Hallspannung nahezu konstant. Zurückzuführen ist dies auf die geringe Änderung des Schichtwiderstandes mit dem Magnetfeld, denn der Betrag der Magnetisierung kann für  $T \ll T_C$  als konstant angenommen werden. Im Falle der ungetemperten Probe beträgt die Änderung des Schichtwiderstandes bei 4,2 K zwischen 1,42 T und 7,42 T etwa 3,5 % bzw. nur 0,3 % im getemperten Fall.

Dass die Stärke des AHE in diesem Bereich trotzdem maßgeblich vom Schichtwiderstand bestimmt wird, kann an zwei Beobachtungen festgemacht werden:

Zum einen am Vergleich zwischen getemperter und ungetemperter Probe bei  $T = 4,2$  K. Obwohl davon ausgegangen werden kann, dass die Magnetisierung in der ersteren Probe geringer ist (Abbildung C.3a), weist sie durch den höheren Längswiderstand einen deutlich höheren Hallwiderstand auf.

Zum anderen kann aber auch die Temperaturabhängigkeit innerhalb der getemperten Probe betrachtet werden: Denn während die Magnetisierung durch die Erhöhung der Temperatur von 4,2 K auf 90 K abnimmt oder bestenfalls konstant bleibt, nimmt der Hallwiderstand deutlich zu – ein Verhalten, das mit der Erhöhung des Längswiderstandes in Abbildung 5.2 b) nachvollzogen werden.

Deutlicher als in der Hall-Spannung zeigt sich das Drehen der Magnetisierung im Magnetowiderstand. Durch den AMR von GaMnAs steigt der Schicht-Widerstand mit dem Magnetfeld an, solange die Magnetisierung noch nicht vollständig senkrecht zur Probenebene steht. Bei etwa 0,5 T ist diese orthogonale Ausrichtung von  $M$  erreicht und bei



einer weiteren Erhöhung des Magnetfeldes wird die Hallspannung vom NMR bestimmt. Abbildung 5.3 veranschaulicht dies bei der Probe C101020B (ag).

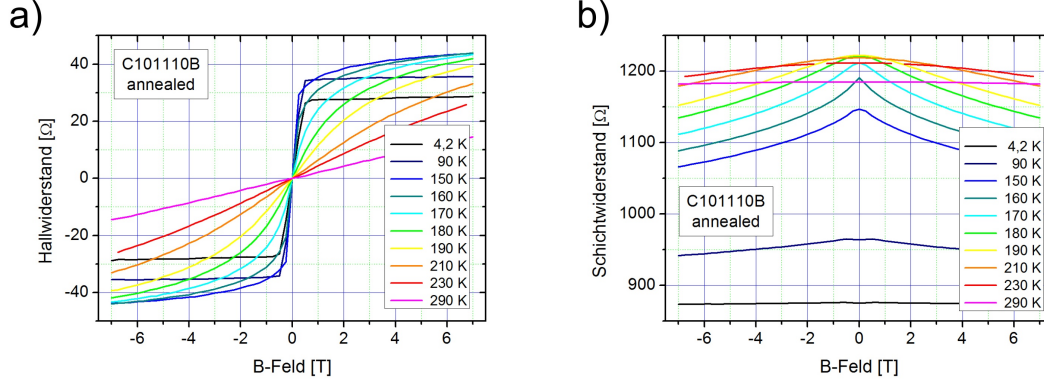


Abbildung 5.2: Transport-Messungen an der getemperten Version der Probe C101110B: a) Hall-Messungen in Abhängigkeit der Temperatur b) der zugehörige Schichtwiderstand. Die Curie-Temperatur der Probe betrug 154 K.

**Der Bereich  $T \approx T_C$ :** Mit Erreichen der Curie-Temperatur endet der sichtbare Einfluss des AMR (Abbildung 5.1b). Zudem ist hier mit dem Ende der spontanen Magnetisierung der NMR am stärksten ausgeprägt, da bereits kleinste Magnetfelder ausreichen, um eine Magnetisierung der Probe zu induzieren. Dies macht sich auch in dem starken Anstieg der Hallspannung bei kleinen Feldstärken bemerkbar (Abbildung 5.1a).

In dem Bereich zwischen Curie- und Raumtemperatur sind sowohl Anomaler Halleffekt als auch NMR noch lange sehr ausgeprägt, was unter anderem an der starken Magnetisierung liegt, welche sich – noch immer – durch ein äußeres Feld induzieren lässt (Abschnitt 5.3). Dass trotz der konvexen Brillouin-Form der Hallspannung bei diesen Temperaturen jedoch nicht nur die Magnetisierung den AHE bestimmt, lässt sich deutlich daran erkennen, dass die Hall-Spannungen bei 7 T und 4,2 K teilweise von denjenigen bei 7 T und  $T \approx T_C$  übertroffen werden. Verantwortlich hierfür ist auf der höhere Längswiderstand.

**Bei Raumtemperatur** sind nach grober Betrachtung weder in der Hall-Spannung noch im Magnetowiderstand ungewöhnliche Effekte zu sehen und der Transport scheint wie in einem nicht-magnetischen Leiter vonstatten zu gehen. Die Ladungsträgerdichte könnte somit einfach über den gewöhnlichen Halleffekt aus der Steigung der Hallgeraden ermittelt werden. Dieses wird aber in den Abschnitten 5.5 und 5.3 widerlegt.

Insgesamt und über alle Temperaturbereiche hinweg betrachtet ist die qualitative Ähnlichkeit zwischen der getemperten und der *as grown* Probe bemerkenswert: Obwohl sich durch das Annealing viele Kenngrößen der Probe wie Ladungsträgerdichte, Verspannung und Defektdichte ändern, ist qualitativ zwischen den Kurven der getemperten und der *as grown* Probe kaum ein Unterschied zu erkennen. Lediglich der Längswiderstand bleibt in der getemperten Probe oberhalb von  $T_C$  konstant hoch, was für metallische Proben auch üblich ist.

## 5.2 Transportmessungen mit Dejustage

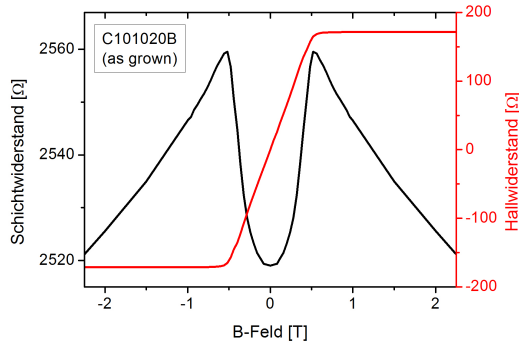


Abbildung 5.3: Typischer Verlauf von Hall- und Schichtwiderstand einer (kompressiv verspannten) GaMnAs-Probe im Feldbereich der Ummagnetisierung bei exakter Justage: Im Schichtwiderstand dominiert nach der Sättigung des AMR bei ca. 0,5 T der NMR.

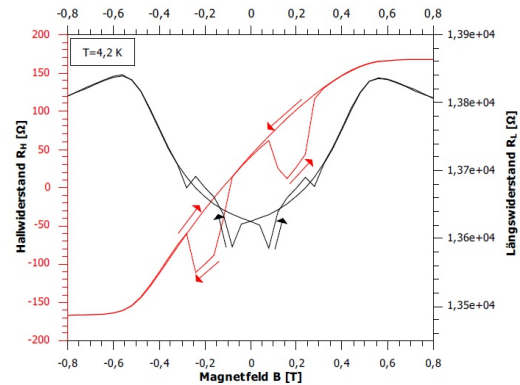


Abbildung 5.4: Schaltverhalten der Probe C101020B (ag) aus Abbildung 5.3 unter einer Dejustage von  $\phi \approx 5^\circ$ . Die Lage der Dips hängt von der sweep-Richtung ab. Aus [Rei11].

Dass bei der Charakterisierung von GaMnAs Proben mittels Magnetotransport bereits eine geringe Fehljustage zum Teil deutliche Konsequenzen haben kann, wird in den Messungen der Abbildungen 5.3 und 5.4 deutlich:

Die Messungen wurden an einer Hallbar der Probe C101020B (ag) durchgeführt und die erhaltenen Werte wurden anschließend nicht symmetrisiert bzw. antisymmetrisiert. Da in der Literatur bereits von ähnlichem Verhalten berichtet (e.g. [Mat04], [Hir07], [Wur08]), der ursächliche Mechanismus aber nicht besprochen wurde, wurde dieser Effekt näher untersucht. Eine ausführlichere Darstellung der Daten findet sich in der Bachelorarbeit Juliane Reif [Rei11].

Wie in Abbildung 5.4 zu sehen, zeigte die Probe unter einer leichten Verkipfung um  $\phi \approx 5^\circ$  (Abbildung 5.5 a) eine Art hysteretisches Verhalten:

Je nach sweep-Richtung war immer nach dem Nulldurchgang des B-Feldes ein ausgeprägter Dip in der Hallspannung zu sehen, während im Schichtwiderstand der Hallbar jeweils kleine Einbrüche zum Zeitpunkt dieses „Schaltvorgangs“ verzeichnet wurden. Für den Fall, dass die Ummagnetisierung durch Nukleation und Verschiebung von Domänen stattfindet, kann in der vorliegenden Probe also von einem negativen Domänenwandwiderstand ausgegangen werden.

Insgesamt erinnert dieses Schaltverhalten stark an den Planaren Hall-Effekt, wie er beispielsweise in [Tan03] beschrieben wird.

Nach dem in [Rei11] ausführlicher dargestellten Modell schaltet die *inplane*-Komponente der Magnetisierung während des Magnetfeld-sweeps in zwei Schritten zwischen verschiedenen leichten  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen der Probe. Die *out of plane* Komponente der Magnetisierung hingegen verhält sich unverändert. Im Folgenden wird der Schaltprozess etwas genauer erläutert und anschließend die Argumente zusammengefasst, welche dieses Modell

stützen.

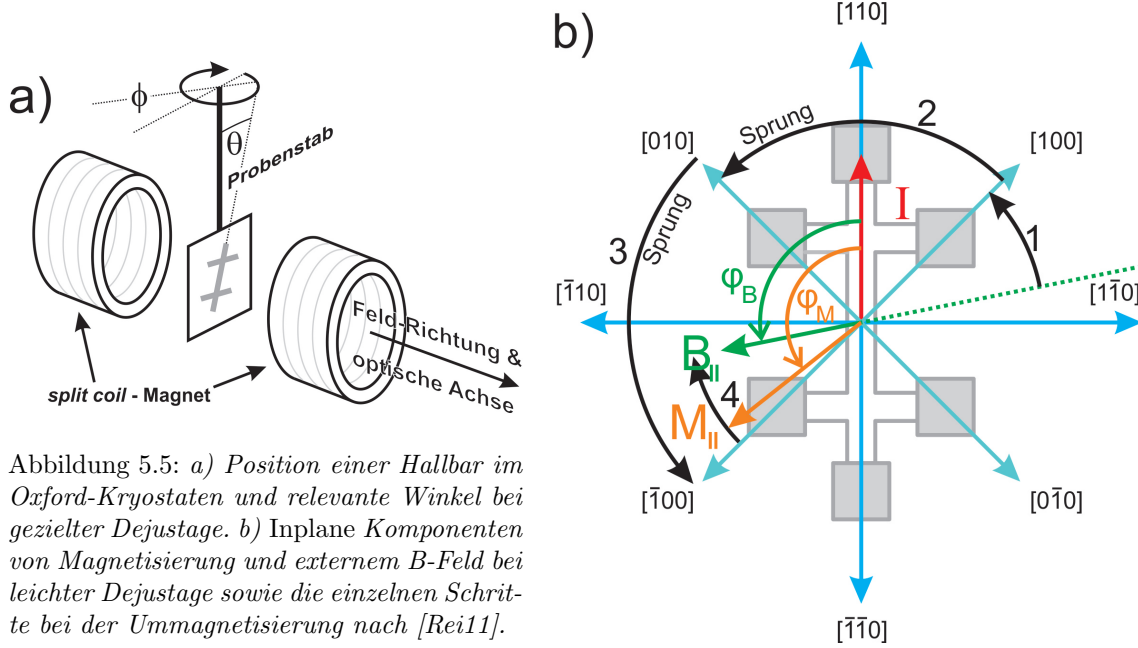


Abbildung 5.5: a) Position einer Hallbar im Oxford-Kryostaten und relevante Winkel bei gezielter Dejustage. b) Inplane Komponenten von Magnetisierung und externem B-Feld bei leichter Dejustage sowie die einzelnen Schritte bei der Ummagnetisierung nach [Rei11].

Grundlage des Modells ist ein geringes *inplane* Feld  $B_{||} = \sin(\phi) B$ , das durch die Dejustage der Probenstabachse um den Winkel  $\phi$  verursacht wird (Abbildung 5.5 a). Dieses verursacht bei der Ummagnetisierung einen planaren Halleffekt analog zu [Tan03] oder [Chu10]. Da die Messungen bei Helium-Temperatur stattfanden, können wir davon ausgehen, dass die magnetisch leichten Achsen durch die kubische Anisotropie bestimmt werden und entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen liegen (Abbildung 5.5). Sie schließen mit der Stromrichtung einen Winkel von  $45^\circ$  bzw  $135^\circ$  ein. Die uniaxiale Anisotropie verursacht hier lediglich eine geringe Modifizierung der leichten Achsen (Abbildung 4.1), wogegen die Fehljustage um den Winkel  $\phi$  zusätzlich bewirkt, dass die Lage der Längsachse der Hallbar bezüglich der Probenstabachse (Winkel  $\theta$  in Abbildung 5.5a) bestimmt, in welcher der Richtungen sich die *inplane* Komponente der Magnetisierung ausrichtet.

Die Richtung der Magnetisierung während der Ummagnetisierung hängt von der freien Energie ab. Nach [Tan03] ist die freie Energie im Falle des Planaren Hall-Effekts

$$E_{free} = K_u \sin^2 \varphi_M + \frac{1}{4} K_c \cos^2 2\varphi_M - MH \cos(\varphi_M - \varphi_H), \quad (5.1)$$

wobei  $K_u$  und  $K_c$  die Konstanten der uniaxialen bzw. kubischen *inplane* Anisotropie sind und  $\varphi_M$  und  $\varphi_B$  die Winkel der *inplane* Komponenten von äußerem Feld und Magnetisierung bezüglich der  $[110]$ -Richtung darstellen (Abbildung 5.5). Wie in Abbildung 5.5 gezeigt, schaltet so die *inplane*-Magnetisierung in zwei  $90^\circ$ -Schritten (2 und 3). Die restlichen Änderungen in der Hallspannung werden durch kohärente Drehung der Magnetisierung (1 und 4) verursacht. Alternativ sind auch Beiträge durch die out-of-plane Komponente der Magnetisierung oder dem nicht herausgefilterten Längsanteil der Messung denkbar.

Der Umstand, dass der Schaltvorgang zwischen den leichten Richtungen nicht instantan vonstatten geht, deutet auf die Existenz von mehreren Domänen in diesem Bereich hin. Mit

einem Zwei-Domänen-Modell, wie es etwa in [Glu11] für reine PHE-Messungen entwickelt wurde, lassen sich solche weichen Übergänge gut erklären. Die unterschiedliche Geschwindigkeit des Schaltvorgangs ist nach [Chu10] auf einen Beitrag der uniaxialen Anisotropie zurückzuführen, der die Tiefe der Minima der freien Energie entlang der leichten Achsen unterschiedlich stark ausprägt.

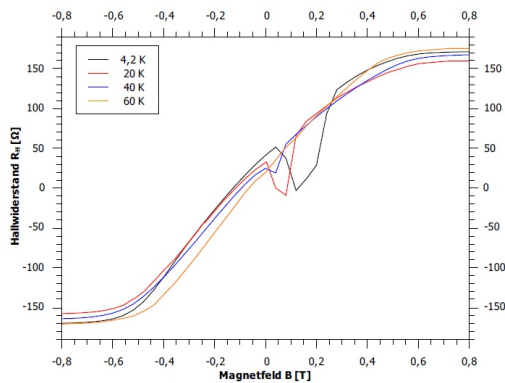


Abbildung 5.6: Hallbar C101020B (ag): Einfluss der Proben temperatur auf das anomale Schaltverhalten. Aus [Rei11].

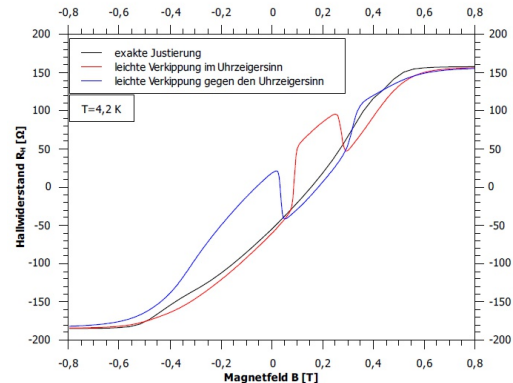


Abbildung 5.7: Hallbar C101020B (ag): Beeinflussung des Schaltverhaltens durch gezieltes Verkippen. Aus [Rei11].

Ein Argument dafür, dass das genannte Modell den Verlauf der Ummagnetisierung richtig wiedergibt, ist die Möglichkeit, den Dip in der Hall-Spannung in einen Peak zu verwandeln, indem man die Fehljustage von  $\phi$  auf  $-\phi$  ändert (Abbildung 5.7). Die einzelnen Zustände der Probe werden also in umgekehrter Reihe durchlaufen: Eine Wirkung wie sie ebenfalls durch Inversion von Feld und Strom erzielt werden kann.

Des weiteren kann die Temperaturabhängigkeit des Effekts angeführt werden: Abbildung 5.6 zeigt, dass der Peak verschwindet, sobald etwa 60 K erreicht sind. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass bei Temperaturen oberhalb von etwa  $\frac{T_C}{2}$  die uniaxiale Anisotropie das Verhalten der Probe dominiert. Somit entfällt das energetische Minimum bei  $90^\circ$  und die Magnetisierung springt, wenn überhaupt, um volle  $180^\circ$ .

Als Einschränkung des gesamten Modells muss allerdings erwähnt werden, dass es bisher nicht möglich war, ein solches zweistufiges Schaltverhalten mit SQUID-Messungen nachzuvollziehen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass im Gegensatz zu [Tan03] und [Goe05] in anderen Veröffentlichungen von einem mehr-domänigen Zustand während der Ummagnetisierung ausgegangen wird [Wel03], [Chu10] und so in den SQUID-Messungen als eine integrative Messmethode verborgen bleibt. Zur Klärung dieses Sachverhalts könnten beispielsweise Kerr-mikroskopische Untersuchungen angewandt werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in GaMnAs bereits sehr kleine (*inplane*) Felder von wenigen 10 mT reichen, um die Richtung der *inplane* Komponente der Magnetisierung zu schalten, was wiederum auch dazu genutzt werden kann den Winkel  $\phi$  einer Hallbar für Transportmessungen auf etwa  $\pm 1^\circ$  genau zu justieren.

### 5.3 Transport bei $T > T_C$

Nach den Transportmessungen in den Abbildung 5.1 und 5.2 sind bei Raumtemperatur keine offensichtlichen Anzeichen für einen Beitrag des Anomalen Hall-Effekts zur Hallspannung zu erkennen. Um dies zu überprüfen und um zu einem besseren Verständnis der Proben-Magnetisierung oberhalb der Curie-Temperatur zu gelangen, wurden u.a. für die Proben C101020B (ag) ( $T_C = 82$  K) und C101110B (am) diese Transportmessungen simuliert.

Für den Bereich  $T \approx T_C$  liefert die Molekularfeld-Näherung wie in Abschnitt 4.2.2 dargestellt eine zuverlässige Beschreibung der Magnetisierung in ferromagnetischen Materialien. Allerdings ist dieser Ansatz wegen seines selbstkonsistenten Charakters in der Praxis nicht ohne weiteres brauchbar. Um das Transportverhalten von GaMnAs oberhalb von  $T_C$  in Formeln zu fassen wurde deshalb ein Ansatz mit einer Brillouin-Funktion (Gleichung 4.4) verwendet, wie er schon in [Ohn98] vorgeschlagen wurde.

Mit den Erläuterungen zum Anomalen Hall-Effekt in Abschnitt 4.5.3 konnten hierdurch die gemessenen Hall-Kurven angepasst werden. Dabei wurde zunächst folgende Parametrisierung gewählt:

$$R_H = aB + bR_S^\gamma B_J(B, T) \quad (5.2)$$

Der gemessene, feldabhängige Schichtwiderstand  $R_S$  wird dabei als Parameter in den Fit übernommen, während  $a$ ,  $b$ ,  $\gamma$  und  $J$  Fitparameter darstellen. Die Fits gelingen sehr gut, denn zu den Messdaten sind augenscheinlich kaum Abweichungen festzustellen. Da der Parameter  $\gamma$  in den Fits eher nach 2 als nach 1 tendierte und gleichwohl innerhalb seines gesamten Bereichs von  $[1, 2]$  gute Fits lieferte, wurde er auf 2 festgesetzt, um die Anzahl der Parameter etwas zu reduzieren. Ein inkohärenter Beitrag wurde hier ebenfalls nicht berücksichtigt. Bei den vorliegenden vergleichsweise gut leitenden Schichten sollte dies aber nicht zu Problemen führen, da in der neueren Literatur davon ausgegangen wird, dass der Berry-Phase Mechanismus den Hauptbeitrag zum AHE liefert [Glu11].

Das Setzen von  $\gamma = 2$  hat zur Folge, dass die anderen Parameter zwischen den verschiedenen Kurven einer Probe geringeren Schwankungen unterliegen und ihre Änderungen insgesamt systematischer sind. Dadurch wird das Problem der Überparametrisierung auf Kosten einer nun nicht mehr machbaren Aussage über den genauen Mechanismus des AHE reduziert.

Weiterhin wurden für die Fits nur Daten mit Feldwerten von  $B \geq 1$  T verwendet. Somit sollten etwaige Einflüsse der kristallinen Anisotropie ausgeschlossen sein.

Die Parameter  $a$  und  $b$  variieren innerhalb der Fits vergleichsweise wenig ( $\pm 15\%$ ). Als ein erstes Ergebnis der Fits stellt man fest, dass der Parameter  $J$  in der Brillouin-Funktion auch oberhalb der Curie-Temperatur weit über dem entsprechenden atomaren Mangan-Drehimpuls von  $5/2 (\mu_B)$  liegt. Er nimmt mit höheren Temperaturen stark ab, bleibt im dem untersuchten Temperaturbereich von bis zu 170 K bzw. 230 K jedoch deutlich größer  $5/2 (\mu_B)$ :

Pragmatisch betrachtet bedeutet dies, dass wir die Brillouin-Funktion aus Gleichung 5.2 durch ihren Limes  $J \rightarrow \infty$ , durch die sogenannte Langevin-Gleichung ersetzen können:

$$B_\infty = \coth y - \frac{1}{y} \equiv L(y) \quad (5.3)$$

**Beschreibung der Magnetisierung mit Langevin:** Physikalisch betrachtet bedeutet der Übergang zu Langevin zudem, dass die einzelnen Mangan-Momente oberhalb der Curie-Temperatur, zumindest solange ein äußeres Feld angelegt wird, noch untereinander gekoppelt sind. In diesem Bild werden nicht einzelne atomare Momente, sondern ganze magnetische Cluster mit dem magnetischen Moment  $M$  durch das äußere Feld ausgerichtet. Für die Fits wird deshalb im Argument  $y$  der Brillouin-Funktion das Produkt  $g_J \cdot J$  durch  $M$  ersetzt. Rein rechnerisch ändert sich also beim Übergang von Brillouin nach Langevin wenig – der Unterschied liegt vor allem in der Interpretation. Insgesamt kann man also formal von einem Verhalten ausgehen, das dem Superparamagnetismus ähnlich ist. Superparamagnetisches Verhalten der Magnetisierung oberhalb von  $T_C$  bzw. einer blocking-Temperatur wurde bereits in [The02] für das System (Ga,Mn)P:C beschrieben.

Die Cluster-Größe  $M$  der angesprochenen Proben ist in Abbildung 5.8 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen:

Die Graphen zeigen einen annähernd exponentiellen Zerfall der Cluster. Extrapoliert man dieses Verhalten auf Raumtemperatur, so ist dort zumindest bei C101020B (ag) kein Superparamagnetismus in den Hallmessungen zu erwarten. In der getemperten Probe wird der für atomare Mangan-Momente zu erwartende Wert  $2\mu_B \times 5/2$  ebenfalls verfehlt, wenn man zur Extrapolation nur die Cluster-Größen mit den geringsten Temperaturen zugrunde legt, die aufgrund der ausgeprägteren Kurvenform des Hallwiderstands die besseren Fits erwarten lassen.

Für eine konservative Abschätzung des Beitrags des AHE zum Hallwiderstand bei Raumtemperatur wurden nur die ungekoppelten  $(2\mu_B \times 5/2)$ -Momente – also das kleinstmögliche Moment – verwendet und zusätzlich davon ausgegangen, dass sich der jeweilige Fitparameter  $b$  aus Gleichung 5.2 hin zur Raumtemperatur nicht dramatisch ändert. Eingesetzt in die Brillouin-Funktion und in Gleichung 5.2 erhält man für C101020B (ag) einen Anteil von etwa 20 %, bei C101110B (ann) sind es lediglich 10 %. Dies ist zum einen auf den geringeren Schichtwiderstand zurückzuführen, zum anderen könnte bei dieser Probe bei Raumtemperatur noch eine magnetische Kopplung induziert werden, was sich darin andeutet, dass in Abbildung 5.2a) bei 230 K noch eine Krümmung in der Hallkurve zu erkennen ist.

**Überprüfung mit SQUID:** Um das beschriebene Modell auf ein solides Fundament zu stellen, wurde die ermittelte Temperaturabhängigkeit der Cluster-Größe mit SQUID-Messungen überprüft. Dazu bestimmt man mit SQUID die Magnetisierung der Probe bei einem konstanten äußeren Feld von 2 T (Abbildung 5.9):

Verglichen mit der Standard- $m(T)$ -Messung, welche bei einem sehr geringen Feld von 100 Oe durchgeführt wurde, ist eine deutliche Erhöhung der gemessenen Magnetisierung zu beobachten. Besonders ausgeprägt ist dies bei tiefen Temperaturen und bei Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur. Ein ähnliches Verhalten stellt auch schon [Mat02] da, was nach Mean-Field Berechnungen, etwa in [Sar03], zumindest oberhalb von  $T_C$  auch zu erwarten ist.

Unter Vernachlässigung des gewöhnlichen Anteils der Hallspannung und wiederum  $\gamma = 2$  erhält man analog zu Gleichung 5.2 die Temperatur-Abhängigkeit bei  $B = 2$  T der

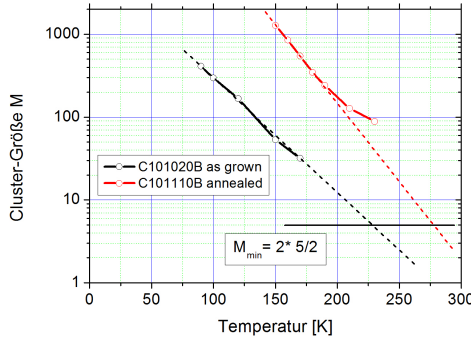


Abbildung 5.8: Abhängigkeit der Clustergröße  $M$  aus den Langevin-Fits der Transportmessungen von C101020B (ag) und C101110B (ann).

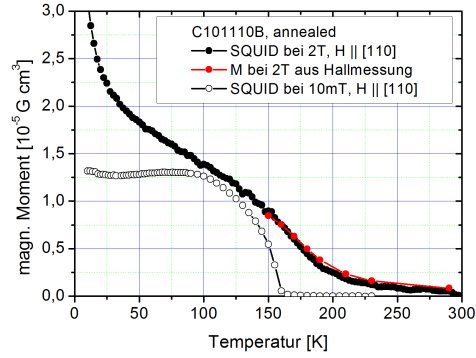


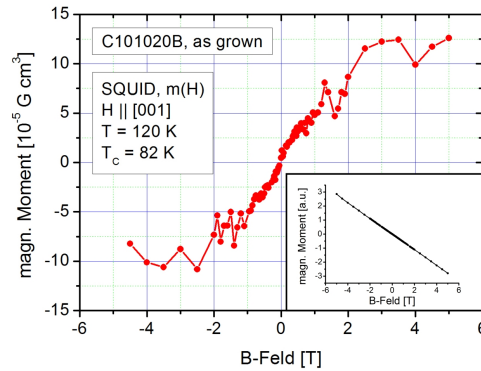
Abbildung 5.9: Vergleich der Magnetisierung der Probe C101110B (ann) gemessen bei 100 Oe bzw. 2 T (schwarz) mit den aus den Transportmessungen berechneten Magnetisierungen.

Magnetisierung zu

$$M(T, B = 2T) = c \frac{R_{sheet}}{R_{Hall}^2}. \quad (5.4)$$

Berechnet man den Proportionalitätsfaktor  $c$  aus SQUID- und Halldaten bei  $T = 160$  K, so erhält man die rote Kurve von Abbildung 5.9. Das geringe Überschätzen der Magnetisierung bei höheren Temperaturen mag an der Vernachlässigung des gewöhnlichen Hall-Effektes liegen. Nimmt man dieses als Maßstab, so liegt der anomale Anteil der Hallspannung selbst bei Raumtemperatur noch deutlich über 50 %.

Abbildung 5.10:  $m(H)$ -SQUID-Messung der Probe C101020B (ag) bei 120 K. Der starke diamagnetische Hintergrund (inset) führt neben der für SQUID ungünstigen out of plane Messrichtung zu einem starken Rauschen in der Messung. Analoge Transportmessungen der Probe C101110B (ag) von in Abbildung 5.1a) sind hingegen annähernd rauschfrei.



Zusammengefasst legt das eben geschilderte Verhalten nahe, dass die bei Raumtemperatur ermittelten Ladungsträgerdichten und Mobilitäten stark durch den Anomalen Hall-Effekt verfälscht sind. Die im Probenverzeichnis angegebenen Werte sollten also nur innerhalb von definierten Serien und auch immer im Hinblick auf den AHE interpretiert werden. Des Weiteren lässt sich festhalten, dass die Magnetisierung von GaMnAs oberhalb von  $T_C$  im wesentlichen durch einen Parameter, nämlich der Clustergröße  $M$  in der Langevin-Funktion beschrieben werden kann.



Schließlich sei noch auf die Möglichkeit hingewiesen, dass Transport-Messungen in dem besprochenen Temperaturbereich als eine gute Alternative zu  $m(H)$ -Messungen im SQUID mit  $H||[001]$  verwendet werden können, da diese wie in Abbildung 5.10 gezeigt, u.a. wegen der Streufelder der Proben-Ecken sehr verrauscht sind.

## 5.4 Ladungsträgerdichte bei 4,2 K

Die Bestimmung der Ladungsträgerdichte bei tiefer Temperatur (4,2 K) wurde mit Hilfe des Oxford-Kryostaten an lithographisch hergestellten Hallbars durchgeführt. Dieses Verfahren kann zwar aufgrund des damit verbundenen Aufwands nicht als Standard zur Charakterisierung dienen, doch ist diese Größe sowohl für viele Anwendungen in Heterostrukturen interessant, als auch ein wichtiger Teil einer vollständigen Beschreibung einer Probe.

Hinzu kommt, dass die Bestimmung der Ladungsträgerdichte generell keine triviale Aufgabe ist. Die Problematik wird im Folgenden zunächst kurz umrissen, um dann die hier verwendete Methode zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte exemplarisch an C101110B (ag)/(ann) zu besprechen und mit Literaturwerten zu vergleichen.

Kapitel 2 berichtet bereits, dass in den Veröffentlichungen um das Jahr 2000 [T.D00], [Omi00] die Ladungsträgerdichte der damals besten Proben unzweifelhaft bestimmt wurde. Man löste das Problem mit dem Anomalen Halleffekt einfach dadurch, dass man die Messungen bei tiefen Temperaturen und sehr hohen Feldern durchführte. Schließlich konnte bei 50 mK und Magnetfeldern oberhalb von 20 T von einer vollständigen Sättigung der Magnetisierung als auch von einem weitgehenden Abklingen des NMR ausgegangen werden. Die Bestimmung der Ladungsträgerdichte erfolgte dann durch einen einfachen linearen Fit der Hall-Spannungen zwischen 22 T und 27 T.

Später bezog Edmonds in [Edm02a] den Verlauf des Magnetowiderstandes durch die empirische AHE-Formel mit ein (Gleichung 5.2). Für diese Methode genügten bereits 300 mK und 16 T. In Regensburg wandte Michael Hirmer 2007 bei einigen Proben ein ähnliches Verfahren erfolgreich an [Hir07].

Bei den vorliegenden Proben wurden die Messdaten mit den Gleichungen aus Abschnitt 5.3 angepasst. Um Probleme mit dem AMR bei kleinen Feldern zu vermeiden, werden für die Fits nur die Daten für  $B \geq 1 \text{ T}$  verwendet, bei denen man davon ausgehen kann, dass sich die Magnetisierung bereits vollständig aus der Probenebene herausgedreht hat. Es ist also möglich, die Magnetisierung in Gleichung 4.12 durch eine Stufenfunktion zu ersetzen, oder einfach weiterhin die Langevin-Funktion – mit sehr großem  $M$  – zu verwenden.

Die Variation in der Hall-Spannung rührt in diesen Bereich, wie schon in Abschnitt 5.1 betont, vor allem vom NMR des Schichtwiderstandes her.

In Abbildung 5.11 ist schließlich ein Fit-Versuch der Probe C101110B in getempertem Zustand dargestellt. Die Grafik bildet dabei einen sehr kleinen Ausschnitt aus Abbildung 5.2a) ab. Unter anderem weil der NMR bei dieser Messung sehr gering war, lässt sich die Anomale Hallkonstante  $R_A$  ohne weiteres mit Gleichung 4.20 parametrisieren. Der Fit gelingt sehr gut und zeigt auch eine Abhängigkeit von  $\gamma$ , so dass die beiden (klassischen)



Extreme<sup>1</sup>  $\gamma = 1$  und  $\gamma = 2$  mit  $1,55 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  bzw.  $1,45 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  nahezu identische Ladungsträgerdichten liefern, wenn man sie beim Fitprozess festhält. Bezüglich der Ladungsträgerdichte erhält man aus dem Fit also einen relativ vertrauenswürdigen Wert, jedoch keinerlei Aussage über den dominierenden Streumechanismus.

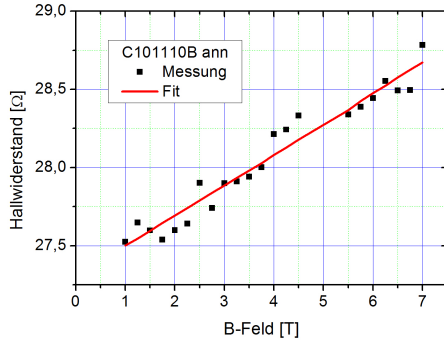


Abbildung 5.11: Bei C101110B (ann) ist eine Bestimmung der Ladungsträgerdichte aufgrund des niedrigen NMR ohne Probleme möglich.

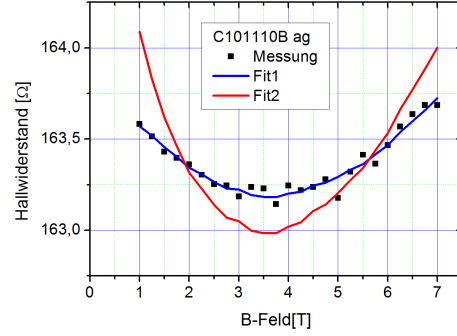


Abbildung 5.12: Bei Feldern bis 7 T lässt sich die Ladungsträgerdichte von C101110B (ag) bei 4,2 K nur mit Hilfe von Gleichung 4.19 bestimmen.

Für C101110B (ag) stellt sich die Situation hingegen anders dar (Abbildung 5.12). Der NMR ist bei dieser Probe deutlich ausgeprägt (Abbildung 5.1b) und der Fit mit 4.20 nicht zufriedenstellend (rote Kurve). Auch in den Fits in [Edm02a] und [Hir07] sind deutliche Abweichungen bei geringen Feldern aufgetreten. Dies konnte dort allerdings durch die Verwendung höherer Felder wieder ausgeglichen werden. Weil das hier nicht möglich war, wurde stattdessen die klassische Aufteilung für die Parametrisierung von  $R_A$ , also die ersten beiden Terme von Gleichung 4.19 verwendet. Wie man anhand der blauen Kurve deutlich sehen kann, stimmt die gefittete Kurve erheblich besser mit den gemessenen Daten überein. Ein fast deckungsgleiches Ergebnis liefert der Fit mit inkohärentem Beitrag und *side jump*/Berry-Phase, also den letzten beiden Termen von Gleichung 4.19. Dies bedeutet, dass hier neben *side jump*/Berry-Phase zwingend ein weiterer Mechanismus eine Rolle spielt. Mit den vorliegenden Daten kann jedoch nicht zwischen *skew scattering* und inkohärentem Beitrag unterschieden werden.

In der klassischen Parametrisierung schwanken die Werte der ermittelten Ladungsträgerdichten von C101110B (ag) von Fit zu Fit zwischen  $4,0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  und  $5,1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Während bei Temperaturen oberhalb von  $T_C$  wie in Abschnitt 5.3 geschildert, der quadratische Beitrag überwiegt ( $\gamma \approx 2$ ) ist bei dieser Probe bei 4,2 K der jeweils zweite Beitrag gleichwertig.

Vergleicht man die ermittelten Ladungsträgerdichten mit Werten aus der Literatur (z.B. [Jun05]), so liegen sie durchaus in dem für die jeweilige Curie-Temperatur und annealing-Zustand zu erwartenden Bereich und auch eine Bilanzierung der Defektdichten ergibt sinnvolle Werte:

<sup>1</sup>Hier sind also nur *skew scattering* bzw. *side jump*/Berry Phase berücksichtigt.

Die Gesamt-Konzentration des Mangans in der Probe beträgt im *as grown*-Zustand  $21,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Aus der Differenz der Ladungsträgerdichten zwischen ungetemperten und getemperten Proben ergibt sich eine Interstitial-Konzentration von etwa  $(5,25 \pm 0,25) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Hierbei wurden die Mittelwerte der gemessenen Ladungsträgerdichten der Bilanzierung zu Grunde gelegt und vorausgesetzt, dass durch das Annealing sämtliche  $Mn_I$  entfernt werden und diese in der ungetemperten Version der Probe als doppelte Donatoren wirken. Daraus erhält man sofort die Konzentration des substitutionell eingebauten Mangans:  $(15,95 \pm 0,25) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Aus der Differenz zwischen  $Mn_{Ga}$ -Konzentration und Ladungsträgerdichte im getemperten Zustand erhält man schließlich die Konzentration der  $As_{Ga}$  zu  $0,47 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , wobei man hier ebenfalls annimmt, dass ein  $As_{Ga}$ -Defekt zwei Löcher kompensiert. In Prozent ergeben sich folgende Werte:

$Mn_{gesamt}$	$9,34 \pm 0,1 \%$
$Mn_{Ga}$	$7,0 \pm 0,2 \%$
$Mn_I$	$2,3 \pm 0,2 \%$
$As_{Ga}$	$0,2 \pm 0,2 \%$

Diese Werte ergeben in ihrer Gesamtheit ein realistisches und geschlossenes Bild der Probe, denn auch nach den Wachstumsbedingungen zu schließen, sollte die  $As_{Ga}$ -Konzentration vergleichsweise gering.

Zugleich übertreffen die bei 4,2 K gemessenen Ladungsträgerdichten die bei Raumtemperatur ermittelten wie schon bei [Hir07] um ein Vielfaches: Letztere betrugen lediglich  $8,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (*asgrown*) bzw.  $2,3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (*annealed*). Der Grund für diese große Diskrepanz ist höchstwahrscheinlich der bereits in Abschnitt 5.3 beschriebene AHE bei Raumtemperatur.

## 5.5 Anomalie im Halleffekt bei Raumtemperatur

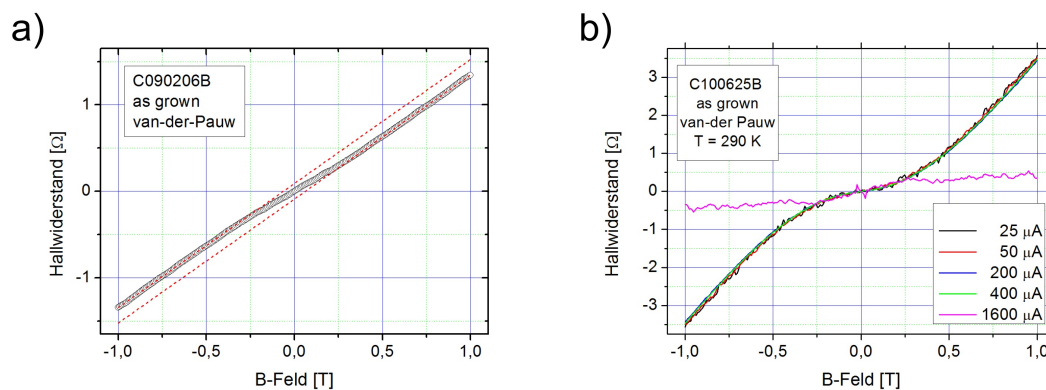


Abbildung 5.13: a) Leichte Anomalie in den Hallmessungen von C090206B (ag). b) Hallmessung der Probe C090625B (ag) mit verschiedenen Stromstärken. Neben einem stark anomalen Verhalten um die Null ist ein deutlicher Einbruch bei hohem Stromfluss erkennen.

**Phänomenologie:** Bei den Standard-Charakterisierungen am Raumtemperaturmagneten zeigte sich bei fast allen vermessenen Proben eine mehr oder weniger stark ausgeprägte S-förmige Deformation in der Hall-Spannung, wie in Abbildung 5.13a) dargestellt. Parallel dazu war auch der Magnetowiderstand nicht konstant, sondern zeigte einen leichten Dip (Abbildung 5.15b). Ein Dip dieser Art war z.B. bereits in den NMR-Messungen von Omiya zu sehen [Omi00], wurde dort allerdings nicht kommentiert.

Betrachtet man die Gesamtheit der vermessenen Proben, so waren beide Phänomene bei dünnen, ungetemperten Schichten mit höherem spezifischem Widerstand tendenziell deutlicher ausgeprägt. Bei den wenigen 500 nm dicken Proben war die Deformation der Hallspannung ebenso wenig zu beobachten, wie bei solchen mit extrem hoher Defektdichte und deshalb hohem spezifischen Widerstand.

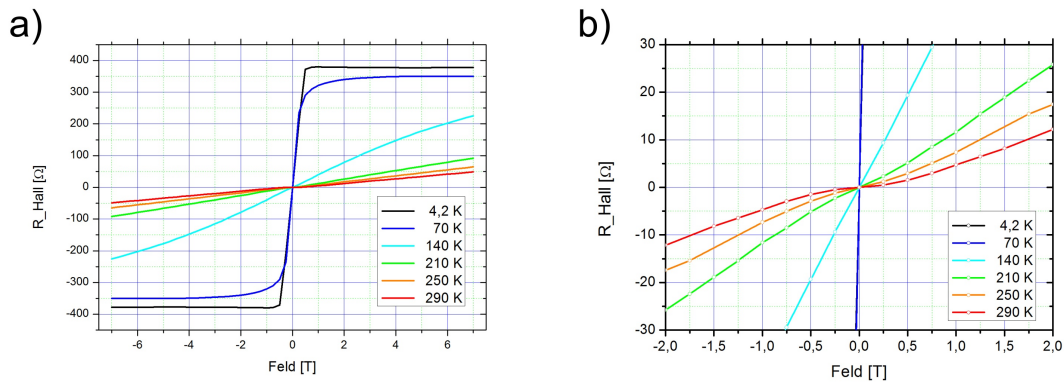


Abbildung 5.14: Hallwiderstand der Probe C090625B (ag): a) Überblick b) Details um  $B = 0$  T: Die S-Anomalie wächst mit zunehmender Temperatur.

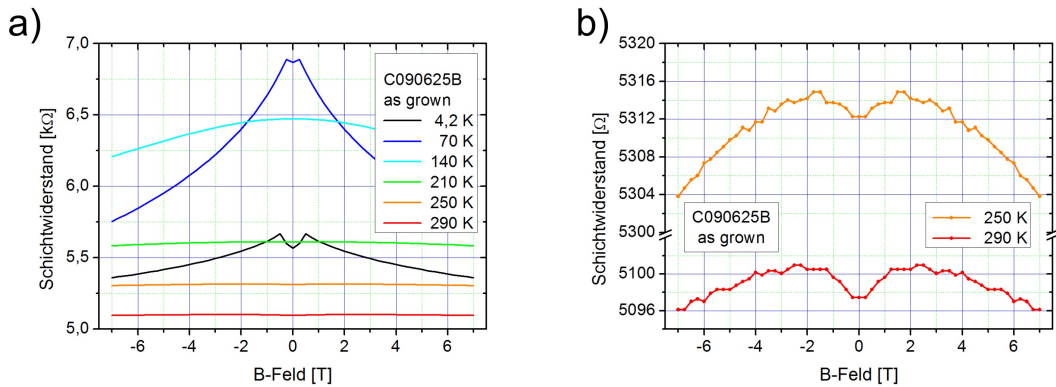


Abbildung 5.15: Schichtwiderstand der Probe C090625B (ag): a) Überblick; b) Bei starker Vergrößerung ist ab 140 K ein Dip in den Kurven von a) zu sehen.

Am stärksten war der Effekt bei Probe C090625B (ag) (Abbildung 5.13b). Hier enthielt die GaMnAs-Schicht 7 % Mangan, war lediglich 10,7 nm dünn und wurde mit  $\text{Arsen}_2$  auf 10 nm LT-GaAs gewachsen. Um auszuschließen, dass der Effekt durch eine zu große Stromdichte verursacht wird, wurde das Phänomen in Abhängigkeit der Stromstärke untersucht:

Erst bei  $1600\mu\text{A}$ , was dem 16-fachen der sonst üblichen Stromdichte entsprach, war eine Veränderung im Signal erkennbar.

Um Einflüsse des Mess-Aufbaus auszuschließen und um dem Phänomen weiter auf den Grund zu gehen wurden Hallbars angefertigt und im Oxford-Kryostaten temperaturabhängig vermessen. Die Resultate sind in Abbildung 5.14 und 5.15 zu sehen:

Bei 140 K, was etwa der doppelten Curie-Temperatur entspricht, ist die Hall-Kurve noch geprägt durch den Anomalen Halleffekt, doch bereits bei 210 K ist eine S-Form zu sehen, welche sich zur Raumtemperatur hin noch verstärkt. Auch der Effekt im Schichtwiderstand ließ sich verifizieren: Angefangen bei einem minimalen Dip bei 140 K nimmt auch dieser mit steigender Temperatur zu und ist bei Raumtemperatur zusätzlich zu den Resten des NMR deutlich ausgeprägt.

Auch bei den bereits besprochenen Hallbar-Proben C101020B (ag) und C101110B (ag)/(ann), welche sich in ihrer Struktur nur darin unterscheiden, dass in der ersteren die GaMnAs-Schicht auf einen LT-GaAs Puffer gewachsen wurde, ist ein entsprechender Effekt um  $B = 0$  erkennbar. Auch wenn dieser Effekt bei den Proben unterschiedlich stark auftritt, worauf gegen Ende dieses Abschnitts noch genauer eingegangen wird, so kann seine Existenz hiermit als gesichert gelten.

**Ausschließbare Interpretationen:** Um ein Phänomen wie das geschilderte zu erklären, kann man eine ganze Reihe von Ansätzen anführen:

So ist es nach den Überlegungen in Abschnitt 5.3 durchaus nahe liegend, auf einen AHE mit negativen Vorzeichen zu schließen, denn ein negativer Anomaler Halleffekt in GaMnAs, wurde ja bereits von Chiba [Chi10] mit Hilfe eines *top gate* auf tensil verspanntem GaMnAs gezeigt. Eine solche Erklärung ist aber trotzdem sehr unwahrscheinlich:

Zum einen beschränken sich Chiba's Beobachtungen auf tiefe Temperaturen bei  $T = 4,2\text{ K}$  und nach Abschnitt 5.3 ist bei Raum-Temperatur eher ein positiver AHE-Beitrag zu erwarten, zum anderen sättigt der Effekt bereits bei Feldern von ca. 1 T: Dies würde aber eine sehr starke Kopplung der beteiligten magnetischen Momente untereinander erfordern, um der Langevin- bzw. Brillouin-Funktion auch bei 290 K die entsprechende Krümmung zu geben, was aber nach Abschnitt 5.3 nicht der Fall ist.

Ebenfalls plausibel erscheint zunächst, dass es sich um eine Auswirkung einer kristallinen Anisotropie handelt, welche wie in der ferromagnetischen Phase ein Drehen der Magnetisierung widerspiegelt. Doch müsste eine solche Anisotropie auch in den 500 nm-Proben auftauchen. Außerdem wäre dann eine Zunahme des Effekts mit der Temperatur unwahrscheinlich.

**Das Zweibandmodell:** Eine vielversprechende Erklärung für die Beobachtungen gründet sich auf das sogenannte Zweibandmodell, das aus den Boltzmann-Transport-Gleichung hergeleitet werden kann ([Gro04], [Sir11b], [Sir11a]). Dabei wird angenommen, dass in der Probe zwei unterschiedliche Sorten von Ladungsträgern vorhanden sind und dadurch sowohl Magnetowiderstand als auch Halleffekt beeinflusst werden. Man erhält für die Hall-

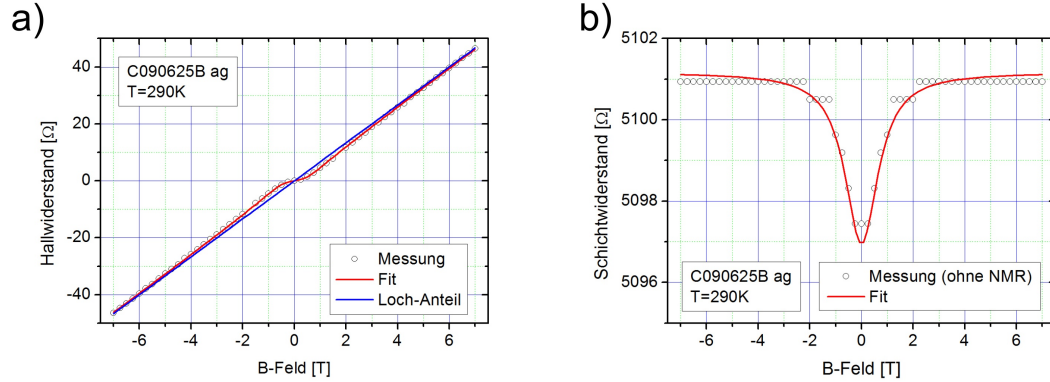


Abbildung 5.16: Zweibandmodell bei C090625B (ag): a) Fit des Hallwiderstandes und der entsprechende Loch-Anteil. b) der zugehörige Fit des Schichtwiderstands.

komponente des Widerstandstensors:

$$\rho_{yx} = -\rho_{xy} = \frac{\frac{B}{p_1 e} \left( \frac{1}{p_2^2 \mu_2^2} + \frac{B^2}{p_2^2} \right) \pm \frac{B}{p_2 e} \left( \frac{1}{p_1^2 \mu_1^2} + \frac{B^2}{p_1^2} \right)}{\left( \frac{1}{p_1 \mu_1} + \frac{1}{p_2 \mu_2} \right)^2 + \left( \frac{B}{p_1} \pm \frac{B}{p_2} \right)^2} \quad (5.5)$$

und die Diagonalkomponente lautet:

$$\rho_{xx} = \frac{\frac{1}{p_1 e \mu_1} \left( \frac{1}{p_2^2 \mu_2^2} + \frac{B^2}{p_2^2} \right) + \frac{1}{p_2 e \mu_2} \left( \frac{1}{p_1^2 \mu_1^2} + \frac{B^2}{p_1^2} \right)}{\left( \frac{1}{p_1 \mu_1} + \frac{1}{p_2 \mu_2} \right)^2 + \left( \frac{B}{p_1} \pm \frac{B}{p_2} \right)^2} \quad (5.6)$$

Hierbei sind die Ladungsträgerdichten  $p_{1/2}$  und die Beweglichkeiten  $\mu_{1/2}$  positiv definiert. Handelt es sich bei der zweiten Komponente um ein elektronisches System, gelten die jeweils unteren Vorzeichen, welche der Kompensation der beiden Halleffekte Rechnung tragen. Auch für Elektronendichte und -beweglichkeit wird  $n > 0, \mu_e > 0$  verwendet. Für kleine Felder ergibt sich aus der ersten Formel die bekannte Hallkonstante für gemischte Ladungsträger:

$$R_H = \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{e(p\mu_h + n\mu_e)^2} \quad (5.7)$$

Wie in Abbildung 5.16 zu sehen ist, lassen sich die Messdaten mit den Gleichungen 5.5 und 5.6 sehr gut anpassen. Bei 5.16b) wurde für den Fit der Einfluss des NMR entfernt.

Überraschender Weise war für das Gelingen eines Fits *zwingend* ein elektronischer Kanal erforderlich. Für den vorliegenden Fall lauten die ermittelten Fitparameter:

$p$	$9,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
$\mu_h$	$13 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$
$n$	$7,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
$\mu_e$	$13000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$

Nach den Analysen der Abschnitte 5.3 und 5.4 sind die Werte für die Löcher wegen des AHE bei Raumtemperatur unrealistisch. Jedoch ist für die folgenden Argumentationen nur wichtig, dass  $p \gg n$  und  $\mu_h \ll \mu_e$  und dieses ist noch deutlicher erfüllt, wenn man den AHE miteinbezieht.

Es zeigt sich nach diesen Überlegungen, dass, verglichen mit dem Loch-System die Anzahl Elektronen sehr gering, die Beweglichkeit hingegen relativ hoch ist. Berechnet man allerdings die jeweilige Leitfähigkeit der beiden Systeme, so stellt man fest, dass der Strom durch die Probe fasst ausschließlich durch den Loch-Kanal getragen wird. Auch ist die Auswirkung der Elektronen auf die Hallspannung auf geringe Felder beschränkt: Für hohe Felder konvergiert die gemessene Hall-Kurve mit der blauen Geraden in Abbildung 5.16a), die eine Hallgerade einer hypothetischen Probe darstellt, welche nur die Löcher aus C090625B (ag) enthält.

**Interpretation:** Obwohl die Messdaten gut reproduziert werden können, bleibt die drängende Frage nach dem Ursprung der Elektronen. Auch wenn die Elektronen im Vergleich zu den Löchern nur wenige sind, ist die thermische Anregung über die Bandlücke um viele Größenordnungen zu gering, um den Effekt zu erklären. Eine mögliche Lösung bieten die Arsen-Antisite-Defekte. Nach [Loo90] bilden diese Defekte in GaAs, das bei niedrigen Temperaturen gewachsen wurde, ein Störstellenband aus, das sich in der Mitte der Bandlücke befindet und dessen Ladungsträger sich über hopping-Prozesse fortbewegen. Die Dichte dieser Ladungsträger erreichte in [Loo90] Werte bis maximal  $3 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$ . Natürlich würden diese Elektronen durch die hohe Lochdichte im GaMnAs beinahe vollständig kompensiert und auch die halbe Bandlücke wäre für eine thermische Anregung noch ein großes Hindernis, doch an dieser Stelle kommt nun die Grenzfläche zum GaAs ins Spiel:

Weil das GaMnAs die Fermi-Energie an der Valenzband-Oberkante hat, besteht hier die Möglichkeit, dass einige der Elektronen in das Leitungsband des GaAs-Substrats entweichen. Die ermittelten Beweglichkeiten des elektronischen Kanals passen gut zu den Elektronen-Beweglichkeiten für *bulk*-GaAs bei Raum-Temperatur (bis zu  $8500 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , [Lev96]).

Mit diesem Bild lässt sich auch ein zweiter ungewöhnlicher Effekt in den Standard-Van-der-Pauw Messungen erklären:

Unterscheiden sich zwei GaMnAs-Proben nur darin, ob das GaMnAs auf eine LT-GaAs-Pufferschicht gewachsen wurde oder ohne LT-Puffer direkt auf das HT-GaAs, so lässt das die Curie-Temperatur völlig unverändert und auch die Schichtwiderstände – bei 4,2 K und Raumtemperatur – ändern sich im Rahmen der experimentellen Genauigkeit nicht. Die gemessene Ladungsträgerdichte bei Raum-Temperatur hingegen ist bei den Proben mit Puffer deutlich erhöht. Entsprechend dazu ist ihre Beweglichkeit reduziert, da beide Größen über  $\rho_{xx} = \frac{1}{p\mu_e}$  bei konstantem Widerstand reziprok miteinander verknüpft sind. Als Beispiel kann das Proben-Paar C101020B (LT-GaAs-Puffer) und C101110B (HT-GaAs-Puffer) dienen (siehe Probenverzeichnis).

Eine Erhöhung der Elektronendichte durch zusätzliche unkompenzierte Defekte aus der Pufferschicht führt nach dem vorgeschlagenen Modell wie in Abbildung 5.16a) zu einer lokalen Abflachung des Hallwiderstandes um  $B = 0 \text{ T}$  und damit zu einer Überschätzung der

Lochdichte. Entsprechend wird die Mobilität bei den Proben auf LT-Puffer unterschätzt.

Dieses Modell erklärt auch, warum der Effekt in C090625B (ag) stärker als bei anderen Proben auftritt:

Die Lochdichte ist im ungetemperten Zustand niedrig, und im Vergleich dazu werden durch den LT-Puffer viele Grenzflächen-nahe Donatoren zur Verfügung gestellt. Bei den 500 nm dicken Schichten hingegen ist ein solcher Grenzflächen-Effekt nicht zu beobachten, auch wenn hier 500 nm dicke LT-GaAs-Puffer verwendet wurden (Abbildung 3.13b), weil das pinning der Fermi-Energie nicht über solch große Distanzen stattfinden kann.

Führt man sich vor Augen, dass neben dem eben geschilderten Effekt auch noch der AHE bei Raumtemperatur die Messungen beeinflusst, so muss man den Wert der bei Raumtemperatur ermittelten Ladungsträgerdichten grundsätzlich in Frage stellen. Ein direkter Rückschluss auf den Zahlenwert der Ladungsträgerdichte bei Helium-Temperaturen ist ohne weiteres sicher nicht zulässig. Doch zumindest kann der Wert zusammen mit den anderen Messgrößen dazu dienen, innerhalb klar definierter Wachstums-Serien Tendenzen in der Ladungsträgerdichte abzuschätzen.

## 5.6 Bestimmung der Curie-Temperatur

Für die experimentelle Bestimmung der Curie-Temperatur einer GaMnAs-Schicht existiert eine Reihe verschiedener Methoden. Diese liefern teils systematisch von einander abweichende Ergebnisse. Im Folgenden werden die wichtigsten Methoden beschrieben und miteinander verglichen.

### 5.6.1 SQUID

Die direkteste Art der Bestimmung von  $T_C$  ist sicherlich die Messung des magnetischen Moments einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur mit SQUID. Für die Probe mit der höchsten Curie-Temperatur dieser Arbeit ist eine solche Messung in Abbildung 5.18b) gezeigt.

Theoretisch stellt der Übergang zum Ferromagnetismus einen Phasenübergang zweiter Ordnung dar und geschieht deshalb an einem prominenten Punkt:  $M(T)$  ist zwar stetig, nicht aber  $\frac{\partial M}{\partial T}$ . Laut Definition ist die Curie-Temperatur mit dem Einsetzen der spontanen Magnetisierung beim langsamen Abkühlen ohne äußeres Feld festgelegt. In der Praxis wird allerdings ein geringes Feld von etwa 50 – 100 Oe angelegt. Dies soll garantieren, dass die Magnetisierung entlang der Achse des SQUID zeigt, unabhängig von den jeweiligen kristallinen Anisotropien der Probe. Dieses Feld sorgt zusammen mit Inhomogenitäten in der Probe und thermischen Effekten dafür, dass das Einsetzen der Magnetisierung über mehrere Kelvin hinweg erfolgt. Um dennoch eine genaue Aussage über die Curie-Temperatur treffen zu können, gibt es die Konvention den Wendepunkt von  $M(T)$  zu verwenden. Wie in Abbildung 5.18b) gezeigt, sucht man folgerichtig nach dem Nulldurchgang von  $\partial^2 M / \partial T^2$ .

### 5.6.2 Arrott Plots

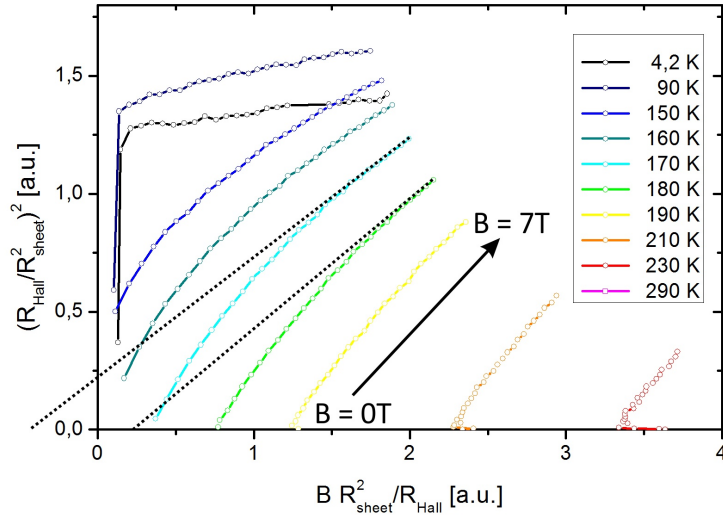
Wenn eine Probe bereits mikrostrukturiert wurde, ist es nicht mehr ohne weiteres möglich, eine SQUID Messung durchzuführen. Die Bestimmung von  $T_C$  mittels Transport-Messungen ist deshalb von großem Wert. Eine Möglichkeit dies zu bewerkstelligen stellt die Methode nach Arrott dar [Arr57], welche auf der Mean-Field-Theorie beruht (Abschnitt 4.2.2).

Betrachtet man die Reihenentwicklung der Magnetisierung in Gleichung 4.8, so stellt man fest, dass für  $T = T_C$  Terme erster Ordnung verschwinden. Unter Vernachlässigung von Termen ab der Ordnung fünf erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen den Größen  $M^2$  und  $B/M$ . Nun lässt sich nach Abschnitt 5.3 bei  $T \approx T_C$  die Magnetisierung näherungsweise durch den Anomalen Halleffekt beschreiben ( $M \propto \frac{R_{Hall}}{R_{sheet}^2}$ ) und man erhält:

$$\left( \frac{R_{Hall}}{R_{sheet}^2} \right)^2 = const. * \frac{B R_{sheet}^2}{R_{Hall}} \quad (5.8)$$

Um die Curie-Temperatur zu bestimmen, trägt man also für verschiedene Temperaturen  $\left( \frac{R_{Hall}}{R_{sheet}^2} \right)^2$  gegen  $\frac{B R_{sheet}^2}{R_{Hall}}$  auf und sieht nach, welche Isotherme eine Gerade bildet.

Abbildung 5.17: Arrott Plots der Probe C101110B (ann): Die hiermit ermittelte Curie-Temperatur liegt zwischen 170 K und 180 K und damit etwa 20 K über dem SQUID-Wert.



Für die Probe C101110B ann ist ein Arrott-Plot in Abbildung 5.17 gezeigt. Es wurden dafür die bereits vorhandenen Transportdaten aus den Abbildungen 5.2a) und b) verwendet: Wie leicht zu sehen ist, stellt keine der abgebildeten Isothermen eine Gerade dar. Dies ist für GaMnAs-Proben durchaus typisch ([Sto11], [Vas11], [Che11]). Da sich die Isothermen für hohe Felder jedoch asymptotisch einer Geraden annähern, wird an diesen Werte-Bereich häufig eine Gerade angefitet. Die Temperatur, deren Arrott-Plot sich durch eine Ursprungsgerade annähern lässt, entspricht der Curie-Temperatur.

Folgt man dieser Methode betrüge  $T_C$  für C101110 (ann) zwischen 170 K und 180 K. Dies liegt etwa 20 K über den mit SQUID bestimmten 155 K. Der Grund für diese Abweichung könnte im übereilten Abbruch der Reihe in Gleichung 4.8 liegen. Denn die höheren Terme



liefern vor allem dann einen signifikanten Beitrag, wenn man die Gerade an die Werte mit hohem B-Feld anpasst.

Während [Sto11] und [Vas11] für die Arrot-Plots ebenfalls überhöhte Werte feststellen, ist dies bei [Che11] nicht der Fall. Insgesamt scheint also dieses Verfahren für GaMnAs wenig zuverlässig zu sein. Zudem sind die benötigten Messungen sehr umfangreich.

### 5.6.3 $R(T)$ -Methoden

Bis vor wenigen Jahren war es eine übliche Methode die Curie-Temperatur über das Maximum des Widerstandes in einer  $R(T)$ -Kurve zu bestimmen. Als Grundlage diente die Theorie von de Gennes und Friedel [dG58]. Danach wurde das Verhalten von  $\rho(T)$  durch ein Maximum der Spin-Korrelations-Funktion  $\Gamma(\vec{R}, T)$  bei  $T_C$  bestimmt, wobei hier (wegen der vergleichsweise geringen Ladungsträgerdichte) langreichweitige Korrelationen dominieren sollten. Für Proben mit mäßigen Übergangstemperaturen und Mangankonzentrationen funktionierte das Verfahren, wenn auch mit großen Abstrichen.

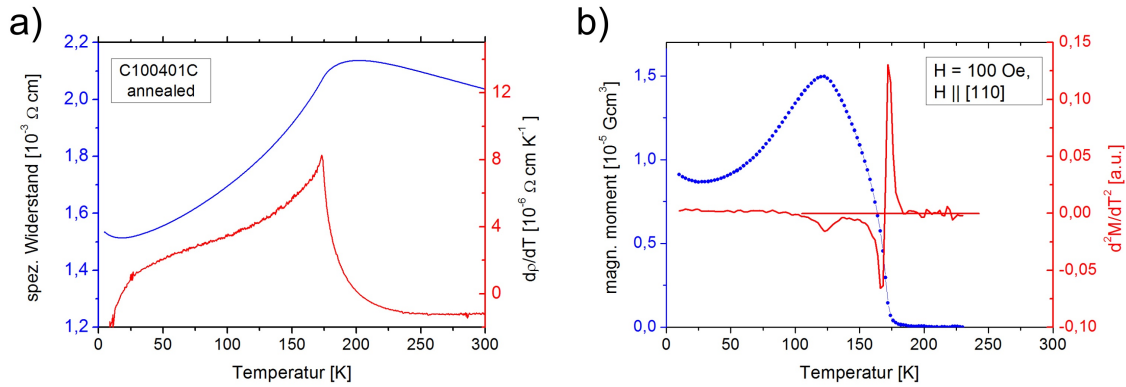


Abbildung 5.18: Ermittlung der Curie-Temperatur der Probe C100401C (ann): a) mit  $d\rho/dT$  nach der Methode von Vit Novak, b) mit Hilfe von SQUID.

**Metallische Proben mit hohem  $T_C$ :** Bei Proben, welche eine hohe Curie-Temperatur aufweisen – wie etwa C100401C (ann) in Abbildung 5.18a) – sind die Abweichungen des Widerstandsmaximums zu  $T_C$  inakzeptabel hoch: Das Maximum von  $\rho(T)$  liegt für C100401C (ann) bei 205 K, während der Wendepunkt der SQUID-Kurve eine Curie-Temperatur von 170 K liefert (Abbildung 5.18b). Selbst die äußersten Ausläufer des gemessenen magnetischen Moments reichen nur bis in den Bereich von 180 – 185 K. Von Vit Novak [Nov08a] wurde deshalb als erstem eine Methode vorgeschlagen, welche auf der theoretischen Arbeit von Fisher [Fis68] basiert und für Metalle wie Nickel entwickelt wurde. Der Unterschied zum Ansatz von [dG58] beruht lediglich in der Fokussierung auf die kurzreichweitigen Wechselwirkungen in der Spin-Korrelations-Funktion  $\Gamma(\vec{R}, T)$ . Dieses resultiert nun in einer Singularität in der Ableitung des Widerstandes nach der Temperatur. Für C100401C (ann) liegt diese bei 172 K, und damit sehr nahe am Wendepunkt der SQUID Messung. Bei der bereits ausführlicher diskutierten Probe C101110B (ann)

sind die beiden Werte sogar identisch. Bei den Proben C090206A/B (ann) konnte die Novak-Methode von Matthias Kiessling mit MOKE, welches wie SQUID-Messungen ein zur Magnetisierung proportionales Signal liefert, mit ca. 2 K Genauigkeit bestätigt werden.

Mit der Methode nach Novak und der in den Abschnitten A.1 und A.2 beschriebenen praktischen Umsetzung hat man nun ein Verfahren an der Hand, mit dem sich die Curie-Temperatur einer GaMnAs-Schicht einfach, schnell und zudem rein elektrisch ermitteln lässt. Deshalb wurde es für die Standard-Charakterisierung aller Proben eingesetzt. Zudem kann die Schärfe der Singularität in den  $d\rho/dT$ -Graphen als Maß für die Homogenität der Magnetisierung dienen, ähnlich z.B. der Resonanzbreite von FMR-Messungen.

**Bei Proben mit geringer Curie-Temperatur** und hier wiederum besonders bei stark kompensierten Proben liefert die Novak-Methode allerdings keine korrekten Ergebnisse. Dies ist in Abbildung 5.19a) und b) deutlich zu sehen:

Während das Maximum von  $d\rho/dT$  bei etwa 62 K liegt, reicht das mit SQUID gemessene magnetische Moment noch über 100 K hinaus. Für GaMnAs-Schichten mit geringem  $T_C$  mag deshalb die früher übliche Verwendung des Maximums von  $\rho(T)$  oder sogar, wie in [Glu11] das Minimum von  $d\rho/dT$ , sinnvoller sein. Letzteres würde im Falle von Abbildung 5.19a) in etwa zutreffen. Eine direkte Bestimmung der Magnetisierung mittels SQUID oder MOKE ist aber in jedem Falle vorzuziehen.

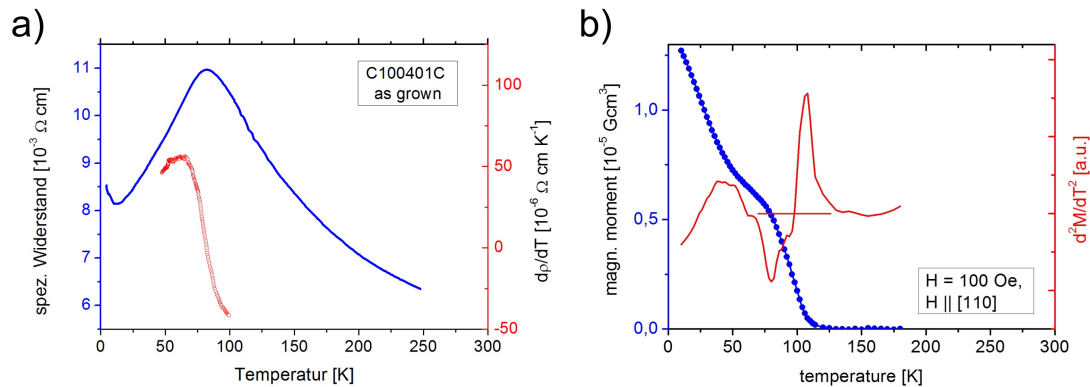


Abbildung 5.19: Ermittlung der Curie-Temperatur der stark kompensierten Probe C100401C (ag): a) mit  $d\rho/dT$  bzw.  $\rho(T)$ , b) zugehörige SQUID-Messung.

Die bei C100401C (ag) festgestellte Diskrepanz zwischen SQUID und Novak-Methode war die deutlichste in den mit beiden Techniken vermessenen Proben (Abbildung 6.8, *insets*). Als ein zuverlässiges Anzeichen dafür, ob die Novak-Methode die richtigen Werte liefert, stellte sich die Form des Maximums von  $d\rho/dT$  heraus: Weist  $d\rho/dT$  wie in Abbildung 5.18a) eine ausgeprägte Spitze auf, sind die Werte korrekt. Ist das Maximum wie in Abbildung 5.19a) deutlich abgeflacht, sollten die Werte mit Vorsicht betrachtet, und nur als Abschätzung oder Indiz für Ferromagnetismus verwendet werden. In Abschnitt 6.3 wird dieses noch weiter besprochen.

# Kapitel 6

## Steigerung der Curie-Temperatur

Für die Verbesserung der magnetischen und elektrischen Eigenschaften von GaMnAs im Allgemeinen und die Steigerung der Curie-Temperatur im Besonderen lassen sich verschiedene Strategien verfolgen:

Mit der in Abschnitt 3.3 geschilderten Methode zur Flusseichung der Mangan-Zellen war es an der Universität Regensburg erstmals möglich den Raum der Wachstumsparameter von GaMnAs systematisch anhand der Mangankonzentration zu untersuchen. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen präsentiert und somit auch ein Überblick über den erreichbaren Parameterraum gegeben. Der Fokus lag dabei zwar auf der Maximierung von  $T_C$ , aber auch die Möglichkeit weitere Eigenschaften wie etwa Schichtwiderstand maßzuschneidern, soll erläutert werden.

Obwohl sich die grundsätzlichen Mechanismen des Wachstums über den gesamten Mangan-Konzentrationsbereich nicht ändern, wird der Parameterraum auf natürliche Art und Weise in einen Bereich unter bzw. über 10 % Mangan eingeteilt: Zum einen ist dies sinnvoll wegen der großen Kompensationseffekte, welche Proben mit hohem Mangangehalt in ungetempertem Zustand zeigen, und zum anderen wegen der unterschiedlichen Strategien, die beim Wachstum verfolgt werden.

Nachdem das Wachstum und die Proben unter und über 10 % Mangangehalt diskutiert wurden, schließt das Kapitel mit einer zusammenfassenden Betrachtung des gesamten Parameterraums, sowie einigen Beobachtungen und Erkenntnissen, die am Rande dieser Untersuchungen gewonnen wurden: Sie betreffen Pufferschichten, die Charakterisierung der Proben bei Raumtemperatur, die uniaxiale Anisotropie sowie Messungen der DOS an der Valenzbandkante.

### 6.1 Mangankonzentration unter 10%

#### 6.1.1 Wachstumsstrategien

Für das erfolgreiche Wachstum von GaMnAs müssen allem voran drei Parameter in Einklang gebracht werden die bestimmen, welche Defekte in den Kristall eingebaut werden: Die Mangan-Konzentration, die Substrat-Temperatur und das Verhältnis der Flüsse von Arsen zu Gallium und Mangan (vergleiche Abschnitt 3.4).

Das primäre Ziel besteht darin zu verhindern, dass Mangan in MnAs-Clustern ausfällt: Die Oberfläche des Kristalls soll glatt bleiben und der ferromagnetische Halbleiter als

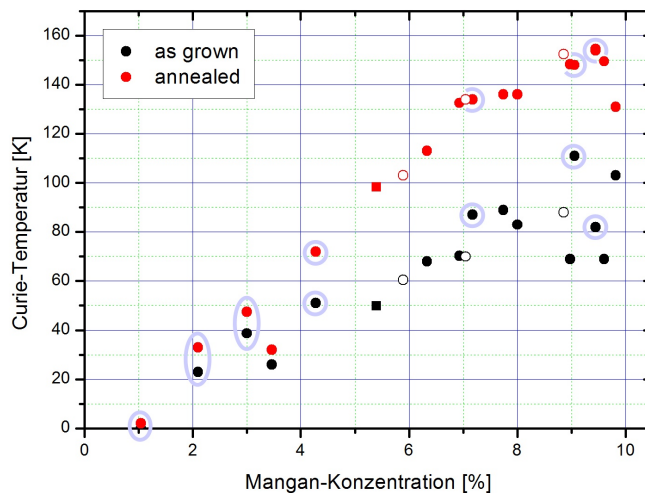
solcher einphasig sein. Zudem soll aber auch die Dichte der anderen Defekte möglichst gering gehalten werden, um eine hohe Curie-Temperatur und eine hohe Magnetisierung zu erreichen.

Um bei gegebener Mangan-Konzentration die Bildung von MnAs-Clustern zu unterdrücken, muss die Mobilität der Mangan-Adatome auf der Substratoberfläche reduziert werden. Wie in [Avr05] für GaMnAs-Schichten geringer Mangan-Konzentrationen dargestellt, kann dies auf zwei Wegen erreicht werden: Entweder erhöht man den Arsen-Fluss, um die Mangan-Adatome schneller zu binden oder man senkt über die Substrat-Temperatur ihre Diffusionsgeschwindigkeit auf der Oberfläche.

Jedoch gilt zu beachten, dass der Einbau von  $As_{Ga}$  neben eines starken Arsenflusses auch durch eine geringe Substrat-Temperatur begünstigt wird, weshalb diese auch nicht zu niedrig gewählt werden darf. Der Anteil der  $Mn_I$  hingegen wird vor allem durch die Mangan-konzentration bestimmt und kann bis auf das Annealing nach dem Wachstum nur wenig beeinflusst werden. Bei festem Arsen-Fluss sind deshalb die höchsten Curie-Temperaturen in Ohnos Phasendiagramm (Abbildung 2.4) an der rechten oberen Phasengrenze des metallischen Bereichs zu erwarten<sup>1</sup>.

Da der Wachstumsprozess für Proben unterhalb von 10% Mangananteil tendentiell weniger stark von Substrattemperatur und Arsenfluss beeinflusst wird als darüber, ist es in diesem Bereich durchaus sinnvoll sich der Phasengrenze mit einer Erhöhung des Mangan-gehalts zu nähern, um somit einen Fixpunkt im Parameterraum des Wachstums zu erhalten.

Abbildung 6.1: Die erreichten Curie-Temperaturen (nach Novak, Abschnitt 5.6) in Abhängigkeit von  $c_{Mn}$ . Die offenen Symbole repräsentieren Proben, welche mit  $As_2$  gewachsen wurden, die Quadrate eine Probe auf  $In_{0.15}Ga_{0.85}As$ . Die Symbole der Proben auf Abbildung 6.2 sind mit einer Umrandung versehen.



<sup>1</sup>Dieser Bereich kann allerdings zu höheren Mangan-Konzentrationen von über 20% erweitert werden (Abschnitt 6.2, Abbildung 6.3).

### 6.1.2 Proben-Überblick

Die Curie-Temperatur aller im Rahmen dieser Arbeit gewachsenen GaMnAs-Proben mit einem Mangangehalt von weniger als 10% und 2dimensionaler Oberfläche ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Innerhalb dieser Probenreihe wurden die Wachstums-Parameter teils deutlich geändert:

Die Substrat-Temperaturen reichten von 205 °C für einige der Proben mit ca. 9 % Mangangehalt bis zu 270 °C für die 1%-Probe. Das V/III-Fluss-Verhältnis spannt sich über einen Bereich von (1 : 1) – mehrheitlich bei  $c_{Mn} < 5\%$  – bis (4 : 1) bei Proben höherer Mangan-Konzentration.

Auffällig in Abbildung 6.1 ist der annähernd lineare Anstieg der Curie-Temperatur, wie es eingeschränkt bereits bei Ohno [Ohn98] oder später ausführlich bei Mack [Mac08] berichtet wurde. Besonders ausgeprägt und deutlich ist dieses Verhalten bei den hier rot dargestellten getemperten Proben.

Nach den Analysen in [Jun05] kann dieses Verhalten sehr gut mit Dietls Gleichung  $T_C \propto x_{eff} \cdot p^{1/3}$  erklärt werden. Durch eine aufwändige Kombination von SIMS-, Hall- und SQUID-Messungen mit DFT-Berechnungen wurde nachgewiesen, dass oberhalb von etwa 1,5 % die Konzentrationen sowohl von  $Mn_{Ga}$  als auch die von  $Mn_I$  linear mit der Gesamt-Mangankonzentration zunehmen (Abbildung 3.10b). Somit ist unterhalb von 10 % die Erhöhung der Curie-Temperatur vor allem auf den Zuwachs des effektiven Mangangehalts zurückzuführen. Der Anteil des substitutionellen Mangans nimmt proportional zum ansteigenden Gesamt-Mangangehalt zu, während die ab etwa 1,5 % zusätzlich auftretenden Mangan-Interstitials bei den ungetemperten Proben sowohl die Ladungsträgerdichte kompensieren als auch durch antiferromagnetische Kopplung  $x_{eff}$  senken.

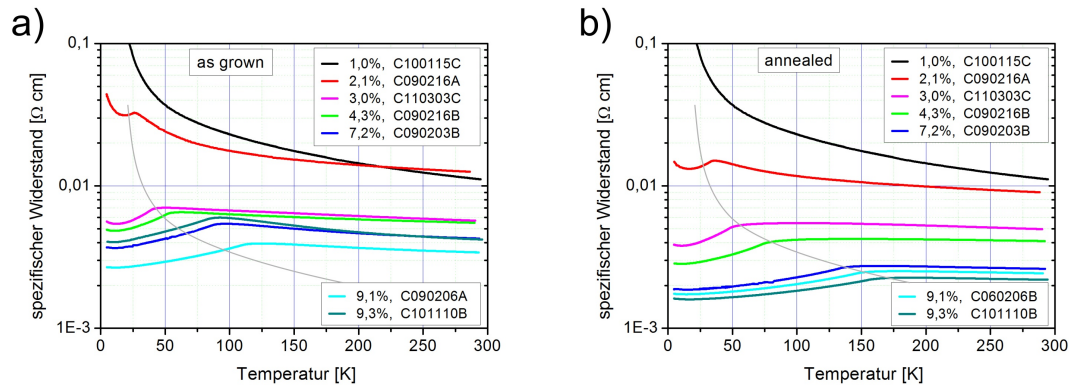


Abbildung 6.2: Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands der in Abbildung 6.1 markierten Proben in (a) ungetemperten und (b) getempertem Zustand. Die graue Linie soll den Vergleich zwischen getemperten und as grown Proben erleichtern.

Abbildung 6.2 zeigt die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands beispielhafter Proben im getemperten und ungetemperten Zustand. Sie sind in Abbildung 6.1 durch Kreise markiert und stellen mit Ausnahme von C101110B (ag) für ihren jeweiligen Mangangehalt die höchste erreichte Curie-Temperatur dar.

Wie deutlich zu sehen ist, gestaltet sich der Verlauf der  $\rho(T)$ -Kurven von geringen zu

hohen Mangan-Konzentrationen vor allem bei den getemperten Proben sehr harmonisch: Die Höhe des spezifischen Widerstandes sinkt von Probe zu Probe und mit Ausnahme von C100115C (ag) und C090216A (ag) schneiden sich die Kurven nicht. Auch die Ausprägung des NMR, also die Abnahme von  $\rho(T)$  unterhalb der Curie-Temperatur nimmt gleichmäßig zu.

Der bei  $T = T_C$  jeweils vorherrschende Widerstand liegt für ungetemperte und getemperte Proben innerhalb des selben Bereichs, was mit Hilfe der grauen Kurven in 6.2 veranschaulicht wird. Allerdings weisen die getemperten Proben bei festem  $T_C$  die jeweils niedrigeren Widerstandswerte auf.

### 6.1.3 Analyse einzelner Proben-Gruppen

**Proben mit  $c_{\text{Mn}} \approx 1\%$ :** Zwischen den Proben mit 1 % und 2 % Mangangehalt findet ein Metall-Isolator-Übergang statt (Abbildungen 6.1 und 6.2):

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands der 2%-Probe befindet sich noch im Rahmen gewöhnlicher GaMnAs-Proben: Die Probe ist bei Temperaturen bis 4 K aber noch vergleichsweise gut leitend und ferromagnetisch, auch wenn der spezifische Widerstand der ungetemperten Version bereits stark ansteigt. Aufgrund der annähernd stöchiometrischen Wachstumsbedingungen sollten kaum  $\text{As}_{\text{Ga}}$ -Defekte vorzufinden sein, lediglich Mangan-Interstitial-Defekte sind vorhanden, was das Annealing-Verhalten belegt.

Die Probe C100115C sollte hingegen annähernd Defekt-frei sein: Ebenfalls mit einem BEP-Verhältnis von annähernd 1 : 1 und bei einer sehr hohen Substrat-Temperatur von 270 °C gewachsen sollte nur eine minimale Arsen-Antisite-Dichte vorherrschen. Das Annealing lässt  $\rho(T)$  völlig unverändert, was gegen die Anwesenheit von  $\text{Mn}_\text{I}$ -Defekten spricht.

Zudem verhält sich die Probe vollständig halbleitend: Der spezifische Widerstand divergiert bei tiefen Temperaturen und wie MOKE-Messungen von Marcello Soda ergeben haben, zeigt die Probe mit einer Nachweisgrenze von etwa 4 K weder im getemperten noch im *as grown* Zustand Ferromagnetismus.

Somit zeigt sich eine Korrelation von Ferromagnetismus und dem Einbau von  $\text{Mn}_\text{I}$ -Defekten. Um zu klären ob es sich dabei um einen kausalen Zusammenhang oder nur um Koinzidenz handelt, müssten allerdings noch weitere Proben zwischen 1 % und 2 % Mangangehalt gewachsen und untersucht werden.

**Proben bei  $c_{\text{Mn}} \approx 3\%$ :** Die auffälligste Abweichung vom linearen Anstieg der Curie-Temperatur ist im unteren Bereich von  $c(\text{Mn})$  der Einbruch der Werte bei 3,4 % (C090520A): Im Vergleich zu den Proben bei 2,1 % und 4,3 % Mangangehalt (C090216A und C090216B) wurde hier lediglich das BEP-Verhältnis von stöchiometrischen Bedingungen auf 3,5 : 1 erhöht. Die Substrattemperatur verblieb bei 230 °C. Somit liegt es nahe, dass die Reduktion von  $T_C$  auf eine Erhöhung der Arsen-Antisite Dichte zurückzuführen ist, weil diese Art von Defekten bei stöchiometrischen Bedingungen optimal unterdrückt wird. Die Zahl der  $\text{Mn}_\text{I}$ -Defekte scheint etwas reduziert zu sein, da die Erhöhung der Curie-Temperatur vergleichsweise gering ausfällt. Dies ist in Übereinstimmung mit den Überlegungen in

Abschnitt 3.4, nach denen eine Form von Donator-Defekten den Einbau anderer Arten erschwert.

Von C090520A ausgehend ist eine weitere Möglichkeit, die  $As_{Ga}$ -Dichte zu reduzieren die Erhöhung der Substrat-Temperatur zu sehen bei C110303C (Probe mit  $c_{Mn} = 3\%$  in Abbildung 6.1). Sie wurde bei ansonst gleichen Bedingungen bei 252 °C gewachsen und reiht sich optimal in den linearen Anstieg von  $T_C$  ein.

Verglichen mit den Auswirkungen der Parameteränderungen bei hohen Mangan-Konzentrationen, welche in Abschnitt 6.2) besprochen werden, sind die eben besprochenen vergleichsweise gering.

**Proben bei  $c_{Mn} \approx 9\%$ :** Die maximale Curie-Temperatur des betrachteten Bereichs von  $c_{Mn} < 10\%$  wird unter den getemperten Proben mit C101110B (ann) bei  $c_{Mn} = 9,3\%$  erreicht. Hier deutet sich bereits an, dass die Curie-Temperatur für höhere Mangan-Konzentrationen sättigt, da der Wert von 154 K unterhalb des von geringeren Konzentrationen extrapolierten Wertes liegt.

Bei den ungetemperten Proben weist C090206A (ag) 111 K den höchsten Wert auf ( $c_{Mn} = 9,1\%$ ). Diese Curie-Temperatur entspricht auch derjenigen der *as grown* Rekordprobe von Ohno aus [Ohn98] und scheint allgemein den maximal erreichbaren Wert für ungetemperte Proben darzustellen.

Die weitere Erhöhung der Curie-Temperatur von C090206A (ag) durch Annealing fällt mit 37 K auf schließlich 148 K im getemperten Zustand moderat aus, und somit reicht die Curie-Temperatur nicht an C101110B (ann) heran. Der vergleichsweise große Abstand der *as grown* Curie-Temperaturen (82 K zu 111 K) lässt sich nur schwer über die primären Wachstumsparameter erklären:

Die Probe C090206A wurde zwar mit einem BEP-Verhältnis von 4 : 1 gewachsen, was wiederum eine für den Mangangehalt der Probe hohe Substrattemperatur von etwa 230 °C ermöglichte. Die Parameter von C101110B weichen aber mit 3,2 : 1 und  $T_S = 225\text{ °C}$  nicht stark davon ab. Dieser Umstand ließe eher auf eine etwas höhere Arsen-Antisite-Dichte bei C090206A schließen, was auch die geringfügig niedrigere Curie-Temperatur bei den getemperten Proben erklären würde. Doch besteht keine unmittelbare Ursache für eine deutlich erhöhte Dichte von  $Mn_I$  in C101110B (ag), wovon aber wegen des großen Annealing-Effektes ausgegangen werden muss. Zudem ist auch der spezifische Widerstand der Probe deutlich höher als bei C090206A (ag) (Abbildung 6.2a).

Mit Mangan-Konzentrationen um  $c_{Mn} = 10\%$  gelangt man also in einen Bereich, in dem sich die Reproduktion vor allem der ungetemperten GaMnAs-Schichten schwierig gestaltet. Definierte Wachstumsserien wie sie später noch geschildert werden sind hier der Ausweg.

#### 6.1.4 GaMnAs-Schichten für Heterostrukturen

Wenn GaMnAs Teil einer Heterostruktur sein soll, wie etwa in den Strukturen zur Spininjektion aus [Cio09], stellt eine maximale Curie-Temperatur nicht die höchste Priorität in den Anforderungen an das Material dar. Wichtiger sind Kriterien wie Reproduzierbarkeit, Homogenität und vorhersehbares Anisotropieverhalten.

Für diese Proben wurde ein Mangangehalt von etwa 5,5 % gewählt, was wie bei C110415C eine Curie-Temperatur von etwa 50 K (ag) bzw. 100 K (ann) ermöglicht. Hier sind auch Unregelmäßigkeiten bei den kristallinen Anisotropien ebenso wie etwaige Verspannungen im Gegensatz zu Proben mit höherem Mangangehalt vergleichsweise gering.

Für ein BEP-Verhältnis von (3,3 : 1) eignet sich eine Wachstumstemperatur von 240 °C: Der kritische Bereich der Mangan-Cluster-Bildung beginnt erst oberhalb von 250 °C, was etwa das Verhalten der Probe C100416A zeigt. Auch eine Reduktion auf 230 °C wirkt sich – zumindest im ungetemperten Fall – nicht stark auf die Curie-Temperatur aus wenn man etwa die Probe C090616B (ag) zum Vergleich heranzieht: Obwohl der Mangananteil hier nur 4,3 % beträgt, wird trotzdem ein  $T_C$  von 51 K erreicht.

### 6.1.5 GaMnAs mit Arsen-2

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch getestet, inwiefern die Verwendung von  $As_2$  an Stelle des üblichen  $As_4$  als Arsenquelle (vgl. Abschnitt B.1) zu einer weiteren Verbesserung der Curie-Temperatur von GaMnAs führen kann:

Da der Einbau von Arsen in den Kristall über Arsen-Dimere erfolgt, wurde in der Literatur vermutet, dass mit  $As_2$  die Dichte der  $As_{Ga}$  in GaMnAs reduziert werden könne [Cam02] [Fox04]. Die Praxis hat aber gezeigt, dass die maximal erreichbare Curie-Temperatur nicht von der Verwendung der Arsen-Sorte abhängt: Die Proben C090625A, C090625B und C090617A weisen exakt die Curie-Temperaturen auf, welche ihr Mangangehalt von 5,9 %, 7,1 % bzw. 8,9 % auch für  $As_4$ -Proben erwarten ließe. Dies bestätigt auch ein Blick auf Abbildung 6.1.

## 6.2 Mangankonzentrationen über 10 %

### 6.2.1 Erweiterung des Parameterraums

Durch die Möglichkeit, die Bedingungen während des Wachstums exakt festzulegen und zu kontrollieren (Kapitel 3) konnte in der vorliegenden Arbeit der Parameterraum mit metallischen und ferromagnetischen Proben im Vergleich zur Veröffentlichung von Ohno [Ohn98] erheblich erweitert werden. Es gelang dabei metallische, ferromagnetische Proben mit einem Mangangehalt von bis zu 22 % herzustellen (Abbildung 6.3):

Bei einem derart hohen Mangangehalt besitzen zwei von drei Manganatomen, unter Vernachlässigung von Mangan-Interstitials, mindestens ein weiteres Manganatom als Nachbarn. Es scheint deshalb angebracht, von GaMnAs als einer Legierung als von einer starken Mangan-Dotierung zu sprechen.

Wie bereits zu Beginn des Kapitels angesprochen, gelten bei diesen hohen Mangankonzentrationen für den Einbau von Defekten und damit auch für die Wachstumsstrategien die gleichen Prinzipien bzw. Überlegungen wie bei Proben mit geringem Mangananteil. Jedoch sind die Parameterfenster die metallische, ferromagnetische Proben garantieren sehr viel kleiner.

Um einen massiven Einbau von Arsen-Antisite-Defekten und das Wachstum von MnAs-Clustern zu verhindern wurde in der vorliegenden Arbeit mit zunehmendem Mangangehalt



sowohl die Substrat-Temperatur als auch der Arsenfluss tendenziell gesenkt: Während für Proben mit etwa 12 % Mangangehalt noch Substrat-Temperaturen im Bereich von 190 °C verwendet wurden (Abbildung 6.3), fand das Wachstum der Proben, die eine Mangankonzentration über 20 % besitzen, mit 120 °C an der unteren Grenze des Bereiches statt, in dem noch 2-dimensionales Wachstum möglich ist (Abschnitt 3.5).

Diese Vorgehensweise stellt eine Art Kompromiss zwischen verschiedenen Arbeiten aus der jüngeren Literatur dar, in denen ebenfalls GaMnAs mit sehr hohen Mangankonzentrationen hergestellt wurde:

So wurden etwa in [Che09] oder von Vit Novak [Nov09] mit 8 : 1 bzw. 3 : 1 ein teils deutlich höheres BEP-Verhältnis gewählt um bei höheren Substrat-Temperaturen wachsen zu können. Bei [Mac08] hingegen wurde grundsätzlich bei stöchiometrischen Bedingungen gearbeitet.

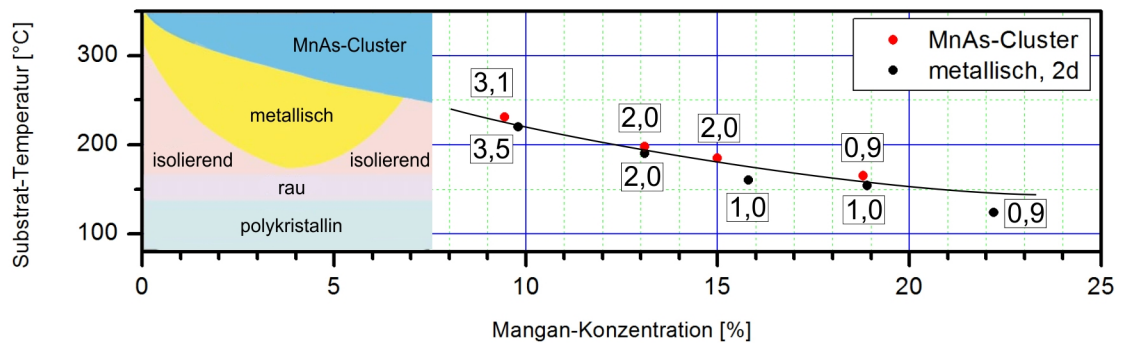


Abbildung 6.3: Erweiterung des Parameterraums im Vergleich zur Veröffentlichung von Ohno aus dem Jahr 1998 [Ohn98] gezeigt anhand der scharfen Phasengrenze zur Bildung von MnAs-Clustern. Für jede Probe ist das V/III-BEP-Verhältnis angegeben.

## 6.2.2 Probenserien bei hohen Mangankonzentrationen

In diesem Abschnitt werden Wachstumsserien besprochen, mit denen nach den angesprochenen Parameterfenstern gesucht wurde. Mit den Serien soll der Einfluss der verschiedenen Defekte auf das Material verdeutlicht, sowie der Weg zu den GaMnAs-Proben mit den höchsten Curie-Temperaturen aufgezeigt werden. Eine weiterführende Analyse der Proben findet dann in Abschnitt 6.3 statt.

**Variation des Arsenflusses:** In den Proben der Serie C100401A bis C100401C wurde ausschließlich der Arsenfluss während des GaMnAs-Wachstums verändert. Das V/III-BEP-Verhältnis wurde dabei von (1,7 : 1) über (1,3 : 1) auf (1,0 : 1) gesenkt, welches nach dem RHEED-Muster zu schließen das Optimum für den gegebenen Parametersatz darstellt, da sich unmittelbar nach Ende des Wachstums eine beginnende Cluster-Bildung andeutete. Die Substrat-Temperatur blieb konstant auf 160 °C, ebenso blieb die Mangan-Konzentration bei 15,8 %.

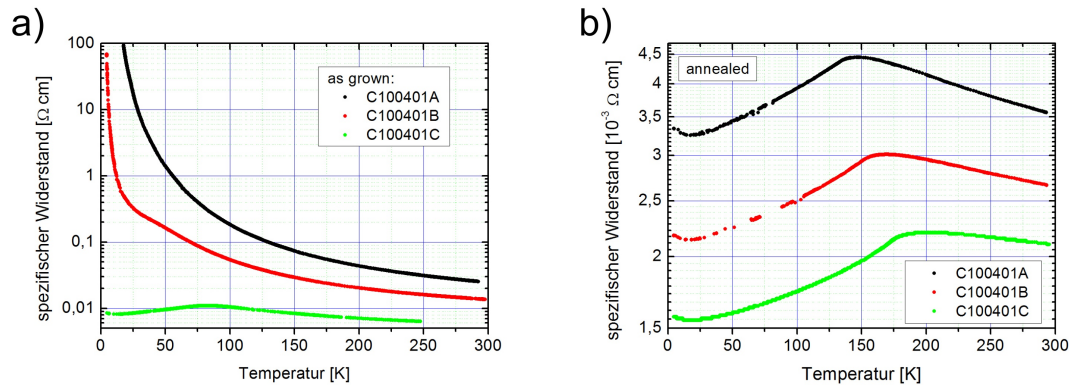


Abbildung 6.4: Spezifischer Widerstand der Proben C100401A bis C: a) in ungetempertem Zustand; b) nach dem Annealing

Wie man Abbildung 6.4a) entnehmen kann, sind die Proben C100401A und C100401B ohne Annealing bei tiefen Temperaturen isolierend, während C100401C bereits metallisches Verhalten zeigt<sup>2</sup>. Die Änderung in der Leitfähigkeit lässt sich wegen der gewählten Wachstumsbedingungen direkt auf eine Variation in den Arsen-Antisite-Defekten zurückführen. Betrachtet man die Ableitungen der Widerstandskurven nach der Methode von Novak [Nov08a], so findet man bei B noch ein flaches (lokales) Maximum unterhalb von 40 K. Bei Probe A kann hingegen kein Hinweis auf einen Phasenübergang festgestellt werden.

Das Annealing der Proben A und B bewirkt, ebenso wie die Reduktion der Antisite-Defekte von C100401A (ag) nach C100401C (ag) durch den geringeren Arsenfluss während des Wachstums, einen Metall-Isolator-Übergang. Der spezifische Widerstand aller getemperten Proben (Abbildung 6.4b) zeigt metallisches Verhalten und einen einander sehr ähnlichen Verlauf. Weil die Proben mit ca. 20 nm vergleichsweise dünn sind, kann davon ausgegangen werden, dass die  $Mn_I$  durch das Annealing in jeder der Proben fast vollständig entfernt wurden und sie sich wie die ungetemperten Proben nur in der Konzentration von  $As_{Ga}$  unterscheiden. Innerhalb dieser Serie wurde die Curie-Temperatur von 133 K über 148 K auf 172,5 K gesteigert, was zugleich der höchste mit dem Standard-Annealingverfahren (Abschnitt 3.8) erreichte Wert bei einer Probe ohne MnAs-Cluster war. Ein langsames Annealing bei 165 °C brachte lediglich eine Steigerung um 1 K.

**Variation der Substrat-Temperatur:** Eine zweite Möglichkeit, um sich bei hohem Mangangehalt an das Optimum in den Wachstumsbedingungen heranzutasten, ist systematisch die Temperatur zu erhöhen. Diese Situation spiegelt sich in den schwarzen und roten  $\rho(T)$ -Kurven von Abbildungen 6.5 wider: Beide Proben besitzen eine Mangankonzentration von etwa 13,1% und wurden mit einem BEP-Verhältnis von etwa (2,0 : 1) gewachsen. Lediglich die Substrat-Temperatur wurde von 180 °C auf 190 °C erhöht.

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands ändert sich völlig analog zur Probenreihe mit der Variation des Arsenflusses: Die Erhöhung der Substrat-Temperatur

<sup>2</sup>Im Folgenden werden die Probenbezeichnungen mit A, B, und C abgekürzt.

führt ebenfalls zu einer drastischen Erhöhung der Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen. Stärker als die Reduktion der Arsen-Antisite-Defekte ist wiederum der Effekt des Annealing: Es bewirkt eine Änderung der Leitfähigkeit bei 4,2 K um mindestens vier Größenordnungen.

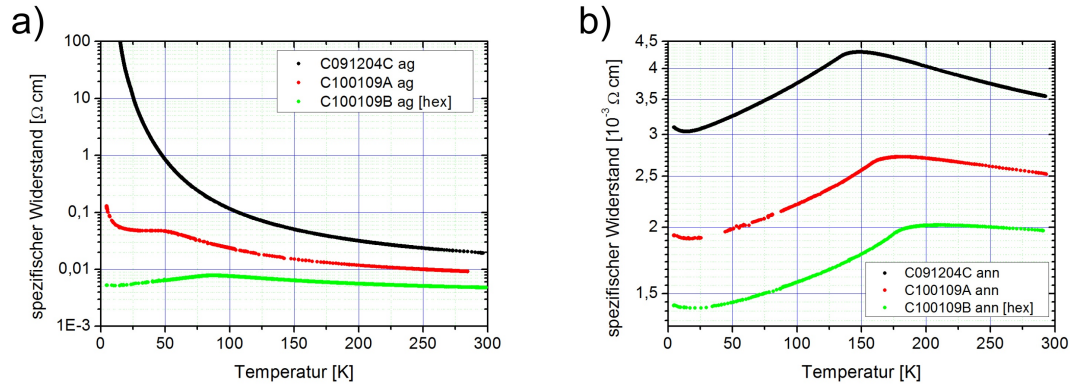


Abbildung 6.5: a) Die Entwicklung des spezifischen Widerstands bei gezielter Änderung der Substrat-Temperatur (schwarz auf rot) und anschließender Reduktion des BEP-Verhältnisses (rot auf grün); alle Proben sind ungetempert. b) Werden die Proben getempert, so weisen sie alle ein metallisches Verhalten auf.

**Einsetzende MnAs-Cluster-Bildung:** Die Grenze zum Wachstum von hexagonalen MnAs-Clustern kann, wie in Kapitel 3 besprochen, durch eine zu starke Reduktion des Arsendrucks oder eine zu große Erhöhung der Substrat-Temperatur überschritten werden. Ersteres trat beim Wachstum der Probe C100109B auf, deren Widerstandskurven in den Abbildungen 6.5a) und b) in grün dargestellt sind.

Ausgehend von C100109A (rote Kurven) wurde das BEP-Verhältnis von (2 : 1) auf (1,1 : 1) gesenkt, während alle anderen Parameter inklusive der Substrattemperatur beibehalten wurden. Die Cluster-Bildung setzte dabei erst gegen Ende des Wachstums der Probe ein obwohl es gelang, die Substrat-Temperatur während des gesamten Prozesses mit  $T_S = 190 \pm 1^\circ \text{C}$  sehr stabil zu halten. Dieses Verhalten ist typisch für alle Proben, die nahe der Phasengrenze und mit Cluster-Bildung gewachsen wurden. Hierfür kommen zwei Mechanismen als mögliche Erklärung in Betracht:

Zum einen wurde gezeigt, dass Defekte und substitutionelles Mangan bereits im Verlauf des Wachstums einige Nanometer in Wachstumsrichtung diffundieren [Mau11] und somit eine etwaige Schranke der jeweils maximal möglichen Mangankonzentration erst verzögert durchbrochen wird, zum anderen könnte auch die kompressive Verspannung im Kristall ab einer gewissen Schichtdicke durch das Clustern abgebaut werden. Jedoch spricht gegen letzteres die gute Kristallqualität von 100 nm dicken Proben mit 20 % Mangangehalt bei [Mac08].

Qualitativ gesehen ist die clusterhaltige Probe C100109B (ag und ann) durch die Widerstandskurven der nicht von Proben C100401C zu unterscheiden, die bei ähnlichen Curie-Temperaturen eine glatte Oberfläche aufweist. Die absoluten Werte sind des spezifischen

Widerstands sind etwas geringer (Abbildungen 6.4) und 6.5.

Auch durch SQUID-Messungen konnte in C100109B kein zusätzlicher Magnetismus von MnAs-Clustern nachgewiesen werden (Abbildung 6.6). Die Cluster scheinen somit durch ihre Lage an der Oberfläche oxidiert oder aus einem anderen Grund inaktiv zu sein. Auf jeden Fall kann man davon ausgehen, dass GaMnAs-Schichten durch zusätzliche oberflächliche MnAs-Cluster nicht beeinflusst werden. Wohl aber sind MnAs-Cluster ein Problem bei einer weiteren Strukturierung der Probe.

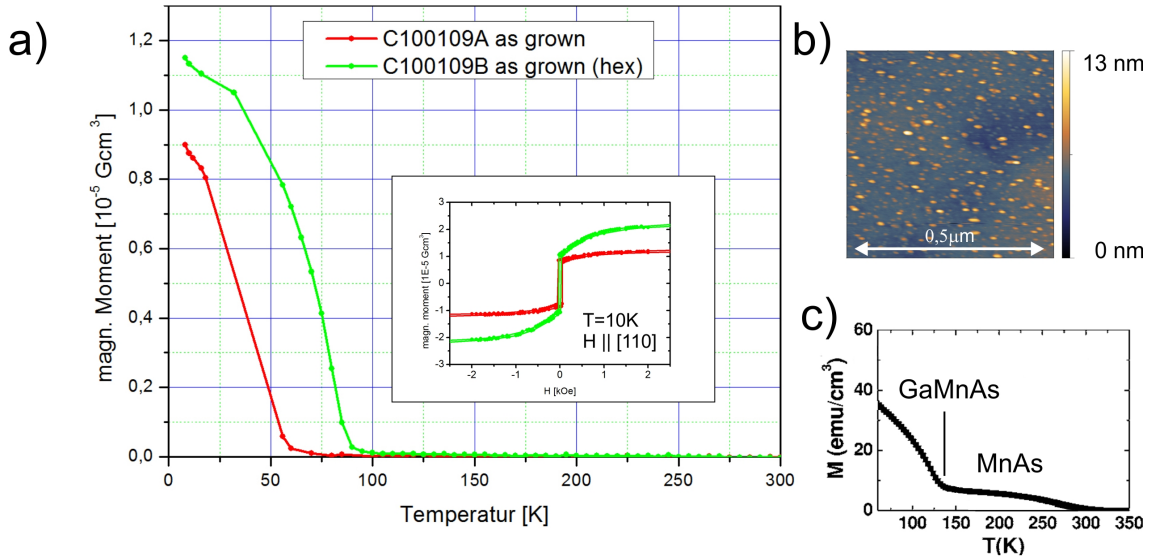


Abbildung 6.6: a) Magnetisches Moment einer Probe mit oberflächlichen MnAs-Clustern (Probe C100109B, vgl. auch Abbildung 6.5), inset: zugehörige  $m(H)$ -Kurven b) AFM-Scan der Oberfläche von C100109B, c) GaMnAs mit eingebetteten MnAs-Clustern, welches bis über 300 K ferromagnetisch bleibt. Aus [Wan06]

### 6.3 Diskussion der *bulk*-Proben

**Arsen-Antisite-Defekte:** Wie bereits betont wurde, stellt die Serie der ungetemperten Proben C100401A bis C einen Metall-Isolator-Übergang dar. Von Probe zu Probe ändert sich primär nur die  $As_{Ga}$ -Dichte. Diese wird durch das Tempern der Proben allerdings nicht beeinflusst.

Eine Reduktion der Ladungsträgerdichte alleine kann aber nicht erklären, warum sich der Tieftemperatur-Widerstand von C100401C nach C100401A bei den getemperten Proben nur um den Faktor 2, im *as grown* Zustand aber um viele Größenordnungen erhöht (Abbildung 6.7a).

Insgesamt erscheint es vielmehr plausibel, dass beim MIT die Fermienergie unter die Mobilitätsgrenze fällt (Abschnitt 4.6). Dies kann zum einen durch eine Kompensation des delokalisierten Teils der Ladungsträger verursacht werden, zum anderen kann die Erhöhung der Unordnung durch die Arsen-Antisite-Defekte und somit eine Anhebung des *mobility edge* ebenso eine Ursache des isolierenden Verhaltens sein.

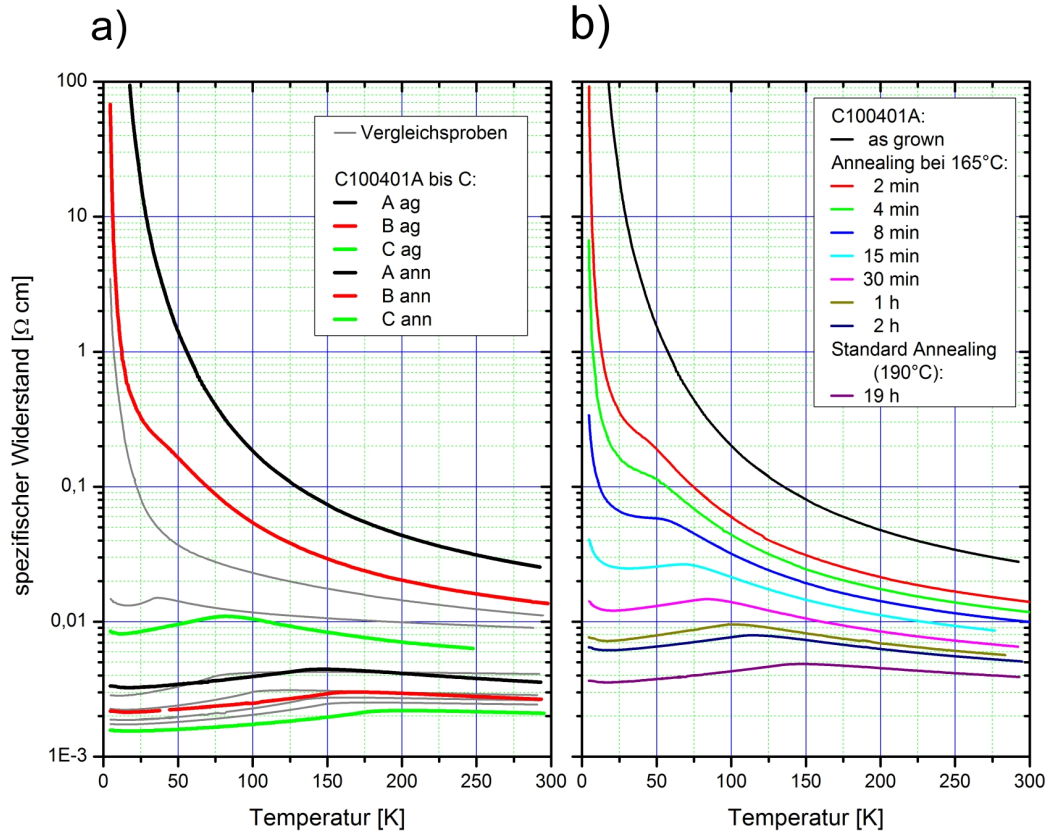


Abbildung 6.7: a) Der spezifische Widerstand der Proben C100401A, B, und C jeweils as grown und getempert im Überblick. Zum Vergleich sind die Kurven aus Abbildung 6.2, der getemperten Proben mit  $c_{Mn} < 10\%$ , hinterlegt. b) Der spezifische Widerstand in der Annealingserie der Probe C100401A: Innerhalb der Serie wird das gesamte Spektrum von isolierendem zu metallischem Verhalten durchschritten.

**Annealing-Serie:** Ähnliches gilt für das Annealing mancher isolierender Proben, und damit für die Mangan-Interstitial-Defekte. Hierfür wurde der Annealing-Prozess der Probe C100401A genauer betrachtet, da hier die Änderung von Curie-Temperatur und spezifischem Widerstand durch das Annealing besonders groß ist. Nachdem ein Großteil des Annealing-Effektes sehr schnell und am Anfang stattfindet (Abschnitt 3.8), wurde die Temperatur beim Tempern auf vergleichsweise geringe  $165^\circ\text{C}$  gesenkt. Sieben Probenstücke wurden anschließend nacheinander und weit vor der optimalen Zeit aus dem Annealing-Ofen genommen. Abbildung 6.7b) vergleicht  $\rho(T)$ -Kurven mit denen der ungetemperten und der nach dem Standardverfahren getemperten Probe:

Der Prozess verläuft (wie erwartet) sehr homogen. Auf den ersten Blick ist die große Ähnlichkeit zwischen der Annealing-Serie und der Entwicklung des Widerstandes in der Serie C100401A (ag) bis C100401C (ag) zu erkennen (Abbildung 6.7a). Denn obwohl in



einem Fall die Dichte eines nichtmagnetischen Defektes und im anderen Fall die Dichte der magnetischen  $Mn_I$  geändert wird gleichen sich die Kurven erheblich: So ist die Kurve von C100401B (ag) fast deckungsgleich mit der 2 min getemperten C100401A-Probe und C100401C (ag) liegt nahezu perfekt zwischen den 1 h und 2 h getemperten Proben der Annealing-Serie. Somit scheinen die  $Mn_I$  auf die gleiche Art zur Lokalisierung beizutragen wie die Arsen-Antisite-Defekte.

**Vergleich mit MIT bei  $c_{Mn} \approx 1\%$ :** Einen bedeutenden Unterschied zum Metall-Isolator-Übergang zwischen 1% und 2% Mangangehalt weisen beide eben besprochenen Serien auf (Abbildung 6.7a):

Zwar ähnelt die  $\rho(T)$ -Kurve der isolierenden 1%-Probe dem Verlauf der entsprechenden hochdotierten Proben bei hohen sowie tiefen Temperaturen, doch zeigen sich auch Abweichungen: Bis auf einige wenige, besonders stark isolierende Proben wie C100401A (ag) zeigten die hoch dotierten, isolierenden Proben einen in Teilen konvexen  $\rho(T)$ -Verlauf bei logarithmischer Auftragung wie in Abbildung 6.7.

Mit der Novak-Methode kann dies als ein Zeichen eines ferromagnetischen Übergangs gedeutet werden (Abschnitt 5.6), auch wenn in den entsprechenden Ableitungen nur ein schwach ausgeprägtes und lokales Maximum zu finden ist. Trifft diese Annahme zu, so findet der MIT durch Defekte bei hohen Mangankonzentrationen nicht zeitgleich mit einem Einsetzen des Ferromagnetismus' statt. Um diesen Umstand näher zu beleuchten wurden von Matthias Sperl SQUID-Messungen an der Probenserie C100401A bis C durchgeführt, welche im folgenden Abschnitt besprochen werden.

**Magnetismus bei isolierenden Proben:** Wie die SQUID-Daten in Abbildung 6.4a) belegen, sind alle Proben der Serie bei tiefen Temperaturen eindeutig ferromagnetisch. Das bei 10 K gemessene magnetische Moment der drei Proben liegt dabei sogar in der gleichen Größenordnung wie die Werte der getemperten Versionen in Abbildung 6.4b).

Die Form der Magnetisierungskurven in Abbildung 6.8a) ist linear bis leicht konkav und entspricht nicht einem Standard-Mean-Field-Verhalten. Hierfür existieren verschiedene Interpretationsmöglichkeiten (Kapitel 4):

Für die modifizierten Mean-Field-Modelle spricht, dass die Lochdichte der Proben wegen der hohen Defektdichte erheblich geringer als die Störstellendichte ist. Aber auch die Voraussetzung der Aufweichung der Magnonendispersion über eine erhöhte Unordnung scheint erfüllt zu sein, was das starke Lokalisierungsverhalten der Proben A und B bei tiefen Temperaturen zeigt.

Das zeitgleiche Auftreten von Ferromagnetismus und Isolation ist mit dem Zener-Modell nicht ohne weiteres in Einklang zu bringen. Die Erklärung, dass der Ferromagnet aus einem Netzwerk aus voneinander isolierten, magnetischen Bereichen besteht, erscheint unwahrscheinlich, da nach [Dun10] der Magnetismus in GaMnAs ab einer Längenskala von 2 nm homogen ist – auch bei isolierenden Proben. Insofern ist die Einbeziehung von lokalisierten Ladungsträgern bei der Vermittlung des Ferromagnetismus zwingend notwendig. Dadurch würde die Ladungsträgerdichte zu einer lokalen Größe werden, die von Ort zu Ort variiert, wodurch die abgerundeten Maxima bei  $\frac{d\rho(T)}{dT}$  erklärt werden können (Abbildungen 5.18a) und 5.19a)).

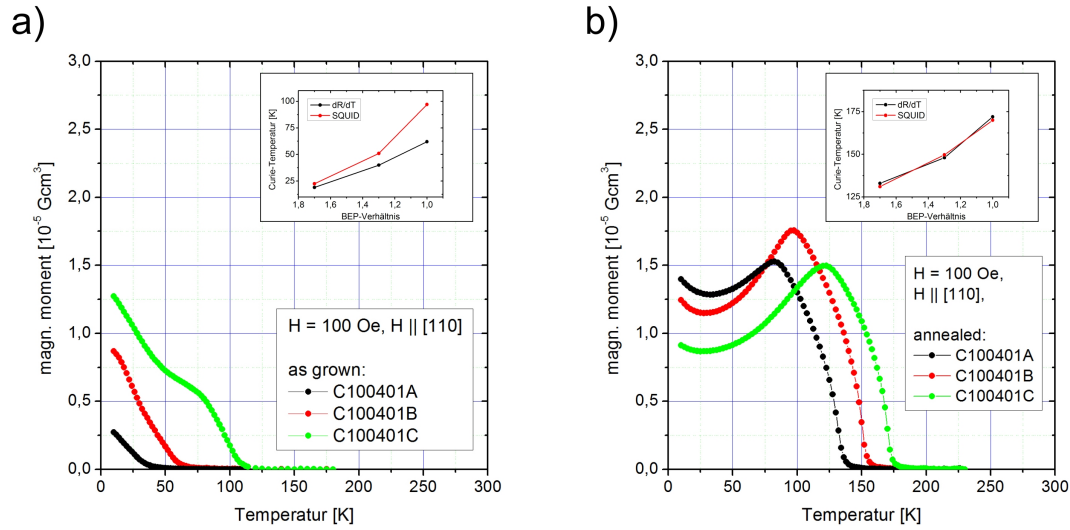


Abbildung 6.8: SQUID-Messungen des temperaturabhängigen magnetischen Moments der Proben C100401A bis C aus Abbildung 6.7: a) Proben as grown; b) in getempertem Zustand. Insets:  $T_C$  aus den Transportmessungen verglichen mit  $d^2M/dT^2 = 0$  aus den SQUID-Daten.

Wie in Abschnitt 5.6 bereits angesprochen, liefert die Novak-Methode bei den stark kompensierten Proben zu geringe Werte für die Curie-Temperatur. Dieser Sachverhalt ist im Einsatz von Abbildung 6.8a) dargestellt. Somit kann die Novak-Methode in diesen Bereich maximal dafür angewendet werden, die Existenz einer ferromagnetischen Phase bei tiefen Temperaturen nachzuweisen. Mit dem lokalen Maximum wird vielmehr angezeigt, bei welcher Temperatur sich die Magnetisierung des Systems am schnellsten erhöht.

**Optimal gewachsene, getemperte Proben:** Die getemperten Proben der Serie verhalten sich im Gegensatz zu den eben besprochenen fast wie erwartet:

Das aus den SQUID-Messungen ermittelte  $T_C$  stimmt sehr gut mit den Werten aus dem Transport überein. Zudem sind die Verläufe der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung wie schon die  $\rho(T)$ -Kurven in Abbildung 6.4b) einander sehr ähnlich (Abbildung 6.8b). Bei  $T \approx T_C$  besitzen sie eine Form, welche gut mit dem Mean-Field-Modell vereinbar ist, so dass bei  $T = T_C$  von einer leichten Achse in Richtung [110] ausgegangen werden kann. Dies ist für getemperte Proben durchaus üblich und kann phänomenologisch mit einer zusätzlichen uniaxialen Komponente in der Anisotropie beschrieben werden. Ihre Herkunft ist aber noch nicht vollständig geklärt (siehe Abschnitt 4.1).

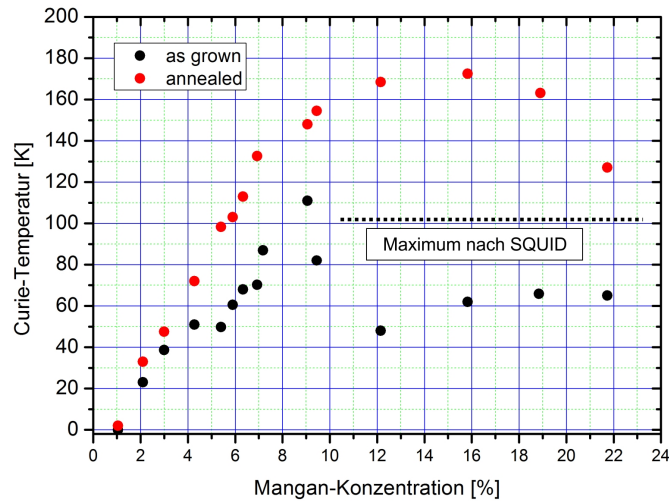
Bei dem Einbruch der Magnetisierung unterhalb von ca. 100 K handelt es sich um einen Reorientierungsübergang der Magnetisierung, wie er schon von [Saw05] beschrieben wurde. In Abschnitt 6.4.3 wird noch näher auf die Anisotropie dieser Proben eingegangen.

Auch das  $\rho(T)$ -Verhalten der gering dotierten, getemperten Proben wird durch die unter optimalen Bedingungen gewachsenen, getemperten Proben mit hohem Mangangehalt fortgesetzt. Dies zeigt etwa die Probe C100401C (ann) in Abbildung 6.7a), welche sich

nahtlos an die grauen Kurven anfügt. Allerdings tritt bei dieser Entwicklung in zweierlei Hinsicht eine deutliche Sättigung ein:

Sowohl die Curie-Temperatur, als auch die Leitfähigkeit bei 4,2 K und Raumtemperatur erreichen bei etwa 15,8 % ein flaches Maximum (Abbildungen 6.9 und 6.10). Eine weitere Steigerung des Mangangehalts über das Optimum hinaus führt jedoch, außer dass  $T_C$  sinkt und die spezifischen Widerstände steigen, nicht zu neuen Effekten.

Abbildung 6.9: Die für die jeweilige Mangan-Konzentration maximal erreichte Curie-Temperatur bei 2-dimensionalem Wachstum; ermittelt nach der Novak-Methode. Die Werte der ungetemperten Proben werden für  $c_{Mn} > 10\%$  teilweise deutlich unterschätzt.



Es verbleibt somit die drängende Frage, was die Curie-Temperatur bei den getemperten Proben begrenzt. Sowohl die Curie-Temperatur als auch die spezifischen Widerstände sind zwischen 10 % und 18 % Mangan annähernd konstant. Die Begrenzung der Curie-Temperatur kann deshalb nicht alleine durch eine antiferromagnetische Nächste-Nachbar Wechselwirkung verursacht sein, sonst würde bei Mangan-Konzentrationen oberhalb des  $T_C$ -Maximums der Widerstand weiter sinken. Auch eine Zunahme der Lokalisierung der Ladungsträger, wie sie bei den ungetemperten Proben vorkommt, würde vor allem den Widerstand einer Probe erhöhen, nicht zwingend  $T_C$  beschränken oder senken. Die  $As_{Ga}$ -Defekte, welche in den getemperten Proben den Hauptteil der Defekte stellen, erscheinen wegen der extrem hohen benötigten Dichten als alleinige Ursache für das Verhalten ebenfalls nicht geeignet zu sein.

Eine Möglichkeit zur Erklärung könnte eine Art Autokompensationseffekt darstellen, in dem die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung von  $Mn_{Ga}$  nicht nur auf ihre magnetische Auswirkung, sondern auch auf die Dotier-Effizienz hin betrachtet wird. Um dies nachzuweisen wäre allerdings die aufwendige Bestimmung der Ladungsträgerdichten der entsprechenden Proben bei hohen Feldern nötig.

Die ungetemperten Proben mit hoher Mangan-Konzentration weisen bei 4,2 K deutlich höhere Widerstände im Vergleich zu den Proben mit unter 10 % Mangangehalt auf. Die höchste Curie-Temperatur letzterer konnte aber mit C100401C (ag) beinahe erreicht werden.



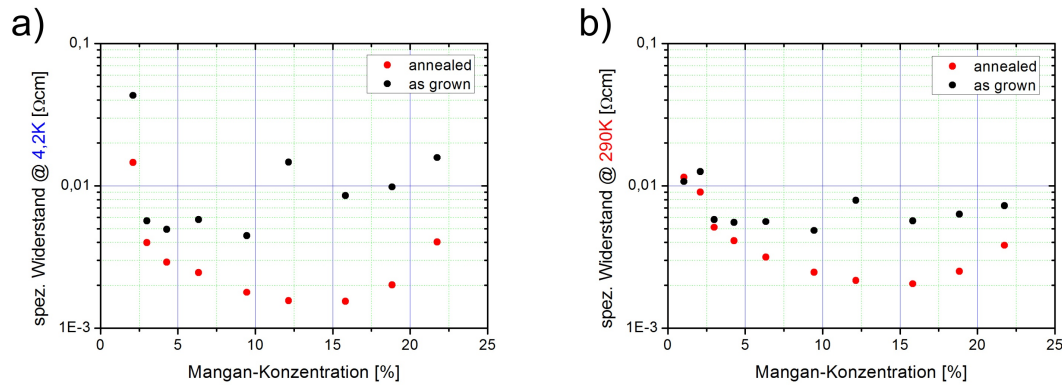


Abbildung 6.10: Der spezifische Widerstand der Proben aus Abbildung 6.9 in Abhängigkeit der Mangankonzentration bei (a) 4,2 K und (b) Raumtemperatur.

**Fazit:** Insgesamt kann ferromagnetisches GaMnAs in einem sehr breiten Spektrum von spezifischen Widerständen und Curie-Temperaturen hergestellt werden. Selbst isolierende Schichten können Ferromagnetismus zeigen. Somit lassen sich  $T_C$  und  $\rho$  gezielt durch Mangangehalt, Annealing oder auch den gezielten Einbau von Arsen-Antisite-Defekten maßschneidern. Einzig das Anisotropieverhalten muss für einzelne Proben überprüft werden.

## 6.4 Beobachtungen am Rande

### 6.4.1 Interpretation der Messungen von $p$ und $\mu$

Wie bereits in Kapitel 5 dargestellt, sind die bei Raumtemperatur bestimmten Ladungsträgerdichten und Beweglichkeiten stark durch den Einfluss des Anomalen Halleffekts verfälscht. Dies wird deutlich bei der Betrachtung der Graphen von Abbildung 6.11, in denen die Abhängigkeit von  $p$  und  $\mu$  von der Mangan-Konzentration dargestellt ist:

Das Verhalten von  $p$  und  $\mu$  scheint auf den ersten Blick wenig schlüssig: Mit zunehmender Mangan-Konzentration nimmt die gemessene Beweglichkeit zu, die Ladungsträgerdichte hingegen schwankt sehr stark und nimmt tendenziell ab. Aufgrund der mit  $c(Mn)$  steigenden Unordnung und Defekt-Dichten wäre aber eine Steigerung der Beweglichkeit nur zu erwarten, wenn zeitgleich die Ladungsträgerdichte zunimmt, um die Defekte abzuschirmen. Somit sind die Messungen inkonsistent.

Das beschriebene Verhalten wird aber verständlich, sobald man den Anomalen Hall-Effekt in die Überlegungen mit einbezieht:

Die Zunahme der Ladungsträgerdichte, wie sie für Mangankonzentrationen bis 10 % bei tiefen Temperaturen in [Jun05] nachgewiesen wurde, erhöht auch den Beitrag des AHE zur Hallspannung. Somit wird mit steigendem Mangangehalt die Ladungsträgerdichte mehr und mehr unterschätzt. Die Abnahme des spezifischen Widerstandes, führt in Folge dessen schließlich zur vermeintlichen Zunahme der Beweglichkeit.

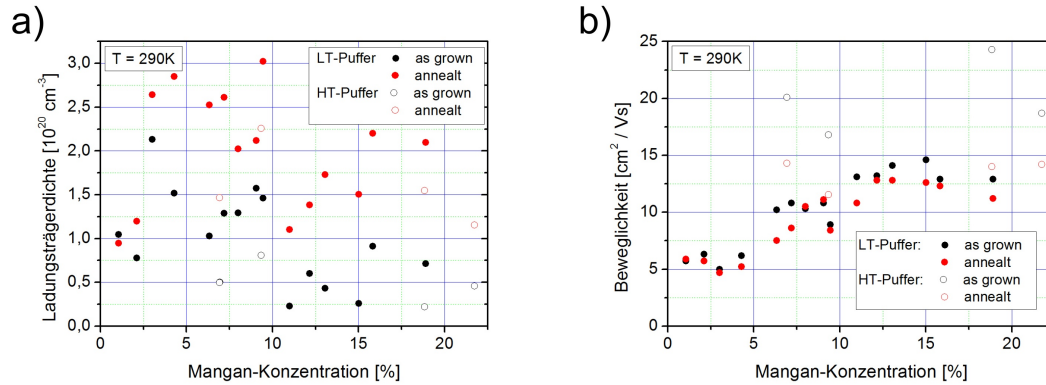


Abbildung 6.11: Die aus Raumtemperatur-Messungen bestimmten Ladungsträgerdichten und Mobilitäten in Abhängigkeit der Mangan-Konzentration. Wie in den Abbildung 6.9 und 6.10 wurden die Proben mit dem jeweils höchsten  $T_C$  verwendet.

In Abbildung 6.10 wird zudem deutlich, wie stark der in Abschnitt 5.5 beschriebene Effekt der S-förmigen Anomalie in den RT-Hallmessungen ist. Durch den Übergang von einem LT-GaAs auf einen HT-GaAs Puffer wird die Steigung der Hall-Kurve bei  $B = 0$  T verringert, was sich auf die Werte von  $p$  und  $\mu$  auswirkt: Während die durchschnittliche „Reduktion“ der Ladungsträgerdichte bei HT-Puffern aufgrund der großen Streuung der Werte kaum ins Auge fällt, ist die „Steigerung“ der Beweglichkeit überdeutlich.

#### 6.4.2 Pufferschichten

Die im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten GaMnAs *bulk*-Proben wurden auf unterschiedliche Schichten als Unterbau gewachsen. Im Folgenden soll der ihr Einfluss zusammenfassend dargestellt werden.

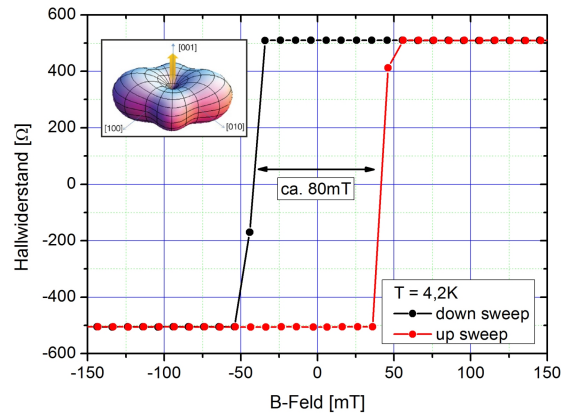
**LT-GaAs / HT-GaAs / HT-AlAs / LT-AlGaAs:** Neben den in Abschnitt 5.5 beschriebenen Anomalien im Transport bei Raumtemperatur, war zwischen den hauptsächlich als Unterbau verwendeten LT-GaAs und HT-GaAs Schichten kein Unterschied in den magnetischen oder den Transporteigenschaften bei tiefen Temperaturen nachweisbar. Dies belegt beispielsweise das Probenpaar C101020B und C101110B. Das gleiche gilt auch für LT- $Al_{0,8}Ga_{0,2}As$  (C090313A) oder HT-AlAs (C101129C).

Selbst eine  $1\ \mu m$  dicke und entartet dotierte Schicht GaAs:Si hatte keinen messbaren Einfluss auf die Curie-Temperatur, was von Matthias Sperl durch SQUID-Messungen an den Proben C100305B und C100305C nachgewiesen wurde.

**InGaAs:** Mit einem Puffer aus relaxiertem  $In_{0,15}Ga_{0,85}As$  konnte in Probe C110415C das GaMnAs tensil verspannt gewachsen werden. Wie in Abschnitt 4.1 erläutert, erhält man dadurch eine leichte Achse der Magnetisierung senkrecht zur Schichtebene, was sich durch eine Hysterese in der Hallspannung nachweisen lässt (Abbildung 6.12). Mit 50 K (*as grown*) und 98 K (*annealed*) liegen die Curie-Temperaturen der Probe genau dort, wo

man sie auch für eine kompressiv verspannte, also z.B. auf LT-GaAs gewachsene GaMnAs-Probe mit 5,4% Mangan erwarten würde (vgl. auch [Mat04]).

Abbildung 6.12: Hallmessung der Probe C110415C (ag). Die magnetisch leichte Richtung senkrecht zur Probenebene verursacht eine Hysterese. Inset: Die freie Energie einer tensil verspannten GaMnAs-Schicht (Aus [Lee08]).



Bei all dem ist es bemerkenswert, dass über die Änderungen in der Valenzbandstruktur zwar die leichte Richtung der Magnetisierung geändert, die Curie-Temperatur hingegen nicht merklich beeinflusst wird.

**Getempertes LT-GaAs** Die einzige Pufferschicht, welche die Curie-Temperatur von GaMnAs merklich beeinflusste war eine 10 nm dicke Schicht aus bei 450 °C getempertem LT-GaAs in der Probe C101209B. Verglichen mit C101209A, welche auf (Standard-) LT-GaAs gewachsen wurde, sank die Curie-Temperatur nach dem Annealing von 154 K auf 65 K. Im *as grown* Zustand war die Probe bei tiefen Temperaturen isolierend, während C101209A im Transport bereits ein  $T_C$  von etwa 63 K aufwies.

Ein solcher Effekt legt die Vermutung nahe, dass das getemperte LT-GaAs bereits das Wachstum des GaMnAs negativ beeinflusst und nicht nur einfach die Ladungssträgerdichte senkt. Wie schon in Abschnitt 3.4 erläutert, wird nämlich die Defekt-Dichte im LT-GaAs durch das Ausheizen in der Wachstumschamber reduziert. Als Alternative Erklärung wäre aber auch eine Ladungsträger-Verarmung durch die Schottky-Barrieren der As-Cluster denkbar.

### 6.4.3 uniaxiale Anisotropie bei hohen Mangankonzentrationen

In diesem Abschnitt wird noch einmal auf die Proben-Serie C100401A bis C eingegangen. Wie bereits in Abbildung 6.8 dargestellt, durchlaufen die getemperten Proben der Serie unterhalb von 100 K einen Reorientierungsübergang.

Gestützt werden kann diese Erklärung kann durch die  $m(H)$ -Kurven in Abbildung 6.13: Besonders bei C100401C (ann) in Abbildung 6.13c) wird deutlich, dass es sich bei der [110]-Richtung bei 10 K um eine schwere Richtung der Magnetisierung handelt:  $m(H)$  weist keine Remanenz auf und verhält sich bis zur Sättigung fast linear. Mit der Erhöhung der Arsen-Antisite-Dichte über B nach C100401A (ann) entfernt sich die magnetisch schwere

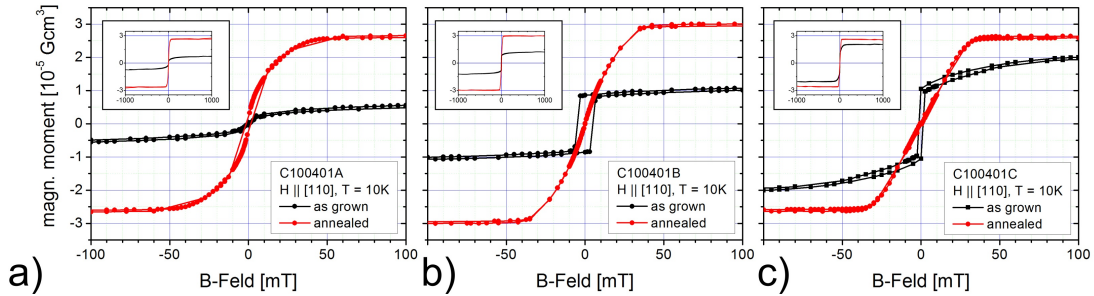


Abbildung 6.13: SQUID Messungen des magnetischen Moments der Proben C100401A bis C bei 10 K in getemperten und as grown Zustand. Insets: Messungen bis 1 T

Richtung von  $[110]$ , was sich in der zunehmend abgerundeten Form der Kurven äußert. Dies deckt sich mit der Beobachtung in Abbildung 6.8b) in der bei tiefen Temperaturen das gemessene magnetische Moment von Probe A höher liegt als das von C.

Noch auffälliger ist der Übergang von C100401C (ann) zu C100401C (ag), verursacht durch den Einfluss der Mangan-Interstitial-Defekte. Der Ummagnetisierungsprozess der ungetemperten Probe deutet dabei stark auf eine leichte  $[100]$ -Richtung und damit auf eine starke kubische Anisotropie bei 10 K hin: Der Verlauf der Magnetisierung kombiniert demnach ein Schalten zwischen den leichten  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen bei  $B = 0$  T mit einer anschließenden, kohärenten Rotation zur schweren  $[110]$ -Richtung des äußeren Magnetfeldes.<sup>3</sup>

Letztendlich kann auch an dieser Stelle mit den hier vorliegenden Daten die Herkunft der uniaxialen *inplane*-Anisotropie nicht geklärt werden. Zwar scheint über die  $As_{Ga}$ - und  $Mn_I$ -Defekte ein Einfluss der Ladungsträgerdichte wie in [Saw05] gefordert gegeben, doch wird mit den Defekten auch die Verspannung des Kristalls geändert. Zugleich konnte man in den Synchrotron-Beugungsexperimenten von [Kop11] keinerlei trigonale Verspannung nachgewiesen werden, welche für das Modell von [Saw05] benötigt würde.

Nach [Kop11] wird nun  $[1\bar{1}0]$  zur leichten Richtung, weil wegen der Stapelfehler (Abschnitt 4.1) der mittlere Abstand zwischen den  $Mn_{Ga}$  reduziert ist. Eine Erklärung für den Einfluss der  $Mn_I$  und  $As_{Ga}$ -Defekte gestaltet sich damit aber problematisch. Denn wegen des Zusammenhangs zwischen  $Mn_{Ga}$  und  $Mn_I$  ([Jun05], Abschnitt 3.4) müsste auch der Einbau der  $Mn_I$  anisotrop erfolgen, was sich wiederum in einer trigonalen Verspannung äußern sollte. Eine solche Verspannung wurde aber in [Kop11] nicht gemessen.

#### 6.4.4 HXPES-Messungen am Valenzband

Nachdem wie bisher in Kapitel 6 geschildert große Fortschritte bei der Erschließung des Parameterraums von GaMnAs gemacht wurden, stellte sich umso drängender die Fra-

<sup>3</sup>Bei der künftigen Modellierung ungetempelter GaMnAs-Proben sollte auch die große Steigerung der Sättigungsmagnetisierung von C100401A (ag) durch das Annealing bedacht werden. Sie kann durch eine Steigerung der  $Mn_I$ -Konzentration gegenüber C100401C (ag) nicht erklärt werden, da diese bei beiden Proben in etwa gleich sein muss, was die Sättigungsmagnetisierung der entsprechenden getemperten Proben belegt.

ge nach dem genauen Verlauf der DOS an der Valenzbandkante, also ob Valenz- und Störstellenband miteinander verschmolzen sind oder nicht. Um diese Frage zu beantworten und um den genauen Einfluss des Mangans auf die DOS von GaMnAs zu klären, wurden einige im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben von G. Panaccione am SPring8-Synchrotron in Harima, Japan mit HXPES untersucht.

Bei HXPES (hard X-ray photo emission spectroscopy) wird Synchrotron-Strahlung im Bereich von 4 kV bis 10 kV verwendet, um Elektronen aus dem Kristall herauszuschlagen und spektroskopisch zu untersuchen. Der größte Vorteil von HXPES besteht dabei in seiner Sensitivität für *bulk*-Eigenschaften was bedeutet, dass die Informationstiefe beträgt bei den vorgestellten Experimenten mehr als 10 nm beträgt. Ergänzend kann auch hier mit weicher Synchrotronstrahlung gemessen und somit der Einfluss zu den Oberflächen-nahen Zustände bestimmt werden (Abschnitt 7.4).

Die genaue Funktionsweise von HXPES und die möglichen Anwendungsbereiche werden ausführlich in [Kob09] beschrieben.

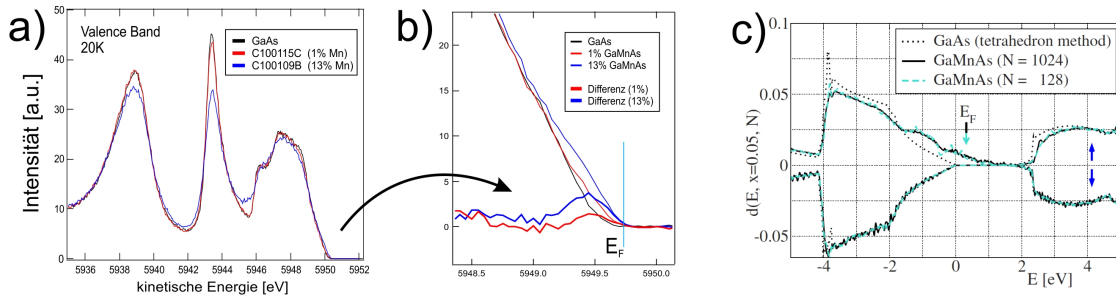


Abbildung 6.14: a) HXPES-Messungen Valenzbands von C100115C (ag), C100109B (ag) sowie eines GaAs-Substrats. b) Ausschnitt aus a) an der VB-Kante: Die Differenz der GaMnAs-Signale zum Substrat ergibt den Mangan-Beitrag. c) DFT-Berechnungen der DOS aus [Tur08]

In Abbildung 6.14a) sind die HXPES-Messungen an den Proben C100115C (ag), C100109B (ag) sowie einem GaAs-Substrat dargestellt. Sie zeigen den Verlauf der Zustandsdichte über das gesamte Valenzband hinweg. Die Mangankonzentration der GaMnAs-Schichten betrug 1 % bzw. 13 %. Während C100115C (ag) paramagnetisch war, wies C100109B (ag) eine Curie-Temperatur von 80 K auf.

Durch Bildung der Differenz der HXPES-Signale zwischen Substrat und den GaMnAs-Proben kann die Mangansignatur in der jeweiligen GaMnAs-DOS ermittelt werden. Der Verlauf unmittelbar an der Valenzband-Kante wird in Abbildung 6.14b) gezeigt. Leider ist die Auflösung des Verfahrens von maximal 100 meV noch zu gering, als dass sich die Frage, ob das Störstellenband vom Valenzband abgespalten oder mit ihm verschmolzen ist, endgültig beantworten ließe. Trotzdem kann man aus den Messungen zwei Erkenntnisse gewinnen:

Zum einen unterscheiden sich C100115C (ag) und C100109B (ag) nur graduell und nicht qualitativ in den Abweichungen vom Substrat. Somit scheint auch der Unterschied in den Zuständen zwischen paramagnetischer und ferromagnetischer Phase gering bezüglich der 100 meV großen Messungenauigkeit sein. Dies ist deshalb von Bedeutung weil Ohya, der sich in seinen Untersuchungen für ein abgespaltenes Störstellenband ausspricht [Ohy11], eine minimale Lücke von 30 meV angibt, und der mögliche Größe der Lücke somit experi-

mentell bereits stark eingeschränkt ist.

Zum anderen ist die gemessene Änderung der DOS durch das Mangan direkt an der Bandkante sehr gering, wenn man ihren Verlauf mit theoretischen Berechnungen aus der Literatur vergleicht (Abbildung 6.14c). Dies könnte wie in [Mas10] angedeutet darauf hinweisen, dass Korrelationen in den Zuständen für den Ferromagnetismus eine größere Rolle spielen als bisher angenommen.

# Kapitel 7

## Dünne Schichten

In diesem Kapitel werden GaMnAs-Schichten besprochen, die eine Schichtdicke von weniger als 10 nm aufweisen: Der Fokus liegt dabei auf zwei Probenserien mit 7 % bzw. 17 % Mangangehalt, in denen schrittweise die Schichtdicke reduziert wurde. Ihre Eigenschaften werden u.a. anhand von *gating*-Experimenten aus der Literatur besprochen. Denn diese stellen zugleich zusammen mit dem Proximity-Effekt von Eisen auf GaMnAs (Anhang C) das Hauptanwendungsgebiet für dünne GaMnAs-Schichten dar.

Abschließend wird das Isolationsverhalten extrem dünner GaMnAs-Schichten unter Zuhilfenahme von Oberflächen- und *bulk*-sensitiver Messungen mit Synchrotron-Strahlung analysiert.

### 7.1 Mangankonzentration 7 %

In Abbildung 7.1 sind die spezifischen Widerstände einer Reihe von Proben mit abnehmender Schichtdicke dargestellt. Ihr Mangangehalt liegt mit etwa 7 % noch unterhalb des Sättigungsbereichs (Abbildung 6.9). Sie sind deshalb in etwa vergleichbar mit Proben, die in [Gar10] beschrieben wurden. Anders als dort wurden aber keine LT-AlGaAs-Puffer verwendet, sondern LT-GaAs bzw HT-GaAs im Falle der 19,2 nm dicken GaMnAs-Schicht.

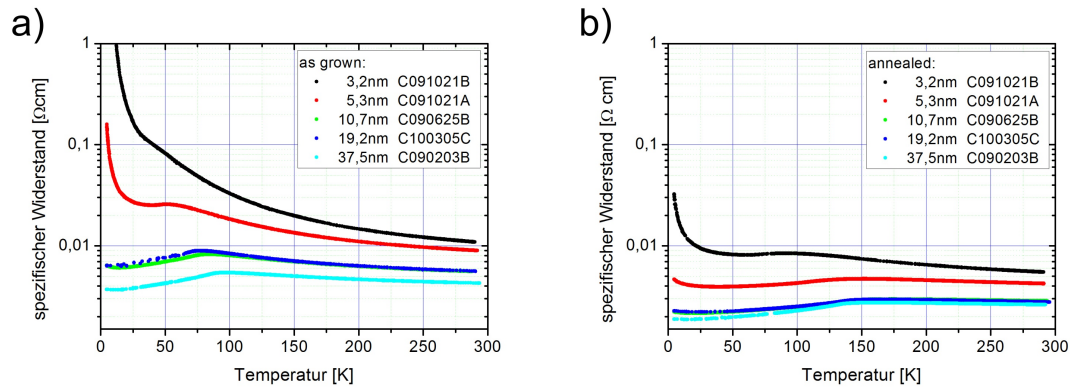


Abbildung 7.1: Der spezifische Widerstand dünner Proben im ungetemperten Zustand (a) und nach dem Standard-Annealing (b).



Die Schichten mit einer Dicke von 10 nm und darüber weisen noch *bulk*-Eigenschaften auf: Vor allem nach dem Annealing ändern sich weder Curie-Temperatur noch spezifischer Widerstand signifikant. Die Proben mit 3 nm und 5 nm GaMnAs zeigen hingegen im *as grown* Zustand einen starken Anstieg des spezifischen Widerstandes für  $T \rightarrow 0$  K. Gleiches gilt auch noch bei der getemperten Version von C091021B (3 nm), während C091021A (ann) zeigt bei 5 nm Schichtdicke nur einen moderaten Anstieg in  $\rho(T)$  aufweist, so dass diese Schicht einen Übergang zum *bulk*-Verhalten darstellt.

Der graduelle Anstieg des spezifischen Widerstands bei tiefen Temperaturen wird in einem einfachen Bild dadurch erklärt, dass ein zunehmender Anteil der freien Ladungsträger dazu dient, die ungesättigten Bindungen des Kristalls abzuschirmen. Es ist deshalb der direkte Einfluss der Oberfläche und nicht der der Punktdefekte, welcher die GaMnAs-Schicht verarmt. Insgesamt sinkt also die Ladungsträgerdichte, was wiederum  $T_C$  reduziert. Weil die verbleibenden Ladungsträger durchschnittlich stärker an ihre Mangan-Störstellen gebunden sind, und  $E_F$  die Mobilitätsgrenze überschreitet, steigt der spezifische Widerstand für  $T \rightarrow 0$  K entsprechend deutlich an, da nach der Fermiverteilung mit sinkender Temperatur immer weniger Ladungsträger delokalisiert sind.

In dem experimentell zugänglichen Temperaturbereich von  $T > 4,2$  K zeichnet sich kein eindeutiges polynomisches oder exponentielles Verhalten ab. Somit können keine Rückschlüsse auf die exakten Transportmechanismen in diesem Temperaturbereich gezogen werden, wie dies in [Neu08a], [Neu07] oder [Gar10] durchgeführt wurde.

Ähnlich den stark durch Defekte kompensierten Proben aus Abschnitt 6.3 sind die dünnsten untersuchten GaMnAs-Schichten trotz ihres hohen Widerstands bei 4,2 K ferromagnetisch, was die SQUID- bzw. MOKE-Messungen in Abbildung 7.2 belegen. Somit ist bei diesen Schichten – anders als in [Gar10] dargestellt – keine LT-AlGaAs-Barriere notwendig, um den Ferromagnetismus aufrecht zu erhalten.

Nach den SQUID- und MOKE-Messungen in Abbildung 7.2 betragen die Curie-Temperaturen der 3 und 5 nm-Schichten 38 K und 47 K im ungetemperten Fall bzw. 71 K und 110 K nach dem Annealing. Beides liegt jeweils signifikant unter den Werten der 19,2 nm-Probe mit 71 K (*as grown*) und 138 K (*annealed*).

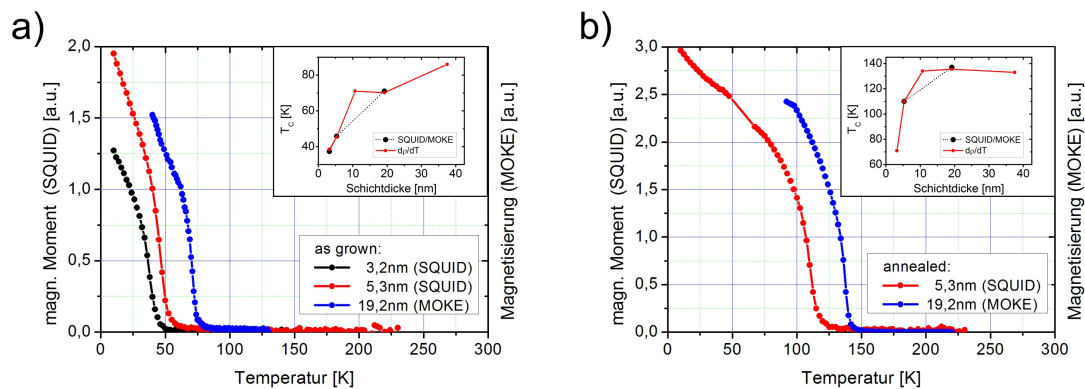


Abbildung 7.2: SQUID- und MOKE-Messungen des magnetischen Moments der Proben aus Abbildung 7.1: a) ungetemperte Proben b) getemperte Proben. Insets: Vergleich der aus SQUID/MOKE ermittelten Curie-Temperaturen mit der Novak-Methode.



Anders als bei den isolierenden, stark kompensierten Proben aus Abschnitt 6.3 weichen die mit SQUID oder MOKE ermittelten  $T_C$ -Werte nicht von denen aus den Transportmessungen ab, sondern liefern nahezu identische Werte (Abbildung 7.2, *insets*). Der unmittelbare Grund hierfür ist das klassische konvexe Temperaturverhalten der Magnetisierung  $M$  bei  $T = T_C$ : Die größte Änderung von  $M$  in der magnetischen Ordnung, und darauf ist die Novak-Methode sensitiv, findet also bei  $T = T_C$  statt. Die tiefer liegende Ursache hierfür muss aber in der erhöhten Defektdichte der eben genannten Proben liegen, welche über Unordnung oder reduzierte Ladungsträgerdichte zu den konkaven  $m(T)$ -Kurven führt.

## 7.2 Die Verarmungszone

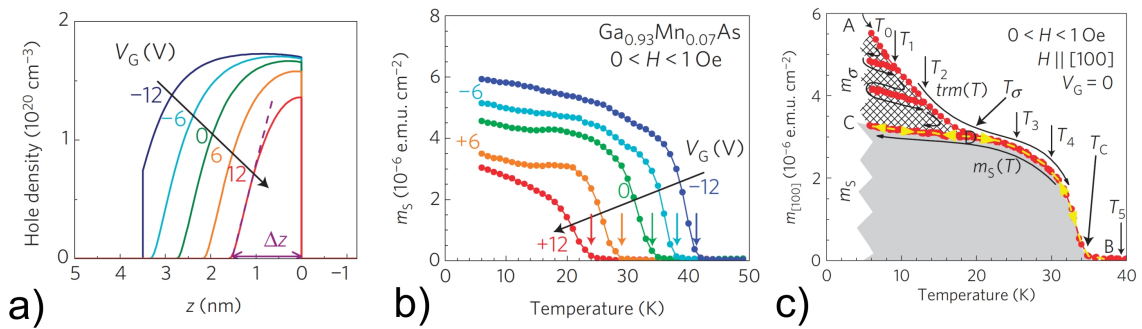


Abbildung 7.3: Experimente von [Saw09] zur Verarmung von GaMnAs: a) Berechnete Änderung des Ladungsdichte-Profiles durch eine gate-Spannung b) Auch das  $T_C$  einer dünnen GaMnAs-Schicht kann verschoben werden (SQUID-Messung). c) Neben der ferromagnetischen Phase konnte in [Saw09] noch ein weiteres magnetisches Moment  $m_\sigma$  beobachtet werden, das sich superparamagnetisch verhielt. Alle Abbildungen aus [Saw09]

Um das Verhalten der dünnen Schichten aus dem letzten Abschnitt besser zu verstehen, lohnt eine nähere Betrachtung der Veröffentlichung von M. Sawicki [Saw09]. Hier wurden ähnlich dünne GaMnAs-Proben mit ebenfalls 7 % Mangangehalt hergestellt. Allerdings waren die Untersuchungen des Materials noch erheblich umfangreicher:

Durch die Verwendung eines *top gate* war es möglich die Ladungsträgerdichte und die Verarmung an der Oberfläche einer 3,5 nm dicken GaMnAs-Schicht zu variieren (Abbildung 7.3a). Ohne *gate* zeigte diese GaMnAs-Schicht bei 4,2 K isolierendes Verhalten.

Durch eine *gate*-Spannung konnte die Curie-Temperatur in einem Bereich von 24 K bis 40 K verschoben werden<sup>1</sup>. In der Diskussion um die Bandstruktur von GaMnAs wurde dieser Umstand als ein Argument für das Zener-Modell gewertet: Unter anderem deshalb, weil durch die Erhöhung der Ladungsträgerdichte von ihrem Minimalwert aus bis zum Maximum auch  $T_C$  monoton stieg. Im Gegensatz dazu fordern einige Impurity-Band-Modelle, dass  $T_C$  nach dem Erreichen eines Maximums durch eine weitere Steigerung der Ladungsträgerdichte wieder gesenkt wird [May10].

<sup>1</sup>Dieser Effekt wurde von Fabian Eigenmann in seiner Diplomarbeit mit einer im Rahmen dieser Arbeit hergestellten, 5 nm dicken GaMnAs-Schicht reproduziert [Eig12]. Die Curie-Temperatur ließ sich hierbei zwischen 55 K und 71 K verschieben.

Eine zweite wichtige Erkenntnis von [Saw09] war der Nachweis einer Art superparamagnetischen Phase nahe der Oberfläche, welche neben den ferro- und paramagnetischen Komponenten existiert. Sie äußerte sich in einer zusätzlichen Magnetisierungskomponente, welche sich in SQUID-Messungen beim Abkühlen unter einem äußeren Feld von 1 kOe zeigte (Abbildung 7.3c). Durch Erwärmen ohne Feld konnte die zusätzliche Magnetisierung irreversibel aufgehoben werden, oberhalb einer Blocking-Temperatur  $T_\sigma$  war sie komplett ausgelöscht.

Dieses Verhalten legt nahe, dass das Mangan an der Grenze der Verarmungszone in magnetischen Clustern vorliegt, passend zum Bild des Superparamagnetismus. Als Ursache hierfür werden in [Saw09] Fluktuationen in der lokalen Zustandsdichte angeführt, wie sie etwa in den STM-Experimenten von Richardella [Ric10] (Abbildung 7.9) nachgewiesen wurden.

In den SQUID-Messungen der 3 nm und 5 nm dünnen Proben aus Abbildung 7.2, welche bei einem geringen äußeren Feld von 10 mT durchgeführt wurden, spielt eine superparamagnetische Phase jedoch keine Rolle. Es sei jedoch an dieser Stelle angemerkt, dass auch GaMnAs *bulk*-Proben einen ähnlichen Anstieg in dem mit SQUID gemessenen magnetischen Moment für  $T \rightarrow 0$  K zeigen können, wenn die Messung unter einem starken äußeren Feld statt findet (Anhang C.3).

### 7.3 Mangankonzentration 17 %

Um auch bei sehr dünnen GaMnAs-Schichten hohe Curie-Temperaturen zu erreichen, wurde in der folgenden Probenserie der Mangangehalt auf 17 % erhöht und dabei der Umstand ausgenutzt, dass beim Wachstum dünner Schichten die Substrat-Temperatur im Vergleich zu *bulk*-Proben bei gleichem As-Fluss etwas erhöht werden kann. Die 8,2 nm dicke Probe in den  $\rho(T)$ -Kurven der Abbildungen 7.4 und 7.6 (C110714C) entstand so direkt an der Grenze zur Bildung von MnAs-Clustern:

Um möglichst nahe an die Phasengrenze zu gelangen, wurde analog zu Abschnitt 6.2.2 die Substrat-Temperatur von C110714A über C110714B nach C110714C erhöht (165 °C, 172 °C und 180 °C). Das BEP-Verhältnis (1,1 : 1) und die Schichtdicke blieben konstant.

Ausgehend von C110714C sinkt in den darauf folgenden Proben lediglich die Schichtdicke von 5,9 nm über 4,1 nm auf 2,9 nm (Proben C110719A, C110719B und C110719C). Dieses Vorgehen lässt zwar für die dünnsten Proben der Serie noch etwas Raum für weitere Optimierungen, doch dafür ist die Systematik in den Proben größer und genauer festgelegt.

Die Curie-Temperaturen der im folgenden vorgestellten Messungen wurden ausschließlich mit der Novak-Methode bestimmt. SQUID-Daten liegen aufgrund beschränkter SQUID-Kapazitäten nicht vor.

**ungetemperte Proben:** Der Verlauf des spezifischen Widerstands der ungetemperten Proben in Abbildung 7.4a) zeigt wie schon bei den dünnen Proben mit 7 % Mangan-Gehalt einen Metall-Isolator-Übergang. Wie dort wird der MIT im Bereich 4 nm bis 6 nm erreicht und C110719C (ag) zeigt mit einer Schichtdicke von 2,9 nm schließlich eindeutig isolierendes Verhalten.

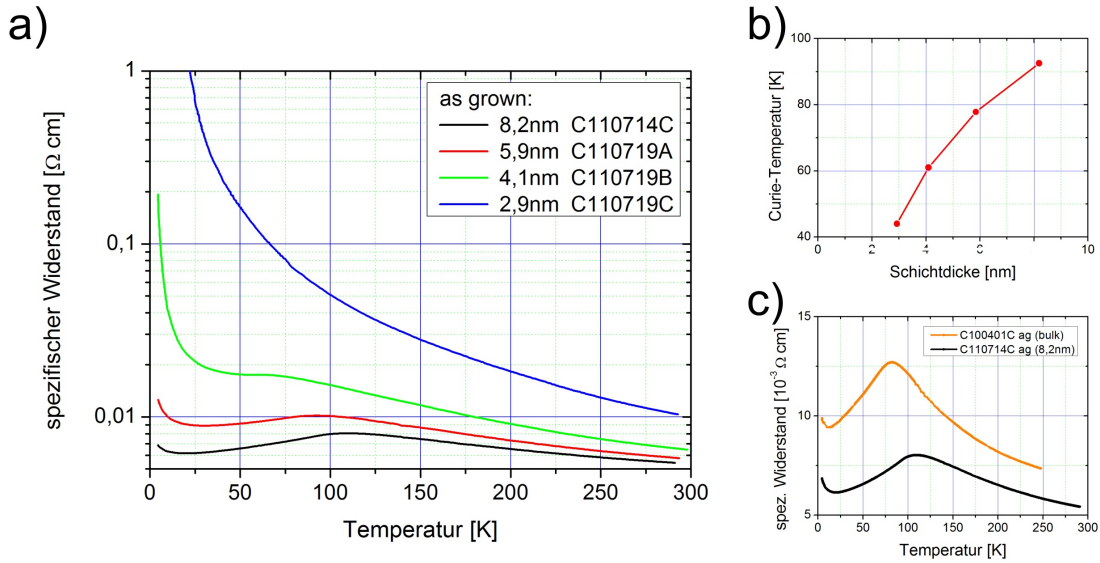


Abbildung 7.4: Dünne, ungetemperte GaMnAs-Schichten mit hohem Mangangehalt: a) spezifischer Widerstand, b) Curie-Temperaturen ermittelt nach Novak, c) Vergleich von der 8,2 nm dicken Probe C110714C zu einer bulk-Probe

Dies macht sich auch in den Curie-Temperaturen bemerkbar: Wie in Abbildung 7.4b) zu sehen ist, sinkt sie mit abnehmender Schichtdicke von 92,5 K bei C110714C (ag) zunehmend stärker auf etwa 44 K bei C110719C (ag).

Der spezifische Widerstand der 8,2 nm dicken Probe C110714C (ag) liegt mit  $5,46 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  bei Raumtemperatur sogar noch etwas unter denen der *bulk*-Probe C100401C (ag), welche in getempertem Zustand das höchste  $T_C$  aller Proben besitzt und ungetempert einen spezifischen Widerstand von  $6,57 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  aufweist (Abbildung 7.4c).

Die Curie-Temperatur liegt bei C110714C (ag) mit 92,5 K deutlich höher bzw. realistischer als die mit der Novak Methode bestimmten 62 K von C100401C (ag). Sie befindet sich im Bereich der 97 K, die bei letzterer Probe durch SQUID-Messungen bestimmt wurden. Somit spricht einiges dafür, dass die Novak-Methode auch bei diesen dünnen Proben mit hohem Mangangehalt die richtigen  $T_C$ -Werte liefert. Um diese These zu bestätigen sind allerdings weitere SQUID-Messungen notwendig.

Auch die Formen der beiden  $\rho(T)$ -Kurven sind einander sehr ähnlich (Abbildung 7.4c), Das Verhalten unterhalb von etwa 10 K bildet jedoch eine Ausnahme: Hier ist der Anstieg bei C110714C (ag) erheblich stärker ausgeprägt als in der *bulk*-Probe, obwohl der spezifische Widerstand der Probe geringer ist. Dieses Verhalten kann bereits der Lokalisierung der Ladungsträger an den Oberflächenzuständen zugeschrieben werden, da es mit abnehmender Schichtdicke immer mehr den gesamten Kurvenverlauf dominiert (Abbildung 7.4a).

Für künftige Gating-Experimente scheint vor allem die dünnste Probe geeignet, da sie ihre moderate Curie-Temperatur bei einem sehr hohen Schichtwiderstand erreicht. Somit ist zu erwarten, dass diese Schicht mit geringen *gate*-Spannungen zu verarmen ist, oder anders gesagt: Die Schicht ist dünner als bei der in [Saw09] verwendeten Probe (Abschnitt 7.2), ihr spezifischer Widerstand ist höher und trotzdem erreicht sie eine höhere Curie-Temperatur.

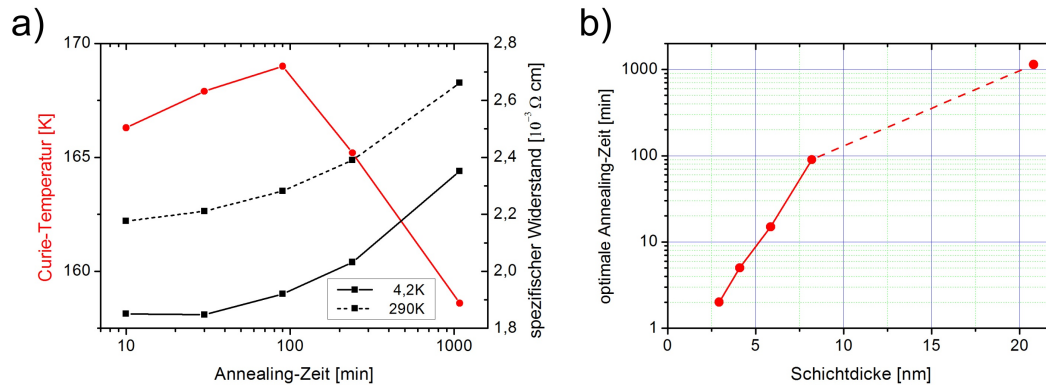


Abbildung 7.5: Annealing bei dünnen Proben: a) Optimierung der Annealing-Zeit durch wiederholte  $T_C$ -Bestimmung. b) Exponentielle Abhängigkeit der optimalen Annealing-Zeit von der Schichtdicke.

**Annealing:** Für die vorliegende Proben-Serie musste das in Abschnitt 3.8 für *bulk*-Proben vorgestellte Annealing-Verfahren angepasst werden:

Da aufgrund hoher Kontaktwiderstände ein Widerstands-Monitoring über die Kontaktnadeln des Annealing-Ofens nicht möglich war, musste bei jeder Probe eine eigene Annealing-Serie durchgeführt werden, um  $T_C$  zu maximieren. Dabei wurde für die verschiedenen Annealing-Zeiten eine Charakterisierung mit Bestimmung der Curie-Temperatur und den spezifischen Widerständen durchgeführt.

Für C110714C sind die Ergebnisse exemplarisch in Abbildung 7.5a) dargestellt: Hier wird zum einen deutlich, dass die optimale Annealing-Zeit bei diesen dünnen GaMnAs-Schichten erheblich unter denen der *bulk*-Proben liegt, und zum anderen, dass sich das Monitoring des Widerstands bei diesen Proben prinzipiell nicht zur Bestimmung der optimalen Annealing-Zeit eignet: Das Maximum von  $T_C$  fällt nicht mit einem Minimum in den Widerständen bei 4,2 K und 290 K zusammen.

Die Wahl der Annealing-Temperatur fiel wie für *bulk*-Proben auf 190 °C. Eine Reduktion auf 170 °C brachte keinerlei Vorteile in  $T_C$ , der Prozess vollzog sich lediglich etwas langsamer.

In Abbildung 7.5b) ist die Abhängigkeit der optimalen Annealing-Zeit von der Schichtdicke zu sehen. Die Zeiten reichen von 2 min für C110719C bis zu 90 min bei C110414C. Jedoch liegt letzteres immer noch deutlich unterhalb von sonst üblichen 19 h (Abbildung 3.16). Bis zu 8,2 nm-Schichtdicke besteht nach Abbildung 7.5b) ein exponentielles Verhalten, was für einen Diffusionsprozess aus einer dünnen Schicht auch verständlich ist.

Im Folgenden und im Zusammenhang mit dieser Serie beziehen sich die Bezeichnungen „getempert“ und „(ann)“ immer auf die bis zum Optimum getemperte Probe.

**getemperte Proben:** Wie in Abbildung 7.6a) zu sehen ist, erreichte die optimal getemperte 8,2 nm-Probe C110714C (ann) mit 169 K beinahe die Curie-Temperatur der *bulk*-Probe C100401C (ann), welche mit 172,5 K den höchsten  $T_C$ -Wert in den Proben dieser Arbeit aufweist. Der spezifische Widerstand ist bei hohen Temperaturen sogar etwas geringer (Abbildung 7.6b). Wie schon im ungetemperten Fall macht sich auch hier nahe von

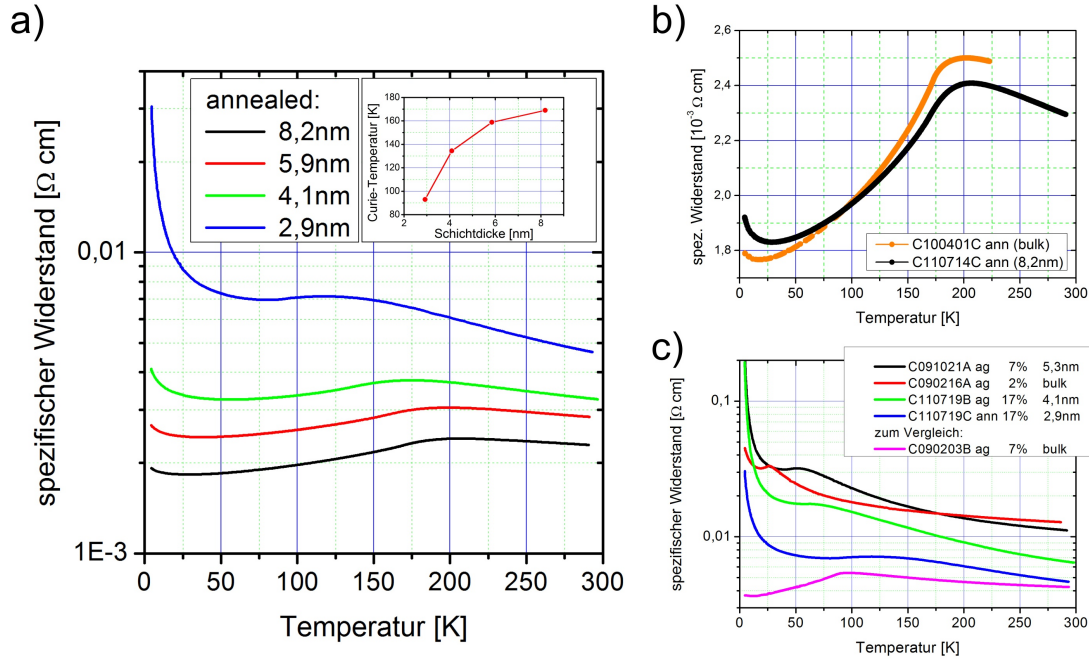


Abbildung 7.6: a) Der spezifische Widerstand der Proben aus Abbildung 7.4 in getempertem Zustand; b) Vergleich von C110714C(ann) mit einer bulk-Probe; c) verschiedene Proben, welche erst für  $T \ll 20 \text{ K}$  ein isolierendes Verhalten zeigen.

4,2 K die Lokalisierung von Ladungsträgern an der Oberfläche bemerkbar und so ist der spezifische Widerstand in diesem Temperaturbereich höher als bei der *bulk*-Probe.

Ein starkes isolierendes Verhalten zeigt sich bei der Reduktion der Schichtdicke erstmals bei C110719C (ann).

Als untere Grenze für die Curie-Temperatur kann nach der Novak-Methode 93 K angegeben werden. Innerhalb aller Proben, die unterhalb des magnetischen Phasenübergangs für  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  noch eine deutliche Steigerung des spezifischen Widerstandes aufweisen, wird bei C110719C (ann) die höchste Curie-Temperatur erreicht (Abbildung 7.6c). Ihre Curie-Temperatur ist damit sogar höher als bei der Probe C090203B (ag), welche bei etwa gleichem spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur metallisches Verhalten an den Tag legt.

Die Relevanz dieser Proben für künftige Experimente zum Proximity Effekt hängt stark von der Entwicklung der technischen Voraussetzungen der Metall-Kammer des MBE-Clusters ab: Mit einer an die Metall-MBE angeschlossenen Oxidationskammer könnte es gelingen, die Proben *in situ* zu tempeln und das entstehende Oxid kontrolliert mittels Sputtern zu entfernen. Somit ergibt sich die Möglichkeit, auch getemperte und *teil*getemperte GaMnAs-Proben bei der Untersuchung des Proximity-Effektes zu verwenden und über die Kontrolle der Konzentration der  $Mn_I$  an der Grenzfläche auch gezielt ihren Einfluss auf die magnetische Kopplung beim Proximity Effekt zu untersuchen.

Auch die Spininjektion bei Raumtemperatur rückt in greifbare Nähe: Wegen der geringen



Schichtdicke von nur 10 Monolagen sollte bei C110719C das Austauschfeld beim Proximity Effekt sehr groß sein. Denn falls sich die Daten von [Son11] auf C110719C übertragen lassen, so erreicht man hier eine Steigerung von  $T_C$  um 150 % was die Möglichkeit der Spininjektion bis zu einer Temperatur von 230°C ergäbe (vgl. Abbildung C.1b, *inset*). Auch die getemperten Versionen der 4,1 nm und 5,9 nm dünnen Proben C110719B und C110719A sind vielversprechend: Zwar wird hier das Austauschfeld etwas schwächer sein, doch sind die Ausgangs-Curie-Temperaturen mit 134 K bzw. 159 K entsprechend höher – etwa drei bis viermal so hoch als das Ausgangsmaterial in [Son11].

Das  $\rho(T)$ -Verhalten von C110719C (ann) lässt sich durch den großen Einfluss der Oberfläche deuten: Ihre hohe Mangankonzentration ermöglicht grundsätzlich ein hohes  $T_C$ . Die Konzentration der Ladungsträgerdichte ist wegen der Kompensation der Oberfläche hingegen gering. Die Lokalisierung der Ladungsträger geschieht aber erst bei verglichen mit C100401A (ag) oder C100401B (ag) tiefen Temperaturen (vgl. z.B. Abbildung 6.7), denn aufgrund der niedrigeren Defektdichte ist auch die Unordnung in der Schicht geringer.

Das Bild von der stärkeren Lokalisierung der Ladungsträger nahe der Oberfläche lässt sich durch die im Folgenden beschriebenen HXPES-Messungen an *bulk*-Proben untermauern:

## 7.4 Oberflächensensitive HXPES-Messungen

An den bereits in Abschnitt 6.4.4 vorgestellten Proben mit 1 % und 13 % Mangananteil wurden zusammen mit einer Probe mit 5 % Mangan – wie C100115C (ag) und C100109B (ag) eine *bulk*-Probe – noch weitere HXPES-Untersuchungen durchgeführt. Nun wurden aber nicht die Valenzbänder, sondern die Mn-2p-Zustände der Proben analysiert. Durch die Wahl hoher bzw. niedriger Photonen-Energien konnten die im *bulk* vorherrschenden Zustände mit den oberflächennahen verglichen werden. Letztere sollten in den Serien mit geringen Schichtdicken ein entsprechend stärkeres Gewicht haben als die *bulk*-Zustände.

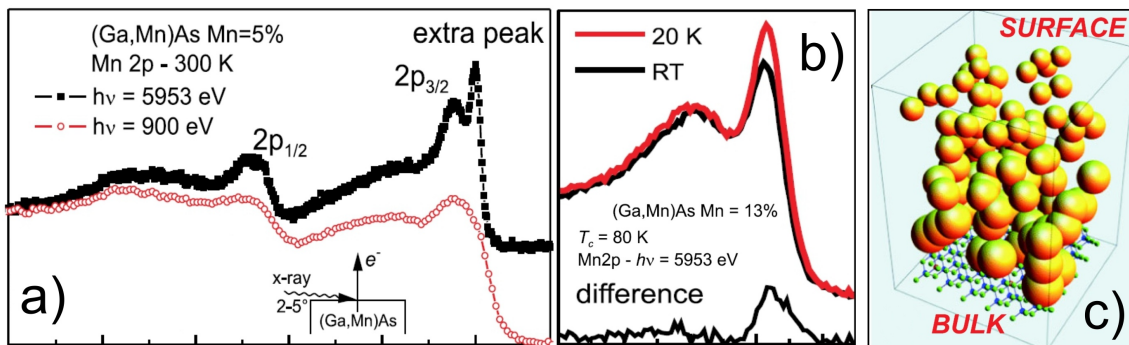


Abbildung 7.7: Das Abschirm-Verhalten der VB-Elektronen in GaMnAs: a) HXPES-Spektrum bei den Mn-2p-Zuständen für hohe und niedrige Photonen-Energien. Während ersteres bulk-Informationen liefert, ist letzteres oberflächenspezifisch. b) Die zusätzliche Emissionslinie ist von der Temperatur und damit der Magnetisierung abhängig. c) Repräsentation der unterschiedlichen screening-Längen durch Sphären. Alle Abbildungen aus [Fuj11]

Neben den aus anderen oberflächensensitiven Messungen bereits bekannten Kanten für die  $2p_{1/2}$  und  $2p_{3/2}$  Zustände war in den neuen *bulk*-sensitiven Messungen mit hoher

Photonen-Energie ein zusätzlicher Peak an der niederenergetischen Flanke von  $2p_{3/2}$  zu finden (Abbildung 7.7a). Wie sich herausstellte ist dieser Peak sensitiv auf den Ferromagnetismus der GaMnAs-Schicht: Die Emission war beispielsweise in C100109B (ag) ( $c_{Mn} = 13\%$ ,  $T_C = 80\text{ K}$ ) bei 20 K wesentlich stärker ausgeprägt als bei Raumtemperatur (Abbildung 7.7b). Eine entsprechende Messungen der paramagnetischen Probe C100115C (ag) ( $c_{Mn} = 1\%$ ) zeigte hingegen keinen Unterschied in der Emission.

Ein weiterer Beleg für die Abhängigkeit der zusätzlichen  $2p_{3/2}$ -Emission von der Magnetisierung der Proben ist der starke Dichroismus in der Winkelabhängigkeit des Signals, der in [Edm11] nachgewiesen wurde.

Bedeutender als die Indizierung des Ferromagnetismus ist für die vorliegende Arbeit aber, dass der zusätzliche Peak auch den delokalisierten Charakter der Ladungsträger widerspiegelt: Durch den intensiven Röntgenfluss des Experiments liegt ein Teil der Manganatome bereits ionisiert vor. Das Loch in der  $p$ -Schale (*core hole*) wird aber durch Elektronen in der  $3d$ -Schale geschirmt: Da durch das *core hole* nicht mehr  $d^5$  sondern  $d^6$  der günstigste  $3d$ -Zustand ist, geschieht die Schirmung durch ein aus der Umgebung nachrückendes Elektron über den  $d^6$ -Zustand.

Nach den Simulationen in [Fuj11] trägt vor allem der  $d^6$ -Anteil des Zustandsgemisches zur Ausprägung des zusätzlichen Peaks bei. Somit kann aus ihm die Stärke der Lokalisierung bzw. eine mittlere Abschirmlänge für das substitutionell eingebaute Mangan berechnet werden. Da in den oberflächenspezifischen Spektren, welche bei nur 900 eV Photonen-Energie aufgenommen wurden, keine entsprechende Emission registriert wurde (Abbildung 7.7a), sind die Ladungsträger an der unmittelbaren Oberfläche der Proben sehr viel stärker an die substitutionellen Mangan-Rümpfe gebunden als abseits davon (Abbildung 7.7c).

Dieses Bild lässt sich gut mit dem in Abschnitt 7.2 geschilderten ungewöhnlichen Verhalten der Magnetisierung dünner GaMnAs-Schichten aus [Saw09] vereinbaren. Die superparamagnetische Phase in M. Sawickis Experimenten wäre demnach als eine Perkolation einzelner Bereiche mit stark gebundenen Ladungsträgern zu verstehen. Dieser Anschauung folgend ist die superparamagnetische Phase der natürliche Übergang zwischen einer reinen paramagnetischen Phase an der Oberfläche und dem ferromagnetischen *bulk*-Material.

Eine Perkolation als Ursache des Ferromagnetismus scheint wegen der Betonung des lokalen Charakters der GaMnAs-Zustände auf den ersten Blick vollkommen konsistent mit den XSTM-Messungen zur LDOS von Richardella [Ric10]: Hier wurde nachgewiesen, dass die Zustandsdichte nahe der Fermi-Energie auf der Nanometerskala fluktuiert (Abbildung 7.8). Dieses Verhalten war besonders stark bei einer ferromagnetischen Probe, die sich wegen ihres geringen Mangangehalts von 1,5 % nahe der Grenze zur paramagnetischen Phase befand und äußerte sich in der Divergenz der Autokorrelation der LDOS. Dies bedeutet aber, dass die Fluktuation der Zustandsdichte eben nicht an die Mangan-Verteilung gebunden ist, wie bei einer Perkolation zu erwarten wäre.

Auch das Transportverhalten vieler Proben erweist sich als problematisch, weil das Perkulationsmodell den Ferromagnetismus einer Probe mit ihrer Leitfähigkeit verknüpft. Neben der angesprochenen Probe aus [Ric10] weisen auch alle Proben in Abbildung 7.9 isolierendes Verhalten auf. Trotzdem sind sie bis auf C100115C (ag) alle ferromagnetisch.

Um mit dem *screening*-Verhalten den Ferromagnetismus in GaMnAs erklären zu können, muss das vorliegende Modell weiter verfeinert werden. Ein erster Schritt in diese Richtung

können HXPES-Messungen an den isolierenden, ferromagnetischen *bulk*-Proben sein, um auch hier die Abhängigkeit des Ferromagnetismus vom Abschirmverhalten der Ladungsträger zu testen.

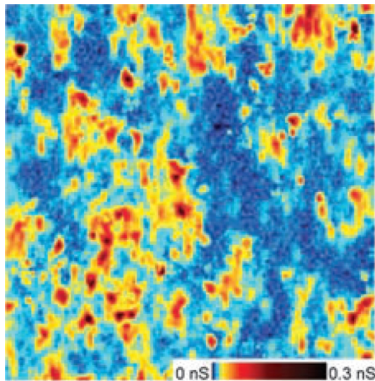


Abbildung 7.8: XSTM-Messungen von A. Richardella an GaMnAs: Nahe der Fermi-Energie fluktuiert die Zustandsdichte auf der Nanometerskala. Aus [Ric10].

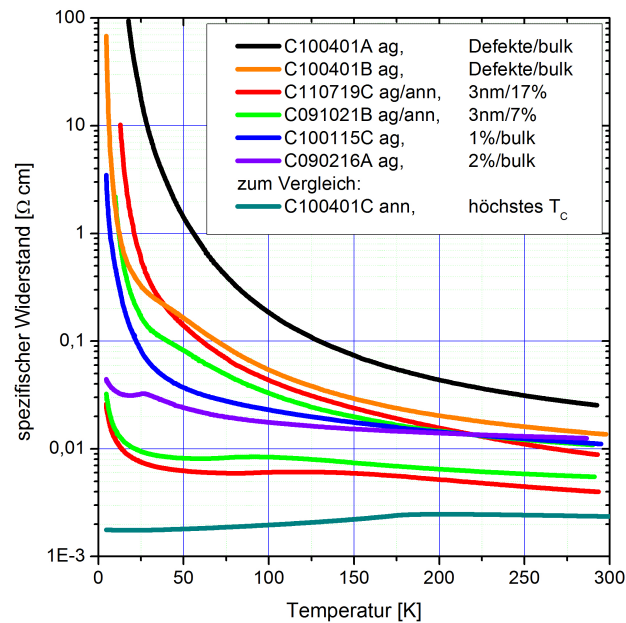


Abbildung 7.9: Spezifischer Widerstand von GaMnAs, welches aus unterschiedlichen Gründen isolierendes Verhalten zeigt. Bis auf C100115C (ag) zeigen alle Proben Ferromagnetismus.



# Kapitel 8

## Zusammenfassung

### 8.1 Ergebnisse dieser Arbeit

Der Fokus der vorliegenden Arbeit lag ganz auf der Herstellung und Optimierung von GaMnAs-Schichten und den damit verbundenen Herausforderungen:

Mit der in Kapitel 3 vorgestellten Kombination aus BEP- und SIMS-Messungen wurde eine Methode entwickelt, mit welcher der Mangan-Fluss beim Wachstum einer Probe zuverlässig und mit hoher Genauigkeit eingestellt werden kann.

Auch die Reproduzierbarkeit des Wachstumsprozesses selbst, der sich wegen der erforderlichen niedrigen Substrat-Temperaturen bei GaMnAs problematisch erweist, konnte erheblich verbessert werden. Ausschlaggebend hierfür war die Einführung der Bandkantenabsorptionsspektroskopie als Standardtechnik zur Bestimmung und Kontrolle der Substrat-Temperatur.

Mit den so hergestellten GaMnAs-Schichten war die Grundlage für eine Reihe von Publikationen innerhalb des SFB689 „Spinphänomene in reduzierten Dimensionen“ geschaffen: [Neu09], [Son10], [Cio11], [Shi11], [Fuj11], [End11], [End12], [Spe12].

Weil die Kopplung der magnetischen Momente in GaMnAs durch die Ladungsträger des Systems vermittelt wird, kommt der Analyse der Ladungsträgerdichte des Materials große Bedeutung zu. Durch eine kritische Betrachtung der Standard-Charakterisierungsmethoden konnte in Kapitel 5 nachgewiesen werden, dass der Anomale Hall Effekt selbst bei Raumtemperatur noch einen signifikanten Beitrag liefert. Aus diesem Grund sollten allgemein Daten zu Mobilität und Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur mit großer Vorsicht interpretiert werden.

Für die Charakterisierung und Optimierung der GaMnAs-Schichten erwies sich hingegen der spezifische Widerstand, speziell seine Temperaturabhängigkeit und die darin enthaltene Signatur des Phasenübergangs vom Paramagnetismus zum Ferromagnetismus als hilfreich: Durch SQUID-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Bestimmung der Curie-Temperatur nach Novak für metallische Proben geringer Defektdichte korrekte  $T_C$ -Werte liefert. Mit der in Anhang A geschilderten praktischen Umsetzung wurde zudem ein Verfahren etabliert, mit dem an einem Standard-Kannenmessplatz die Curie-Temperatur einer metallischen Probe binnen 30 min mit großer Genauigkeit ermittelt werden kann. Bei isolierenden Proben hoher Defektdichte haben sich jedoch aufwändigere Methoden wie SQUID, welche unmittelbar das magnetische Moment einer Probe messen, zur Bestimmung von  $T_C$  als unumgänglich erwiesen.

Mit der verbesserten Kontrolle des Wachstumsprozesses konnte, wie in Kapitel 6 dargelegt, der Parameterraum, in dem GaMnAs-Proben in guter Qualität hergestellt werden können, erheblich erweitert werden: Sowohl die Mangankonzentration als auch die Dichte der unterschiedlichen Punktdefekte konnte gezielt gesteuert werden. Durch die Anpassung der Wachstumsstrategie gelang die Erhöhung des Mangananteils in den GaMnAs-Schichten auf Konzentrationen von bis zu 22 %. Dabei wurde festgestellt, dass die Curie-Temperatur zunächst linear mit der Mangan-Konzentration ansteigt, aber oberhalb von 10 % sättigt und bei etwa 15 % ein flaches Maximum erreicht. Der Einfluss der einzelnen Punktdefekte auf den Wachstumsprozess konnte durch verschiedene Wachstumsserien im Bereich hoher Mangankonzentrationen deutlich gemacht werden.

Insgesamt wurden auf diese Weise nicht nur Proben hergestellt, die mit über 170 K sehr hohe Curie-Temperaturen aufweisen, sondern auch stark kompensierte Schichten, welche trotz isolierenden Verhaltens ferromagnetisch sind. Somit kann der spezifische Widerstand einer GaMnAs-Schicht unabhängig von Mangankonzentration und dem Auftreten von Ferromagnetismus variiert werden.

Kapitel 7 schließlich thematisiert die Erfolge bei der Herstellung extrem dünner GaMnAs-Schichten von wenigen Nanometern Dicke; diese stellen eine entscheidende Voraussetzung für den weiteren Fortschritt bei den GaMnAs-*gating*-Experimenten und den Untersuchungen zum Proximity Effekt dar, welche ihrerseits vielversprechende Perspektiven in der Halbleiterforschung bieten.

Durch angepasste Annealing-Zeiten konnten auch diese Schichten im Hinblick auf die Curie-Temperatur optimiert werden. In der mit 2,9 nm dünnsten Schicht wurde auf diese Weise ein  $T_C$  von 93 K erreicht.

Mit der Analyse des  $\rho(T)$ -Verhaltens dünner Schichten konnten unter Zuhilfenahme von HXPES-Messungen Erkenntnisse zur Lokalisierung der Ladungsträger an der GaMnAs-Oberfläche gewonnen werden.

## 8.2 Perspektiven für künftiges GaMnAs-Wachstum

Als logischer nächster Schritt für weiter gehende Forschungen bietet sich die Fortführung der in Kapitel 7 dargelegten Arbeiten an: Die hohe Curie-Temperatur der getemperten Version der dünnsten Probe lässt vermuten, dass die Schichtdicke noch weiter reduziert werden kann bevor der Übergang zu einem rein paramagnetischen Verhalten erreicht ist. Auch einer weiteren Erhöhung der Mangankonzentration scheint bei Schichtdicken um 1 nm nichts im Wege zu stehen.

Somit besteht die Aussicht, basierend auf den Proben mit hoher Mangankonzentration in Kapitel 7, wie schon bei InMnAs [Ohn00] den Ferromagnetismus in GaMnAs komplett elektrisch zu kontrollieren. Auch die elektrische Spininjektion in GaAs bei Raumtemperatur rückt mit diesen GaMnAs-Schichten in greifbare Nähe.

In einer Reihe von Artikeln in Nature Materials wurde 2010 unter dem Motto „10 Jahre GaMnAs“ aus gegebenem Anlass Bilanz über die Anstrengungen und Fortschritte auf dem Gebiet der verdünnten magnetischen Halbleiter gezogen. Aber auch ein Ausblick auf die künftige Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet wurde gegeben: [Ohn10], [Sam10], [Cha10], [Die10]. Der Allgemeinen Einschätzung zufolge ist eine weitere Steigerung der

Curie-Temperatur von den aktuellen Rekordwerten von ca. 190 K auf Raumtemperatur durch eine Verbesserung des Wachstumsprozesses nicht zu erwarten, abgesehen natürlich von der Anwendung des Proximity Effekts: Bei dünnen Schichten wie den in Kapitel 7 vorgestellten besteht diese Aussicht durchaus. Es herrschte auch Einigkeit, dass GaMnAs aufgrund seiner Eigenschaften wie der hohen Spinpolarisation seiner Ladungsträger oder dem breiten Spektrum seiner Anisotropien weiterhin als *test bench* eine große Bedeutung in haben wird.

Exemplarisch kann hierfür das neue Forschungsfeld des Spincalorischen Transports angesehen werden. Hier findet GaMnAs als Alternative zu ferromagnetischen Metallen in der Untersuchung des Spin Seebeck Effekt eine wichtige Anwendung [Sin10], [Jaw10].

Auf spekulativer Basis bieten sich durch die in Kapitel 3 vorgestellten Methoden zur Eichung der Mangankonzentration weitere Chancen: Technisch ist es nunmehr problemlos möglich GaMnAs-Proben herzustellen, die eine genau festgelegte Mangan-Konzentration zwischen 0,1 % und 1 % aufweisen. Somit kann man versuchen, über den Proximity Effekt von Eisen auf GaMnAs einzelne Mangan-Atome an das Eisen zu koppeln, ohne dass diese untereinander wechselwirken. Wie in [Koe11] dargestellt, eignen sich einzelne Mangan-Störstellen als definierte Zustände für Anwendungen in Speicher-Technologien oder Logikbausteinen, vielleicht sogar als *qbits*. Über den Proximity Effekt ergäbe sich dann die Möglichkeit, quasi von außen auf diese Zustände zuzugreifen um sie zu manipulieren.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Forschung mag noch weit entfernt sein von ihrer Umsetzung in Alltagstechnologie. Aus Sicht der Grundlagenforschung lohnt sich aber wegen der noch zahlreichen unbeantworteten Fragen eine weitere Erforschung des Gebiets. Denn „der Beginn aller Wissenschaften ist das Erstaunen, dass die Dinge sind, wie sie sind.“ (Aristoteles)



# Anhang A

## Messplätze und Methoden

In diesem Anhang wird genauer auf die Transportmessungen eingegangen: Es werden die verwendeten Aufbauten besprochen sowie Details zur Probenpräparation und Methoden zur Datenbearbeitung erörtert.

### A.1 Probenpräparation

Für die Charakterisierung der hergestellten GaMnAs-Schichten wurden Proben in Van-der-Pauw-Geometrie und Hallbars verwendet (Abbildungen A.1 und A.2). Erstere dienten vor allem dazu, an der großen Anzahl der hergestellten Proben eine zügige Standard-Charakterisierung durchzuführen. Auch die Ermittlung der Curie-Temperatur mittels der Temperaturabhängigkeit des Probenwiderstandes wurde damit durchgeführt (Abschnitt 5.6). Mit den wenigen Hallbars fand hingegen die gezielte Untersuchung einzelner Effekte statt.

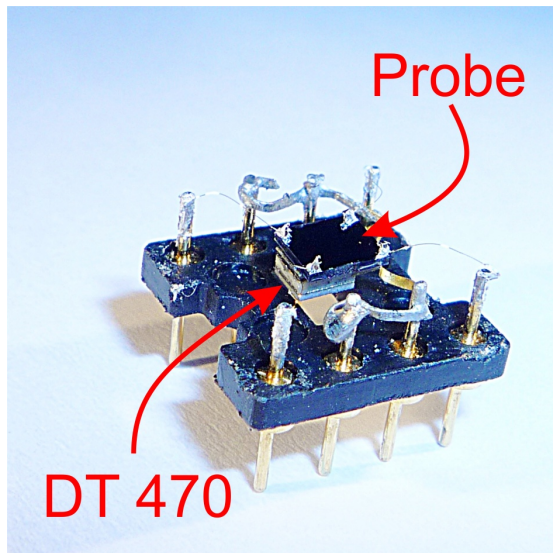


Abbildung A.1: Eine kontaktierte Van-der-Pauw-Probe auf einer DT-470-Diode.

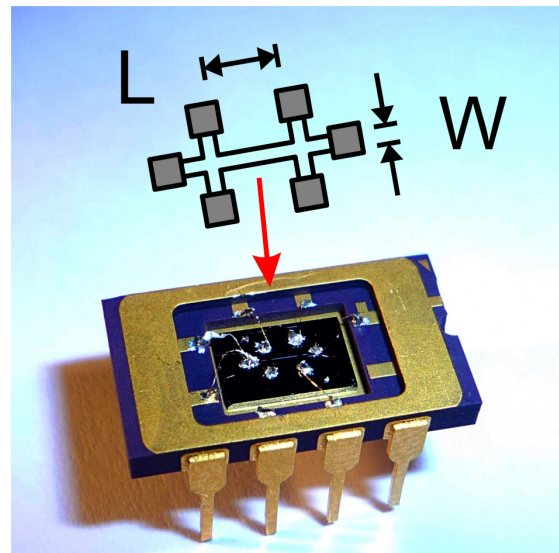


Abbildung A.2: Eine verwendete Hallbar-Struktur

**Van-der-Pauw Proben:** Bei der Charakterisierung mit Van-der-Pauw wurden per Hand  $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  kleine Probenstücke entlang den  $[110]$ - und  $[\bar{1}10]$ -Richtungen – den natürlichen Bruchrichtungen – aus dem Wafern gebrochen. Nach dem Kontaktieren der vier Ecken mit einem Golddraht wurden die Waferstücke (für die  $\rho(T)$ -Messungen) mittels Vakuumfett auf eine  $DT - 470$  - Temperatur-Diode geklebt (Abbildung A.1). Diese Geometrie garantiert, dass zum einen das Probenstück klein genug war, um während des Abkühlens im thermischen Gleichgewicht mit der Temperatur-Diode zu stehen und zum anderen groß genug, um auch alle Bedingungen für eine Van-der-Pauw-Messung zu erfüllen: Nach diesen müssen die Kontakte klein gegenüber den Abmessungen der Probe und an ihrem Rand angebracht sein. Zudem darf die zu vermessende Schicht keine Löcher aufweisen.

Für das Ankontaktieren wurde – wie für p-leitende III/V-Halbleiter üblich – ein InZn-Lot mit 4% Zinkanteil verwendet. Generell stellte das Ankontaktieren der Proben kein Problem dar und ein Ausfrieren eines Kontakts trat nur sehr selten bei dünnen und stark kompensierten Schichten, also bei Proben mit sehr hohem Schichtwiderstand auf. In Kontaktier-Versuchen mit reinen Indium-Kontakten und Leitsilber waren auch keine Unterschiede zu InZn-Kontakten feststellbar. Zudem ist erfreulicherweise ein Einlegieren der Kontakte bei GaMnAs als einem entartet dotierten Halbleiter nicht notwendig. Dieses würde eine GaMnAs-Schicht bei den sonst für GaAs-basierte Heterostrukturen üblichen Temperaturen von  $350^\circ\text{C}$  bis  $450^\circ\text{C}$  zerstören.

So präpariert konnten bei allen Proben nach der Van-der-Pauw-Methode die spezifischen Widerstände bei  $4,2\text{ K}$  und bei Raumtemperatur bestimmt werden, wie sie auch im Probenverzeichnis angegeben sind. Dazu werden an den vier am Probenrand liegenden Kontakten A, B, C und D zunächst die nicht-lokalen Widerstände  $R_{AB,CD} = \frac{U_{AB}}{I_{CD}}$  gemessen. Zusammen mit der aus den RHEED-Eichungen bestimmten Schichtdicke  $d$  gilt nach Van-der-Pauw [vdP58a], [vdP58b]:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (\text{A.1})$$

Hierbei wird  $f$  selbstkonsistent bestimmt durch das Lösen der Gleichung

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = f \cosh^{-1}\left(\frac{1}{2} \exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right)\right). \quad (\text{A.2})$$

**Hallbar-Proben:** Die in dieser Arbeit verwendeten Hallbars wurden von Marika Hirmer mittels optischer Lithographie hergestellt (Abbildung A.2). Mit den Abmessungen  $W = 200\text{ }\mu\text{m}$ ,  $L = 1200\text{ }\mu\text{m}$  und ca.  $400\text{ nm}$  Ätztiefe waren die Strukturen vergleichsweise groß, sodass die Ergebnisse der Messungen ohne Weiteres als *bulk*-Eigenschaften gelten können (Abbildung A.2). Alle Hallbars waren stets in  $[110]$ -Richtung orientiert. Eine Beschreibung des verwendeten Lithographie-Prozesses ist z.B. in [Hir07] zu finden.

Wie die Van-der-Pauw-Proben, so wurden auch die Hallbarkontakte durch Anlöten eines Golddrahtes mit InZn hergestellt. Das hat zur Folge, dass wegen einer leichten Längsversetzung der Lötunkte auf den Kontaktpads der Hallbars sich wie bei den Van-der-Pauw-Proben die gemessenen Längs- und Quer-Spannungen – wenn auch bei Weitem nicht so stark – vermischen. Da sich in der Regel Hallspannungen antisymmetrisch und Längswiderstände

symmetrisch bezüglich des Magnetfeldes verhalten müssen, wurde bis auf die Untersuchungen zum Schaltverhalten der Magnetisierung aus den Längs- und Querspannungen der symmetrische und antisymmetrische Anteil berechnet und verwendet:

$$U_{xy} = U_{asy}(B) = \frac{1}{2}(U_{quer}(-B) - U_{quer}(B)) \quad (A.3)$$

$$U_{xx} = U_{sym}(B) = \frac{1}{2}(U_{laengs}(-B) + U_{laengs}(B)) \quad (A.4)$$

Der spezifische Widerstand kann aus den Hallbar-Proben ganz elementar berechnet werden:

$$\rho = R \frac{Wd}{L} \quad (A.5)$$

## A.2 Messplätze

Für die elektrische Charakterisierung der Proben wurden drei verschiedene Aufbauten verwendet. In den folgenden Abschnitten werden sie kurz besprochen.

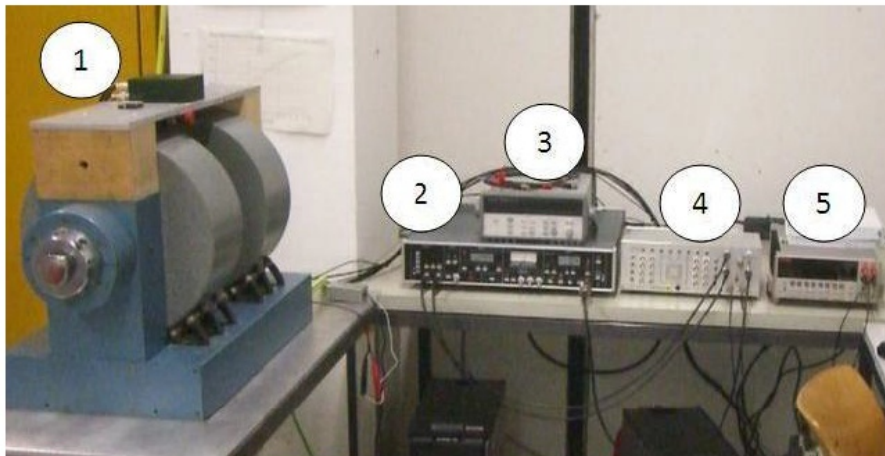


Abbildung A.3: der Raumtemperatur-Aufbau wurde zur Abschätzung von Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit verwendet. Aus [Hac10].

**Der Raumtemperatur-Magnet:** Der RT-Aufbau (Abbildung A.3) wurde konzipiert, um von einer Probe auf einem 8-Pin-Chip-Carrier schnell die Ladungsträgerdichte, deren Beweglichkeit und den Schichtwiderstand bestimmen zu können – sowohl im *ac* – als auch im *dc* – Betrieb. Der Messplatz wurde von Birgit Hacker im Rahmen ihrer Diplomarbeit aufgebaut und ist dort ausführlich beschrieben [Hac10]. Hier werden nur die wichtigsten Eckdaten zusammengefasst:

Das zentrale Element des Aufbaus ist der B-E10 Magnet von Bruker (1). Er besteht aus zwei wassergekühlten Spulen mit Weicheisen-Kern zwischen denen die Proben eingebracht werden und kann mit dem angeschlossenen Netzteil Felder von maximal 1,0 T erreichen.

Seine Hysterese ist mit maximal 14 mT gering und spielt für die vorgenommenen Messungen zudem keine Rolle, weil das aktuelle Magnetfeld bei jedem Messpunkt separat durch einen Hall-Sensor ermittelt wird, der sich unmittelbar unterhalb des Probensockels befindet. Nahe des verkapselten Probensockels sind eine Reihe von Leuchtdioden angebracht, sodass theoretisch auch Experimente zur Probenbeleuchtung durchgeführt werden können.

Die Belegung der Proben-Kontakte erfolgt entweder durch die Schaltmatrix (3) über die Software auf dem Messrechner oder direkt über das Schaltbrett (4). Hier wird mittels Kippschalter auch entschieden, ob die Probe mit Lock-in-Verstärker (2) im Wechselstrom-Betrieb oder mit dem Keithley Source-Meter im Gleichstrom-Betrieb vermessen werden soll.

Von allen gewachsenen GaMnAs-Proben wurden mit diesem Aufbau nicht nur  $p$ ,  $\mu$  und  $\rho$  bestimmt, sondern auch Hall- und Magnetotransportmessungen durchgeführt, um etwaige Anomalien im Transportverhalten aufzuspüren (vgl. Abschnitt 5.5). Die sweep-Rate bei diesen Messungen betrug etwa  $0,1 - 0,2 \text{ T min}^{-1}$ . Für den Hauptteil der hier besprochenen Proben – *bulk*-Proben mit einer Schichtdicke von mehr als 20 nm – wurde das Keithley Source-Meter mit einer Stromstärke von  $100 \mu\text{A} - 300 \mu\text{A}$  benutzt. Für dünne und stark kompensierte Proben wurde dieser Wert auf bis zu  $10 \mu\text{A}$  reduziert, um negative Auswirkungen durch zu hohe Stromdichten auszuschließen.

Bei der Vermessung der Proben zeigte die Verwendung des Lock-in-Verstärkers keinerlei Vorteile gegenüber dem Source-Meter. Selbst bei den dünnsten oder am stärksten kompensierten GaMnAs-Schichten mit geringem Messstrom blieb das Rauschlevel des Source-Meter bei akzeptablen Werten.

**Der Kannen-Kryostat:** Der zweite Aufbau der zur Charakterisierung der GaMnAs-Schichten verwendet wurde ist der Kannenmessplatz der Arbeitsgruppe. Es handelt sich dabei um einen klassischen Aufbau zur Schnell-Charakterisierung von hochbeweglichen zweidimensionalen Elektronen- und Lochgasen [Ger09].

Mit Proben in Van-der-Pauw-Geometrie wurde hier bei allen GaMnAs-Filmen der spezifische Widerstand bei 4,2 K und bei Raumtemperatur, sowie die auch die Curie-Temperatur ermittelt. Aufgrund des starken Anomalen Hall Effekts sowie der deutlichen Durchmischung von Längs- und Querwiderstand bei Van-der-Pauw Proben konnte jedoch die Ladungsträgerdichte bei 4,2 K nicht routinemäßig bestimmt werden.

Beim Kannen-Messplatz besteht der Magnet aus einer Spule, die sich am unteren Ende des Magnetstabes befindet, welcher wiederum in einer 65 l-Heliumkanne versenkt wird (Abbildung A.4). Die Magnetspule wird dadurch supraleitend und kann Magnetfelder mit einer Flussdichte von bis zu 6 T erzeugen. Durch ein Nadelventil ist es möglich den Probenraum innerhalb der Spule mit Helium aus der Kanne zu fluten.

Bei einer Messung wird die Probe auf einen der beiden 8Pin-Sockel am Ende des Probenstabes gesteckt und mit diesem in den Magnetstab eingebracht. Sämtliche Kontakte der Sockel werden innerhalb des Probenstabes über Manganindrähte, die einen sehr geringen Temperaturkoeffizienten aufweisen, nach außen geleitet.

Die Bestimmung des spezifischen Widerstandes bei 290 K und 4,2 K erfolgt mit Hilfe der



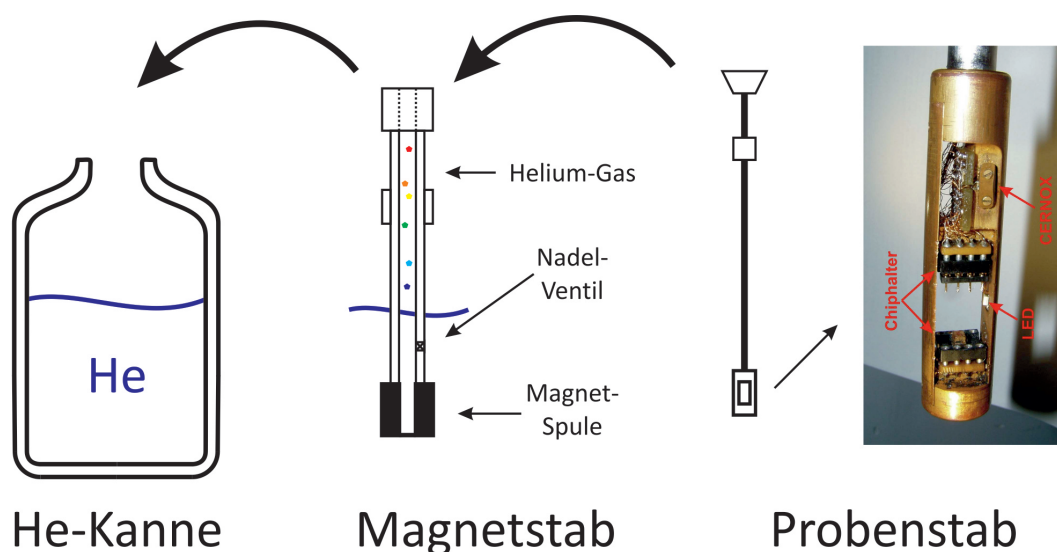


Abbildung A.4: Der Kannenmessplatz wurde zur schnellen Charakterisierung bei 4,2 K sowie zur Bestimmung der Curie-Temperatur durch  $\rho(T)$ -Messungen verwendet.

angeschlossenen DSP7265 Lock-In Verstärker, des Multiswitch und des Messrechners wieder nach van der Van-der-Pauw-Methode. Für das Auslesen der Temperaturdioden ist ein Lakeshore Temperatur-Controller in das System integriert.

Um die Curie-Temperatur einer Probe zu bestimmen, wird die Temperaturabhängigkeit des Zweipunkt Widerstandes der Probe, welche wie in Abbildung A.1 präpariert wurde, mit einem Keithley Multimeter gemessen. Dafür wird der Probenstab langsam aus dem flüssigen Helium gezogen und in dem Heliumgas oberhalb des Heliumspiegels durch weiteres stetiges Nachziehen immer weiter erwärmt, bis wieder Raumtemperatur erreicht ist. Neben der Diode des Probensockels verfügt auch der Probenstab selbst über eine fest mit ihm verbundene Cernox-Temperaturdiode (Abbildung A.4, rechts). Für die  $\rho(T)$ -Messungen wurden aber nicht diese verwendet, sondern die Diode auf welche die Probe unmittelbar aufgeklebt wurde. Denn nur sie steht mit dem Waferstück im thermischen Gleichgewicht (Abbildung A.1), was durch die starke Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der GaMnAs-Proben leicht überprüft werden kann:

Wenn man die Position des Probenstabes im Magnetstab über dem Heliumspiegel zügig um ein Stück absenkt und wieder erhöht, so wird man in einer  $\rho(T)$ -Kurve eine Hysterese beobachten, wenn sie mit der Probenstabsdiode erstellt wurde. Diese ist primär an den Probenstab mit seiner vergleichsweise großen Wärmekapazität gekoppelt. Bei Verwendung der freistehenden DT470-Diode auf dem 8Pin-Chip-Carrier ist das nicht der Fall.

In der Praxis hat es sich auch vorteilhaft erwiesen, die  $R(T)$ -Kurven nicht durch Absenken des Probenstabes, sondern durch ein Herausziehen aufzuzeichnen. So verhindert man, dass das flüssige Helium im Inneren des Magnetstabes zu Sieden anfängt, sobald es vom Probenstab berührt wird und Spritzer flüssigen Heliums die Messung negativ beeinflussen.

Auch wenn der (temperaturabhängige) spezifische Widerstand nicht benötigt wird, um die Curie-Temperatur zu bestimmen, sondern der gemessene Zweipunkt Widerstand reicht, ist

es für den Vergleich verschiedener Schichten durchaus sinnvoll diesen aus dem Zweipunkt-widerstand zu berechnen. Da der Probenwiderstand bei allen Proben sehr viel Größer war als Leitungs- und Kontaktwiderstände, gestaltet sich die Berechnung des spezifischen Widerstandes aus dem gemessenen Zweipunkt-widerstand  $R_{2P}$  sehr einfach:

$$\rho(T) = \frac{R_{2P}(T) - R_{Leitung}}{R_{2P}(4,2K)} \rho(4,2K) \quad (\text{A.6})$$

Mit dieser Methode wurden alle in dieser Arbeit gezeigten  $\rho(T)$ -Kurven berechnet.

**Der Oxford-Kryostat:** Der elaborierteste Aufbau, der für Transportmessungen verwendet wurde war der SM4000-8 Magnet-Kryostat: Ein kommerzielles System von Oxford Instruments, das im Weiteren Oxford-Kryostat genannt wird (Abbildung A.5).

Der Oxford Kryostat ermöglicht Transportmessungen bei geregelten Temperaturen von 1,4 K bis 300 K und kann dabei Magnetfelder von bis zu 7 T erreichen. Durch die Verwendung von split-coil Magneten gewährt das System zudem einen direkten optischen Zugang zur Probe. Dieser wurde aber im Rahmen dieser Arbeit nur zu Justage-Zwecken benutzt. Die Anordnung der Probe im Magneten zeigte bereits in Abbildung 5.5a).

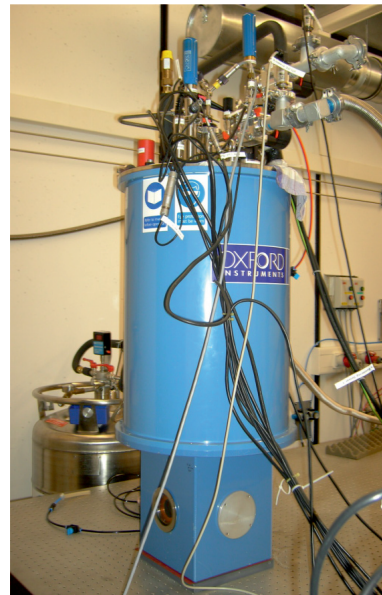


Abbildung A.5: *Oxford-Kryostat ermöglicht Transport-Untersuchungen bei Temperaturen zwischen 1,6 K und 300 K und Feldern von bis zu 7 T.*

Mit dem Oxford-Kryostat wurden keine Standard-Charakterisierungen an den GaMnAs-Schichten vorgenommen, sondern die temperaturabhängigen Transportmessungen an den Hallbar-Strukturen aus Kapitel 5 durchgeführt. Er diente vielmehr dazu die Methoden der Standard-Charakterisierung auf ihre Zuverlässigkeit und Aussagekraft hin zu untersuchen. Bei den Messungen wurde nicht wie etwa beim Kannen-Kryostatenn das Magnetfeld kontinuierlich verändert, sondern die Software des Messplatzes ermöglichte es gezielt einzelne B-Feld-Werte anzufahren, zu warten bis das System im Gleichgewicht war und dann nacheinander mit digitalen Lock-In-Verstärkern und Switch-Box automatisch die gewünschten Längs- und Querspannungen abzugreifen.

# Anhang B

## Wachstum in der Praxis

In diesem Anhang wird die Beschreibung der Mangan-Zellen aus Kapitel 3 um die der restlichen Zellen ergänzt. Dadurch soll die praktische Grundlage für das Wachstum von GaMnAs und Heterostrukturen wie beispielsweise Proben zur Spininjektion geschaffen werden.

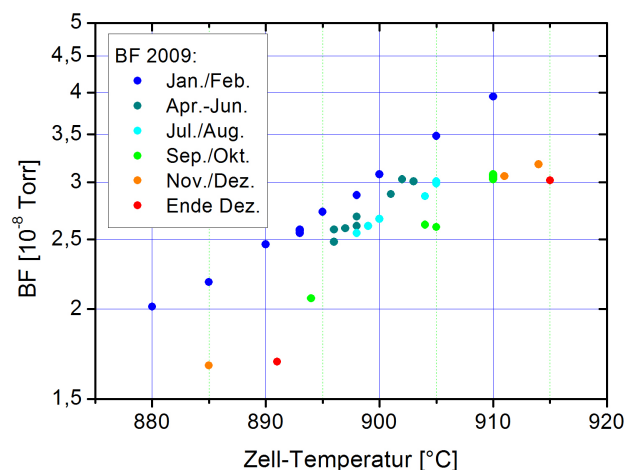
Anschließend folgt eine konkrete Anleitung für die Herstellung einer (001)-GaMnAs-Schicht einschließlich der Verwendung des BES-Systems für die Kontrolle der Substrat-Temperatur mit dem Bandit-System.

### B.1 klassische Zellen einer III/V-Kammer

#### B.1.1 Gruppe-III Zellen

Die Spintronik-Kammer verfügt als III-V-System über Zellen aller drei gängigen Gruppe-III Elemente: Es sind jeweils eine Indium- und Aluminium- sowie zwei Gallium-Zellen vorhanden. Das Material befindet sich in PBN-Tiegeln und liegt ständig, auch im Standby-Betrieb, im geschmolzenen Zustand vor. Die Evaporation erfolgt thermisch.

Abbildung B.1: Zeitliche Entwicklung Effusions-Effizienz der Gallium-Zelle 2009 anhand der BF-Messungen beim GaMnAs-Wachstum. Mit sinkendem Ga-Pegel im PBN-Tiegel beschleunigt sich die Abnahme der Effizienz. Mitte 2010 war die Zelle erschöpft.



Da der Verbrauch an Gallium und Aluminium vergleichsweise hoch ist, müssen ihre Flüsse an jedem Wachstumstag geeicht werden. Denn, wie anhand der BF-Messungen in Abbil-

dung B.1 deutlich wird, sinkt die Effusions-Effizienz der Zelle mit der Zeit immer weiter ab.

Die üblicherweise hohen Raten für das HT-Wachstum von Heterostrukturen (Größenordnung 1 Monolage/s) werden nicht über die BF-Röhre, sondern standardmäßig über die Auswertung von RHEED-Oszillationen geeicht: Die Messung findet an einer speziellen RHEED-Probe – ein kleines Waferstückchen im Zentrum eines Waferhalters – statt. Aufgrund ihrer Geometrie liefert sie kontrastreichere Beugungsmuster und stellt wegen ihrer Lage sicher, dass die Wachstumsraten genau in der Mitte des Wafer-Halters bestimmt werden. Für die Eichung wird nun zunächst die RHEED-Probe so zum Elektronenstrahl positioniert, dass nur der Spiegelreflex angeregt wird. Dessen Intensität hängt entscheidend von der Rauigkeit der Waferoberfläche ab, weshalb man mit ihm die Nukleation und anschließende Koaleszenz einzelner Monolagen verfolgen kann (Abbildung 3.4, rechts).

Durch die Öffnung der Shutter der Gallium- oder Aluminium-Zellen bei verglichen mit den für HT-Wachstum sonst üblichen 630 °C niedrigen Temperaturen um 530 °C (und bei ausreichend As-Hintergrunddruck) wird sichergestellt, dass kein *step flow* Wachstum stattfindet. Dieses bezeichnet die Nukleation einer Monolage an einer einzelnen Stelle und das anschließende Ausbreiten über den gesamten Wafer, was zwar für das Wachstum von Heterostrukturen sehr willkommen ist, aber von den RHEED-Oszillationen nicht registriert wird.

Das Wachstum und die Eichung von Indium-haltigen Schichten stellt wegen der großen Gitterkonstante von InAs grundsätzlich eine zusätzliche Herausforderung dar. Bei hohem Indiumgehalt oder auch, wenn Schichten mit geringem In-Anteil keine Verspannung aufweisen sollen, müssen sogenannte relaxierte Puffer verwendet werden [Wur08].

Für die Eichung des In-Flusses kann bei Temperaturen von  $T \leq 500$  °C die Differenz in den RHEED-Oszillationen zwischen einer  $In_xAl_{1-x}As$ -Rate mit geringem  $x$  und der von  $AlAs$  gebildet werden. Für sehr geringe Raten ist es auch möglich die Nukleation von InAs-Dots auf (001)-GaAs bei 1,65 Monolagen InAs zu verwenden.

### B.1.2 Die Arsen-Zelle

Bei der Arsen-Quelle der Anlage handelt es sich um eine Valved-Cracker-Zelle. Das Arsen wird hierbei in einem großen Reservoir (*bulk* genannt) bei etwa 290 °C sublimiert. Dabei entstehen Arsen-Tetramere, welche über einen Cracker geleitet und durch ein Ventil in Richtung des Manipulators entlassen werden. Bei dem Cracker handelt es sich lediglich um einen Bereich mit PBN, welcher sich beim GaMnAs-Wachstum üblicherweise auf der Standby-Temperatur von 350 °C befindet.

Wird der Cracker hingegen auf ca. 900 °C geheizt, wird das  $As_4$  dort vollständig in  $As_2$ -Dimere aufgespalten, welche laut Theorie leichter als  $As_4$  in den Kristall eingebaut werden können, weil die Spaltung der Tetramere an der Oberfläche entfällt.

Der Cracker wird weiterhin dazu benutzt, die sich regelmäßig bildenden As-Anlagerungen am Ausgang der Zelle wegzuheizen. Dies ist nicht nur nötig um einen ungehinderten Arsen-Fluss zu gewährleisten, sondern es ist auch für die Eichung besonders geringer Mangan-Flüsse notwendig, weil das Arsen-Gebirge bei entsprechender Größe für einen erhöhten Hintergrund während der Eichung sorgt.

Für das Wachstum von GaMnAs ist aber auch das Ventil von Bedeutung. Gegenüber von Zellen mit Shutter hat die Valved-Cracker-Zelle den Vorteil, dass der Arsenfluss sehr genau eingestellt werden kann: etwa  $\pm 1 \cdot 10^{-8}$  Torr bei  $1 \cdot 10^{-6}$  Torr As-Fluss. Zudem ist das Einstellen des Flusses mit dem Ventil sehr viel schneller als diesen über die Temperatur des As-bulk zu regeln, da dieser sich sehr träge verhält. Das Arsen-Ventil stellt somit auch sicher, dass trotz der langen Vorheizdauer des Arsen-bulks von etwa 5 Stunden der Hintergrunddruck in der Kammer niedrig genug für eine Mangan-Eichung mittels BF-Röhre bleibt.

Die Eichung des Arsenflusses erfolgt ausschließlich über die Beam-Flux-Messröhre.

### B.1.3 Dotier-Zellen

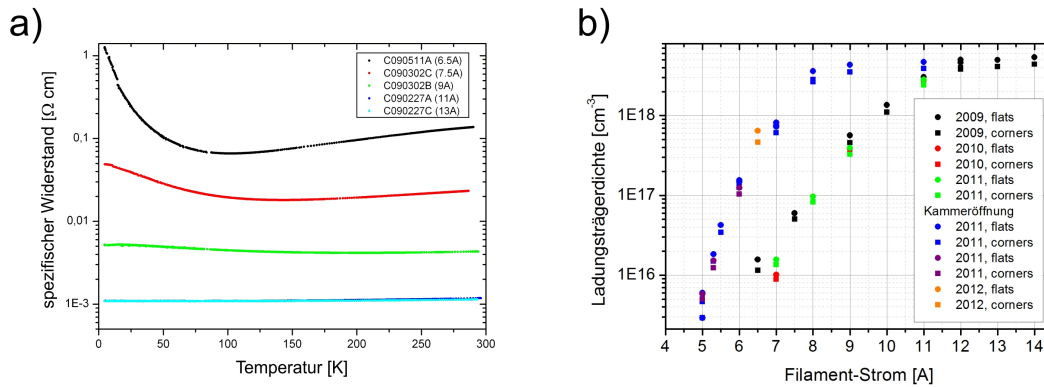


Abbildung B.2: Dotierung von GaAs mit Silizium: a)  $\rho(T)$ -Verhalten von GaAs:Si bei unterschiedlich starken Filamentströmen b) Änderungen der Si-Eichkurve mit der Zeit: neben kleineren Instabilitäten bei niedrigen Strömen ereignete sich auch ein starker Sprung nach einer Kammeröffnung.

Die Dotierung von Halbleiter-Hetero-Strukturen auf GaAs-(001)-Substraten erfolgt, je nachdem ob ein Elektronensystem (Si) oder ein Lochsystem (C) hergestellt werden soll üblicherweise mit Hilfe der Silizium- und der Kohlenstoff-Zelle. Bei diesen beiden Zellen geschieht die Evaporation nicht aus einer flüssigen Phase, sondern es werden große Filamente aus As-dotiertem Silizium bzw. Graphit verwendet. Dabei wird das Erhitzen der Filamente durch das Anlegen von elektrischen Strömen mit Stromstärken von bis zu 14 A bzw. 60 A erreicht.

Bei GaAs können so entartet dotierte *bulk*-Schichten mit einer Ladungsträgerdichte von bis zu  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  für Elektronen bzw.  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  für Löcher hergestellt werden.

Die Eichungen der Flüsse oder genau genommen die der Dotierstärken werden über die Bestimmung der Ladungsträgerdichten von etwa  $1 \mu\text{m}$  dicken Testschichten mittels Hallmessungen bewerkstelligt. Das  $\rho(T)$ -Verhalten einer Serie von GaAs:Si-Eichproben ist in Abbildung B.2a) zu sehen: Bereits die Probe C090302C zeigte ein vollständig metallisches Verhalten, bei einer im Vergleich zu GaMnAs extrem geringen Ladungsträgerdichte von nur  $5 - 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (Abbildung B.2b).

Wie man an Abbildung B.2b) sieht können die Dotierstärken besonders bei niedrigen

Filamentströmen schwanken, weshalb die Eichungen in diesem Bereich von Zeit zu Zeit wiederholt werden müssen. Dies gilt besonders nachdem eine (große) Kammeröffnung (inklusive eines Erwärmen des Kühltisches) durchgeführt wurde, was der starke Sprung in Abbildung B.2b) belegt.

## B.2 Wachstum einer (001)-GaMnAs-Schicht

### B.2.1 HT-Wachstum

Nachdem ein Wafer bereits auf der Heizstation im Transferkanal von Verunreinigungen befreit wurde, wird er auf den Manipulator in der Hauptkammer transferiert (Abbildung 3.2).

Doch bevor GaMnAs auf einen Wafer gewachsen werden kann, muss seine Oberfläche – wie allgemein für GaAs-basierte Schichten üblich – präpariert werden.

Dazu wird zunächst das an der Waferoberfläche vorhandene Oxid durch Erhitzen desorbiert. Dieses geschieht bei etwa  $580^\circ\text{C}$  und lässt sich gut durch RHEED beobachten: Das strukturlose Beugungsbild des Oxids wird abgelöst durch das Muster einer rauen GaAs-Oberfläche (Abbildung B.3b). Der Elektronenstrahl durchdringt dabei einzelne Erhebungen des Wafers, weshalb das Beugungsbild des dreidimensionalen Kristalls an den Schirm projiziert wird. Bereits dieser Vorgang muss unter Arsenfluss stattfinden um zu gewährleisten, dass das Arsen, welches ab etwa  $500^\circ\text{C}$  aus dem Kristall entweichen kann, vollständig ersetzt wird.

Um eine glatte Oberfläche zu erhalten wird anschließend bei Temperaturen oberhalb von  $620^\circ\text{C}$  und einer Wachstumsrate von etwa einer Monolage pro Sekunde eine etwa 300 nm dicke Schicht GaAs hergestellt. Die hohe Substrattemperatur sorgt hierbei für große Gallium-Diffusionslängen und damit zur Beseitigung der Rauigkeiten.

Unter den für eine (001)-Probe üblichen Arsen-Drücken von ca.  $7 \cdot 10^{-6} \text{ Torr As}_4$  findet der Einbau bei einer  $(2 \times 4)$ -Oberflächen-Rekonstruktion statt. Das bedeutet, die Zinkblende-Struktur bricht an der Oberfläche nicht einfach ab, sondern die Oberflächenatome sind in einzelne Verbünde gegliedert, welche in diesem Fall eine Periodizität von 2 (entlang von  $[110]$ ) bzw. 4 (entlang von  $[1\bar{1}0]$ ) besitzen (mehr dazu: [MH96]). Die Orientierung der Flats des (001)-Wafers bezüglich der Kristallachsen ist nach europäisch/japanischem Standard in Abbildung B.3a) dargestellt.

Ist die Oberfläche ausreichend geglättet, besteht das RHEED-Muster aus wohldefinierten Reflexen auf den Laue-Kreisen. Allerdings ist die Periodizität entsprechend der Rekonstruktion erhöht und die Überstruktur ist am Intensitätsverlauf der Reflexe erkennbar (Abbildung B.3c). Um die 4fach Rekonstruktion zu beobachten empfiehlt es sich den Wafer leicht aus der  $[1 - 10]$ -Richtung herauszudrehen (rechts).

Der Einbau der Arsens erfolgt immer, auch bei tiefen Temperaturen, über Dimere. Bei der Verwendung von  $\text{As}_4$ , also bei kaltem Arsen-Cracker, wird deshalb zunächst das Tetramer an der Waferoberfläche gespalten und anschließend eines der beiden Spaltprodukte in den Kristall eingebaut [MH96].

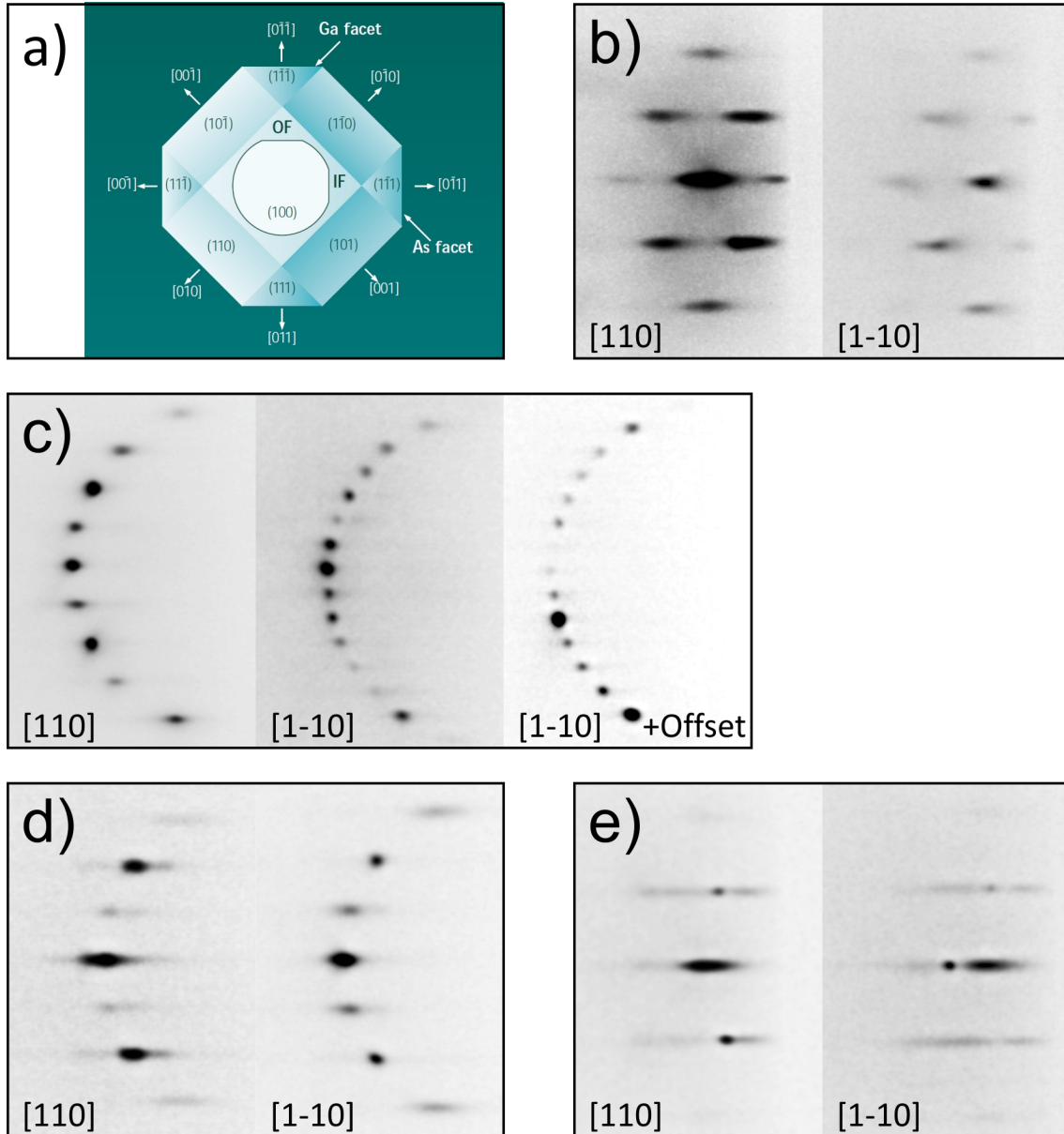


Abbildung B.3: Verschiedene RHEED-Muster im Überblick mit der jeweiligen Blickrichtung des Elektronenstrahls: a) Orientierung der Kristallachsen bezüglich primary flat (OF) und secondary flat (IF). Die Wafernormale wird von den Wafer-Herstellern in den Indizes als erstes genannt. b) 3d-Muster nach der Oxid-Desorption c)  $(2 \times 4)$ -Rekonstruktion von GaAs bei hohen Temperaturen, rechts: Strahlrichtung (Azimut) etwas aus  $[1\bar{1}0]$  gedreht. d)  $(1 \times 2)$ -Rekonstruktion, GaAs bei 250 °C e) LT-GaAs 250 °C, keine Rekonstruktion.



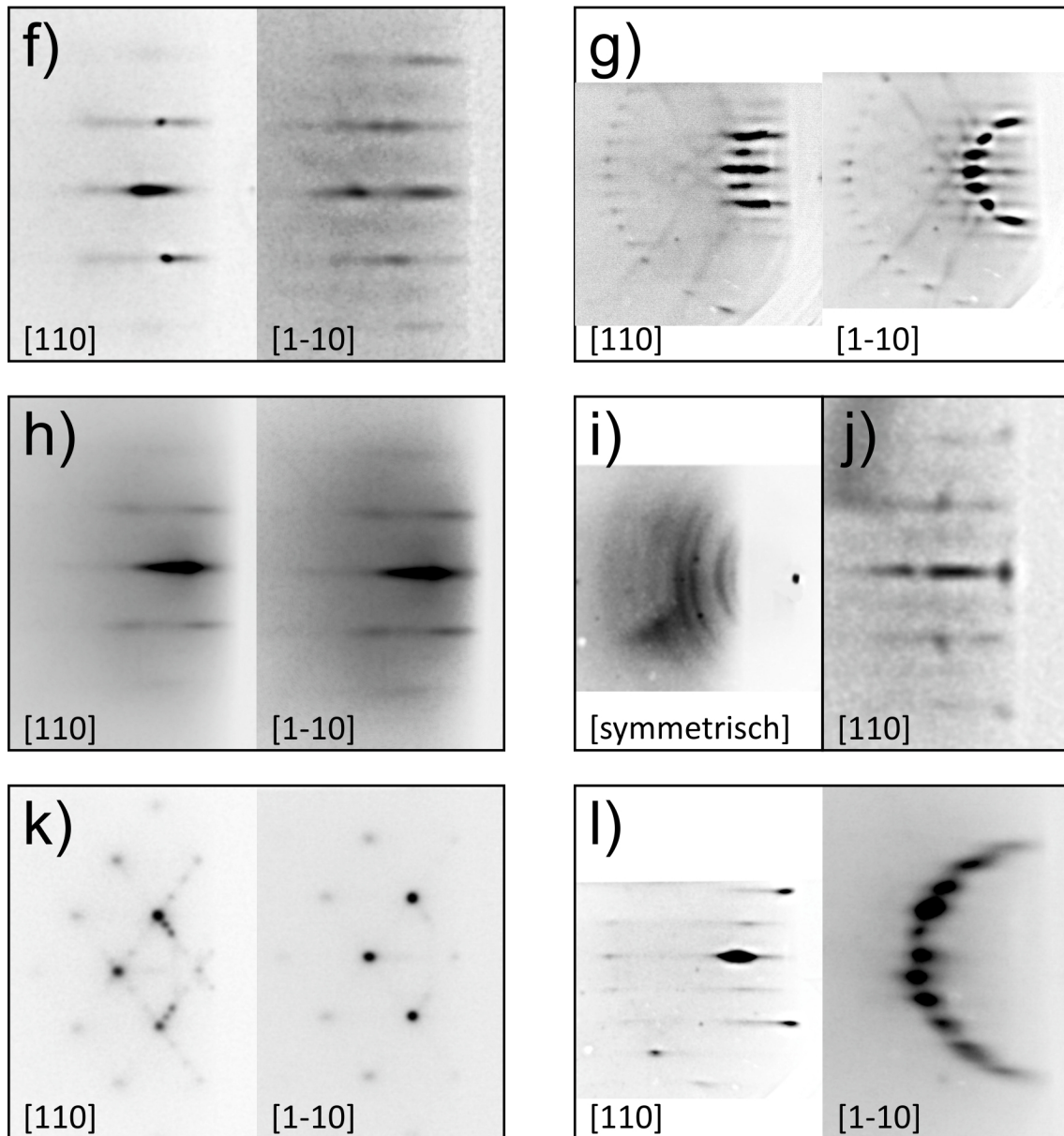


Abbildung B.4: Fortsetzung RHEED-Muster: f) Die schwache  $(1 \times 2)$ -Rekonstruktion von GaMnAs ist deutlicher zu erkennen bei steilerem Einfallswinkel g). GaMnAs: Diffuser Hintergrund bei  $120^\circ\text{C}$  Substrat-Temperatur. i) polykristallines Wachstum. j) beginnendes MnAs-Clustern bei GaMnAs. k) GaMnAs: deutliche Clusterbildung l) MnAs auf GaMnAs.



### B.2.2 LT-Wachstum

**Der Abkühlprozess:** Nach dem Glätten des Wafers durch HT-GaAs wird die Substrat-Temperatur auf die jeweilige (GaMnAs-)Wachstums-Temperatur reduziert.

Für die Einstellung der geringen As-Drücke kurz vor dem GaMnAs-Wachstum ist es zweckmäßig, dabei das Arsen-Ventil alsbald möglich zu schließen. Das Einstellen der Wachstums-Temperatur ist allerdings nicht so trivial wie man annehmen könnte, denn der Gleichgewichtszustand in der Wafer-Temperatur stellt sich erst nach mehreren Stunden ein: Das zeigt sich bei den üblichen GaMnAs-Heizleistungen bei denen die Substrat-Temperatur selbst nach einer Stunde nach Ende des HT-Wachstum noch mit ca.  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  fällt.

Da sich die Wärmekapazitäten und IR-Absorptionsverhalten der einzelnen Waferhalter unterscheiden und das System aus Manipulator-Heizung und Waferhalter sich bei den GaMnAs-Wachstums-Temperaturen von  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  und darunter sehr träge verhält, kann der Abkühlvorgang nicht leider nicht automatisch erfolgen. Auch ein vollständiges Abschalten der Heizung und anschließendes Entgegen-Regeln um die Zieltemperatur möglichst schnell zu erreichen ist deshalb problematisch.

Es hat sich als praktikabel erwiesen, eine etwas geringere Heizleistung als die für den Gleichgewichtszustand benötigte zu verwenden und mit dem Erreichen des Zielwertes das Wachstum zu starten. So kann man sicherstellen, dass die Temperaturen der drei beteiligten Komponenten (Wafer, Waferhalter und Manipulator) zu Beginn des Wachstums im Fallen begriffen sind.

Nach dem Abkühlprozess sollte im RHEED-Beugungsbild eine  $(1 \times 2)$  rekonstruierte Oberfläche sichtbar sein (Abbildung B.3d). Nach dem Einstellen des Arsendrucks durch das Arsen-Ventil wird endlich das Wachstum gestartet.

**Die Temperatur-Regelung:** Mit dem Öffnen der Zellen-Shutter trifft nun zusätzlich die Hitze aus zwei Zellen auf den Wafer und erhitzt ihn. Der Manipulator wird allerdings kaum beeinflusst. Um diesen Hitzeeintrag zu kompensieren hat sich bei Standard-GaMnAs-Schichten, wie sie oft für Heterostrukturen verwendet werden (5,5 % Mangangehalt, BEP  $(3,3 : 1)$ , Substrat-Temperatur  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), folgender Regelungsvorgang bewährt:

15 Sekunden vor dem Öffnen der Shutter wird die Heizspannung vom Ausgangswert (je nach Waferhalter 16 V bis 18 V) schlagartig von um etwa 6 V gesenkt (Befehl: *Man Vo Now*). Mit dem Bandit-System wird bei möglichst geringer Lampenleistung (10 %) verfolgt, wie sich nach dem Öffnen der Shutter trotz der Reduktion der Heizleistung die Substrat-Temperatur durch die Strahlung aus den Zellen erhöht.

Dieser Prozess sättigt nach etwa einer Minute (bei  $241\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $242\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und die Temperatur beginnt mit zunehmender Geschwindigkeit zu sinken.

Nach etwa 2 min wird deshalb die Heizspannung wieder erhöht, und zwar auf einen Wert der 0,5 V bis 1 V unterhalb des Ausgangswertes liegt.

Weil wegen der Trägheit der Systems die Substrat-Temperatur aber zunächst weiter fällt, wird die Leistung der Bandit-Halogenlampe noch vor Erreichen der  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf 100 % erhöht, was die weitere Temperaturabnahme (annähernd) stoppen sollte.

In den folgenden Minuten muss dann die Leistung der Bandit-Lampe immer weiter re-

duziert werden, bis schließlich idealerweise die Shutter von Pyro-Port und Detektor-Port (Abbildung 3.2) geschlossen werden können. Von nun an wird die Substrat-Temperatur alle ein bis zwei Minuten kontrolliert:

Liegt sie nur geringfügig zu hoch ist es nicht sinnvoll die Spannung der Manipulatorheizung einfach permanent zu ändern, denn so könnte man das System „aufschaukeln“. Zielführender ist es die Manipulator-Heizung für etwa 10s sehr stark zu senken und dann wieder annähernd die ursprüngliche Spannung zu verwenden.

Liegt sie geringfügig zu niedrig, kann mit der Bandit-Lampe kurzfristig auf etwa 241 °C bis 242 °C geheizt werden.

Für tiefere Wachstums-Temperaturen muss der eben beschriebene Regelprozess angepasst werden. Allgemein gilt: Je tiefer die Wachstumstemperatur ist, umso stärker muss die Heizleistung zu Beginn des Prozesses reduziert werden. Dies kann an den zahlreichen Wachstumsprotokollen in der Probandatenbank nachvollzogen werden.

Im Extremfall der Probe C101026B mit 22% Mangangehalt und 120 °C Substrat-Temperatur bedeutete dies, dass die Heizung des Manipulators 15s vor Beginn des Wachstums komplett ausgeschaltet wurde. Denn obwohl auch die Bandit-Lampe permanent nur mit minimaler Leistung betrieben wurde stieg die Substrat-Temperatur in den folgenden 11 min bis zum Ende des Wachstums auf 128 °C

Für künftige Experimente in diesem Temperaturbereich wäre es demnach durchaus sinnvoll, bereits mit einem Ungleichgewicht im System Manipulator/Waferhalter/Wafer zu beginnen, indem man mit der Lampe vor Beginn des Wachstums die Wafer-Temperatur deutlich gegenüber dem restlichen Manipulator erhöht. Somit könnte durch eine Reduktion der Lampenleistung zu Beginn des Wachstums noch deutlicher auf den Hitzeeintrag der Zellen reagiert werden.

**Bandit-Parameter:** In Abbildung 3.3 wurden bereits einige Bandkanten-Spektren gezeigt. Als Integrationszeit des Spektrometers wurde wie für alle Messungen der Maximalwert, also 200 ms, gewählt. Die Messkurven durchlaufen anschließend eine Reihe von Filtern und Fits, um die Absorptionskante reproduzierbar aus den Daten zu extrahieren. Es wird dabei vor allem die Krümmung der Kurven unmittelbar an der Absorptionskante entfernt, die voreingestellten Standard-Parameter für GaAs-Wafer verwendet wurden (GaAs.rcp).

Um aus der Wellenlänge der Absorptionskante schließlich die Temperatur zu erhalten sind Eichkurven notwendig, weil sich in der Praxis die Absorptionsprofile der Wafer in der Dicke und in geringem Maße auch von Hersteller zu Hersteller unterscheiden ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ). Besonders wichtig ist die richtige Eichkurve bei der Verwendung von dotierten Substraten, da die Absorptionskante von der Dotierung vergleichsweise stark abhängt ( $\Delta T \approx 20^\circ\text{C}$ ). Weil nicht für jeden Hersteller und jede Charge Wafer eine eigene Eichkurve zur Verfügung stand, wurde konsequent nur zwischen dotierten und undotierten Proben unterschieden. Folgende Eichkurven kamen zum Einsatz:

	Hersteller	Schichtdicke	Oberfläche	Dotierung	
undotierte Wafer	AXT	350nm	SSP	SI	Rev.2
n+ Wafer	AXT	350nm	SSP	N+	Rev.4

# Anhang C

## Ergänzungen zu „Dünne Schichten“

In diesem Anhang wird der Hintergrund und die Motivation für das Wachstum extrem dünner GaMnAs-Schichten näher erläutert. Zusätzlich wird der Stand der Forschung am Proximity Effekt von Eisen auf GaMnAs (Abschnitt C.1) sowie die dafür benötigten Synchrotron-Messtechniken besprochen (Abschnitt C.2).

Der Anhang schließt mit der Besprechung des in Abschnitt 7.2 angekündigten und für dünne Schichten bedeutsamen Effekts in SQUID-Messungen.

### C.1 Der Proximity Effekt

Um in Zukunft den Ferromagnetismus in Halbleitern auch bei Raumtemperatur nutzbar zu machen, bietet sich mit dem Proximity Effekt (PE) von Eisen auf GaMnAs eine viel versprechende Möglichkeit, insbesondere weil die Rekord-Curie-Temperatur bei GaMnAs in den letzten Jahren kaum noch gesteigert werden konnte.

Erstmalig publiziert wurde der Effekt von Maccherozzi in [MS08]. Hierin zeigte er, dass Eisen, welches auf GaMnAs gewachsen wurde, Mangan-Atome des GaMnAs in einer 1 – 2 nm dicken Schicht an der Grenzfläche zu polarisieren vermag und das selbst bei Raumtemperatur. Die Kopplung zwischen Eisen und Mangan war in seinen Experimenten stets antiferromagnetisch. Außerdem konnte aus den Fits von XMCD-Spektren in [Spe10] geschlossen werden, dass es sich bei der antiferromagnetisch gekoppelten Manganspezies weder um substitutionelles noch um oberflächlich oxidiertes Mangan handelte.

Ein zweiter Aspekt des Proximity Effekts wurde in [Ole10] angesprochen: Nicht nur die dünne Schicht GaMnAs an der Grenzfläche wird durch das Eisen beeinflusst, sondern auch das *bulk*-GaMnAs<sup>1</sup>. Mit SQUID konnte nicht nur bewiesen werden, dass bei tiefen Temperaturen auch das *bulk*-GaMnAs (ferromagnetisch) an das Eisen gekoppelt ist, sondern durch die Messung von *minor loops* wurde auch nachgewiesen, dass sich die Stärke des Austauschfeldes reziprok zur Schichtdicke verhält.

Dieses Austauschfeld wirkt sich direkt auf die Curie-Temperatur der *bulk*-GaMnAs Schicht aus, denn die relative Erhöhung  $\Delta T_C/T_C$  ist nach [Son10] ebenfalls reziprok zur Schichtdicke (Abbildung C.1b, *inset*). In C. Songs Veröffentlichung [Son10] wurde auch eine erste Anwendung für den Proximity Effekt gezeigt:

---

<sup>1</sup>Der Begriff *bulk* wird in diesem Abschnitt vor allem als Gegensatz zu der polarisierten Grenzschicht verstanden.

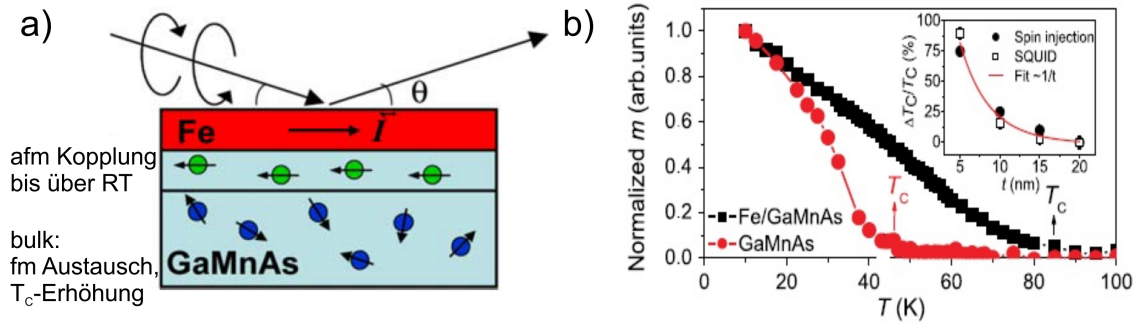


Abbildung C.1: a) Der Proximity Effekt von Eisen auf GaMnAs: Während die GaMnAs-Grenzschicht bis zur Raum-Temperatur polarisiert bleibt wird die restliche Schicht nur schwach gekoppelt und  $T_C$  erhöht. Aus [MS08]. b) Die Erhöhung der Curie-Temperatur durch den Proximity-Effekt bei C110125B. Inset: Abhängigkeit des Effekts von der Schichtdicke. Aus [Son11]

In einer Esaki-Tunnelstruktur zur Spininjektion von GaMnAs nach GaAs:Si gelang es mit Hilfe des PE die maximal nutzbare Temperatur (also in etwa  $T_C$  von GaMnAs) von 45 K auf 85 K zu erhöhen. Diese Strukturen wurden mit der Spintronik-Kammer und einer daran angebrachten kleinen Metallkammer ohne Brechen des UHV gewachsen (Abbildung 3.1).

Von Matthias Sperl konnte kürzlich gezeigt werden [Spe12], dass die Art der Kopplung der polarisierten Interface-Schicht des GaMnAs von der Schichtdicke abhängt: Für geringe Schichtdicken von 10 nm und darunter war sie ferromagnetisch, darüber antiferromagnetisch. Zurückgeführt wurde dies auf eine mit der Schichtdicke zunehmenden Konzentration von Mangan-Interstitial-Defekten an der Grenzfläche.

Eine ferromagnetische Kopplung zwischen Eisen und *bulk*-GaMnAs trat auch bei den Proximity Effekt-verbesserten Spininjektionsproben von Cheng Song auf [Son10]: Sie war zwischen der 2 nm-Eisenschicht und der 5 nm dicken GaMnAs-Schicht bei 10 K stark genug, um beide Schichten in einem äußeren Feld bei 37 mT gemeinsam schalteten. Zusammen mit der großen Steigerung der Curie-Temperatur ist dies die Hauptmotivation für die in Kapitel 7 vorgestellten dünnen GaMnAs-Schichten.

## C.2 GaMnAs im Synchrotron

Für die Beschreibung und Charakterisierung von Effekten wie den Proximity-Effekt sind Messungen mit Synchrotron-Strahlung unerlässlich. Während das Zener-Modell nach Dietl die elektronischen Zustände in GaMnAs eher von Seiten der Valenzbandzustände betrachtet, werden hier die Mangan-(und Eisen-) Zustände in den Fokus gerückt.

Da in diesen Experimenten die Wellenlänge der Röntgenstrahlung frei wählbar ist, können zielgerichtet die Absorptionskanten des Probenmaterials spektroskopiert werden weshalb röntgenspektroskopische Methoden wie XAS und XMCD elementspezifisch sind.

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ist es möglich entweder die durch Relaxationsprozesse entstandenen Photonen (PY) oder die durch einen nachgeschalteten Auger-

Prozess entstehenden Elektronen zu detektieren (TEY, Abbildung C.2b). Entsprechend misst man *bulk*-Eigenschaften (PY) oder erhält im Falle der Elektronen, deren maximale Austrittstiefe durch ihre Coulomb-Wechselwirkung stark begrenzt ist, oberflächen-spezifische Informationen.

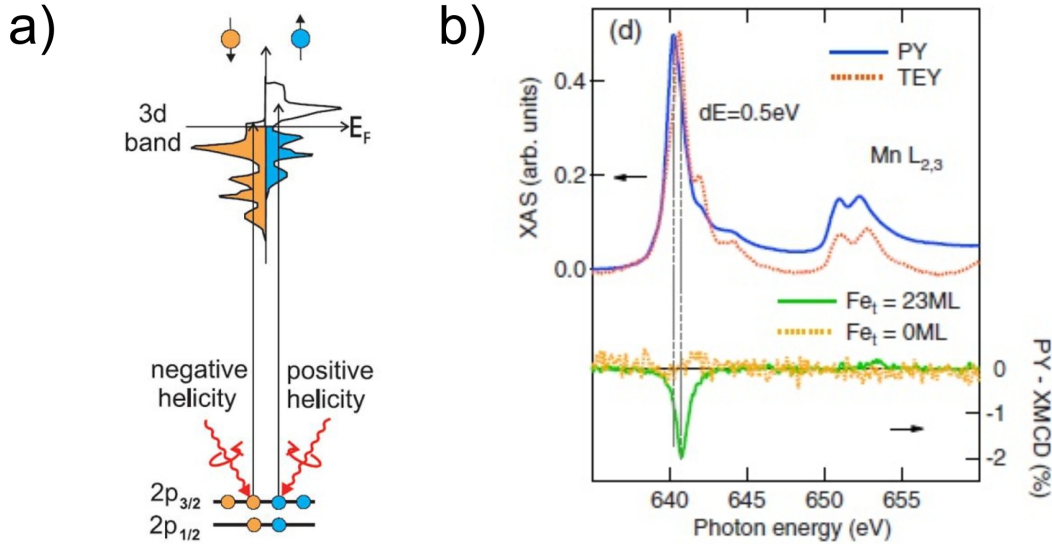


Abbildung C.2: a) Schematische Darstellung des XMCD an der L-Kante von Mangan. Aus [Spe09]. b) XMCD und XAS-Messungen an der Mangan L-Kante: Durch TEY und PY erhält man Oberflächen- bzw. bulk-spezifische Information. Aus [Spe10]

Bei den XAS-Messungen interessiert nicht nur die absolute Stärke der Absorptionskanten, sondern auch ihre Form, denn durch letztere lässt sich auch die chemische Umgebung der Atomrümpfe im Festkörper ermitteln: Wie schon in der Dissertation von Kronast [Kro06] bei reinen GaMnAs-Schichten, konnten bei den Fe/GaMnAs-Strukturen in [Spe10] durch XAS zwei verschiedene Spezies von Mangan-3d-Zuständen ausgemacht werden. Mit Hilfe einhergehender DFT-Simulationen wurden solche mit reduzierter Elektronenzahl identifiziert, die ähnlich den  $3d^4$ -Zuständen sind. Diese weisen eine reiche Struktur an der L<sub>3</sub>-Kante auf und treten vor allem im TEY-Spektrum auf (Abbildung C.2b). Weiterhin gibt es Zustände, die einer Mischung aus  $3d^5 - 3d^6$  entsprechen, für den langreichweitigen Magnetismus verantwortlich sind und das PY-Spektrum dominieren. Somit können die  $3d^5 - 3d^6$ -Zustände als substitutionelles Mangan und die  $3d^4$ -Zustände, welche passend zum bisherigen Bild nahe der Oberfläche gehäuft auftreten, als Mangan-Interstitials, interpretiert werden.

Für die zusätzliche Charakterisierung des Ferromagnetismus eignet sich die Messung des magnetischen Dichroismus des Materials (XMCD). Dafür wird wie in Abbildung C.2a) skizziert die Differenz in der Absorption von rechts- und linkszirkular polarisierter Strahlung betrachtet.

Bei den Mangan-Zuständen in GaMnAs wird diese Differenz verursacht durch die Zeeman-Aufspaltung der DOS der 3d-Zustände. Über den Vergleich mit dem XMCD-Signal der L-Kante des Eisens erhält man das Vorzeichen der Kopplung zwischen den Schichten –

antiferromagnetisch im konkreten Fall von Abbildung C.2b).

Ausführlicher ist der Proximity Effekt und die dafür notwendigen Messmethoden und Technologien in [Spe09] und [Kro06] beschrieben.

### C.3 SQUID-Messungen unter einem starken äußeren Feld

Sollten in näherer Zukunft mit den Proben aus den Abschnitten 7.1 oder auch 7.3 Experimente zum Gating-Verhalten des Magnetismus in GaMnAs durchgeführt werden muss, bei der Interpretation eventueller SQUID-Messungen ein weiterer Effekt in Betracht gezogen werden:

Wie in den Abbildungen C.3a) zu sehen ist, lässt sich nicht nur bei extrem dünnen Proben wie bei [Saw09], sondern auch bei *bulk*-Proben wie der 19,5 nm dicken Probe C101110B ein zusätzliches magnetisches Moment bei den *field cooled*-Messungen feststellen.

Im Gegensatz zu [Saw09] wurden die *field cooled*-Messungen nicht bei 1 kOe sondern bei 2 T durchgeführt. Weil es sich bei der getemperten Version von C101110B um das exakt gleiche Probenstück handelt, die beiden Momente in C.3a) und b) jeweils gut miteinander vergleichbar.

Die Ursache für den starken Anstieg des magnetischen Moments für  $T \rightarrow 0$  K könnte ein zusätzlicher paramagnetischer Beitrag des GaAs-Substrats sein. Von einem solchen Verhalten wurde bereits in [Ney06] berichtet. Wie dort setzt in C101110B das zusätzliche magnetische Moment unterhalb von etwa 50 K ein. Bei der getemperten Probe muss man hierbei die Reorientierung der Magnetisierung durch das äußere Feld berücksichtigen.

Gestützt wird die These eines paramagnetischen Beitrags durch die Diskrepanz zwischen der Sättigungsmagnetisierung der  $m(H)$ -Messungen in Abbildung C.3b), aufgenommen bei 10 K und dem Moment das  $m(T)$  bei  $T = 10$  K in Abbildung C.3a) erreicht. Ein (temperaturabhängiger) paramagnetischer Beitrag wird nämlich zusammen mit dem (temperaturunabhängige) diamagnetische Beitrag bei der Präparation der  $m(H)$ -Kurven aus den Rohdaten entfernt (C.3a), *inset*).

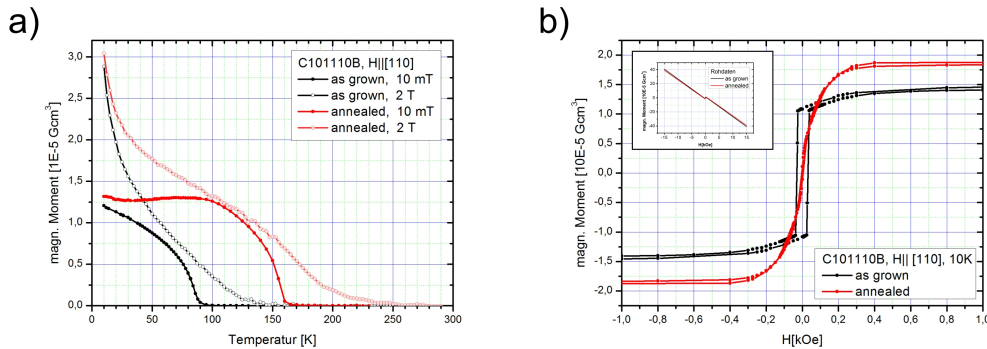


Abbildung C.3: SQUID-Messungen an C101110B: a) Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments einem äußeren Feld von 2 T bzw. 10 mT. b)  $m(H)$  im getemperten und im ungetemperten Zustand; inset: zugehörige Rohdaten.

# Anhang D

## Probenverzeichnis

Dieses Probenverzeichnis und die darin eingetragenen Daten sollen in erster Linie dazu dienen, beim künftigen GaMnAs-Wachstum eine Orientierungshilfe im komplexen Parameterraum zu geben.

Die Bezeichnung der einzelnen Proben richtet sich hauptsächlich nach dem Zeitpunkt der Probenherstellung: Das allen gemeinsame „C“ am Anfang gibt an, dass die Probe in der Spintronik-Kammer, die intern auch C-Kammer genannt wird, gewachsen wurde. Dann folgt der Wachstumstag im Format  $yy/mm/dd$  und schließlich wird mit einem Buchstaben die Reihenfolge der an einem Tag gewachsenen Proben zum Ausdruck gebracht.

In der gesamten Dissertation wird zusätzlich zwischen ungetemperter und getemperter Version der Probe durch die Angabe von „(ag)“ und „(ann)“ für *as grown* bzw. *annealed* unterschieden.

In den folgenden Tabellen sind die Daten aus den Charakterisierungen für den ungetemperten und den getemperten Zustand nacheinander unterhalb der Wachstumsparameter angegeben.

Besonderer Wert wurde auf die Charakterisierung der Probenoberfläche mittels RHEED gelegt, wobei die Phasengrenze von einem glattem zweidimensionalen Wachstum mit  $(1 \times 2)$ -Rekonstruktion hin zu einer rauen Oberfläche mit MnAs-Clustern im Fokus stand. Die Oberflächenqualität ist dabei in verschiedene Stufen eingeteilt und ändert sich wie folgt:  $2d \rightarrow 2d/(3d) \rightarrow 2d/3d \rightarrow 3d/2d \rightarrow 3d/hex \rightarrow hex$ . Hierbei können die GaMnAs-Schichten bis  $2d/(3d)$  als gelungen bezeichnet werden. Ab  $3d/2d$  sind in REM-Aufnahmen erste Cluster zu erkennen.

Manche der Proben wurden mit *Arsen<sub>2</sub>*, also mit heißem Cracker gewachsen. Bei diesen Proben ist der Arsendruck violett unterlegt.

Konnte bei einer Probe aufgrund des hohen Widerstandes bei tiefen Temperaturen nach der Novak-Methode keine Curie-Temperatur ermittelt werden, so wird dies in den Tabellen durch „0?“ gekennzeichnet. Dies bedeutet aber wie in Kapitel 6 geschildert nicht, dass die entsprechende Probe beim Abkühlen auf 4,2 K paramagnetisch bleibt (vgl. etwa C100401A). Soweit vorhanden, sind SQUID- oder MOKE- Werte angegeben.

In diesem Verzeichnis sind ausschließlich Proben ab Anfang 2009, dem Zeitpunkt ab die Mangan-Eichung mittels Beam-Flux Messung erfolgreich eingesetzt wurde, aufgeführt. Ältere GaMnAs-Schichten und Proben, die für andere Lehrstühle hergestellt wurden, sind über die Datenbank der Arbeitsgruppe abrufbar.

# Anhang D Probenverzeichnis

Probe	C090203A	C090203B	C090206A	C090206B	C090216A	C090216B	C090225A
Puffer [nm]	10	10	10	10	10	10	10
Dicke[nm]	37,2	37,5	38,2	37,8	35,7	36,5	38,4
Ga Rate [ $\text{\AA}/\text{s}$ ]	0,298	0,298	0,266	0,297	0,267	0,267	0,267
Ga BF [Torr]	2,88E-08	2,88E-08	2,58E-08	2,69E-08	2,58E-08	2,58E-08	2,58E-08
Mn BF [Torr]	ca. 1,3E-9	ca. 1,48E-9	1,70E-09	1,70E-09	3,80E-10	7,80E-10	1,85E-09
As BF [Torr]	9,00E-07	9,00E-07	9,20E-07	9,20E-07	2,30E-07	2,25E-07	8,20E-07
BEP-ratio	3,34	3,34	3,75	3,61	1,00	0,96	3,33
$c_{\text{Mn}}$ [%]	<b>6,33</b>	<b>7,17</b>	<b>9,05</b>	<b>8,01</b>	<b>2,10</b>	<b>4,28</b>	<b>9,79</b>
$T_{\text{S}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	230	230	230	230	230	230	220
<i>as grown</i>							
$T_{\text{c}}$ [K]	<b>68</b>	<b>86</b>	<b>111</b>	<b>83</b>	<b>25</b>	<b>51</b>	<b>103</b>
$R_{\square}$ (4K2) [ $\Omega$ ]	1650	995	767	1097	12313	1410	817
$R_{\square}$ (290K) [ $\Omega$ ]	1597	1223	977	1258	3591	1580	1017
$\rho$ (290K) [ $1/\text{cm}^3$ ]	1,02E+20	1,26E+20	1,56E+20	1,28E+20	7,74E+19	1,76E+20	
$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	10,2	10,8	10,8	10,3	6,33	6,2	
<i>annealed (190<math>^{\circ}\text{C}</math>)</i>							
Annealing-Zeit [h]	18,4	21	16,5	16,5	21	21	20
$T_{\text{c}}$ [K],ann	<b>113</b>	<b>133</b>	<b>148</b>	<b>136</b>	<b>33,3</b>	<b>73</b>	<b>131</b>
$R_{\square}$ (4K2) [ $\Omega$ ]	702	535	500	564	4164	830	525
$R_{\square}$ (290K) [ $\Omega$ ]	900	748	696	772	2578	1175	717
$\rho$ (290K) [ $1/\text{cm}^3$ ]	2,51E+20	2,59E+20	2,09E+20	2,00E+20	1,20E+20	2,83E+20	
$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	7,5	8,6	11,1	10,5	5,67	5,16	
RHEED	2d	2d	2d/3d	2d/(3d)	2d	2d	2d/3d
Bemerkungen							

Probe	C090225B	C090313A	C090520A	C090617A	C090625A	C090625B	C090702A
Puffer [nm]	10 AlGaAs	10	10	10	10	10	5
Dicke[nm]	38,4	37,7	36,2	19,6	37,1	10,7	16,6
Ga Rate [ $\text{\AA}/\text{s}$ ]	0,267	0,296	0,291	0,264	0,284	0,284	0,264
Ga BF [Torr]	2,58E-08	2,94E-08	2,89E-08	2,61E-08	3,01E-08	3,01E-08	2,61E-08
Mn BF [Torr]	1,85E-09	1,64E-09	7,00E-10	1,69E-09	1,27E-09	1,53E-09	2,05E-09
As BF [Torr]	2,70E-07	9,30E-07	9,21E-07	3,50E-07	3,90E-07	3,90E-07	1,09E-06
BEP-ratio	1,10	3,36	3,51	3,52	3,47	3,47	10,30
$c_{\text{Mn}}$ [%]	<b>9,79</b>	<b>7,73</b>	<b>3,43</b>	<b>8,86</b>	<b>5,89</b>	<b>7,05</b>	<b>10,59</b>
$T_{\text{S}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	220	230	230	225	230	230	220
<i>as grown</i>							
$T_{\text{c}}$ [K]	<b>62</b>	<b>89</b>	<b>26</b>	<b>88</b>	<b>60,5</b>	<b>71</b>	<b>0?</b>
$R_{\square}$ (4K2) [ $\Omega$ ]	4122	901		2130	2400	6413	$\infty$
$R_{\square}$ (290K) [ $\Omega$ ]	16713	1069	6378	2367	1771	5553	45099
$\rho$ (290K) [ $1/\text{cm}^3$ ]					9,77E+19	1,16E+20	
$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]					9,6	9,75	
<i>annealed (190<math>^{\circ}\text{C}</math>)</i>							
Annealing-Zeit [h]	20			20			
$T_{\text{c}}$ [K],ann	<b>99,5</b>	<b>136</b>	<b>32</b>	<b>152,5</b>	<b>103</b>	<b>134</b>	<b>0?</b>
$R_{\square}$ (4K2) [ $\Omega$ ]	1908	513		965	910	2228	$\infty$
$R_{\square}$ (290K) [ $\Omega$ ]	1962		3680	1323	1081	2845	14655
$\rho$ (290K) [ $1/\text{cm}^3$ ]					1,56E+20	2,61824E+20	
$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]					9,27	7,8	
RHEED	hex	2d/(3d)	2d	2d/3d	2d	2d	3d/2d
Bemerkungen	Puffer: AlGaAs 80%, digital alloy starke S-Anomalie p(4K)ag: 2,9E20						



Probe	C090713A	C090902A	C091018A	C091018B	C091021A	C091021B	C091204C
Puffer [nm]	8	10	10	10	10	10	5
Dicke[nm]	16,6	19,6	19,6	20,0	5,3	3,2	20,4
Ga Rate [ $\text{\AA}/\text{s}$ ]	0,270	0,265	0,265	0,211	0,317	0,317	0,156
Ga BF [Torr]	2,67E-08	2,62E-08	2,62E-08	2,08E-08	3,06E-08	3,06E-08	1,67E-08
Mn BF [Torr]	2,08E-09	1,64E-09	1,68E-09	1,68E-09	1,55E-09	1,55E-09	1,68E-09
As BF [Torr]	1,07E-06	1,42E-07	3,50E-07	6,80E-07	9,20E-07	9,20E-07	3,20E-07
BEP-ratio	10,10	1,42	3,50	3,40	3,20	3,20	1,97
c <sub>Mn</sub> [%]	10,50	8,64	8,74	10,98	6,93	6,93	13,17
T <sub>s</sub> [°C]	200	220	225	202	227	226	180
<i>as grown</i>							
T <sub>c</sub> [K]			85,4	0	41	0?	0?
R <sub>□</sub> (4K2) [ $\Omega$ ]				0	369922	$\infty$	$\infty$
R <sub>□</sub> (290K) [ $\Omega$ ]				10262	20920	36329	11054
$\rho$ (290K) [ $1/\text{cm}^3$ ]				2,26E+19	1,09E+20	8,34E+19	2,09E+19
$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]				13,1	6	6,43	13,3
<i>annealed (190°C)</i>							
Annealing-Zeit [h]			48	21	21	21	116
T <sub>c</sub> [K],ann			156,3	117	110	71	137,5
R <sub>□</sub> (4K2) [ $\Omega$ ]				2587	9073	104931	
R <sub>□</sub> (290K) [ $\Omega$ ]				2670	8460	18328	1975
$\rho$ (290K) [ $1/\text{cm}^3$ ]				1,09E+20	2,48E+20		1,23E+20
$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]				10,8	5,5	4,6	12,6
RHEED	hex	3d/hex	2d/(3d)	2d/(3d)	2d	2d	2d
Bemerkungen	bereits LT-GaAs 3d					mit As cap! SQUID: T <sub>c</sub> (ag)=37,3K	

Probe	C091204D	C100109A	C100109B	C100109C	C100115C	C100222C	C100305B
Puffer [nm]	5	10	10	10	10	10	10 1 $\mu\text{m}$ GaAs:Si
Dicke[nm]	11,3	20,3	20,3	20,3	50,5	37,7	19,2
Ga Rate [ $\text{\AA}/\text{s}$ ]	0,156	0,157	0,157	0,157	0,470	0,316	0,315
Ga BF [Torr]	1,67E-08	1,69E-08	1,69E-08	1,69E-08	5,05E-08	3,05E-08	3,04E-08
Mn BF [Torr]	1,68E-09	1,69E-09	1,69E-09	1,69E-09	4,00E-10	1,77E-09	1,53E-09
As BF [Torr]	3,20E-07	3,20E-07	2,00E-07	2,20E-07	5,30E-07	9,70E-07	9,10E-07
BEP-ratio	1,97	1,94	1,21	3,31	1,16	3,35	3,18
c <sub>Mn</sub> [%]	13,17	13,05	13,05	13,05	1,05	7,85	6,93
T <sub>s</sub> [°C]	180	190	190	182	269	227	226
<i>as grown</i>							
T <sub>c</sub> [K]	0?	41,5	80	0?	0?		70,6
R <sub>□</sub> (4K2) [ $\Omega$ ]		65485	2962	$\infty$	$\infty$		
R <sub>□</sub> (290K) [ $\Omega$ ]		5049	2682	46764	2139		
$\rho$ (290K) [ $1/\text{cm}^3$ ]		4,26E+19	9,42E+19	8,77E+18	1,04E+20		
$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]		14,1	12,1	6,6	5,7		
<i>annealed (190°C)</i>							
Annealing-Zeit [h]	116	18	18	2	48,5		18,75
T <sub>c</sub> [K],ann	100,3	157	176	0?	0?		134,5
R <sub>□</sub> (4K2) [ $\Omega$ ]		1082	1102	$\infty$	$\infty$		
R <sub>□</sub> (290K) [ $\Omega$ ]		1409	1096	13558	2267		
$\rho$ (290K) [ $1/\text{cm}^3$ ]		1,70E+20	2,21E+20	2,66E+19	9,46E+19		
$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]		12,8	12,7	8,3	5,9		
RHEED	2d	2d	3d/hex	3d (rein)	2d	2d	
Bemerkungen	MOKE: T <sub>c</sub> <4K					T <sub>c</sub> aus MOKE n-Dotierung: 4,5E18	

# Anhang D Probenverzeichnis

Probe	C100305C	C100329A	C100329B	C100329C	C100401A	C100401B	C100401C
Puffer [nm]	0	5	5	5	5	5	5
Dicke[nm]	19,2	20,3	20,7	20,7	19,7	20,8	20,8
Ga Rate [ $\text{\AA}/\text{s}$ ]	0,315	0,156	0,156	0,156	0,148	0,148	0,148
Ga BF [Torr]	3,04E-08	1,67E-08	1,67E-08	1,67E-08	1,59E-08	1,59E-08	1,59E-08
Mn BF [Torr]	1,53E-09	1,67E-09	1,96E-09	1,96E-09	1,97E-09	1,97E-09	1,97E-09
As BF [Torr]	9,10E-07	3,20E-07	3,20E-07	3,20E-07	2,60E-07	2,10E-07	1,60E-07
BEP-ratio	3,18	1,95	1,92	1,92	1,63	1,32	1,01
$c_{\text{Mn}}$ [%]	<b>6,93</b>	<b>13,05</b>	<b>15,02</b>	<b>15,02</b>	<b>15,82</b>	<b>15,82</b>	<b>15,82</b>
$T_{\text{S}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	226	198	185	175	165	166	160
<b>as grown</b>							
$T_{\text{C}}$ [K]	<b>70,2</b>	<b>71,5</b>	<b>47</b>	<b>0?</b>	<b>0?</b>	<b>0?</b>	<b>62</b>
$R_{\square}$ (4K2) [ $\Omega$ ]	3430	2920	15120	$\infty$	$\infty$	$\infty$	4740
$R_{\square}$ (290K) [ $\Omega$ ]	3110	2630	3970	36120	14960	8130	3150
$\rho$ (290K) [ $1/\text{cm}^3$ ]	4,98E+19	7,35E+19	5,32E+19	2,56E+19	1,61E+19	2,81E+19	8,96E+19
$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	20,1	14	14,4	14,6	13,8	13,7	12,9
<b>annealed (190<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>							
Annealing-Zeit [h]	18,75	18,75	18,75	18,75	18,75	18,75	18,75
$T_{\text{C}}$ [K],ann	<b>135,5</b>	<b>171</b>	<b>161</b>	<b>143,5</b>	<b>133</b>	<b>148</b>	<b>172,5</b>
$R_{\square}$ (4K2) [ $\Omega$ ]		778	5366	1378	1852	1212	858
$R_{\square}$ (290K) [ $\Omega$ ]	1546	1068	1293	1623	1980	1479	1137
$\rho$ (290K) [ $1/\text{cm}^3$ ]	1,47E+20	2,35E+20	1,72E+20	1,48E+20	1,28E+20	1,65E+20	2,16E+20
$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	14,3	12,3	13,6	12,6	12,5	12,7	12,3
RHEED	2d	hex	3d/(2d)	2d	2d	2d	2d/(3d)
Bemerkungen	SQUID: $T_{\text{C}}(\text{ag}) \approx 22\text{K}$ SQUID: $T_{\text{C}}(\text{ag}) \approx 63\text{K}$						

Probe	C101020A	C101020B	C101026A	C101026B	C101103A	C101103B	C101103C 8nm
Puffer [nm]	5	5	5	0	0	0	5
Dicke[nm]	19,7	19,7	12,2	12,2	36,7	22,0	12,2
Ga Rate [ $\text{\AA}/\text{s}$ ]	0,309	0,309	0,150	0,150	0,148	0,150	0,150
Ga BF [Torr]	3,05E-08	3,05E-08	1,58E-08	1,58E-08	1,56E-08	1,58E-08	1,58E-08
Mn BF [Torr]	1,62E-09	1,62E-09	2,07E-09	2,07E-09	2,08E-09	2,08E-09	2,08E-09
As BF [Torr]	8,20E-07	9,14E-07	1,60E-07	1,45E-07			1,60E-07
BEP-ratio	3,05	3,20	1,02	0,92	0,72	0,82	1,03
$c_{\text{Mn}}$ [%]	<b>9,45</b>	<b>9,45</b>	<b>21,74</b>	<b>21,74</b>	<b>22,21</b>	<b>22,21</b>	<b>22,21</b>
$T_{\text{S}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	231	224,5	120-128	120-128	116-126	120-128	160
<b>as grown</b>							
$T_{\text{C}}$ [K]	<b>94</b>	<b>82</b>	<b>0?</b>	<b>65</b>	<b>0?</b>	<b>0?</b>	<b>0?</b>
$R_{\square}$ (4K2) [ $\Omega$ ]	1670	2264	$\infty$	12950	$\infty$	$\infty$	$\infty$
$R_{\square}$ (290K) [ $\Omega$ ]	1987	2460	29480	5960	46090	53300	30140
$\rho$ (290K) [ $1/\text{cm}^3$ ]	2,09E+20	1,46E+20	1,73773E+19	4,56E+19	4,72E+17	2,12E+18	1,15E+19
$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	7,7	8,9	9,5	18,7	68,3	23	14,8
<b>annealed (190<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>							
Annealing-Zeit [h]	18	18	18	18	23	23	23
$T_{\text{C}}$ [K],ann	<b>156</b>	<b>154</b>	<b>118</b>	<b>127</b>	<b>0</b>	<b>59</b>	<b>0</b>
$R_{\square}$ (4K2) [ $\Omega$ ]	839	905	5545	3305	$\infty$	70400	$\infty$
$R_{\square}$ (290K) [ $\Omega$ ]	1183	1254	4477	3132	18650	8050	14650
$\rho$ (290K) [ $1/\text{cm}^3$ ]	3,44E+20	3,02E+20	9,29602E+19	1,15E+20	1,52E+18	1,93E+19	2,77E+19
$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	7,84	8,42	12,3	14,2	58,2	17,9	12
RHEED	3d/hex	2d	2d	2d,	3d (rein)	2d	2d/3d
Bemerkungen	neue Mn-Zelle	neue Mn-Zelle	RHEED: (1-2)x1, bei LT-GaAs: eher 3d	RHEED: (1-2)x1, besser als bei C101026A	Wachstum 3x10nm	RHEED: (1-2)x1, etwas diffus	8nm LT-GaAs Deckschicht

Probe	C101110B	C101129C	C101129D	C101201A	C101201B	C101201C	C101201D
Puffer [nm]	0	AlAs 10	GaAs:C 10	0	0	0	0
Dicke[nm]	19,7	20,7	19,7	21,4	21,4	21,4	21,4
Ga Rate [Å/s]	0,300	0,326	0,305	0,153	0,153	0,153	0,153
Ga BF [Torr]	3,08E-08	3,21E-08	3,01E-08	1,61E-08	1,61E-08	1,61E-08	1,61E-08
Mn BF [Torr]	1,60E-09	1,63E-09	1,63E-09	1,79E-09	1,79E-09	1,79E-09	1,79E-09
As BF [Torr]	9,10E-07	9,20E-07	9,10E-07	1,40E-07	1,40E-07	1,62E-07	1,62E-07
BEP-ratio	3,15	3,10	3,22	0,89	0,89	1,03	1,03
c <sub>Mn</sub> [%]	<b>9,34</b>	<b>8,98</b>	<b>9,61</b>	<b>18,84</b>	<b>18,84</b>	<b>18,84</b>	<b>18,84</b>
T <sub>s</sub> [°C]	225	226	224	156	165	165	156
<i>as grown</i>							
T <sub>c</sub> [K]	<b>82</b>	<b>69</b>	<b>69</b>	<b>0?</b>	<b>0?</b>	<b>65,8</b>	<b>0?</b>
R <sub>□</sub> (4K2) [Ω]	2258	2990	3100	∞	∞	4590	∞
R <sub>□</sub> (290K) [Ω]	2317	2510	2410	28900	2480	2950	5410
ρ (290K) [1/cm³]	8,08E+19	5,80E+19	6,03E+19	2,26E+18	7,57E+19	4,82E+19	2,22E+19
μ [cm²/Vs]	16,8	20,7	21,8	44,8	15,6	20,6	24,3
<i>annealed (190°C)</i>							
Annealing-Zeit [h]	18	18	18	18	18	18	18
T <sub>c</sub> [K],ann	<b>154,5</b>	<b>148,3</b>	<b>149,5</b>	<b>0?</b>	<b>80-116</b>	<b>163,1</b>	<b>154</b>
R <sub>□</sub> (4K2) [Ω]	906	901	989	84500	1960	941	1120
R <sub>□</sub> (290K) [Ω]	1220	1190	1240	8260	1920	1170	1350
ρ (290K) [1/cm³]	2,26E+20	1,67E+20	1,58E+20	1,38E+19	1,11E+20	1,76E+20	1,55E+20
μ [cm²/Vs]	11,55	15,2	16,2	25,7	13,8	14,1	14
RHEED	2d	2d	2d	(1-2)x1 + hex	hex/3d	2d + 3d/hex	2d
Bemerkungen	p(4K)ag: 4-5E20, p(4K)ann: 1,5E21			RHEED ok bis 5nm		RHEED ok bis 12nm	

Probe	C101209A	C101209B	C110124B	C110215A	C110215B	C110215C	C110303C
Puffer [nm]	5 (orig. LT-GaAs)		10	10	10	10	10
Dicke[nm]	21,4	21,4	5,6	33,6	33,6	33,6	30,9
Ga Rate [Å/s]	0,152	0,152	0,308	0,288	0,288	0,288	0,317
Ga BF [Torr]	1,60E-08	1,60E-08	3,08E-08	3,07E-08	3,07E-08	3,07E-08	3,04E-08
Mn BF [Torr]	1,79E-09	1,79E-09	2,09E-09	2,12E-09	2,12E-09	2,12E-09	5,00E-10
As BF [Torr]	1,63E-07	1,62E-07	4,50E-07	3,48E-07	2,90E-07	2,48E-07	3,00E-07
BEP-ratio	1,04	1,03	1,54	1,19	0,99	0,85	1,10
c <sub>Mn</sub> [%]	<b>18,90</b>	<b>18,90</b>	<b>11,95</b>	<b>12,15</b>	<b>12,15</b>	<b>12,15</b>	<b>3,00</b>
T <sub>s</sub> [°C]	165	165	181	181	181	178	252
<i>as grown</i>							
T <sub>c</sub> [K]	<b>63</b>	<b>0?</b>	<b>0?</b>	<b>34</b>	<b>48</b>	<b>0?</b>	<b>38,7</b>
R <sub>□</sub> (4K2) [Ω]	5191	∞	∞		4350	∞	1833
R <sub>□</sub> (290K) [Ω]	3182	10250	36100	4438	2352	23330	1874
ρ (290K) [1/cm³]	7,15E+19	4,81E+19	4,64E+19		6,00E+19	1,84E+19	2,13E+20
μ [cm²/Vs]	12,9	5,7	6,7		13,2	4,25	5
<i>annealed (190°C)</i>							
Annealing-Zeit [h]	18	18	18	18	18	18	18,5
T <sub>c</sub> [K],ann	<b>154</b>	<b>64,5</b>	<b>91</b>	<b>127,5</b>	<b>168,5</b>	<b>31</b>	<b>47,5</b>
R <sub>□</sub> (4K2) [Ω]	988	8870	38520	825	463	114963	1288
R <sub>□</sub> (290K) [Ω]	1240	4770	14240	1040	642	6546	1651
ρ (290K) [1/cm³]	2,10E+20	1,46E+20	1,08E+20	1,38E+20	3,12E+20	6,60E+19	2,64E+20
μ [cm²/Vs]	11,2	4,16	7,1	12,8	9,3	4,26	4,7
RHEED	2d	2d	2d	2d	2d	3d/hex	2d
Bemerkungen	RHEED etwas diffus, gut bis ≥ 14nm						

# Anhang D Probenverzeichnis

Probe	C110415C	C110714A	C110714B	C110714C	C110719A	C110719B	C110719C
Puffer [nm]	InAlAs/GaAs	0	0	0	0	0	0
Dicke[nm]	19,0	8,2	8,2	8,2	5,9	4,1	2,9
Ga Rate [ $\text{\AA}/\text{s}$ ]	0,327	0,160	0,160	0,160	0,156	0,156	0,156
Ga BF [Torr]	3,05E-08	1,52E-08	1,52E-08	1,52E-08	1,52E-08	1,52E-08	1,52E-08
Mn BF [Torr]	9,04E-10	1,52E-09	1,52E-09	1,52E-09	1,52E-09	1,52E-09	1,52E-09
As BF [Torr]	9,20E-07	1,61E-07	1,61E-07	1,61E-07			
BEP-ratio	3,30	1,09	1,09	1,09			
$c_{\text{Mn}}$ [%]	<b>5,40</b>	<b>17,03</b>	<b>17,03</b>	<b>17,03</b>	<b>17,04</b>	<b>17,04</b>	<b>17,04</b>
$T_{\text{S}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	240	165	172,5	180	180	180	180
<b>as grown</b>							
$T_{\text{c}}$ [K]	<b>49,8</b>	<b>49</b>	<b>75,5</b>	<b>92,5</b>	<b>77,8</b>	<b>61</b>	<b>49,8</b>
$R_{\square}$ (4K2) [ $\Omega$ ]	3442	287927	14052	8371	22506	424749	$\infty$
$R_{\square}$ (290K) [ $\Omega$ ]	3096	11469	7933	6619	9857	16066	35718
$\rho$ (290K) [ $1/\text{cm}^3$ ]	6,38E+19						
$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	16,4						
<b>annealed (190<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>							
Annealing-Zeit [h]	19,5		1,5	1,5	0,25	0,0833	0,0833
$T_{\text{c}}$ [K],ann	<b>98,3</b>		<b>168,4</b>	<b>169</b>	<b>158,8</b>	<b>134,4</b>	<b>91,1</b>
$R_{\square}$ (4K2) [ $\Omega$ ]	1261		3460	2744	4584	10042	157440
$R_{\square}$ (290K) [ $\Omega$ ]	1590		2945	3260	4865	7952	16331
$\rho$ (290K) [ $1/\text{cm}^3$ ]	1,60E+20						
$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	12,8						
RHEED	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d
Bemerkungen	relax. Puffer (16%), cross-hatching						

Probe	C120102A
Puffer [nm]	1 $\mu\text{m}$ GaAs:C
Dicke[nm]	33,0
Ga Rate [ $\text{\AA}/\text{s}$ ]	0,315
Ga BF [Torr]	3,03E-08
Mn BF [Torr]	1,70E-09
As BF [Torr]	9,25E-07
BEP-ratio	3,25
$c_{\text{Mn}}$ [%]	<b>9,93</b>
$T_{\text{S}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	216
<b>as grown</b>	
$T_{\text{c}}$ [K]	
$R_{\square}$ (4K2) [ $\Omega$ ]	
$R_{\square}$ (290K) [ $\Omega$ ]	
$\rho$ (290K) [ $1/\text{cm}^3$ ]	
$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	
<b>annealed (190<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	
Annealing-Zeit [h]	
$T_{\text{c}}$ [K],ann	
$R_{\square}$ (4K2) [ $\Omega$ ]	
$R_{\square}$ (290K) [ $\Omega$ ]	
$\rho$ (290K) [ $1/\text{cm}^3$ ]	
$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	
RHEED	2d
Bemerkungen	C-Dotierung: ca 1,0E+18

# Anhang E

## Akronyme und Konstanten

### Akronyme

<b>2DEG</b>	two dimensional electron gas
<b>2DHG</b>	two dimensional hole gas
<b>3DAP</b>	three-dimensional atom probe
<b>AHE</b>	anomalous Hall effect
<b>ALE</b>	atomic layer epitaxy
<b>AMR</b>	anisotropic magneto resistance
<b>BF</b>	beam flux
<b>BES</b>	band edge spectroscopy
<b>BEP</b>	beam equivalent pressure
<b>BMP</b>	bound magnetic polaron
<b>CB</b>	conduction band
<b>CMOS</b>	complementary metal oxide semiconductor
<b>DFT</b>	density functional theory
<b>DMS</b>	dilute magnetic semiconductor
<b>DOS</b>	density of states
<b>ECV</b>	electrochemical capacitance-voltage
<b>FMR</b>	ferromagnetic resonance
<b>HXPES</b>	hard X-ray photo emission spectroscopy
<b>IR</b>	infra red
<b>LDOS</b>	local density of states
<b>MBE</b>	molecular beam epitaxy
<b>MCD</b>	magnetic circular dichroism
<b>MDSI</b>	modulation doped single interface
<b>MEE</b>	migration enhanced epitaxy
<b>MIT</b>	metal insulator transition
<b>MOKE</b>	magneto optical Kerr effect
<b>MOSFET</b>	metal oxide field effect transistor
<b><math>\mu</math>SR</b>	muon spin resonance
<b>NMR</b>	negative magneto resistance
<b>PBN</b>	pyrolytically deposited boron nitride
<b>PE</b>	proximity effect
<b>PHE</b>	planar Hall effect
<b>PIXE</b>	particle induced x-ray emission

<b>PMMA</b>	Polymethylmethacrylat
<b>PY</b>	photon yield
<b>RBS</b>	Rutherford backscattering
<b>RSM</b>	reciprocal space map
<b>RHEED</b>	reflection high energy diffraction
<b>SEM</b>	scanning electron microscope
<b>SIMS</b>	secondary ion mass spectroscopy
<b>SKEM</b>	scanning Kerr microscopy
<b>STM</b>	scanning tunneling microscopy
<b>TEM</b>	transmission electron microscopy
<b>TEY</b>	total electron yield
<b>TMR</b>	tunnel magneto resistance
<b>UHV</b>	ultra high vacuum
<b>VB</b>	valence band
<b>WL</b>	weak lokalization
<b>XAS</b>	x-ray absorption spectroscopy
<b>XMCD</b>	x-ray magnetic circular dichroism
<b>XRD</b>	x-ray diffraction
<b>XSTM</b>	cross-sectional scanning tunneling microscopy

### Konstanten

$c$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$2,998 \cdot 10^8 \frac{m}{s}$
$e$	Elementarladung	$1,602 \cdot 10^{-19} C$
$h$	Plancksches Wirkungsquantum	$4,136 \cdot 10^{-15} eVs$
$k_b$	Boltzmann-Konstante	$8,617 \cdot 10^{-5} eV/K$
$m_0$	Ruhemasse des Elektrons	$9,109 \cdot 10^{-31} kg$
$\mu_0$	Vakuumpermeabilität	$12,566 \cdot 10^{-7} \frac{Vs}{Am}$
$\mu_B$	Bohrsches Magneton	$5,788 \cdot 10^{-5} eV/T$

### Abkürzungen und *eingedeutschte* Ausdrücke

ag, as grown	ungetempert
ann, annealed	getempert
afm	antiferromagnetisch
bulk	ausgedehntes, dreidimensionales Material
$As_{Ga}$	Arsen-Antisite-Defekt
fm	ferromagnetisch
HT	high temperature, gewachsen bei hohen Temperaturen
<i>inplane</i>	in der Ebene befindlich
<i>inset</i>	Einfügung, Einsatz
LT	low temperature, gewachsen bei niedrigen Temperaturen
$Mn_{Ga}$	substitutionel eingebautes Mangan
$Mn_I$	Mangan-Interstitial-Defekt

---

o.B.d.A.	ohne Beschränkung der Allgemeinheit
pm	paramagnetisch
sj	side jump
ss	skew scattering
<i>SSP</i>	single side polished
$T_C$	Curie-Temperatur
$T_S$	Substrat-Temperatur

**Physikalische Größen** Falls nicht anders angegeben...  $M, M_S$

$a_0$	Gitterkonstante
$B$	magnetische Flussdichte
$c_{Mn} = c(Mn)$	Mangan-Konzentration
$d$	(Schicht-)Dicke
$g$	Landéscher g-Faktor
$J$	Gesamtdrehimpuls
$k_F$	Fermi-Wellenvektor
$m$	magnetisches Moment
$M$	Magnetisierung
$\mu$	Beweglichkeit oder Permeabilität
$n_{e/h}$	Ladungsträgerdichte (Elektronen/Löcher)
$p$	Lochdichte
$q$	Ladung
$T$	Temperatur





# Literaturverzeichnis

- [Ade05] M. Adell. Postgrowth annealing of (Ga,Mn)As under As capping, An alternative way to increase TC. *Applied Physics Letters*, 86:112501, 2005.
- [Alb07] K. Alberi. Valence-band anticrossing in mismatched III-V semiconductor alloys. *Physical Review B*, 75:045203, 2007.
- [Alb08] K. Alberi. Formation of Mn-derived impurity band in III-Mn-V alloys by valence band anticrossing. *Physical Review B*, 78:075201(7), 2008.
- [Arr57] A. Arrott. Criterion for Ferromagnetism from Obserations of Magnetic Isotherms. *Physical Review*, 108:1394, 1957.
- [AS98] N. Otsuka A. Suda. Arsenic flux dependence of incorporation of excess arsenic in molecular beam epitaxy of GaAs at low temperature. *Applied Physics Letters*, 73:1529, 1998.
- [Avr05] V. Avrutin. Growth of GaMnAs under near-stoichiometric conditions. *Appllied Physics Letters*, 98:023909, 2005.
- [Bai88] M. Baibich. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters*, 61:2472, 1988.
- [Bay07] G. Bayreuther. Einführung in den Magnetismus: Vorlesungsskript, 2007.
- [Bel94] D. Belitz. The Anderson-Mott transition. *Reviews of Modern Physics*, 66:261, 1994.
- [Ber70] L. Berger. Side-Jump Mechanism for the Hall Effect of Ferromagnets. *Physical Review B*, 2:4559–4566, 1970.
- [Bih06] C. Bihler. Magnetic anisotropy of GaMnAs thin films on GaAs (311)A probed by ferromagnetic resonance. *Applied Physics Letters*, 89:012507, 2006.
- [Bin89] G. Binasch. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*, 39:4828, 1989.
- [Bur06] K.S. Burch. Impurity Band Conduction in a High Temperature Ferromagnetic Semiconductor. *Physical Review Letters*, 97:087208, 2006.
- [Bur08] K. Burch. Optical properties of III-Mn-V ferromagnetic semiconductors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320:3207, 2008.
- [Cam02] R.P. Campion. High-quality GaMnAs films grown with arsenic dimers. *Journal of Crystal Growth*, 247:42–48, 2002.
- [Cha03] D.J. Chadi. Amphoteric nature of vacancies in zinc blende semiconductors. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 6:281–284, 2003.

- [Cha10] S. Chambers. Is it really intrinsic ferromagnetism? *Nature Materials*, 9:956–957, 2010.
- [Che09] L. Chen. Low-temperature magnetotransport behaviors of heavily Mn-doped (Ga,Mn)As films with high ferromagnetic transition temperature. *Applied Physics Letters*, 95:182505, 2009.
- [Che11] L. Chen. Enhancing the Curie Temperature of Ferromagnetic Semiconductor (Ga,Mn)As to 200 K via Nanostructure Engineering. *Nano Letters*, 201:187, 2011.
- [Chi06] D. Chiba. Domain-Wall Resistance in Ferromagnetic (Ga,Mn)As. *Physical Review Letters*, 96:096602, 2006.
- [Chi10] D. Chiba. Anomalous Hall Effect in Field-Effect Structures of (Ga,Mn)As. *Physical Review Letters*, 104:106601, 2010.
- [Cho08a] Y. Cho. Collapse of ferromagnetism in (Ga, Mn)As at high hole concentrations. *Semiconductor Science and Technology*, 23:125010(5), 2008.
- [Cho08b] Y.J. Cho. Effects of donor doping on GaMnAs. *Applied Physics Letters*, 93:262505, 2008.
- [Chu08] J.-H. Chung. Carrier-Mediated Antiferromagnetic Interlayer Exchange Coupling in Diluted Magnetic Semiconductor Multilayers GaMnAs/GaAs:Be. *Physical Review Letters*, 101:237202, 2008.
- [Chu10] S. Chung. Magnetization reorientation in GaMnAs films: Planar Hall effect measurements. *Phys*, 81:155209, 2010.
- [Cio09] M. Ciorga. Electrical spin injection and detection in lateral all-semiconductor devices. *Physical Review B*, 79:165321, 2009.
- [Cio11] M. Ciorga. Local spin valve effect in lateral (Ga,Mn)As/GaAs spin Esaki diode devices. *American Institute of Physics Advances*, 1:022113, 2011.
- [dG58] P. de Gennes. Anomalies de résistivité dans certains métaux magnétiques. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 4:71, 1958.
- [Die10] T. Dietl. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. *Nature Materials*, 9:965–974, 2010.
- [Dun10] S.R. Dunsiger. Spatially homogeneous ferromagnetism of (Ga, Mn)As. *Nature Materials*, 9:299–303, 2010.
- [Edm02a] K. Edmonds. Hall effect and hole densities in GaMnAs. *Applied Physics Letters*, 81:3010–3012, 2002.
- [Edm02b] K. Edmonds. High-Curie-temperature GaMnAs obtained by resistance-monitored annealing. *Applied Physics Letters*, 81:4991, 2002.
- [Edm04] K.W. Edmonds. Mn Interstitial Diffusion in (Ga,Mn)As. *Physical Review Letters*, 92:037201, 2004.
- [Edm11] K. Edmonds. Magnetic linear dichroism in the angular dependence of core-level photoemission from (Ga,Mn)As using hard x-rays. *Physical Review Letters*, 107:197601, 2011.

- [Eig12] F. Eigenmann. *Magnetische Eigenschaften epitaktischer (Ga,Mn)As-Schichten und gekoppelter Fe/(Ga,Mn)As-Heterostrukturen*. Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2012.
- [End11] B. Endres. Bias dependence of spin injection into GaAs from Fe, FeCo, and (Ga,Mn)As contacts. *Journal of Applied Physics*, 109:07C505, 2011.
- [End12] B. Endres. Nonuniform current and spin accumulation in a 1  $\mu$ m thick n-GaAs channel. *Applied Physics Letters*, 100:092405, 2012.
- [Erw02] S. Erwin. Self-Compensation in Manganese-Doped Ferromagnetic Semiconductors. *Physical Review Letters*, 89:227201, 2002.
- [Fis68] M. Fisher. Resistive anomalies at magnetic critical points. *Physical Review Letters*, 20:665, 1968.
- [Fla11] M. Flatté. Dilute magnetic semiconductors: Hidden order revealed. *nature physics*, 7:285, 2011.
- [Fox04] C.T. Foxon. The growth of high quality GaMnAs films by MBE. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 15:727–731, 2004.
- [Fro09] S.M. Frolov. Ballistic spin resonance. *Nature*, 458:868–871, 2009.
- [Fuj11] J. Fujii. Identification of Different Electron Screening Behavior Between the Bulk and Surface of (Ga,Mn)As. *Physical Review Letters*, 107:187203, 2011.
- [Gar08] J. K. Garleff. Atomically precise impurity identification and modification on the manganese doped GaAs(110) surface with scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*, 78:075313, 2008.
- [Gar10] R. Gareev. Giant anisotropic magnetoresistance in insulating ultrathin (Ga,Mn)As. *Applied Physics Letters*, 96:052114, 2010.
- [Ger09] C. Gerl. *Hochbewegliche zweidimensionale Lochsysteme in GaAs/AlGaAs Heterostrukturen*. PhD thesis, Universität Regensburg, 2009.
- [Glu11] M. Glunk. *Elektrische und magnetische Eigenschaften des verdünnten magnetischen Halbleiters (Ga,Mn)As*. PhD thesis, Universität Ulm, 2011.
- [Goe05] S. Goennenwein. Quantitative study of magnetotransport through a (Ga,Mn)As single ferromagnetic domain. *Physical Review B*, 71:193306, 2005.
- [Gro04] R. Gross. Spinelektronik: Vorlesungsskript, 2004.
- [Gup91] S. Gupta. Subpicosecond carrier lifetime in GaAs grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 59:3276, 1991.
- [Hac10] B. Hacker. *Aufbau eines Messplatzes zur elektrischen Charakterisierung von GaMnAs bei Raumtemperatur*. Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2010.
- [Hai09] J.A. Haigh. Manipulation of the magnetic configuration of (Ga,Mn)As nanostructures. *Applied Physics Letters*, 95:062502, 2009.
- [Hir07] M. Hirmer. *Optimierung eines Annealingverfahrens zur Verbesserung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften epitaktisch hergestellter GaMnAs Schichten*. Diplomarbeit, Universität Regensburg. Master’s thesis, Universität Regensburg, 2007.

- [Hof09] F. Hoffmann. Mapping the magnetic anisotropy in (Ga,Mn)As nanostructures. *Physical Review B*, 80:054417, 2009.
- [Hof10] F. Hoffmann. *Magnetic anisotropies of (Ga,Mn)As films and nanostructures*. PhD thesis, Universität Regensburg, 2010.
- [Hon10] J. Honolka. Temperature-dependent Neel wall dynamics in GaMnAs/GaAs. *New Journal of Physics*, 12:093022, 2010.
- [Jaw10] C.M. Jaworski. Observation of the spin-Seebeck effect in a ferromagnetic semiconductor. *Nature Materials*, Advance Online Publication:1–6, 2010.
- [JB03] P. Kacman J. Binowski. Spin interactions of interstitial Mn ions in ferromagnetic GaMnAs. *Physical Review B*, 67:121204(R), 2003.
- [Jul75] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters*, 54A:225, 1975.
- [Jun02] T. Jungwirth. Anomalous Hall Effect in Ferromagnetic Semiconductors. *Physical Review Letters*, 88:207208, 2002.
- [Jun05] T. Jungwirth. Prospects for high temperature ferromagnetism in (Ga,Mn)As semiconductors. *Physical Review B*, 72:165204, 2005.
- [Jun06] T. Jungwirth. Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors. *Reviews of Modern Physics*, 78:809–864, 2006.
- [Jun07] T. Jungwirth. Character of states near the Fermi level in (Ga,Mn)As: Impurity to valence band crossover. *Character of states near the Fermi level in (Ga,Mn)As: Impurity to valence band crossover*, 76:125206, 2007.
- [Kam02] A. Kaminski. Polaron Percolation in Diluted Magnetic Semiconductors. *Physical Review Letters*, 88:247202, 2002.
- [Kar54] R. Karplus. Hall Effect in Ferromagnetics. *Physical Review*, 95:1154–1160, 1954.
- [Kaw00] R.K. Kawakami. (Ga,Mn)As as a digital ferromagnetic heterostructure. *Applied Physics Letters*, 77:2379, 2000.
- [Kie12] M. Kiessling. *FMR studies, unpublished*. PhD thesis, Universität Regensburg, 2012.
- [Kim06] T. Kim. Microstructural and magnetic properties of zinc-blende MnAs films with half metallic characteristics grown on GaAs (100) substrates. *Applied Physics Letters*, 88:021915, 2006.
- [Kim10] S. Kim. Mapping of magnetic anisotropy in strained ferromagnetic semiconductor GaMnAs films. *Journal of Applied Physics*, 107:103911, 2010.
- [Kir07] B. Kirby. Definitive evidence of interlayer coupling between GaMnAs layers separated by a nonmagnetic spacer. *Physical Review B*, 76:205316, 2007.
- [Kit06] D. Kitchen. Atom-by-atom substitution of Mn in GaAs and visualization of their hole-mediated interactions. *nature*, 442:436–439, 2006.
- [Kob07] S. Kobayashi. Magnetization of free standing GaMnAs. *Journal of Crystal Growth*, 307:204–207, 2007.

- [Kob09] K. Kobayashi. Hard X-ray photoemission spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 601:32, 2009.
- [Kod09] M. Kodzuka. 3DAP analysis of (Ga,Mn)As diluted magnetic semiconductor thin film. *Ultramicroscopy*, 109:644–648, 2009.
- [Koe03] A. Koeder. Curie temperature and carrier concentration gradients in epitaxy-grown GaMnAs layers. *Applied Physics Letters*, 82:3278, 2003.
- [Koe11] P.M. Koenraad. Single dopants in semiconductors. *Nature Materials*, 10:91–100, 2011.
- [Kon64] J. Kondo. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys. *Progress of Theoretical Physics*, 32:37, 1964.
- [Kop11] M. Kopecký. Detection of stacking faults breaking the [110]/[-110] symmetry in ferromagnetic semiconductors (Ga,Mn)As and (Ga,Mn)(As,P). *Physical Review B*, 83:235324, 2011.
- [Kro06] F. Kronast. *Coupling in (GaMn)As ferromagnetic semiconductors - studied by soft x-ray spectroscopy*. PhD thesis, TU Berlin, 2006.
- [Lee03] S. Lee. Effect of Be doping on the properties of GaMnAs ferromagnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 93:8307–8309, 2003.
- [Lee07] H.-J. Lee. Effect of substrate temperature on the properties of heavily Mn-doped GaAs. *Journal of Crystal Growth*, 301:264, 2007.
- [Lee08] S. Lee. Ferromagnetic semiconductor GaMnAs. *materials today*, 12:14–21, 2008.
- [Lei11] J. Leiner. Antiferromagnetic exchange coupling between GaMnAs layers separated by a nonmagnetic GaAs:Be spacer. *Journal of Applied Physics*, 109:07C307, 2011.
- [Lev96] Shur Levinstein, Rumyanstev. *Semiconductor Parameters*, volume 1. World Scientific Publishing, Singapore, 1996.
- [Lib] National Science Digital Library. [nsdl.org/resource/2200/20080423151554324T](http://nsdl.org/resource/2200/20080423151554324T).
- [Lim05] W. Limmer. Effect of annealing on the depth profile of hole concentration in (Ga,Mn)As. *Physical Review B*, 71:205213, 2005.
- [Lim10] W. Limmer. Strain-Controlled Variation of Magnetoresistive and Magnetic Anisotropy in (Ga,Mn)As. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 23:95–98, 2010.
- [Liu05] X. Liu. Perpendicular magnetization reversal, magnetic anisotropy, multistep spin switching, and domain nucleation and expansion in GaMnAs films. *Journal of Applied Physics*, 98:063904, 2005.
- [LJ11] K. Lawniczak-Jablonska. Structural and magnetic properties of nanoclusters in GaMnAs granular layers. *Journal of Solid State Chemistry*, 184:1530, 2011.
- [Loo90] D.C. Look. Anomalous Hall-effect results in low-temperature molecular-beam-epitaxial GaAs, Hopping in a dense  $El_2$ -like band. *Physical Review B*, 42:3578, 1990.

- [Lou94] J.K. Lou. Thermal annealing effect on low temperature molecular beam epitaxy grown GaAs: Arsenic precipitation and the change of resistivity. *Applied Physics Letters*, 64:3614–3616, 1994.
- [Low10] S. Lowitzer. *Relativistic electronic transport theory - The spin Hall effect and related phenomena*. PhD thesis, LMU München, 2010.
- [M.12] Dobrowolska M. Controlling the Curie temperature in (Ga,Mn)As through location of the Fermi level within the impurity band. *nature materials*, 1:3250, 2012.
- [Mac05] A.H. Macdonald. Ferromagnetic semiconductors moving beyond (Ga,Mn)As. *Nature Materials*, 5:195–202, 2005.
- [Mac08] S. Mack. Stoichiometric growth of high Curie temperature heavily alloyed GaMnAs. *Applied Physics Letters*, 92:192502, 2008.
- [Mar11] S. Mark. Fully Electrical Read-Write Device Out of a Ferromagnetic Semiconductor. *Physical Review Letters*, 106:057204, 2011.
- [Mas03] J. Masek. Lattice constant in diluted magnetic semiconductors (Ga,Mn)As. *Physical Review B*, 67:153203, 2003.
- [Mas10] J. Masek. Microscopic Analysis of the Valence Band and Impurity Band Theories of (Ga,Mn)As. *Physical Review Letters*, 105:227202, 2010.
- [Mat98] F. Matsukura. Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)As. *Physical Review B*, 57:R2037–R2040, 1998.
- [Mat02] F. Matskura. Handbook of Magnetic Materials: III-V Ferromagnetic Semiconductors. *Elsevier*, 14:1, 2002.
- [Mat04] F. Matsukura. Magnetotransport properties of metallic (Ga,Mn)As films with compressive and tensile strain. *Physica E*, 21:1032–1036, 2004.
- [Mau11] S. Mauger. Short-period (Ga,Mn)As/(Al,Ga)As multilayer structures studied by cross-sectional scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*, 84:104432, 2011.
- [May10] M. Mayer. Electronic structure of GaMnAs analyzed according to hole-concentration-dependent measurements. *Physical Review B*, 81:045205(9), 2010.
- [MH96] H. Sitter M. Herman. *Molecular Beam Epitaxy*. Springer-Verlag, 1996.
- [Miy95] T. Miyazaki. Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe junction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 139:L231, 1995.
- [Mün09] G. Münnich. Presentation on SFB689 conference: Mn back-diffusion in a GaAs / GaMnAs heterostructure: An STM study, 2009.
- [MS08] F. Maccherozzi and M. Sperl. Evidence for a Magnetic Proximity Effect up to Room Temperature at Fe/GaMnAs Interfaces. *Physical Review Letters*, 101:267201, 2008.
- [Nag10] N. Nagaosa. Anomalous Hall effect. *Reviews*, 82:1539–1592, 2010.

- [Neu07] D. Neumaier. Weak Localization in Ferromagnetic (Ga,Mn)As Nanostructures. *Physical Review Letters*, 99:116803, 2007.
- [Neu08a] D. Neumaier. Electron-electron interaction in one- and two-dimensional ferromagnetic (Ga,Mn)As. *Physical Review B*, 77:041306(R), 2008.
- [Neu08b] D. Neumaier. *Schwache Lokalisierung und andere Interferenzeffekte in Ferromagneten*. PhD thesis, Universität Regensburg, 2008.
- [Neu09] D. Neumaier. All-Electrical Measurement of the Density of States in (Ga,Mn)As. *Physical Review Letters*, 103:087203, 2009.
- [Ney06] A. Ney. Irreversible increase of the low-temperature paramagnetism in GaAs substates. *Journal of Applied Physics*, 99:043902, 2006.
- [Nol86] W. Nolting. *Quantentheorie des Magnetismus Teil I*. Teubner Verlag Stuttgart, 1986.
- [Nov08a] V. Novak. Curie Point Singularity in the Temperature Derivative of Resistivity in (Ga,Mn)As. *Physical Review Letters*, 101:077201, 2008.
- [Nov08b] V. Novak. Substrate temperature changes during MBE growth of GaMnAs. *arxiv*, 1:0704.2485v1, 2008.
- [Nov09] V. Novak, 2009. persönliche Mitteilung.
- [Ohn96] H. Ohno. (Ga,Mn)As A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Applied Physics Letters*, 69:363, 1996.
- [Ohn98] H. Ohno. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. *Science*, 281:951, 1998.
- [Ohn00] H. Ohno. Electric-field control of ferromagnetism. *nature*, 408:944–946, 2000.
- [Ohn10] H. Ohno. A window to the future. *Nature Materials*, 9:952–955, 2010.
- [Ohy07] S. Ohya. Magneto-optical and magnetotransport properties of heavily Mn-doped GaMnAs. *Applied Physics Letters*, 90:112503, 2007.
- [Ohy11] S. Ohya. Nearly non-magnetic valence band of the ferromagnetic semiconductor GaMnAs. *Nature Physics*, 7:1, 2011.
- [Ole07] K. Olejnik. GaMnAs annealing under various conditions: air vs. As cap. *AIP Conference Proceedings*, 893(1):1219–1220, 2007.
- [Ole08] K. Olejnik. Enhanced annealing, high Curie temperature, and low-voltage gating in (Ga,Mn)As: A surface oxide control study. *Physical Review B*, 78:054403(4), 2008.
- [Ole09] K. Olejnik. Etching enhanced annealing of GaMnAs layers. *Journal of Crystal Growth*, 311:2151–2154, 2009.
- [Ole10] K. Olejnik. Exchange bias in a ferromagnetic semiconductor induced by a ferromagnetic metal: Fe/(Ga,Mn)As bilayer films studied by XMCD measurements and SQUID magnetometry. *Physical Review B*, 81:104402, 2010.
- [Omi00] T. Omiya. Magnetotransport properties of (Ga,Mn)As investigated at low temperature and high magnetic field. *Physica E*, 7:976, 2000.

- [Ong05] N.P. Ong. Geometry and the anomalous hall effect in ferromagnets. *arxiv*, 1:0508236v1, 2005.
- [Ono08] S. Onoda. Quantum transport theory of anomalous electric, thermoelectric, and thermal Hall effects in ferromagnets. *Physical Review B*, 77:165103, 2008.
- [Oom11] H. Oomae. Zink-blende MnAs thin films directly grown on InP (001) substrates as possible source of spin-polarized current. *Journal of Crystal Growth*, 338:129, 2011.
- [Ope05] M. Opel. Magnetismus: Vorlesungsskript, 2005.
- [Pap07] K. Pappert. A non-volatile-memory device on the basis of engineered anisotropies in (Ga,Mn)As. *Nature Physics*, 3:573–578, 2007.
- [Pro04] A. Pross. Magnetic domain imaging of ferromagnetic GaMnAs films. *Journal of Applied Physics*, 95:7399, 2004.
- [Ras00] E.I. Rashba. Theory of electrical spin injection: Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem. *Physical Review B*, 62:16267, 2000.
- [Rei05] M. Reinwald. *Herstellung und Charakterisierung von ferromagnetischem GaMnAs auf der GaAs (001)- und (311)A-Oberfläche*. PhD thesis, Universität Regensburg, 2005.
- [Rei11] Juliane Reif. *Charakterisierung magnetischer Halbleiter*. Bachelorarbeit, Universität Regensburg. Master’s thesis, Universität Regensburg, 2011.
- [Ric10] A. Richardella. Visualizing Critical Correlations Near the Metal-Insulator Transition in GaMnAs. *Science*, 327:665, 2010.
- [Rud12] A. Rudolph. *unpublished*. PhD thesis, Universität Regensburg, 2012.
- [Sad01] J. Sadowski. Structural and magnetic properties of GaMnAs layers with high Mn-content grown by migration-enhanced epitaxy on GaAs(100) substrates. *Applied Physics Letters*, 78:3271–3273, 2001.
- [Sad11] J. Sadowski. Formation process and superparamagnetic properties of (Mn,Ga)As nanocrystals. *arXiv*, 1:1, 2011.
- [Sam10] N. Samarth. A model ferromagnetic semiconductor. *Nature Materials*, 9:955–956, 2010.
- [San00] S. Sanvito. Ground state of half-metallic zinc-blende MnAs. *Physical Review B*, 69:15553, 2000.
- [San05] P. Sankowski. Interlayer exchange coupling in (Ga,Mn)As-based superlattices. *Physical Review B*, 71:201303(R), 2005.
- [Sar03] S. Das Sarma. Temperature-dependent magnetization in diluted magnetic semiconductors. *Physical Review B*, 67:155201, 2003.
- [Saw05] M. Sawicki. In-plane uniaxial anisotropy rotations in (Ga,Mn)As thin films. *Physical Review B*, 71:121302, 2005.
- [Saw09] M. Sawicki. Experimental probing of the interplay between ferromagnetism and localization in (Ga, Mn)As. *Nature Physics*, 0:0, 2009.



- [Sch74] W. Schairer. Strongly quenched deformation potentials of the Mn acceptor in GaAs. *Physical Review B*, 10:2501, 1974.
- [Sch00] G. Schmidt. Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor. *Physical Review B*, 62:4790, 2000.
- [Sch10] R. Schulz. *Optische Spektroskopie an zweidimensionalen Lochsystemen in GaAs/AlGaAs-Quantenwells und an GaAs/AlGaAs/GaMnAs-Schichtstrukturen*. PhD thesis, Universität Regensburg, 2010.
- [SD90] B. Das S. Datta. Electronic analog of the electrooptic modulator. *Applied Physics Letters*, 56:665, 1990.
- [Sex97] M. Sexl. *Verspannte und gitterrelaxierte In(GaAl)As Heterostrukturen*. PhD thesis, Technische Universität München, 1997.
- [Shi11] J. Shiogai. Magnitude and sign control of lithography-induced uniaxial anisotropy in ultra-thin (Ga,Mn)As wires. *Applied Physics Letters*, 98:083101, 2011.
- [Sin10] J. Sinova. Spin Seebeck Effect: Thinks globally but acts locally. *Nature Materials*, advance online publication:1–2, 2010.
- [Sir11a] N. Sircar. *Group IV all-semiconductor spintronics: Materials aspects and optical spin selection rules*. PhD thesis, Universität Regensburg, 2011.
- [Sir11b] N. Sircar. Interplay between electrical transport properties of GeMn thin films and Ge substrates. *Physical Review B*, 83:125306, 2011.
- [Smi58] J. Smit. The spontaneous Hall effect in ferromagnetics 2. *Physica*, 24:39, 1958.
- [Son10] H. Son. Vertical gradient of magnetic anisotropy in the ferromagnetic semiconductor (Ga,Mn)As film. *Applied Physics Letters*, 96:092105, 2010.
- [Son11] C. Song. Proximity Induced Enhancement of the Curie Temperature in Hybrid Spin Injection Devices. *Physical Review Letters*, 107:056601, 2011.
- [Spe08] M. Sperl. Spin-wave excitations and low-temperature magnetization in the dilute magnetic semiconductor (Ga,Mn)As. *Physical Review B*, 77:125212, 2008.
- [Spe09] M. Sperl. *Magnetische Eigenschaften von (Ga,Mn)As-Schichten und Fe/(Ga,Mn)As-Hybridstrukturen*. PhD thesis, Universität Regensburg, 2009.
- [Spe10] M. Sperl. Identifying the character of ferromagnetic Mn in epitaxial Fe/(Ga,Mn)As heterostructures. *Physical Review B*, 81:035211, 2010.
- [Spe12] M. Sperl. Reorientation transition of the magnetic proximity polarization in Fe/(Ga,Mn)As bilayers. *Physical Review B*, 85:184428, 2012.
- [Sto11] I. Stolicnov. Enhanced Curie temperature and nonvolatile switching of ferromagnetism in ultrathin (Ga,Mn)As channels. *Physical Review B*, 83:115203, 2011.
- [Tak01] K. Takamura. Growth and properties of (Ga,Mn)As films with high Mn concentration. *Journal of Applied Physics*, 89:7024, 2001.
- [Tan03] H. Tang. Giant Planar Hall Effect in Epitaxial (Ga,Mn)As Devices. *Physical Review Letters*, 90:107201, 2003.

- [Tan04] H. Tang. Negative intrinsic resistivity of an individual domain wall in epitaxial GaMnAs microdevices. *nature*, 431:52, 2004.
- [T.D00] T.Dietl. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *Science*, 287:1019, 2000.
- [TD01] H.Ohno T. Dietl. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors. *Physical Review B*, 63:195205, 2001.
- [The02] N. Theodoropoulou. Unconventional Carrier Mediated Ferromagnetism above Room Temperature in Ion-Implanted (Ga, Mn)P:C. *Physical Review Letters*, 89:107203, 2002.
- [Tur08] M. Turek. Electronic and optical properties of ferromagnetic GaMnAs in a multiband tight-binding approach. *Physical Review B*, 78:085211, 2008.
- [Vas11] P. Vasek. Experimental Determination of the Curie Temperature for GaMnAs. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 24:805, 2011.
- [vdL10] G. van der Laan. Valence state model of strain dependent Mn L<sub>2,3</sub> x-ray magnetic circular dichroism from ferromagnetic semiconductors. *Physical Review B*, 81:214422, 2010.
- [vdP58a] L. J. van der Pauw. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Technical Reports*, 20:220, 1958.
- [vdP58b] L. J. van der Pauw. A method of measuring the resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, 13:1, 1958.
- [Vid06] F. Vidal. Alpha/beta phase transition in MnAs/GaAs(001) thin films: An optical spectroscopic investigation. *Physical Review B*, 74:115330, 2006.
- [Vur01] I. Vurgaftman. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *Applied Physics Review*, 89:5815–5875, 2001.
- [Wan05] K.Y. Wang. Anisotropic magnetoresistance and magnetic anisotropy in high-quality (Ga,Mn)As films. *Physical Review B*, 72:085201, 2005.
- [Wan06] K. Wang. Control of Coercivities in (Ga,Mn)As Thin Films by Small Concentrations of MnAs Nanoclusters. *Applied Physics Letters*, 88:022510, 2006.
- [War90] C. Warren. Arsenic precipitates and the semi-insulating properties of GaAs buffer layers grown by low temperature molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 57:1331, 1990.
- [Wel03] U. Welp. Magnetic Domain Structure and Magnetic Anisotropy in GaMnAs. *Physical Review Letters*, 90:167206, 2003.
- [Wen07a] J. Wenisch. Control of Magnetic Anisotropy in (Ga,Mn)As by Lithography-Induced Strain Relaxation. *Physical Review L*, 99:077201, 2007.
- [Wen07b] J. Wenisch. Epitaxial GaMnAs layers and nanostructures with anisotropy in structural and magnetic properties. *Journal of Crystal Growth*, 301:638–641, 2007.

- [Wen08] J. Wenisch. *Ferromagnetic (Ga,Mn)As Layers and Nanostructures: Control of Magnetic Anisotropy by Strain Engineering*. PhD thesis, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2008.
- [Wij10] A.P. Wijnheijmer. Nanoscale Potential Fluctuations in (GaMn)As/GaAs Heterostructures. *Nano Letters*, 10:4874–4879, 2010.
- [Win10] A. Winter. Interpretation of hysteresis loops of GaMnAs in the framework of the Stoner - Wohlfarth model. *Journal of Applied Physics*, 108:043921, 2010.
- [Wol94] K. Wolf. *Untersuchungen zu Gitterdefekten und Störstellen in epitaktischen II-VI-Halbleitern großer Bandlücke mit Methoden der Photolumineszenz und Röntgenbeugung*. PhD thesis, Universität Regensburg, 1994.
- [Wur04] U. Wurstbauer. *Untersuchungen am verdünnten magnetischen Halbleiter (Ga,Mn)As*. Diplomarbeit, Universität Regensburg. Master’s thesis, Universität Regensburg, 2004.
- [Wur08] U. Wurstbauer. *Herstellung und Charakterisierung von Mangan dotierten III-V Halbleiterheterostrukturen*. PhD thesis, Universität Regensburg, 2008.
- [Yak04] A. Yakunin. Spatial Structure of an Individual Mn Acceptor in GaAs. *Physical Review Letters*, 92:216806, 2004.
- [Yan07] K. Yanagisawa. Enhanced magnetization by modulated Mn delta doping in GaAs. *Journal of Crystal Growth*, 301:634–637, 2007.
- [Yu02] K. M. Yu. Effect of the location of Mn sites in ferromagnetic GaMnAs on its Curie temperature. *Physical Review B*, 65:201303, 2002.
- [Yu05] K. Yu. Effect of film thickness on the incorporation of Mn interstitials in GaMnAs. *Applied Physics Letters*, 86:42102, 2005.
- [Zem09] J. Zemen. Magnetocrystalline anisotropies in (Ga,Mn)As: Systematic theoretical study and comparison with experiment. *Physical Review B*, 80:155203, 2009.



# Publikationen

## Referierte Zeitschriftenbeiträge

- **All-Electrical Measurement of the Density of States in (Ga,Mn)As**  
D. Neumaier, M. Turek, U. Wurstbauer, A. Vogl, M. Utz, W. Wegscheider, and D. Weiss  
*Physical Review Letters* **103**, 087203 (2009)
- **Proximity Induced Enhancement of the Curie Temperature in Hybrid Spin Injection Devices**  
C. Song, M. Sperl, M. Utz, M. Ciorga, G. Woltersdorf, D. Schuh, D. Bougeard, C. H. Back, and D. Weiss  
*Physical Review Letters* **107**, 056601 (2011)
- **Identification of Different Electron Screening Behavior Between the Bulk and Surface of (Ga,Mn)As**  
J. Fujii, M. Sperl, S. Ueda, K. Kobayashi, Y. Yamashita, M. Kobata, P. Torelli, F. Borgatti, M. Utz, C. S. Fadley, A. X. Gray, G. Monaco, C. H. Back, G. van der Laan, and G. Panaccione  
*Physical Review Letters* **107**, 187203 (2011)
- **Bias dependence of spin injection into GaAs from Fe, FeCo, and (Ga,Mn)As contacts**  
B. Endres,a) F. Hoffmann, C. Wolf, A. Einwanger, M. Utz, D. Schuh, G. Woltersdorf, M. Ciorga, D. Weiss, C.H. Back, and G. Bayreuther  
*Journal of Applied Physics* **109**, 07C505 (2011)
- **Local spin valve effect in lateral (Ga,Mn)As/GaAs spin Esaki diode devices**  
M. Ciorga, C. Wolf, A. Einwanger, M. Utz, D. Schuh, and D. Weiss  
*American Institute of Physics Advances* **1**, 022113 (2011)
- **Photoexcitation of valley-orbit currents in (111)-oriented silicon metal-oxide-semiconductor field-effect transistors**  
J. Karch, S. A. Tarasenko, E. L. Ivchenko, J. Kamann, P. Olbrich, M. Utz, Z. D. Kvon, and S. D. Ganichev  
*Physical Review B* **83**, 121312(R) (2011)

- **Nonuniform current and spin accumulation in a 1 $\mu$ m thick n-GaAs channel**  
B. Endres, M. Ciorga, R. Wagner, S. Ringer, M. Utz, D. Bougeard, D. Weiss, C. H. Back, and G. Bayreuther  
*Applied Physics Letters* **100**, 092405 (2012)
- **Reorientation transition of the magnetic proximity polarization in Fe/(Ga,Mn)As bilayers**  
M. Sperl, P. Torelli, F. Eigenmann, M. Soda, S. Polesya, M. Utz, D. Bougeard, H. Ebert, G. Panaccione, and C. H. Back  
*Physical Review B* **85**, 184428 (2012)

## Eingereichte Zeitschriftenbeiträge

- **Probing Individual Weakly-Coupled  $\pi$ -Conjugated Molecules on Semiconductor Surfaces**  
G. Münnich, F. Albrecht, Ch. Nacci, M. Utz, D. Schuh, K. Kanisawa, S. Fölsch, and J. Repp  
eingereichte bei *Journal of Applied Physics*

# Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich noch einmal zurückblicken und mich bei all den Menschen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

An erster Stelle danke ich Prof. Dr. Werner Wegscheider für die interessante Themenstellung und die Möglichkeit an seinem Lehrstuhl zu promovieren. Die großen Freiheiten die ich dabei hatte, haben mich die Vorzüge selbstbestimmten Forschens schätzen gelehrt.

Prof. Dr. Dominique Bougeard möchte ich danken für das Interesse an meiner Arbeit, obwohl GaMnAs nicht zu seinem Forschungsschwerpunkt gehört. Ebenso bedanke ich mich bei ihm für die vielen Diskussionen, gerade auch für das kritische Hinterfragen meiner Standpunkte, wodurch ich nach und nach zu einem tieferen Verständnis meiner Forschung gelangte.

Dr. Dieter Schuh danke ich dafür, dass er mich in die Eigenheiten unserer Spintronik-Kammer eingeweiht hat, dass er immer da war, wenn ein Messaufbau streikte und natürlich für die Idee mit der DT470-Diode die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands einer GaMnAs-Probe zu bestimmen - darauf basiert der die Hälfte aller hier vorgestellten Graphen! Auch durch viele Tipps zum Programmieren und zur Messtechnik hast Du mir weitergeholfen – danke dafür.

Bei Dr. Matthias Sperl bedanke ich mich für die interessante Zusammenarbeit bei der Herstellung der Proben zum Proximity-Effekt und den damit verbundenen Anflansch-Unternehmungen. Ebenso sage ich danke für die Beantwortung meiner unzähligen Fragen zum Magnetismus und die daraus entstandenen, interessanten Diskussionen; und natürlich für die SQUID-Messungen.

Dr. Mariusz Ciorga, Bernhard Endres, Cheng Song und Gerhard Münnich möchte ich ebenfalls für Zusammenarbeit innerhalb des SFB689 danken. Ihr habt mir einen Einblick in viele verschiedene Forschungsgebiete gewährt.

Matthias Kiessling und Marcello Soda danke ich für MOKE-Messungen bzw. TEM-Bilder sowie Diskussionen über das Magnetisierungsverhalten von GaMnAs.

Für die STM-Aufnahmen aus Kapitel 3 sowie interessante Gespräche über das Bruchverhalten von Wafern bedanke ich mich bei Gerhard Münnich.

Im Weiteren bedanke ich mich bei Marika Hirmer für das Ätzen der Hallbars, mit denen ich einen großen Teil der Transportuntersuchungen von Kapitel 5 durchführen konnte.

Mein Dank gilt allen Diplom- und Bachelorstudenten, mit denen ich im Laufe meiner Doktorarbeit zusammenarbeiten durfte und die zahlreiche Messungen für mich durchführten: Alois Schneider, Birgit Hacker, Benedikt Böhm und Juliane Reif.

„Ja was will er mir denn damit sagen?“ würde sich ein Leser dieser Arbeit noch viel häufiger denken, hätten nicht Christian Reichl, Adrian Maier und Raphaela Eckl diese Arbeit zur Korrektur gelesen. Die anfänglichen Absurditäten gingen weit über das Wuchstabenverbechseln hinaus.

Ich danke auch den Sekretärinnen Ulla Franzke, Annemarie Dinkel und Renate Kreuzburg. Wir Doktoranden wären völlig aufgeschmissen ohne euren Durchblick im Labyrinth der Antragsformulare und Formblätter.

Kein Lehrstuhl funktioniert ohne seine Techniker, die das ganze am Laufen halten. Deshalb ein herzliches Dankeschön an Andreas Schützenmeier, Peter Müller, Martin Furthmeier und Siggie Heider. Mein besonderer Dank geht an Imke Gronwald für das Schleußen von weit über 300 Wafern.

Für die gute Stimmung im Büro bedanke ich mich bei Josef Loher, Michael Schmalzbauer und Mario Bamesreiter. Seit ich weiß wie wichtig es ist, dass Dortmund und nicht Bayern Meister wird – oder eben umgekehrt – machen Diskussionen über Fußball gleich doppelt so viel Spaß. Genauso möchte ich mich bei meinen alten Büro-Mitstreitern bedanken: Christian Reichl, Andreas Winbauer und Adrian Meier.

Allen Mitgliedern des Lehrstuhls Wegscheider und der Arbeitsgruppe Bougeard gilt mein Dank für die angenehme Atmosphäre und allzeitige Hilfsbereitschaft im Team.

Ein großes Dankeschön all meinen Freunden, meiner Familie und meiner Ela. Es ist alles viel leichter, wenn man weiß, dass es Menschen gibt die immer hinter einem stehen.