

Magnetische Halbleiterhybridstrukturen  
für die Optoelektronik:  
Herstellung (MOVPE) und  
physikalische Eigenschaften



DISSERTATION  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Physik  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

**Michael Lampalzer**  
aus Bad Hersfeld

Marburg an der Lahn  
2004

vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg  
als Dissertation angenommen am: 8. Dezember 2004

Erstgutachter: Dr. habil. W. Stolz  
Zweitgutachter Prof. Dr. W. Heimbrod

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 2004

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung &amp; Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung . . . . .	1
1.2	Zusammenfassung . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Spintronik . . . . .	7
2.1.1	Spin-LED . . . . .	8
2.2	Magnetische Halbleiter . . . . .	13
2.2.1	Übersicht: Konzepte magnetischer III/V-Halbleiter . . . . .	13
2.2.2	Realisierung magnetischer III/V-Halbleiter . . . . .	15
2.2.3	Hybridstrukturen . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>23</b>
3.1	Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE) . . . . .	23
3.1.1	Grundlagen, Wachstumsprozeß . . . . .	23
3.1.2	MOVPE-Quellen . . . . .	27
3.1.3	Integrale Mn-Konzentration, Definition: Mn-Index . . . . .	30
3.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . . . .	32
3.3	Rasterkraftmikroskopie (AFM) . . . . .	34
3.4	SQUID-Magnetometer . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>39</b>
4.1	Einleitung . . . . .	39
4.1.1	Übersicht: Ergebnisteil . . . . .	40
4.2	Überblick: Epitaxie im Materialsystem GaMnAs . . . . .	42
4.2.1	Wachstumsbereiche . . . . .	42
4.2.2	Clusterwachstum / Hybridschichten . . . . .	46
4.3	Strukturelle Untersuchungen . . . . .	51
4.3.1	TEM-Untersuchungen: Struktur der Cluster . . . . .	51
4.3.2	Epitaxiebeziehung . . . . .	55
4.3.3	Defektfreie Cluster-Integration . . . . .	57

4.3.4	Rotations-Umweganregungs-Moiré . . . . .	59
4.3.5	EDX (TEM, Nanoskala) . . . . .	61
4.3.6	Temperaturabhängigkeit des Clusterwachstums . . . . .	63
4.4	Magnetische und strukturelle Eigenschaften . . . . .	68
4.4.1	Erste magnetische Messungen . . . . .	68
4.4.2	Temperaturabhängigkeit und Curie-Temperatur . . . . .	70
4.4.3	Magnetische Anisotropie . . . . .	72
4.4.4	Clusterorientierung und As-Partialdruck . . . . .	77
4.4.5	Winkelabhängige SQUID-Messungen mittels Rotator . . . . .	80
4.5	Co-Dotierung und erste Bauelemente . . . . .	85
4.5.1	Co-Dotierung in Mn(Ga)As/GaAs:Mn-Hybridstrukturen . . . . .	85
4.5.2	SIMS-Untersuchungen . . . . .	86
4.5.3	Hall-Messungen . . . . .	89
4.5.4	Erste Bauelemente . . . . .	90
4.6	Überwachsexperimente / Multischichtstrukturen . . . . .	95
4.6.1	Einführung . . . . .	95
4.6.2	Überwachsexperimente mit GaAs . . . . .	96
4.6.3	Wachstumsmodell, Überwachsen mit GaAs . . . . .	101
4.6.4	Überwachsen mit $(\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2})\text{As}$ / Verifikation des Modells mittels EDX . . . . .	105
4.6.5	Überwachsexperimente mit AlAs und $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$ . . . . .	107
4.7	Folgerungen aus den Überwachsexperimenten . . . . .	114
4.7.1	Wachstumsprozeß der Cluster / Schichtdickenabhängigkeit . . . . .	114
4.7.2	Reduzierte Wachstumsgeschwindigkeit und Clusterbildung . . . . .	118
4.7.3	Steuerung des Strompfades mittels AIOAs . . . . .	128
4.7.4	Zusammenfassende Übersicht: Clusterwachstum . . . . .	132
<b>5</b>	<b>Ausblick</b>	<b>135</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>137</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>145</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung einer Spin-LED . . . . .	9
2.2	riesige Zeeman-Aufspaltung . . . . .	10
2.3	Rekombination und Emission zirkular polarisierten Lichts . . . . .	12
2.4	Konzepte magnetischer Halbleiter . . . . .	14
2.5	(GaMn)As, MBE-Wachstumsbereiche . . . . .	16
2.6	(Ga <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> )As, MBE: unverspannte (relaxierte) Gitterkonstante in Abhängigkeit vom Mn-Einbau . . . . .	17
2.7	MnAs: Einheitszelle . . . . .	18
2.8	Epitaxiebeziehung [0001]MnAs  [ $\bar{1}$ 10]GaAs . . . . .	19
3.1	Schematische Darstellung des MOVPE-Wachstums . . . . .	24
3.2	Schematische Darstellung der eingesetzten MOVPE-Anlage . . . . .	25
3.3	Ga-induzierte Wachstumsrate in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur . . . . .	28
3.4	Strahlengang zur Veranschaulichung der Bildentstehung im TEM . . . . .	32
3.5	Abbildungsmodi im TEM . . . . .	33
3.6	Rasterkraftmikroskop (Funktionsprinzip) . . . . .	35
3.7	Schematische Darstellung eines SQUID-Magnetometers . . . . .	36
4.1	Gliederung des Ergebnisteils . . . . .	41
4.2	GaMnAs, MOVPE-Wachstumsbereiche . . . . .	43
4.3	GaMnAs, MBE-Wachstumsbereiche . . . . .	45
4.4	SIMS-Profil einer GaMnAs-Probe . . . . .	46
4.5	AFM: Oberfläche einer Mn(Ga)As-Cluster/GaAs:Mn-Hybridschicht . . . . .	49
4.6	HR-XRD-Profil einer Mn(Ga)As-Cluster/GaAs:Mn-Hybridschicht . . . . .	49
4.7	TEM-Untersuchungen der 500 °C-Referenzschicht . . . . .	52
4.8	Hochauflösungs-TEM und Beugungsbilder von Mn(Ga)As-Clustern . . . . .	53
4.9	( $\bar{1}\bar{1}01$ )Mn(Ga)As-Ebene in Einheitszelle . . . . .	55
4.10	Clusterorientierungen in TEM-Hochauflösung . . . . .	56
4.11	Koinzidenzgitter, HR-TEM der Grenzfläche Cluster/Matrix . . . . .	58
4.12	simuliertes Moiré zum Vergleich mit der Rotations-Umweganregung . . . . .	60
4.13	Moiré-Kontrast in TEM-Oberflächenaufnahme . . . . .	60

4.14	Quantitative Elementanalyse der Cluster mittels EDX . . . . .	62
4.15	Übergang zur 3D-Nukleation beim Absenken der Wachstumstemperatur: SEM-Untersuchungen . . . . .	64
4.16	Clustergrößen in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur; AFM-Untersuchungen . . . . .	65
4.17	Clustergrößen und -dichten in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur; statistische Analyse der AFM-Untersuchungen . . . . .	66
4.18	TEM-Querschnittsaufnahme der 600 °C-Referenzschicht . . . . .	67
4.19	Messung mittels SQUID-Magnetometer der 500 °C-Referenzschicht . . . . .	69
4.20	Temperaturabhängige Remanenzmessung . . . . .	71
4.21	Schematische Darstellung der Clusterorientierungen . . . . .	73
4.22	Magnetisierungsmessungen der 500 °C- und der 600 °C-Referenzprobe (Anisotropie) . . . . .	75
4.23	Schematische Darstellung Clusterorientierung [11 $\bar{2}$ 0]Mn(Ga)As    [011]GaAs . . . . .	76
4.24	Magnetisierung in Abhängigkeit des TBAs-Partialdrucks . . . . .	78
4.25	Modellhafte Darstellung der Clusterorientierungen in Abhängigkeit des effektiven V/III-Verhältnisses . . . . .	79
4.26	Veranschaulichung der Probenrotation entlang der Drehachse [0 $\bar{1}$ 1]GaAs . . . . .	80
4.27	winkelabhängige Magnetisierungsmessungen mittels Probenrotator . . . . .	81
4.28	Ausrichtung der Rotationsachse parallel zu ausgezeichneten Richtungen der MnAs-Cluster . . . . .	84
4.29	SIMS-Profil: Te- und Mn-Einbau . . . . .	87
4.30	Te-Einbau in die GaAs:Mn-Matrix . . . . .	88
4.31	Ladungsträgerkonzentrationen in Abhängigkeit von der Te Co-Dotierung . . . . .	89
4.32	Teststrukturen (LED/Laser) . . . . .	91
4.33	I/U-Kennlinie der prozessierten Laserstruktur in Vorwärtsrichtung . . . . .	92
4.34	Strom-Lichtleistung-Kurve: deutliche Laseraktivität . . . . .	93
4.35	Ferromagnetismus bei Raumtemperatur: 150 nm Hybridschichten p-Typ und n-Typ . . . . .	93
4.36	Modellhafte Darstellung einer Multischichtstruktur . . . . .	95
4.37	GaAs-Überwachsexperimente zu Hybridstrukturen 500 °C; AFM-Untersuchungen . . . . .	97
4.38	GaAs-Überwachsexperimente zu Hybridstrukturen 500 °C; TEM-Untersuchungen . . . . .	98
4.39	GaAs-Überwachsexperimente zu Hybridstrukturen 600 °C; AFM-Untersuchungen . . . . .	100
4.40	Überwachmodell, schematische Darstellung (GaAs) . . . . .	104
4.41	Überwachmodell, schematische Darstellung (GaInAs) . . . . .	105

4.42 Experimentelle Verifikation des Überwachmodells mittels EDX: (Ga <sub>80</sub> In <sub>20</sub> )As überwachsene Hybridschicht . . . . .	106
4.43 600 °C-Referenzschichten: a) mit 150 nm AlAs überwachsen, b) nicht überwachsen . . . . .	108
4.44 Experimentelle Verifikation des Überwachmodells mittels EDX: AlAs überwachsene Hybridschicht . . . . .	109
4.45 Überwachmodell, schematische Darstellung (AlAs) . . . . .	110
4.46 AFM: 600 °C-Referenzschicht mit 150 nm (Al <sub>0.85</sub> Ga <sub>0.15</sub> )As überwachsen .	111
4.47 SEM-Untersuchungen einer einfachen Multischichtstruktur . . . . .	111
4.48 Vergleich der magnetischen Eigenschaften: 600 °C-Hybridschicht und AlAs überwachsene Hybridschicht . . . . .	112
4.49 Variation der Schichtdicke beim Wachstum von Hybridstrukturen; TEM-Untersuchungen . . . . .	115
4.50 Variation der Schichtdicke beim Wachstum von Hybridstrukturen; AFM-Untersuchungen . . . . .	117
4.51 Schematische Darstellung: Referenzschicht und Schichten reduzierter Wachstumsgeschwindigkeit . . . . .	120
4.52 Clusterentstehung bei reduzierter Wachstumsgeschwindigkeit, SEM-Aufnahmen . . . . .	121
4.53 Hysteresekurven: 55 nm Schicht und 500 nm 600 °C-Referenzschicht . . .	122
4.54 SEM-Aufnahmen: Maximierung des Clusteranteils in der Schicht durch reduzierte Wachstumsgeschwindigkeit . . . . .	124
4.55 150 nm Hybridschicht reduzierter Wachstumsgeschwindigkeit: 3D-Darstellung des AFM-Höhenprofils . . . . .	125
4.56 Hysteresekurven, 150 nm und 55 nm dicke Schichten bei 5 K und 298 K .	126
4.57 Strompfad in Hybridschicht nach Einfügen einer Isolatorschicht (AlOAs) .	128
4.58 Überwachsen mittels AlAs, 75 nm und 25 nm Schichtdicke . . . . .	129
4.59 SEM-Aufnahme: 600 °C-Referenzschicht mit oxidiertem AlAs-Schicht . . .	130
4.60 zusammenfassende Übersicht des Clusterwachstums . . . . .	134





# Kapitel 1

## Einleitung & Zusammenfassung

### 1.1 Einleitung

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Halbleitermaterial für zukünftige Entwicklungen in der Spintronik herzustellen. Die Spintronik (zusammengesetzt aus Spin-Elektronik) erweitert dabei die Elektronik, indem mit der Spinorientierung eine weitere Eigenschaft der Elektronen neben der Ladung genutzt wird.

Die Spinelektronik umfaßt ein weites Feld. Einerseits gibt es schon sehr konkrete Bauteile, die im Milliardenmarkt der magnetischen Speichertechniken angesiedelt sind. Ein Beispiel sind dabei magnetische Speicherbausteine (MRAM), das prominenteste ist jedoch die Einführung der GMR-Leseköpfe (*Giant Magneto Resistance*) in Festplattenlaufwerken der Computertechnik [G. Binasch(1989)], [M. N. Baibich(1988)]. Damit wurde es erst ermöglicht, für die Steigerung der Speicherdichten (aktuell etwa 100 Gigabit/Quadratzoll) passende Leseköpfe zu entwickeln. Die genannten Beispiele basieren auf dem Einsatz magnetisch gekoppelter dünnster Metallschichten von nur einigen Nanometer Schichtdicke. Somit entstand auch bereits diese vorliegende Arbeit mit all ihren magnetisch gespeicherten Daten unter massiver Anwendung der Spinelektronik.

Betrachtet man die Spintronik - wie in dieser Arbeit - von der Halbleiterphysik aus, so sind dort viele weiterführende Konzepte besonders zur Spin-Opto-Elektronik entwickelt worden. Vor der Umsetzung gilt es dort aber zunächst noch die zugehörige Materialentwicklung voranzutreiben. Für Anwendungen der optischen Halbleiterelektronik werden heute überwiegend III/V-Halbleiter eingesetzt. Diese Materialien setzen sich aus Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente zusammen. Sie basieren dabei oft auf dem Materialsystem GaAs. Allerdings weisen die für den Magnetismus nötigen Ionen der Übergangsmetalle (wie z. B. Mangan) unter Gleichgewichtsbedingungen eine sehr niedrige Löslichkeitsgrenze in III/V-Halbleitern auf. Nur durch den Einsatz von extremen Nicht-Gleichgewichtsbedingungen der modernen Herstellungsverfahren wie MBE (*Molekularstrahlenepitaxie*) und MOVPE (*Metallorganische Gasphasenepitaxie*) ist es möglich, Mn in solchen Konzentra-

tionen in GaAs oder InAs einzubauen, daß ferromagnetische Eigenschaften erzielt werden können. Seit dem ersten erfolgreichen epitaktischen Wachstum von (GaMn)As mittels MBE in 1996 [H. Ohno(1996a)] ist dieses Forschungsfeld rasant gewachsen. Dabei ist es mit einer maximalen Curie-Temperatur von 172 K [A. M. Nazmul(2003)] allerdings noch nicht gelungen, diesen Ferromagnetismus auch bei Raumtemperatur nutzen zu können. Eine Alternative bietet dabei der Übergang zu MnAs-Schichten oder Cluster-Hybridschichten mit Curie-Temperaturen oberhalb von 320 K, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt werden.

An dieser anwendungsbezogenen Entwicklung eines ferromagnetischen III/V-Halbleitermaterials und der Erfüllung dieser Forderungen orientiert sich der Aufbau der Arbeit. Dies spiegelt sich schon im Kapitel (2) zu den Grundlagen wieder. Beginnend mit der Begriffserklärung „Spintronik“ werden Ideen und bereits realisierte Konzepte aus diesem Themenbereich vorgestellt. Daraus werden Anforderungen an die nötigen magnetischen Halbleitermaterialien entnommen. Hier wird auch das Ziel formuliert, die Entwicklung eines Halbleitermaterials mit bei Raumtemperatur nutzbarem Ferromagnetismus, idealerweise kombiniert mit n-Typ Ladungsträgertransport. Zudem muß es sich gut in bestehende (opto-)elektronische Bauelemente/Prozesse integrieren lassen.

Es schließt sich ein Überblick (2.2) zu bereits realisierten Materialien und deren Eigenschaften an. In diesem Zusammenhang werden besonders die Konzepte verdünntmagnetischer Halbleiter und magnetische Hybridstrukturen vorgestellt. Der Spezialfall der Cluster-Hybridstrukturen leitet dann über in den Experimentalteil (Kap. 3). Zunächst wird allgemein das für diese Arbeit eingesetzte Herstellungsverfahren der Metallorganischen Gasphasenepitaxie vorgestellt. Da das Wachstum von Cluster-Hybridschichten im Materialsystem GaMnAs einige Besonderheiten bezüglich der Steuerung des Mn-Einbaus mit sich bringt, werden diese Aspekte zusätzlich erörtert. Die vielschichtigen Anforderungen an das Material erfordern eine Vielzahl von Charakterisierungsmethoden, deren Funktionsweisen anschließend kurz vorgestellt werden.

Im Kapitel (4) werden dann die Ergebnisse der Herstellung von Mn(Ga)As-Cluster-Hybridstrukturen und die zugehörige detaillierte Charakterisierung vorgestellt. In der Einleitung dieses Kapitels (4.1) wird der Aufbau des Ergebnisteils und die einzelnen Unterkapitel vorgestellt. Insgesamt erstreckt sich der Ergebnisteil zunächst von der Probenherstellung (MOVPE)(4.2) über die strukturellen Untersuchungen (4.3) bis zu den Zusammenhängen zwischen den magnetischen und strukturellen Eigenschaften. Mit dem folgenden Unterkapitel (4.5) der Co-Dotierung mittels Te zu n-Typ Ladungsträgertransport folgt der Übergang zu ersten Bauelementstrukturen. Möglichkeiten zur Integration der Cluster-Hybridssysteme in Multischichtstrukturen werden in verschiedenen Überwachsexperimenten (4.6) untersucht. Daraus wird ein Wachstumsmodell (4.6.3) entwickelt. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen die Herstellung optimierter Hybridschichten (4.7) und erlauben es den Strompfad in den Strukturen durch Einbrin-

gen einer Isolatorschicht zu kontrollieren.

Die vorliegende Arbeit entstand innerhalb des Zentralen Materiallabors des wissenschaftlichen Zentrums für Materialwissenschaften und dem Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg. Sie gliedert sich ein in das BMBF-Verbundprojekt „Spin-elektronik und Spinoptoelektronik in Halbleitern“. Die Abbildungen sind in Englisch beschriftet, da sie identisch in Veröffentlichungen eingesetzt wurden und werden.

Eine Zusammenfassung (1.2) und der Ausblick (5) auf zukünftige Entwicklungen im Bereich der magnetischen Halbleiter und der Spintronik beschließen thematisch diese Arbeit. In der Abfolge der Kapitel schließt sich die Zusammenfassung allerdings unmittelbar an diese Einleitung an, um gewissermaßen als „Abstract“ den eiligen Leserinnen und Lesern einen schnellen Überblick über die Ergebnisse zu verschaffen. Dabei wird aber der Hintergedanke verfolgt, auf möglichst viele Abschnitte des eigentlichen Ergebnisteils neugierig zu machen. Die Wachstumsexperimente, Charakterisierungen und sich anschließenden Auswertungen zu diesem neuartigen Materialsystem haben nicht selten auch ein wenig zum Staunen geführt, das immer wieder die Motivation für weitere Experimente und zusätzliche Fragestellungen lieferte. Vielleicht ist es ein bißchen gelungen, dies auch in die schriftliche Ausfertigung der Arbeit zu übertragen.

## 1.2 Zusammenfassung

In der Einleitung und dem Grundlagenteil werden die Ideen und Konzepte der Spintronik aufgezeigt. Die Spintronik (zusammengesetzt aus Spin-Elektronik) erweitert dabei die Elektronik, indem mit der Spinorientierung eine weitere Eigenschaft der Elektronen neben der Ladung genutzt wird. Eine wesentliche Forderung dabei ist die Entwicklung eines Halbleitermaterials mit bei Raumtemperatur nutzbarem Ferromagnetismus, idealerweise kombiniert mit n-Typ Ladungsträgertransport, das sich gut in bestehende (opto-)elektronische Bauelemente/Prozesse integrieren läßt. In dieser Arbeit kann die erfolgreiche Realisierung dieser Ziele durch die Herstellung von Mn(Ga)As-Cluster-Hybridschichten und deren Integration in erste Bauelementstrukturen bereits gezeigt werden. Zudem werden die erzielten strukturellen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften detailliert charakterisiert. Damit ist die Basis geschaffen, dieses Material für zukünftige Untersuchungen und Entwicklungen der Spintronik einzusetzen.

Die Herstellung von Mn(Ga)As-Cluster-Hybridschichten stellt für die MOVPE (*Metallorganische Gasphasenepitaxie*) ein neues Materialsystem dar. Bislang wurde dafür ausschließlich die MBE (*Molekularstrahlenepitaxie*) eingesetzt. Die grundlegenden

Wachstumsuntersuchungen zeigen drei sehr unterschiedliche Wachstumsbereiche in Abhängigkeit von Substrattemperatur und Mn-Angebot. Für kleine Mn-Konzentrationen bei einem nominellen Mn/Ga-Verhältnis in der Gasphase von 0,5% ergibt sich im untersuchten Temperaturbereich von 400°C bis 600°C eine p-Dotierung durch den Einbau von Mn-Akzeptoren in die GaAs:Mn-Matrix. Wird das Mn-Angebot zu nominellen Mn/Ga-Verhältnissen oberhalb von 16% gesteigert, ergeben sich in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur zwei Wachstumsbereiche mit deutlichen strukturellen Veränderungen. Für Temperaturen unterhalb von 500°C erfolgt der Übergang zum Whiskerwachstum. Oberhalb von 500°C beginnt das für diese Arbeit angestrebte Clusterwachstum. Dabei wird die unter diesen Wachstumsbedingungen in GaAs bestehende Mn-Löslichkeitsgrenze von  $4 \cdot 10^{19}$  Mn-Atome/cm<sup>3</sup> genutzt, um zunächst durch Segregation Mn auf der Schicht zu kumulieren. Bereits während des Wachstums dieser Schicht wird die folgende Separation in Mn(Ga)As-Cluster und einer GaAs:Mn-Matrix genutzt, um das Hybridsystem zu erzielen. Darin besteht ein großer Unterschied zur Herstellung solcher Cluster-Hybridschichten mittels MBE und den dabei eingesetzten zweistufigen Verfahren. Dort wird zunächst ein (GaMn)As-Mischkristall gewachsen (oder Mn in eine GaAs-Schicht implantiert) und die Cluster werden erst in einem zweiten Annealingschritt erzeugt. Insgesamt ist für das Clusterwachstum damit besonders das über die gesamte Wachstumszeit der GaMnAs-Schicht integrierte Mn-Angebot von Bedeutung. Zur Beschreibung dieses Angebots wird deshalb (neben dem nominellen Mn/Ga-Verhältnis in der Gasphase) für diese Arbeit als zusätzlicher Parameter ein Mn-Index definiert. Damit lassen sich die magnetischen und strukturellen Eigenschaften der Proben besser untereinander vergleichen.

Mittels HR-TEM (*hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie*) wird die erzielte und keinesfalls selbstverständliche defekt-freie Integration dieser Cluster in die umgebende GaAs:Mn-Matrix aufgezeigt. Die durch die definierten Epitaxiebeziehungen zunächst vorgegebene Gitterfehlpassung von  $-7,5\%$  wird durch ein Koinzidenzgitter auf  $+0,8\%$  reduziert. EDX-Untersuchungen im TEM zeigen, daß die Cluster neben  $45 \pm 5 \text{ Atom}\%$  Mn und  $42 \pm 5 \text{ Atom}\%$  As auch  $13 \pm 4 \text{ Atom}\%$  Ga enthalten. Temperaturabhängige Remanenzmessungen ergeben in den Proben eine Curie-Temperatur von  $335 \pm 5 \text{ K}$ . Dies ist oberhalb des Wertes für MnAs ( $T_C = 318 \text{ K}$  [M. Tanaka(1994a)]) und kann auf eine Kombination aus dem Ga-Einbau und der Verzerrung als Folge der Integration in die GaAs:Mn-Matrix zurückgeführt werden. Dabei werden bei 300 K noch bis zu 67% der remanenten Magnetisierung bei 5 K erreicht. Die Nutzung des Ferromagnetismus bei Raumtemperatur ist damit gewährleistet. Es können über das Clusterwachstum Hystereseeigenschaften mit geringen Koerzitivfeldstärken von 20 mT erzielt werden. Damit ist auch ein einfaches Umkehren (Schalten) der Magnetisierung mit kleinen Feldern denkbar. Außerdem lassen sich unter anderen Wachstumsbedingungen höhere Koerzitivfeldstärken erreichen, zum Beispiel für die dauerhafte Aufmagnetisie-

rung im Sinne des Einsatzes als Spin-Aligner. Der über die Epitaxiebeziehungen definierte Einbau der Cluster in die GaAs:Mn-Matrix führt zu anisotropen magnetischen Eigenschaften. Mit der Zusammenführung der Ergebnisse aus den strukturellen und magnetischen Untersuchungen wird die Verbindung zur magnetischen Kristallanisotropie von MnAs hergestellt. Durch die Wahl des TBAs-Partialdrucks (und der damit erzielten As-Oberflächenbedingungen) wird die leichte Magnetisierungsrichtung des Cluster-Hybridsystems entlang der Vorzugsrichtungen  $[011]GaAs$  oder  $[0\bar{1}1]GaAs$  gesteuert.

Die elektrischen Eigenschaften werden zunächst vor allem durch den Einbau des Mn-Akzeptors in die GaAs:Mn-Matrix und dem damit verbundenen p-Typ Ladungsträgertransport bestimmt. Der durch die Löslichkeitsgrenze beschränkte Mn-Einbau führt dabei zu Konzentrationen elektrisch aktiver Akzeptoren von typisch  $(5 \pm 2) * 10^{18}$  Mn-Atome/cm<sup>3</sup> bei Raumtemperatur. Durch Co-Dotierung mit Te läßt sich diese p-Leitung zunächst kompensieren und anschließend in n-Typ Transporteigenschaften umwandeln. Die Eignung dieser Schichten wird durch den erfolgreichen Einbau in den n-Bereich eines LED-Bauelementes belegt.

Für moderne Halbleiterbauelemente sind Multischichtstrukturen unverzichtbar. Dies gilt in gleichem Maße für die angestrebten Bauelemente der Spinelektronik. Abgesehen von vereinfachten Spinalignerstrukturen, bei denen die Hybridstrukturen als oberste Schicht aufgewachsen werden, ist daher für die Cluster-Hybridschichten die Möglichkeit zum Überwachsen von elementarer Bedeutung. Umfangreiche Experimente belegen die Eignung von AlAs zum Abdecken und Einbetten der Hybridschichten. Ein Wachstumsmodell wird entwickelt, das die Abläufe und Unterschiede zwischen dem Überwachsen mit GaAs und AlAs beschreibt. Durch Vergleichsexperimente mit GaInAs und EDX-Untersuchungen im TEM auf Nanometerskala werden die für das unterschiedliche Überwachsverhalten verantwortlichen Prozesse aufgedeckt und das Modell verifiziert. Zusätzlich wird daraus ein allgemeines Modell für das Clusterwachstum in diesen Hybridschichten entwickelt.

Mit diesem Modell läßt sich auch erklären, daß die zunächst hergestellten 500 nm dicken Cluster-Hybridschichten (500°C-Referenzschicht) zu 400 nm aus einer von Clustern fast freien GaAs:Mn-Matrix bestehen, während sich die Cluster im wesentlichen erst in den obersten 100 nm finden. Betrachtet man dies aus Sicht des Einsatzes solcher Hybridschichten als Spin-Aligner in der Spintronik, bedeutet dies, daß nach der für die Ausrichtung der Spins benötigten Cluster immer ein sich auf die Spin-Dephasierung der Elektronen negativ auswirkender Bereich folgt. Eine Absenkung der Schichtdicke führt nicht zu einer deutlichen Verbesserung, die Relation bleibt in etwa bestehen. Dafür wirkt sich der reduzierte Mn-Einbau dann sehr nachteilig auf die magnetischen Eigenschaften aus.

Eine Lösung bietet hier die deutliche Reduktion der Wachstumsgeschwindigkeit von zuvor 500 nm/h auf nun noch etwa 50 nm/h. Damit lassen sich bei gleichem Mn-Partial-

druck Cluster erzeugen, die in ihrer Höhe nun vergleichbar mit der Schichtdicke von 50 nm sind, andererseits aber die magnetischen Eigenschaften im selben Umfang wie die 500 nm dicken Referenzschichten zeigen. Vielversprechend ist auch die Möglichkeit, durch den Einsatz von oxidiertem AlAs als Isolatorschicht den Strompfad gezielt durch die Cluster einzustellen.

# Kapitel 2

## Grundlagen

Dieses Kapitel stellt den physikalischen Hintergrund der Arbeit vor. Dabei wird im ersten Teil (2.1) der Begriff *Spintronik* erklärt und die grundlegenden Konzepte am Beispiel einer *Spin-LED* vorgestellt. Gleichzeitig ist dies eine erweiterte Motivation für das zentrale Thema, es werden die Anforderungen an die Materialentwicklung von ferromagnetischen Halbleitern für die Optoelektronik entwickelt.

Im zweiten Teil (2.2) folgt ein Überblick über die bereits erzielten Ergebnisse der Materialentwicklungen anderer Gruppen. Dabei zeigt sich auch, daß für die bisherigen Materialuntersuchungen im Bereich der Spintronik fast ausschließlich die Molekularstrahlenepitaxie (MBE) eingesetzt wurde. Dieser Abschnitt soll dazu dienen, die Untersuchungen und Ergebnisse (Kapitel 4) in das gesamte Feld einordnen zu können. Diese Arbeit entstand im Umfeld der im allgemeinen nicht-magnetischen III/V-Halbleiter. Der Begriff bezieht sich darauf, daß diese Halbleiter (z. B. GaAs) aus Elementen der III. Hauptgruppe (z. B. Gallium, Ga) und der V. Hauptgruppe (z. B. Arsen, As) im Periodensystem der Elemente aufgebaut sind. Die folgende Darstellung der Grundlagen wählt deshalb besonders die Aspekte aus, in denen sich magnetische III/V-Halbleiter von gewöhnlichen III/V-Halbleitern unterscheiden. Oder überspitzt gesagt, es sind die Aspekte, die die magnetischen III/V-Halbleiter zu „außergewöhnlichen“ III/V-Halbleitern machen. Für eine allgemeine Einführung in die Halbleiterphysik und den Magnetismus sei hier auf die Bücher der Festkörperphysik verwiesen (z. B. [Kittel(1999)], [H. Ibach(2002)], [Kopitzki(1993)]). Eine kurze Zusammenfassung der Aspekte findet sich auch in [Lampalzer(2000)]. Die grundlegenden Prinzipien der Herstellung magnetischer Halbleiter mittels Metallorganischer Gasphasenepitaxie sind in das Kapitel Experimentelles (3) integriert.

### 2.1 Spintronik

*Spintronik* steht als Kurzform für *Spin-Elektronik* (oder *Spin-Opto-Elektronik*). Elektronik basiert - wie die begriffliche Nähe ausdrückt - auf den Eigenschaften des Elektrons.

Doch genauer betrachtet beschränkt sich die Nutzung des Elektrons dabei vorrangig auf eine Eigenschaft: die Ladung. Daß Elektronen eine weitere Eigenschaft, den *Spin*, tragen, wird dabei zunächst nicht berücksichtigt. Der Elektronenspin wird auch als der „Eigendrehimpuls“ des Elektrons bezeichnet, da für seine Beschreibung ähnliche Regeln gelten wie etwa für den Bahndrehimpuls. Letztendlich ist es aber nur begrenzt möglich, den Spin mit dem Begriff des Drehimpulses der klassischen Physik zu verbinden. Das Entscheidende ist, daß in der quantenmechanischen Beschreibung ein Elektron zwei mögliche Zustände einnehmen kann, die als „Spin up“ und „Spin down“ benannt werden. Im folgenden wird auf dieses Bild von „auf“ und „ab“ zurückgegriffen, in den Schaubildern werden Pfeile zur Darstellung des Spinzustandes eines Elektrons verwendet. Eine Eigenschaft von großer Bedeutung ist, daß der Spin Träger des magnetischen Moments ist und damit für „den Magnetismus“ verantwortlich ist.

Werden nun Konzepte und Bauelemente gezielt auf die Nutzung der Spineigenschaften ausgerichtet, so wird dies durch den Begriff *Spin-Elektronik* betont. Ebenso soll eine zusätzliche Ergänzung „*Opto-*“ verdeutlichen, daß gezielt der Teil der Elektronik angesprochen ist, in dem Licht eine vorrangige Rolle spielt, Photonen emittiert oder absorbiert werden. Dies gilt z. B. für Bauelemente wie Leuchtdioden (LED, Light Emitting Diode) und Laserdioden (LD). Die Zusammenführung von magnetischen Eigenschaften und Optoelektronik wurde erst durch die Herstellung der Halbleitermaterialien mittels moderner Epitaxietechniken ermöglicht.

Wie schon erwähnt wurde, ist es Ziel dieses Abschnitts, die Anforderungen an magnetische Halbleitermaterialien für die Spin-Opto-Elektronik zu benennen und zu motivieren. Dazu ist es unerlässlich das beabsichtigte Feld innerhalb der Spintronik abzugrenzen. Das Feld beginnt bei den grundlegenden Untersuchungen zum Verständnis von Spininjektion, Spintransport und Spindetektion und reicht bis zur Vision der Inbetriebnahme eines Quantencomputers [DiVincenzo(1999)], [DiVincenzo(1995)]. Die folgende Darstellung orientiert sich an dem Konzept eines ersten Bauelements der Spintronik, das noch nahe an den grundlegenden Untersuchungen angesiedelt ist, aber bereits den Weg zu ersten Anwendungen weist. Da sich diese Arbeit gezielt mit den für optische Anwendungen eingesetzten III/V-Halbleitern beschäftigt, soll *Spintronik* im weiteren als *Spin-Opto-Elektronik* verstanden werden.

### 2.1.1 Spin-LED

Es gibt drei wesentliche Anforderungen an die Integration der Spintronik in Bauelementen der Halbleitertechnologie: (vergl. [B.T. Jonker(2003)])

1. (a) Effiziente Spin-Polarisation (Spin-Ausrichtung)
  - (b) und elektrische Injektion von Spin-polarisierten Ladungsträgern in den Halbleiter



2. Ausreichende Spin-Diffusionslängen und -Lebenszeiten für den Transport innerhalb des Bauelementes
3. Effiziente Detektion zur Beurteilung des Polarisationsgrades des Spin-Systems

Die Anforderungen sind dabei schon im ersten Konzept (vergl. [B.T. Jonker(2003)], [G. Schmidt(2002a)], [M. Oestreich(2002)]) einer Spin-LED (Abb. 2.1) beinhaltet. Die Spin-LED dient dabei zunächst voranging als reines Testsystem, um die erzielte Spin-Polarisierung effizient (im Sinne der Anforderung 3.) messen zu können. Dabei wird der Polarisationsgrad über die Differenz der Intensitäten des emittierten zirkularpolarisierten  $\sigma^+$ - bzw.  $\sigma^-$ - Lichts unter Berücksichtigung der optischen Auswahlregeln ermittelt.

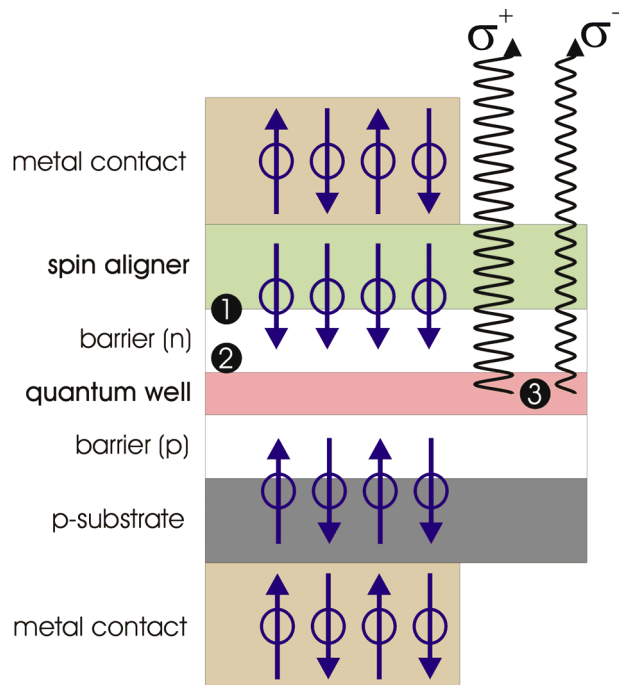


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Spin-LED

1. (a) Spin-Ausrichtung (Polarisation)

Über einen Metallkontakt werden unpolarisierte Elektronen elektrisch in einen *Spin-Aligner* injiziert. Voraussetzung für die Wirkung des Spin-Aligners ist ein Magnetfeld. Als Spin-Aligner wird ein paramagnetisches oder idealerweise auch ferromagnetisches Material eingesetzt. Das Feld kann entweder durch Aufmagnetisieren des ferromagnetischen Materials als inneres Feld erzielt werden oder muß im Falle des paramagnetischen durch ein kontinuierliches äußeres Feld aufrecht erhalten werden. Die Wirkung des Spin-Aligners selbst wird für (II,Mn)VI-Halbleiter oder paramagnetische (III,Mn)V-Halbleiter über die sogenannte riesige *Zeeman-Aufspaltung* erreicht [M. Oestreich(2002)],

[G. Schmidt(2002a)]. Sie beruht auf einer starken s, p-d Austauschwechselwirkung zwischen den lokalisierten magnetischen Momenten der  $Mn^{2+}$ -Ionen und denen der ausgedehnten Bandzustände [W. Heimbrodt(2001)]. Diese Aufspaltung veranschaulicht Abbildung 2.2.

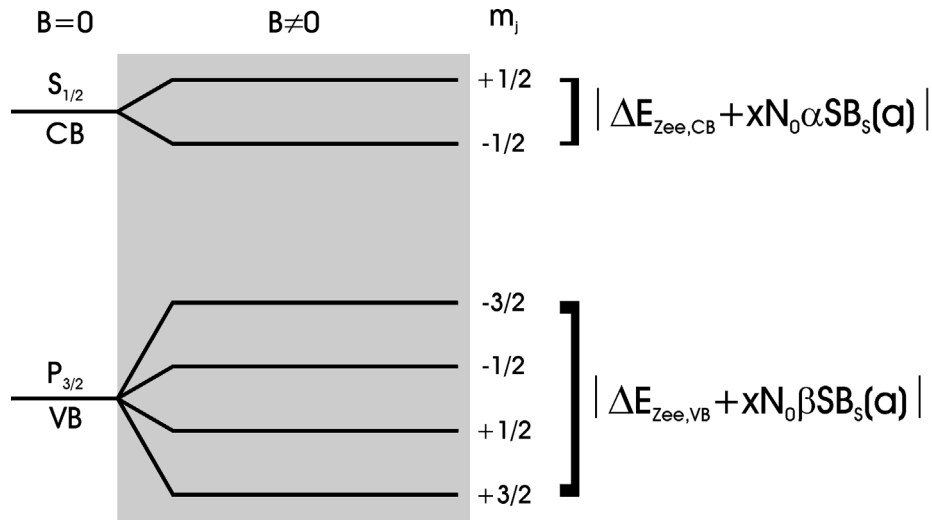


Abbildung 2.2: riesige Zeeman-Aufspaltung

Im Magnetfeld spalten das Leitungsband und das Valenzband einerseits in Abhängigkeit des gewöhnlichen Zeeman-Effekts auf, andererseits kommt noch ein Anteil der Wechselwirkung der Mn-Ionen mit dem s-artigen Leitungsband und dem p-artigen Valenzband hinzu. Für den gewöhnlichen Zeeman-Effekt des Leitungsbandes ist:

$$\Delta E_{Zee, LB} = g_e \mu_B B \quad (2.1)$$

dabei gilt für den Elektron-g-Faktor von GaAs bei 4 K:  $g_e = -0,44$  [M. Oestreich(1996)] und  $\mu_B$  ist das Bohrsche Magneton. Für das Valenzband gelten die Beziehungen mit entsprechend angepaßten Werten analog. Wobei hier noch die schweren ( $m_j = \pm 3/2$ , heavy hole, hh) und leichten Löcher ( $m_j = \pm 1/2$ , light hole, lh) zu berücksichtigen sind. Die s, p-d-Austauschwechselwirkung bestimmt den zusätzlichen Term. Es gilt: ([Hartmann(2003)] und Ref. darin)

$$\begin{aligned}
E_{LB,sp-d}(m_j) &= +xN_0\alpha SB_S(a)m_j \text{ mit } m_j = \pm 1/2 \\
E_{VB,sp-d}(m_j) &= +\frac{1}{3}xN_0\beta SB_S(a)m_j \text{ mit } m_j = \pm 1/2, \pm 3/2
\end{aligned} \tag{2.2}$$

wobei  $x$  die Mn-Konzentration in % angibt,  $N_0$  die Kationenzahl pro  $cm^3$  ist,  $SB_S(a)$  mit der Brillouinfunktion den thermischen Mittelwert über die Mn-Spins bildet. Für (II, Mn)VI-Halbleiter wie  $(Cd_{1-x}Mn_xTe)$  ergeben sich typische Werte für die gesamte Aufspaltung von  $40 meV$ .

- (b) Nach der Polarisation ist es besonders wichtig, die Spin-polarisierten Elektronen in die folgende Halbleiterschicht zu injizieren, mit möglichst geringen Polarisationsverlusten an der Grenzfläche. Wie effektiv ein spin-polarisierter Strom in das nachfolgende Halbleitermaterial injiziert werden kann, ist besonders von der Auswahl des Materials des Spin-Aligners abhängig. Dabei gilt es, die Spinstreuung an der Grenzfläche zu minimieren. Aber auch ohne diese Streuung gibt es ein prinzipbedingtes Hindernis, wenn z. B. ein metallischer Spin-Aligner in Verbindung mit einem Halbleitermaterial eingesetzt wird. Teilt man den Strom in zwei Spinkanäle auf, so läßt sich der Vorgang mit einem einfachen Ersatzschaltbild beschreiben. Bei einem Verhältnis der Leitfähigkeiten von metallischem Spin-Aligner und Halbleiter der Größenordnung  $10^{-4}$  ergibt sich ein nutzbarer Polarisationsgrad  $\alpha$  des Gesamtstroms nur für eine Polarisation  $\beta$  des Spin-Aligners nahe 100 %. Für metallische Ferromagneten werden aber typisch Werte  $\beta \leq 70\%$  erreicht [G. Schmidt(2002b)].

2. Prinzipiell kann der Transport einer Spinpolarisation sowohl über Spin-polarisierte Elektronen als auch über Spin-polarisierte Löcher erfolgen. Allerdings erfolgt die Spin-Dephasierung für Löcher wesentlich schneller. [M. Oestreich(2002)], [B.T. Jonker(2003)]. Hierfür ist die Spin-Bahn-Kopplung der p-artigen Zustände des Valenzbandes verantwortlich. Daher sollten Spin-Aligner und die nachfolgenden Schichten auf den n-Typ Ladungsträgertransport<sup>1</sup> abgestimmt sein. Für den auf Elektronen basierenden Spintransport ist eine Spinkohärenz in dotierten nicht-magnetischen Halbleitern (z. B. GaAs) von mehr als 100 ns (bei tiefen Temperaturen) und über mehr als 100  $\mu m$  möglich [H. X. Tang(2002)] und Ref. darin.
3. Die Detektion der erzielten Spin-Polarisation erfolgt optisch. Im Idealfall einer Spin-Polarisation von 100 % wird im Leitungsband nur einer der beiden Zustände

---

<sup>1</sup>Darüber hinaus basieren Hochfrequenz-Bauelemente wegen der höheren Elektronenbeweglichkeiten generell auf Eigenschaften des n-Typ Ladungsträgertransports. Besonders auch dieser Einsatzbereich kann für die Spinelektronik von besonderer Bedeutung werden.

$j_e=+1/2$  oder  $j_e=-1/2$  mit Elektronen bevölkert. Werden zum Beispiel die Elektronen vollständig nach  $j_e=-1/2$  polarisiert, so ergeben sich die auf der linken Seite der Abbildung 2.3 dargestellten Möglichkeiten für die Rekombination<sup>2</sup> mit der Aussendung jeweils eines Photons. Rechtszirkular polarisierte Photonen ( $\sigma^+$ ) tragen einen Drehimpuls  $+1$ , linkszirkular polarisierte Photonen ( $\sigma^-$ ) entsprechend einen Drehimpuls  $-1$ . Ausgehend von  $j_e=-1/2$  sind damit die Rekombinationen zu  $j_h=-3/2$  ( $\sigma^+$  Emission) und  $j_h=+1/2$  ( $\sigma^-$  Emission) erlaubt. Dabei ist jedoch das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten 3:1 für Zinkblende Einkristalle wie GaAs [M. Oestreich(2002)]. Damit würde bei einem Polarisationsgrad der Elektronenspins von 100 % eine Relation der Intensitäten  $\sigma^+$  zu  $\sigma^-$  von 3:1 detektiert werden. Abweichungen von diesem Verhältnis können dann in den erzielten Polarisationsgrad umgerechnet werden. In Quantenwell-Strukturen kann durch Quantenconfinementeffekte eine energetische Separation von Leichtloch- und Schwerlochzuständen realisiert werden. Bei geeigneter Wahl der Detektionsgeometrie sind damit höhere Konversionseffizienzen von Spin-Polarisationen in Lichtpolarisationen erzielbar.

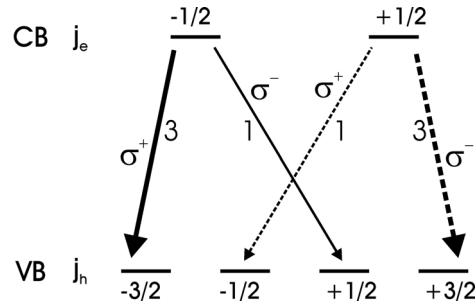


Abbildung 2.3: Rekombination und Emission zirkular polarisierten Lichts

Zukünftig ergibt sich auch die Möglichkeit einen Halbleiterlaser aufzubauen, bei dem Laserintensität und Polarisation der Emission durch die Spinorientierung kontrolliert werden kann. Dies kann geschehen, ohne daß für die Steuerung die Ladungsträgerdichte verändert werden muß [M. Oestreich(2002)], [R. Winkler(2004)].

Zusammenfassend gilt, für den weiteren Fortschritt der Spin-Opto-Elektronik ist die Entwicklung eines ferromagnetischen Halbleitermaterials von großer Bedeutung, das über n-Typ Transporteigenschaften verfügt und sich gut in die Materialsysteme der optischen III/V-Halbleiter integrieren läßt. Für den breiten Einsatz der angestrebten Bauelemente ist es dabei erforderlich, daß der Ferromagnetismus dieser Materialien auch bei Raumtemperatur und darüber genutzt werden kann. Die Aktivitäten auf diesem Gebiet werden nun im folgenden Kapitel zusammengefaßt.

<sup>2</sup>Die Löcher sind hier unpolarisiert.

## 2.2 Magnetische Halbleiter

Spricht man ganz allgemein von magnetischen Halbleitermaterialien, so umfaßt diese Klasse sehr unterschiedliche Materialsysteme. Auch sind magnetische Halbleiter und Spinelektronik zunächst nicht zwingend aneinander gekoppelt. Einerseits gilt, daß das Feld der magnetischen Halbleiter weit über die Spin-Opto-Elektronik hinausgeht. Andererseits ist die Spinelektronik auch sehr erfolgreich im Einsatz dünner Metallschichten für den GMR-Effekt (Giant Magnetoresistance, [G. Binasch(1989)], [M. N. Baibich(1988)]), wie z. B. in der magnetischen Datenspeicherung eingesetzt. Schon in den 60er und 70er Jahren wurden verschiedenartige magnetische Halbleiter entwickelt und untersucht. Später wurden verdünnt-magnetische II/VI-Halbleiter auf Basis von z. B.  $(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Te}$  hergestellt. Doch mit der Entwicklung von verdünnt-magnetischen Halbleitern auf Basis der III/V-Materialien entstanden ganz neue Möglichkeiten. Dies begann 1989 mit den erstmaligen erfolgreichen epitaktischen Wachstums des Mischkristalls  $(\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$  bei IBM durch MuneKata et al [H. MuneKata(1989)], [H. Ohno(1991)]. Zum Einsatz kam dabei die Molekularstrahlepitaxie (MBE), das dominierende Wachstumsverfahren für verdünnt-magnetische Halbleiter.  $(\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$  ist auch noch Bestandteil aktueller Forschung [J. Wang(2004)]. Das Interesse an magnetischen III/V-Halbleitern wuchs allerdings ganz besonders seit 1996, als es Ohno et al . [H. Ohno(1996a)] gelang,  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$  epitaktisch herzustellen. Damit war die Kombination des für optische Anwendungen besonders bedeutenden GaAs mit ferromagnetischen Eigenschaften gelungen. Über diese verdünnt-magnetischen Mischkristalle hinaus orientiert sich dieses Kapitel im folgenden an den magnetischen III/V-Halbleitern für optische Anwendungen.

### 2.2.1 Übersicht: Konzepte magnetischer III/V-Halbleiter

1. Die schon erwähnte Materialgruppe der Mischkristalle wird als verdünnt-magnetischer Halbleiter (engl.: Diluted Magnetic Semiconductor, DMS) bezeichnet. Der Begriff „verdünnt“ wird verwendet, da in einem zuvor nicht magnetischen Halbleitermaterial auf einem Untergitter nur ein Teil der Atome durch magnetische Ionen ausgetauscht wird. Das Prinzip ist in Abbildung 2.4 a) illustriert.
2. Neben den verdünnt-magnetischen Halbleitern wurde erstmalig 1994 von Tanaka et al. [M. Tanaka(1994b)] eine ferromagnetische MnAs-Schicht auf GaAs epitaktisch abgeschieden. Dieses Materialsystem stellt mit seiner Curie-Temperatur von zumindest 318 K eine vielversprechende Alternative dar. Diese Kombination sehr heterogener Materialien wird als Hybridssystem<sup>3</sup> bezeichnet (Abb. 2.4 b).
3. Bereits 1989, in der schon zitierten ersten Veröffentlichung [H. MuneKata(1989)]

---

<sup>3</sup>Das Konzept der Hybridstrukturen findet sich aber auch schon in [Prinz(1990)], dort als Fe/ZnSe/GaAs

zum Wachstum von (InMn)As, wurden Hinweise einer Clusterbildung in den Schichten gefunden. Dort wurde für Schichten einer in diesem Falle hohen Wachstumstemperatur von  $300^\circ\text{C}$  eine zu MnAs vergleichbare Curie-Temperatur gefunden und so auf die Existenz von MnAs-Clustern geschlossen. Dem Wachstum solcher Cluster wurde zunächst wenig Beachtung geschenkt, es wurde durch die Wahl niedriger Wachstumstemperaturen unterdrückt. Doch folgten später Ansätze, nach dem Wachstum einer (GaMn)As-Schicht durch Annealing nachträglich Cluster gezielt zu erzeugen. Als Basis dienten dabei sowohl (GaMn)As-Schichten [J. De Boeck(1996)] als auch die Mn-Ionenimplantation in GaAs [P. J. Wellmann(1997)]. Ein Cluster-Hybridsystem ist in Abbildung 2.4c) schematisch dargestellt.

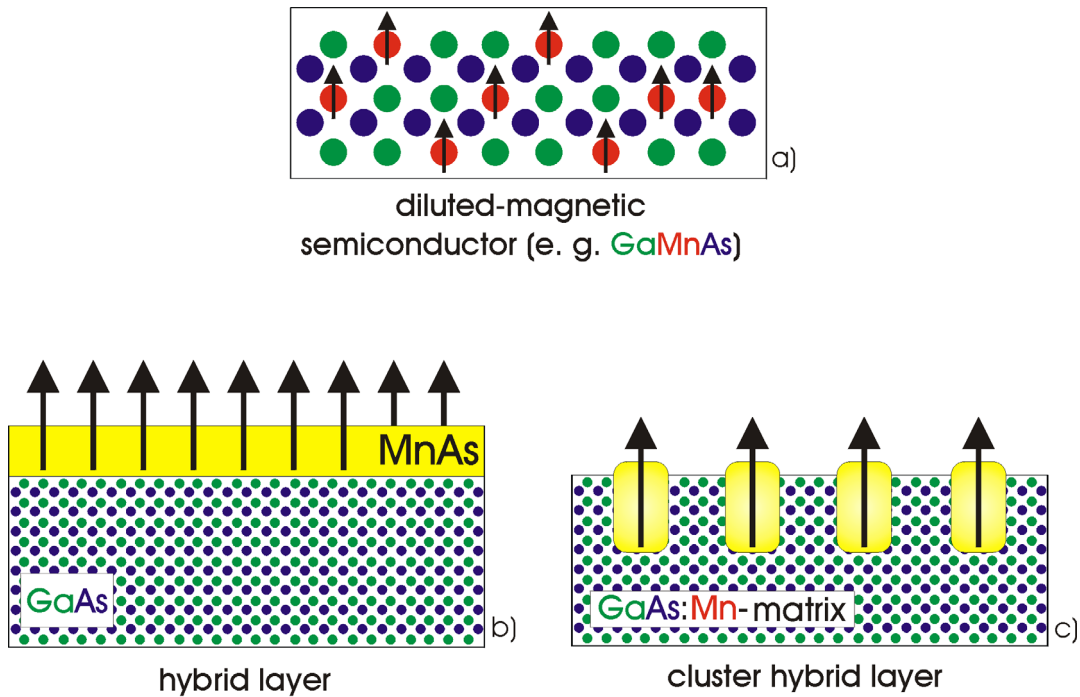


Abbildung 2.4: Konzepte magnetischer Halbleiter (Pfeile symbolisieren gerichtete magnetische Momente): a) verdünnt-magnetisch (DMS),  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ ; b) magnetische Hybridschicht, MnAs/GaAs; c) Cluster-Hybridschicht, (GaMn)As-Matrix

### Magnetische III/V-Halbleiter und MOVPE

Bislang bezogen sich alle Untersuchungen auf das Wachstum mittels MBE. Das zweite bedeutende Wachstumsverfahren für solche metastabilen Materialsysteme, die Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE, Kap. 3.1), wurde zunächst für magnetische III/V-Halbleiter nicht eingesetzt. Zum einen ist die Wahl und Synthese einer geeigneten

ten Mn-Quellsubstanz (Kap. 3.1.2) nicht trivial. Zum anderen stellen die geforderten niedrigen Wachstumstemperaturen<sup>4</sup> eine Schwierigkeit für die MOVPE dar.

Es gab zwar schon seit 1994 erste Untersuchungen MnAs [M.E.G. Tilsley(1997)] und MnGa [R.A Fischer(1996)] abzuscheiden. Allerdings war das Wachstum in diesen Fällen unter dem Oberbegriff MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Desposition) zunächst nicht epitaktisch an das Substrat angepaßt, sondern als körniger MnAs-Film auf Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oder als polykristallines MnGa auf GaAs, Si oder Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) abgeschieden. In 1998 folgte die epitaktische Abscheidung von MnGa-Filmen auf GaP-Substrat [M. Ishii(1998)]. Mittlerweile gibt es Aktivitäten zu MOVPE-Untersuchungen zum Einbau von Mn in Materialien wie (GaIn)As/GaAs [A.J. Blattner(2003)], [A.J. Blattner(2004)], (GaInAs)/InP [S. Hara(2004)] und InN [M. Pristovsek(2004)]. Die ersten MOVPE-Untersuchungen des Wachstums im Materialsystem GaMnAs gelangen in der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit [Lampalzer(2000)]. Einige Teilaspekte davon sind auch in [Th. Hartmann(2000)] veröffentlicht. Die daraus später entwickelten Cluster-Hybridstrukturen sind das zentrale Thema des Ergebnisteils (Kap. 4).

### 2.2.2 Realisierung magnetischer III/V-Halbleiter

Im folgenden werden die konkreten Ausführungen der drei bereits skizzierten Konzepte vorgestellt. Dies geschieht anhand der hierbei dominierenden Materialsysteme (GaMn)As und MnAs.

#### Verdünnt-magnetische III/V-Halbleiter (DMS), $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ Mischkristall

Bislang sind die Anstrengungen im Bereich der verdünnt-magnetischen III/V-Halbleiter vorrangig im Materialsystem  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$  seit 1996 unternommen wurden, basierend auf den Arbeiten von Ohno et al. [H. Ohno(1996b)] und [T. Hayashi(1997)]. Ausgangspunkt ist der kubische GaAs-Kristall. Ziel ist eine teilweise Ersetzung der Atome des Ga-Untergitters durch Mn (Abb. 2.4 a). Eine wesentliche Frage dabei ist, wieviel Mn dort eingebaut werden kann, obwohl die Löslichkeitsgrenze der Übergangsmetalle in III/V-Halbleitern sehr niedrig ist. Überwinden läßt sich diese Limitierung durch den Übergang zu Wachstumsbedingungen im starken Nicht-Gleichgewicht bei sehr niedrigen Wachstumstemperaturen von z. B.  $250^\circ\text{C}$ . Da die Quellsubstanzen in der Metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE, Metal Organic Vapour Phase Epitaxy) bei diesen Temperaturen noch nicht zerlegt werden, wird für dieses Niedertemperaturwachstum die MBE eingesetzt.

In Abbildung 2.5 sind die unterschiedlichen Wachstumsbereiche in Bezug auf die Parameter Temperatur und Mn-Gehalt eingezeichnet (Gruppe Ohno et al.). Bestätigt

---

<sup>4</sup> Allerdings werden äquivalente Wachstumstemperaturen der MBE oftmals um einige zehn Grad Celsius niedriger angegeben (etwa aufgrund unterschiedlicher Meßfahren zur Temperatur) als bei der MOVPE.

werden diese Ergebnisse auch durch [T. Hayashi(1997)]. Oberhalb  $300^\circ\text{C}$  setzt die hier nicht beabsichtigte MnAs-Phasenseparation ein. In welcher Form dies geschieht ist in [A. Shen(1999)] nicht detailliert berichtet worden. Hayashi et al. beschreiben für diesen Bereich die Bildung von MnAs-Clustern [T. Hayashi(1997)], mit einer hexagonalen Kristallstruktur und einer Epitaxiebeziehung wie in [M. Tanaka(1994a)] bzw. zusammengefaßt in Abschnitt (2.2.3) (Typ  $B_{Tanaka}$ ). Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den MOVPE-Wachstumsbereichen im Materialsystem GaMnAs der vorliegenden Arbeit ergibt sich in Kapitel (4.2) (Abb. 4.2).

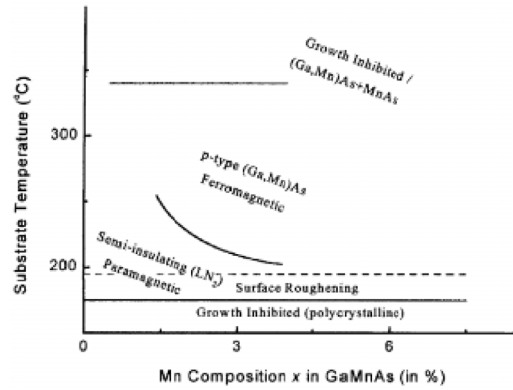


Abbildung 2.5: (GaMn)As, MBE-Wachstumsbereiche aus [A. Shen(1999)]

Die verdünnt-magnetischen Halbleiter des  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ -Mischkristalls werden meist zwischen  $200^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$  gewachsen [T. Hayashi(1997)], häufig wird die Temperatur  $250^\circ\text{C}$  gewählt [A. Shen(1997)], [A. Shen(1999)], [T. Hayashi(1997)]. XRD-Messungen zeigen, daß mit steigendem Mn-Einbau die Gitterkonstante wächst. Es ergibt sich so eine in Abbildung 2.6 dargestellte Extrapolation zwischen einem realen kubischen GaAs-Kristall und einem hypothetischen kubischen MnAs-Kristall bei  $x = 100\%$ . Zu beachten ist, daß hier von der Gitterkonstanten für Low-Temperature-GaAs (LT-GaAs) ausgegangen wird, die die Bildung von As-Antisites auf Ga-Plätzen berücksichtigt.

Für die Abhängigkeiten gibt es in der Literatur ([H. Ohno(1996b), Ohno(1999)], [H. Shimizu(1999)]) nach Vegard'scher Regel die Angaben:

$$a(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}) = 5.66 + 0.32 * x \text{ (\AA)} \quad (2.3)$$

$$a(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}) = 5.65469 + 0.24661 * x \text{ (\AA)} \quad (2.4)$$



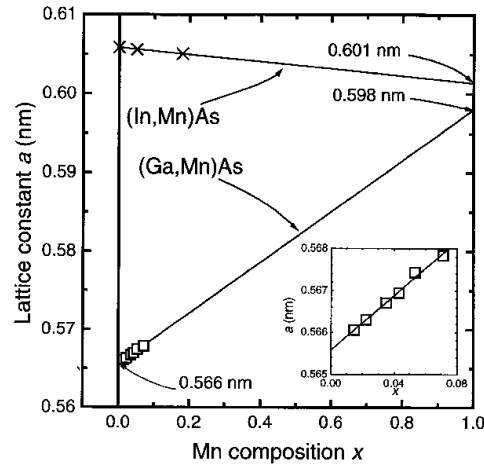


Abbildung 2.6:  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ , MBE: unverspannte (relaxierte) Gitterkonstante in Abhängigkeit vom Mn-Einbau, berechnet aus Röntgenbeugungsmessungen bei Raumtemperatur; aus: [Ohno(1999)]

Dabei ist anzumerken, daß diese Abhängigkeiten sich direkt auf das eingebaute Mn auf Plätzen des Ga-Untergitters beziehen. Real wurde dieses Verhalten bis  $x = 7.1\%$  [H. Ohno(1996b), Ohno(1999)] bzw. bis  $x = 9.8\%$  [H. Shimizu(1999)] experimentell erreicht. Ein höheres Mn-Angebot führt dann sogar bei diesen tiefen Wachstumstemperaturen zur Mn-Segregation.

Das Streben nach einer möglichst hohen Mn-Konzentration auf dem Ga-Untergitter ist in der Korrelation der p-Ladungsträgerkonzentration mit der Curie-Temperatur  $T_C$  begründet. Nachdem lange Zeit die in der Gruppe von Ohno et al. erzielte Curie-Temperatur  $T_C = 110\text{ K}$  [F. Matsukura(1998)] nicht übertroffen wurde, gibt es nach intensiven Anstrengungen zahlreicher Arbeitsgruppen Ansätze, die eine deutliche Steigerung bedeuten. Dabei werden höhere Werte mit  $T_C = 150\text{ K}$  [K. C. Ku(2003)] und  $T_C = 159$  (8,5 % Mn) [K.W. Edmonds(2004)] erreicht. Die Autoren führen diese Steigerung auf die Reduktion von As-Antisites bzw. von interstitiellem Mn zurück. In einer 0,3 ML Mn  $\delta$ -dotierten GaAs/Be-dotierten p-AlGaAs Heterostruktur wurde sogar  $T_C = 172\text{ K}$  erzielt [A. M. Nazmul(2003)]. Dabei stellt die Be-Dotierung zusätzliche freie Löcher zur Verfügung, was sich letztendlich auch positiv auf die Curie-Temperatur auswirkt. Trotz dieser intensiven Anstrengungen ist es allerdings noch nicht gelungen, die Curie-Temperatur  $T_C$  bis zur Raumtemperatur zu steigern. Damit ist dieses Materialsystem nach dem heutigen Stand für technische Anwendungen nur bedingt einsetzbar, da eine aufwendige Kühlung meist nicht praktikabel ist.

### 2.2.3 Hybridstrukturen

#### 1. MnAs-Schichten auf GaAs

Beabsichtigt man MnAs auf ein GaAs-Substrat aufzuwachsen, so gilt es zunächst, die hexagonale Kristallstruktur von MnAs zu berücksichtigen. Wünschenswert wäre natürlich, MnAs wie GaAs ebenfalls in Zinkblendestruktur wachsen zu können. Im vorigen Abschnitt wurde im Zusammenhang mit der Bestimmung der Gitterkonstanten von  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$  vom hypothetischen kubischen MnAs-Kristall nur als Endpunkt der extrapolierten Darstellung gesprochen.

Bei Raumtemperatur nimmt MnAs die hexagonale Gitterstruktur des NiAs-Typs ( $\alpha$ -MnAs) ein ([M. Tanaka(1994c)] und Ref. darin). Die Einheitszelle ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Die Gitterkonstanten sind  $a = 0,3725 \text{ nm}$  und  $c = 0,5713 \text{ nm}$  [M. Tanaka(1994c)].

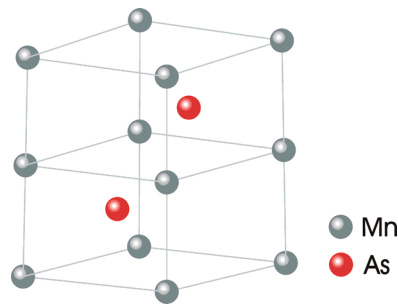


Abbildung 2.7: MnAs: Einheitszelle

Die ferromagnetischen Eigenschaften bleiben bis zu einem Phasenwechsel bei  $40^\circ\text{C}$  ( $313 \text{ K}$ ) zu  $\beta$ -MnAs in orthorhombischer MnP-Struktur ( $a = 0,366 \text{ nm}$ ,  $b = 0,636 \text{ nm}$  und  $c = 0,572 \text{ nm}$ ) erhalten [M. Tanaka(1994c)]. Oberhalb von  $125^\circ\text{C}$  tritt erneut ein Phasenwechsel auf. Diese auch während des epitaktischen Wachstums in der MBE-Anlage (typisch:  $T_{\text{Substrat}} = 250^\circ\text{C}$ ) vorliegende Phase [Schippan(2000)] jetzt wieder in NiAs-Struktur, wird als  $\gamma$ -MnAs bezeichnet. Diese Phase ist allerdings wie  $\beta$ -MnAs paramagnetisch [M. Tanaka(1994c)].

**MnAs auf GaAs(001)** Das erste erfolgreiche epitaktische Wachstum von MnAs auf einem GaAs-Substrat gelang 1994 M. Tanaka et al. [M. Tanaka(1994b)], [M. Tanaka(1994a)], [M. Tanaka(1994c)]. Sie fanden dabei zwei mögliche Orientierungsbeziehungen. Auf einer im Vergleich zur  $c(4\times 4)$ -Rekonstruktion besonders As-reichen  $d(4\times 4)$ -Oberfläche ermittelten sie die Epitaxiebeziehung (A). Die Abscheidung einer Monolage Mn auf einer zuvor existierenden  $c(4\times 4)$ -Oberflächenrekonstruktion führte im folgenden MnAs-Wachstum zur Orientierung (B):

(A)<sup>5</sup> Wachstumsebene  $(\bar{1}100)$  auf GaAs (001)  
 wobei  $[\bar{1}\bar{1}20]MnAs \parallel [110]GaAs$  und  $[0001]MnAs \parallel [\bar{1}10]GaAs$

(B<sub>Schippan</sub>)<sup>6</sup> Wachstumsebene wie (A)  
 und  $[0001]MnAs \parallel [110]GaAs$

(B<sub>Tanaka</sub>)<sup>7</sup> Wachstumsebene  $(\bar{1}101)$  auf GaAs (001)  
 $[\bar{1}\bar{1}20]MnAs \parallel [\bar{1}10]GaAs$  und  $[\bar{1}102]MnAs \parallel [110]GaAs$

Bezüglich der Orientierung (A) wurden die Ergebnisse von Schippan et al. bestätigt. Die Orientierung ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Im Falle des Typs B jedoch fanden die Autoren nur eine einfache 90°-Drehung um die Achse  $[001]GaAs$ . Während bei Tanaka et al. zusätzlich die zu GaAs (001) parallele Wachstumsebene von (A)  $(\bar{1}100)MnAs$  auf (B<sub>Tanaka</sub>)  $(\bar{1}101)MnAs$  für das Wachstum unter weniger As-reichen Bedingungen wechselte [F. Schippan(1999)]. Zusätzlich wurde noch für (B<sub>Tanaka</sub>) eine weitere Wachstumsebene  $(\bar{1}102)MnAs$  beschrieben, die aber nur eine untergeordnete Rolle für das für das Wachstum von MnAs (Typ B) spielt.

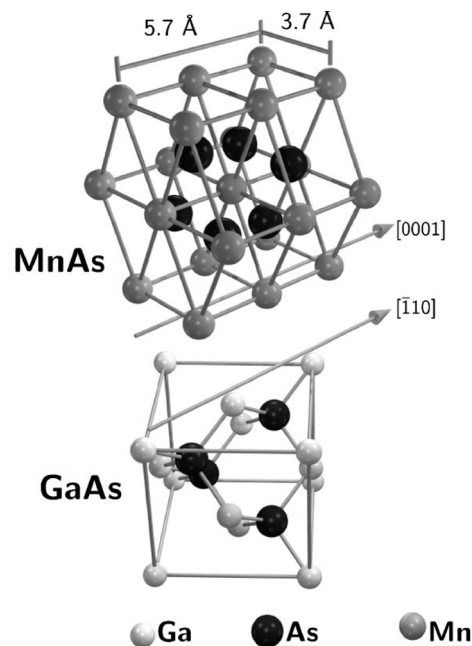


Abbildung 2.8: Epitaxiebeziehung (A):  $[0001]MnAs \parallel [\bar{1}10]GaAs$  (aus [M. Kästner(2000)])

<sup>5</sup> [M. Tanaka(1994a)], [F. Schippan(1999)]

<sup>6</sup> [F. Schippan(1999)]

<sup>7</sup> [M. Tanaka(1994a)]

**Anisotrope Magnetische Eigenschaften** Es wurde ein  $100\text{ nm}$  dicker MnAs-Film (Typ A) untersucht. Als leichte Magnetisierungsachse wurde  $[11\bar{2}0]\text{MnAs}$  identifiziert, indem ein äußeres Magnetfeld  $\mu_0 H$  parallel zu dieser Richtung angelegt wurde [F. Schippan(2000)]. Relativ zum GaAs-Substrat entspricht dies  $[110]\text{GaAs}$ . Es zeigte sich eine nahezu rechteckige Hysteresekurve in der feldabhängigen Messung. Mit einer Drehung um  $90^\circ$  in Substratebene war das äußere Magnetfeld nun parallel zu  $[0001]\text{MnAs}$  (hier:  $[110]\text{GaAs}$ ) und damit entlang der schweren Magnetisierungsachse ausgerichtet. Während zuvor die Sättigungsmagnetisierung bereits bei  $\mu_0 H = 60\text{ mT}$  erreicht war, waren nun 2 Tesla notwendig, um alle Momente entlang des äußeren Feldes auszurichten [F. Schippan(2000)]. Sehr ähnliche Beobachtungen für MnAs (Typ A) finden sich auch in [M. Tanaka(1994a)]. Dort wurde jedoch der Typ B untersucht. Dabei zeigte sich relativ zur Substratebene der um  $90^\circ$  gedrehte Fall. Die leichte Achse war nun  $H \parallel [\bar{1}10]\text{GaAs}$  (entspricht  $[\bar{1}\bar{1}20]\text{MnAs}$ ). Insgesamt ergeben sich so starke anisotropische magnetische Eigenschaften in der Schichtebene.

Für die Produktion von Bauelementen auf GaAs-Basis wird überwiegend die (100) Oberfläche verwendet. Deswegen haben die bislang hier vorgestellten Wachstumsuntersuchungen im Sinne einer guten Integrationsmöglichkeit eine besondere Bedeutung. Für die generelle Untersuchungen der Hybridstrukturen kann aber auch die GaAs(111)B Oberfläche vorteilhaft sein. Ein Problem bei dem Wachstum von MnAs auf GaAs(100) ist dabei allerdings, daß während des Abkühlens von der Wachstumstemperatur zur Raumtemperatur sich die Gitterkonstante von MnAs wesentlich stärker verkleinert, als dies bei GaAs der Fall ist [M. Kästner(2002)]. Wenn die MnAs c-Achse dabei in der GaAs (001) Ebene liegt, können Schichten mit einer kritischen Dicke von mehr als  $200\text{-}300\text{ nm}$  aufbrechen [M. Kästner(2002)], [L. Däweritz(2001)]. Beim Wachstums auf GaAs(111)B Substraten ist es möglich, die MnAs c-Achse senkrecht zur Wachstumsrichtung auszurichten, damit kann sie relaxieren.

### 3a. Hybridsysteme aus Mn(Ga)As-Clustern und einer GaAs:Mn-Matrix mittels MBE

Ein völlig anderer Ansatz, MnAs und GaAs in einer Schicht zu kombinieren ergibt sich aus dem Wachstum von Clustern. Mittels MBE erfolgt die Formierung von Clustern in zwei Schritten. Meist wird zunächst eine verdünnt-magnetische  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ -Schicht von einigen Hundert Nanometern bei den typischen Temperaturen von rund  $230^\circ\text{C}$  bis  $250^\circ\text{C}$  gewachsen [J. De Boeck(1996)]. Aber auch die Ionenimplantation von Mn in GaAs ist für die Ausgangsschicht eingesetzt worden [P. J. Wellmann(1997)]. In beiden Fällen folgt ein Annealingprozeß bei Temperaturen von typisch  $600^\circ\text{C}$  bis  $750^\circ\text{C}$  [J. De Boeck(1996)]. Dies kann in der MBE-Anlage erfolgen (z. B.  $600^\circ\text{C}$ ,  $10\text{ min}$ ) oder aber auch als Rapid Thermal Annealing (RTA) (z. B.  $700^\circ\text{C}$ ,  $20\text{ s}$ ) ex-situ durchgeführt werden [M. Moreno(2002)]. Dabei lassen sich mit dem in den Ausgangsschichten

enthaltenen Mn durch Phasenseparation (MnAs)-Cluster [M. Tanaka(2001)], [H. Akinaga(2000)], [K. Ando(1998)], [J. De Boeck(1996)] oder Mn(Ga)As-Cluster [M. Moreno(2002)], [P. J. Wellmann(1997)] in den Schichten erzielen. In Abhängigkeit von Ausheizzeit und -temperatur können Clusterdurchmesser von typisch bis zu  $50\text{ nm}$  erreicht werden, speziell auch bis zu  $500\text{ nm}$ . Aber sehr geringe Durchmesser von weniger als  $5\text{ nm}$  sind ebenfalls möglich. Die Kristallstruktur ist hierbei identisch zu dem hexagonalen MnAs der Hybridschichten. Eine Sonderstellung bildet hier der Bericht [K. Ono(2002)] des erfolgreichen Wachstums von kubischen MnAs Dots in GaAs mit einer Curie-Temperatur von  $280\text{ K}$ .

Die neu gebildete Phase führt zu Ferromagnetismus mit  $T_C \geq 330\text{ K}$ . Diese für MnAs-Volumenschichten gültige Temperatur von  $T_C = 318\text{ K}$  wird dabei meist mit  $T_C \approx 330\text{ K}$  etwas überschritten. Es konnte sogar auch  $T_C = 390\text{ K}$  erzielt werden. Diese Abweichungen zu höheren Temperaturen werden mit dem Einbau von zusätzlichem Ga in die Cluster erklärt. So wurde für MnGa-Cluster  $T_C \geq 400\text{ K}$  berichtet [Jing Shi(1996)]. Es wird davon ausgegangen, daß dieses Ga in Form einer ferromagnetischen Phase einer  $\text{MnAs}_n\text{Ga}_m$ -Legierung eingebaut wird [P. J. Wellmann(1997)], [M. Moreno(2002)]. Für die mittels Mn-Ionenimplantation hergestellten Schichten geben Wellmann et al. [P. J. Wellmann(1997)] zusätzlich zu MnAs-Clustern mittels EDX bestimmte Cluster des Typs  $\text{MnGa}_{0,13}\text{As}_{0,87}$  an. Mit einer Curie-Temperatur von  $330 \pm 5\text{ K}$ . Nach diesem Verfahren wurden auch  $\text{Mn}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}$ -Cluster und  $\text{MnGa}_{0,19}\text{As}_{0,91}$ -Cluster bestimmt [C. Chen(2000)]. Dabei müssen aber immer Einflüsse der GaAs-Matrix herauskorrigiert werden. An dieser Stelle sei vorweggenommen, daß im Ergebnisteil der vorliegenden Arbeit in den MOVPE-gewachsenen Clustern mittels EDX Ga mit  $13\text{ Atom}\%$  in reinem Clustermaterial nachgewiesen wurde (Kap. 4.3.5).

### 3b. Hybridsysteme aus Mn(Ga)As-Clustern und einer GaAs:Mn-Matrix mittels MOVPE

Dies ist Inhalt des Ergebnisteils der vorliegenden Arbeit. In diesem Überblick sollte aber betont werden, daß die Cluster im MOVPE-Wachstum bei Temperaturen von  $500^\circ\text{C}$  bereits während des Schichtwachstums gebildet werden. Im Gegensatz zu den zusammengefaßten MBE-Untersuchungen entfällt damit der Annealingschritt nach dem Wachstum einer verdünnt-magnetischen  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ -Schicht. Im Unterschied dazu wird hier Mn nur bis zur Löslichkeitsgrenze von  $4 * 10^{19}\text{ Mn-Atome/cm}^3$  in die GaAs:Mn-Matrix eingebaut, überschüssig angebotenes Mn führt nach Segregation und Überschreiten einer kritischen Konzentration direkt zur Clusterbildung und zur defekt-freien Integration in die GaAs:Mn-Matrix.

### 3c. Hybridsysteme basierend auf GaInAs/InP mittels MOVPE

Parallel zu der vorliegenden Arbeit wurden von Herrn Dr. Shinjiro Hara ebenfalls im Zentralen Materiallabor des Wissenschaftlichen Zentrums für Materialwissenschaften Cluster-Hybridsysteme basierend auf dem Mn-Einbau in GaInAs/InP-Strukturen untersucht und Clusterbildung nachgewiesen. Dabei signalisierten Curie-Temperaturen von  $T_C = 290\text{ K}$  und  $T_C = 320\text{ K}$  die Existenz von MnP- bzw. MnAs-Clustern. [S. Hara(2004)]

Untersuchungen mittels MOVPE der Gruppe Wessels et al. im System (GaIn)As auf GaAs-Substraten finden sich in [A.J. Blattner(2003)] und [A.J. Blattner(2004)]. Dabei wurde mittels TEM keine Ausbildung von Clustern beobachtet. Die erzielte Curie-Temperatur von  $333\text{ K}$  wird dort mit der Bildung von Mn-Paaren [Y. L. Soo(2004)] erklärt.

# Kapitel 3

## Experimentelles

In diesem Kapitel wird der experimentelle Hintergrund der im Kapitel (4) vorgestellten Ergebnisse dargestellt. Zu Beginn (3.1) wird mit der Metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE) das für die Arbeit eingesetzte Verfahren zur Herstellung der Halbleiterschichten erklärt. Unverzichtbar sind dabei strukturelle Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) (3.2) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) (3.3). Gleiches gilt für die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften mittels SQUID-Magnetometer (Superconducting Quantum Interference Device) (3.4).

### 3.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE)

#### 3.1.1 Grundlagen, Wachstumsprozeß

##### **Begriffserklärung: Epitaxie**

Im folgenden Abschnitt<sup>1</sup> wird das zur Probenherstellung eingesetzte Wachstumsverfahren vorgestellt. Ziel ist es, Kristallschichten auf einem Substrat abzuscheiden, das als *Wirtskristall* mit seiner einkristallinen Ordnung die Struktur der zu wachsenden Schicht vorgibt. Das Verfahren wird Epitaxie genannt, abgeleitet aus den griechischen Wörtern *epi* (auf) und *taxis* (Ordnung).

Für das Wachstum dünner Schichtsysteme mit Einzelschichten von etwa  $0,3 \text{ nm}$  (entspricht einer atomaren Monolage) bis zu wenigen  $\mu\text{m}$  wurden in den späten sechziger Jahren zwei Verfahren entwickelt, die kontrolliertes Monolagenwachstum (typische Wachstumsgeschwindigkeit etwa  $1 \mu\text{m}/\text{h} \approx 1 \text{ Monolage}/\text{Sekunde}$ ) ermöglichen, wie es unter anderem für viele optische Bauelemente (zum Beispiel Halbleiterlaser) benötigt wird. Die metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE, Metalorganic Vapour Phase Epitaxy) und die Molekularstrahlepitaxie (MBE, Molecular Beam Epitaxy) ermöglichen es zudem, in den Bereich außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichtes vorzudringen

---

<sup>1</sup>Dieser Abschnitt orientiert sich an [Lampalzer(2000)].

und so unter Umgehung der natürlichen Mischungslücken *metastabile Kristallstrukturen* zu erreichen.

### MOVPE-Verfahren

Beim MOVPE-Wachstum werden die Ausgangssubstanzen in einem Trägergasstrom über das auf einem beheizten Graphitblock (*Suszeptor*) liegenden Substrat hinweggeleitet. Der Suszeptor ist von einem Rohr aus Quarzglas („Liner“) umgeben. Zusammen mit einem weiteren (Quarz)rohr, das diese Komponenten umschließt, wird so ein Reaktor gebildet. Als Trägergas kommt meist  $H_2$  (selten  $N_2$ ) zum Einsatz. Dieses Gas transportiert die für das Wachstum benötigten Ausgangssubstanzen von den Quellen (Abschnitt 3.1.2) zum Reaktor. Das MOVPE-Verfahren geht auf Arbeiten von H. M. Manasevit [Manasevit(1968)] zurück. Eine schematische Darstellung des Wachstumsprozesses ist in Abbildung (3.1) dargestellt. Eine sehr ausführliche Beschreibung findet sich in einem der Standardwerke zur MOVPE [Stringfellow(1999)].

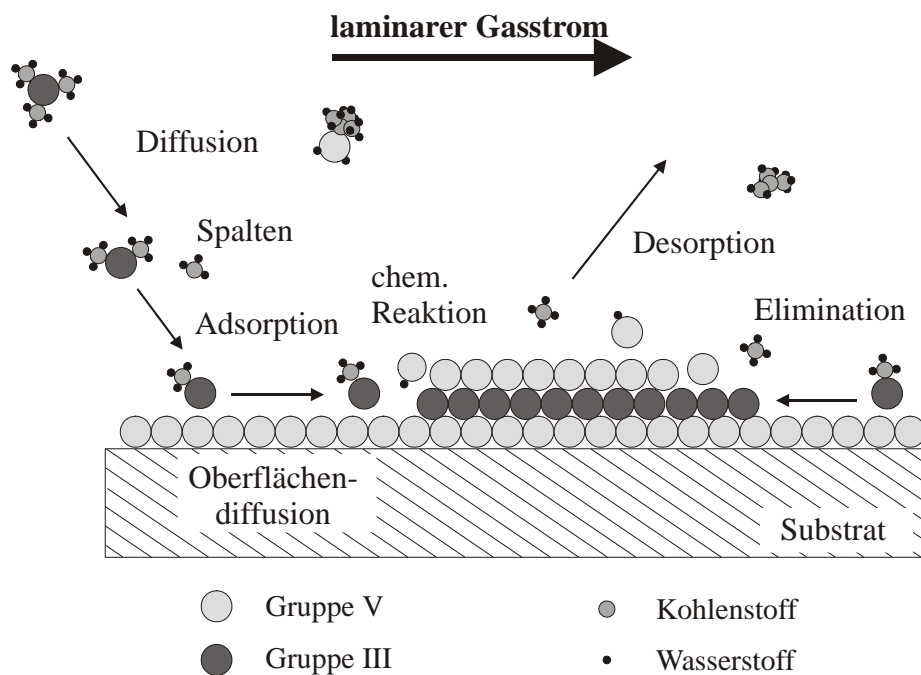


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des MOVPE-Wachstums

Aufgrund der hohen Temperaturen (für GaAs-Wachstum etwa  $600^\circ C$  bis  $700^\circ C$ ) zerlegen sich die Moleküle der Ausgangssubstanzen bei Eintritt in den Reaktor in einem ersten Schritt. Die jetzt aktivierten Wachstumsspezies diffundieren aus dem wirbelfreien (*laminaren*) Trägergasstrom zur Substratoberfläche. Dabei durchdringen sie die Grenzschicht zu der nahe des Substrats nur langsam strömenden Gasphase. Nach weiteren chemischen Reaktionen auf der Kristalloberfläche bauen sich die für das Wachstum be-



nötigten Atome an den für sie energetisch günstigsten Plätzen ein (*Nukleation*). Noch gebundene Reste der Ausgangssubstanzen spalten sich ab, sie desorbieren von der Oberfläche und werden im Trägergasstrom weggetragen. Eine vollständige Beschreibung aller beteiligten chemischen Reaktionen steht noch aus, wesentliche Teilreaktionen sind jedoch zum Beispiel in [Stringfellow(1999)] beschrieben.

### Eingesetzte Wachstumsapparatur (MOVPE-Anlage)

Zum Wachstum der Epitaxie-Schichten (Kapitel 4) wurde eine kommerzielle MOVPE-Anlage (AIX 200) der Firma Aixtron (Aachen) eingesetzt. Für Forschungszwecke konzipiert, kann damit auf einem 2-Zoll Substrat (Wafer) gearbeitet werden. Innerhalb der Arbeitsgruppe stehen zwei solcher Anlagen zur Verfügung, die über eine mit Stickstoff gefüllte Handschuhbox verbunden sind. Abbildung (3.2) zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten MOVPE-Anlage. Alle für das Wachstum und die Anlage relevanten Parameter werden über eine elektronische Recheneinheit gesteuert. Ein Personal-Computer dient dabei als Terminal zur Eingabe der Wachstumsparameter in Form von Anweisungen einer Makro-Sprache. Die Apparatur gliedert sich in drei wesentliche Teilbereiche:

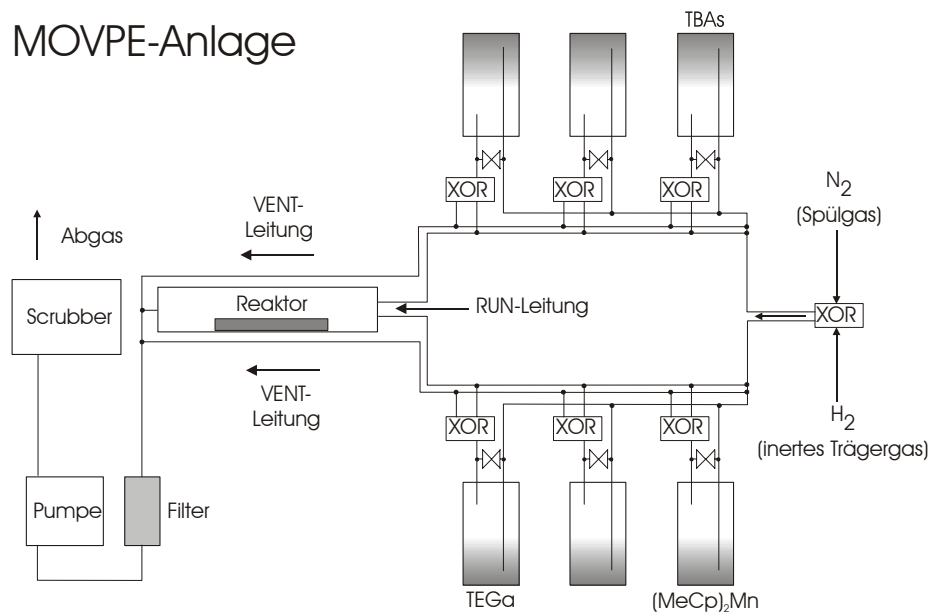


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der eingesetzten MOVPE-Anlage

- Gasmischkabinett: hier werden die Ausgangssubstanzen aufbewahrt und über Edelstahlleitungen dem Reaktor zugeführt
- Reaktorbereich: MOVPE-Prozeß
- Abgaswäscher (Scrubber)

Die Funktionsweise soll nun entlang des Gasstromes erklärt werden.

**Gasmischkabinett** Der als Trägergas eingesetzte Wasserstoff wird einem Bündel von Druckgasflaschen entnommen. Zur Erhaltung der hohen Reinheitsansprüche an Wachstumsprozeß und Quellen durchläuft der Wasserstoff zunächst eine *Palladium-Diffusionszelle* unter Erhöhung des Reinheitsgrades von 5.5 (99.9995%) auf 9.0 (99.999999%). Im Gasmischkabinett teilt sich der Wasserstoffstrom auf. Ein Teil des Trägergases wird in die Quellenbehälter geleitet. Der Wasserstoff wird über ein dünnes Rohr („*dip-tube*“), das in die meist flüssigen Ausgangssubstanzen eintaucht, eingebracht und steigt unter Blasenbildung (englisch: *bubble*) auf. Entsprechend werden die zylinderförmigen Edelstahlbehälter fachsprachlich „*Bubbler*“ genannt. Das Gasvolumen oberhalb der Substanz sättigt sich mit den Molekülen der Quelle, es wird über ein zweites Edelstahlrohr dem *Bubbler* entnommen. Wichtig ist, daß dies unter möglichst konstanten Bedingungen geschieht, da für einen kontrollierten Wachstumsprozeß gleichbleibende Konzentrationen der Ausgangssubstanzen Voraussetzung sind.

Die entscheidenden Parameter: Druck (im *Bubbler*) und Trägergasfluß (durch den *Bubbler*) werden für jede Quelle einzeln durch zwei eigene elektronische Regler (*Mass-Flow-/Pressure-Controller*) eingestellt. Übliche Werte für den *Bubbler*-Innendruck sind etwa 500 *mbar* bis 1800 *mbar*. Pneumatisch angesteuerte Ein- und Auslaßventile schalten den Trägergasstrom entweder durch den *Bubbler* (Quelle in Betrieb) oder daran vorbei (Quelle verschlossen). Ein weiteres Ventil erlaubt die Wahl, den Gasstrom in den Reaktor einzulassen (*Run-Leitung*) oder ihn direkt in die Abgasleitung zu lenken (*Vent-Leitung*). Daraus ergibt sich die Möglichkeit, den Gasstrom durch eine Quelle auch dann nicht zu unterbrechen, wenn die Substanz für eine Zeit lang nicht am Wachstumsprozeß im Reaktor teilhaben soll. Der gewählte Fluß durch den *Bubbler* verändert sich nicht, die stationären Bedingungen bleiben erhalten. Entsprechend empfiehlt es sich auch, die Quellen vor dem Einsatz im Reaktor in gleicher Weise „vorlaufen“ zu lassen, um einen Gleichgewichtszustand einzustellen. Die *Bubbler* stehen zur Temperierung und zum Ausgleich der durch Verdunstungskälte entzogenen Wärmemenge in Temperaturbädern. Damit sind generell stabile Temperaturen der Substanzen gewährleistet, besonders auch im Hinblick auf den Partialdruck im Reaktor (Gleichung 3.1). Übliche Werte liegen dabei zwischen  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Die mit den Molekülen der einzelnen Quellensubstanzen gesättigten Gasströme gelangen über die *Run-Leitung* zum Reaktor. Im *Gasmischkopf* laufen die einzelnen Ströme der eingesetzten Quellen zusammen und werden im Reaktor gemeinsam mit reinem Wasserstoff zu einer laminaren Strömung von 6800 Standardmilliliter/Minute (sccm) gemischt. Eine Pumpe sorgt für einen einheitlichen Druck im Reaktor, der *Run-Leitung*

und der Vent-Leitung. Beim Wachstum aller Schichten dieser Arbeit waren standardmäßig 50 *mbar* eingestellt.

Für den Wachstumsprozeß sind die gewählten Partialdrücke der Quellensubstanzen im Reaktor ausschlaggebend. Der Partialdruck einer Quelle ist dabei jeweils ein Maß für deren Anteil in der Gasphase. Einstellen läßt sich  $P_{\text{partial}}$  nach folgendem Ausdruck:

$$P_{\text{partial}} = \frac{Q_{H_2\text{-Trägergas (durch Bubbler)}}}{Q_{\text{total}}} \cdot \frac{P_{\text{Dampfdruck}}}{P_{(\text{in Quelle})} - P_{\text{Dampfdruck}}} \cdot P_{\text{Reaktor}} \quad (3.1)$$

Dabei bezeichnet  $Q_{H_2\text{-Trägergas}}$  den Wasserstofffluß durch den Bubbler,  $Q_{\text{total}}$  den Wasserstoffgesamtfluß im Reaktor von 6800 *sccm*,  $P_{\text{Dampfdruck}}$  den von der Bublertemperatur abhängigen Dampfdruck der Ausgangssubstanz,  $P_{(\text{in Quelle})}$  den Druck im Bubbler (mittels Pressure-Controller eingestellt) und  $P_{\text{Reaktor}}$  den Druck im Reaktor von 50 *mbar*.

**MOVPE-Reaktor** Im Reaktor findet der im vorigen Abschnitt (3.1.1) beschriebene Epitaxieprozeß statt. Der das Substrat tragende Graphitblock (*Suszeptor*) wird mittels Infrarot-Heizlampen beheizt. Zur Verbesserung der Homogenität der Epitaxieschichten dreht sich der Substratteller, angetrieben durch einen eigenen Wasserstoffstrom (*Gas Foil Rotation*)<sup>2</sup>. Die während des Wachstums im Reaktor entstehenden Reststoffe werden zusammen mit unzerlegten Substanzanteilen im Gasstrom weggetragen und in einem Feststofffilter von Partikeln befreit.

**Abgaswäscher (Scrubber)** Der Gasstrom mit den Restsubstanzen aus dem Reaktor und die Vent-Leitung laufen zu einer Abgasleitung zusammen, die in einen Gaswäscher (*Scrubber*) führt. Mittlerweile werden sogenannte Trockenscrubber eingesetzt, die den Gasstrom über einen mit Granulat gefüllten Filter von giftigen Substanzen befreien. Anschließend kann das Abgas an die Außenluft abgegeben werden.

### 3.1.2 MOVPE-Quellen

Nachdem schon die besondere Bedeutung der Ausgangssubstanzen (Precursors, Quellen) für das MOVPE-Wachstum angesprochen wurde, werden in diesem Abschnitt die eingesetzten Quellen vorgestellt. Im Hinblick auf die Realisierung von (GaMn)As mittels MOVPE ist die Verfügbarkeit einer geeigneten Mn-Quelle eine entscheidende Voraussetzung, schließlich kann man für den Wachstumsprozeß in der Gasphase nicht wie in der MBE auf die Verwendung von elementarem Mn zurückgreifen.

---

<sup>2</sup>® AIXTRON AG

### Eingesetzte kommerzielle Quellen

Als Ga-Quelle wurde das flüssige Triethylgallium (TEGa) der Firma Epichem verwendet. Im Vergleich zu Trimethylgallium (TMGa) besitzt TEGa auch bei den im Rahmen dieser Arbeit teilweise notwendigen tiefen Wachstumstemperaturen von deutlich unter 500 °C noch gute Zerlegungseigenschaften. Das ebenfalls flüssige Tertiärbutylarsin (TBAs) der Firma Akzo Nobel diente als As-Quelle. TBAs wird auch als alternative As-Quelle bezeichnet, da als traditionelle Standardquelle das Hydridgas Arsin ( $\text{AsH}_3$ ) für MOVPE-Prozesse Verwendung findet. Dabei kann auch hier die effizientere Zerlegung von TBAs bei tieferen Wachstumstemperaturen genutzt werden.

### Temperaturabhängige Quellenzerlegung (TEGa)

Die Temperaturabhängigkeit der Zerlegung von TEGa ist in der Arrheniusdarstellung in Abbildung 3.3 dargestellt. Dort ist die Wachstumsrate logarithmisch über der reziproken Temperatur aufgetragen. Die Wachstumsrate wurde hier für (GaN)As- und GaAs-Schichten bestimmt [Höhnsdorf(2000)], kann aber auf das Wachstum von GaAs:Mn-Schichten übertragen werden.

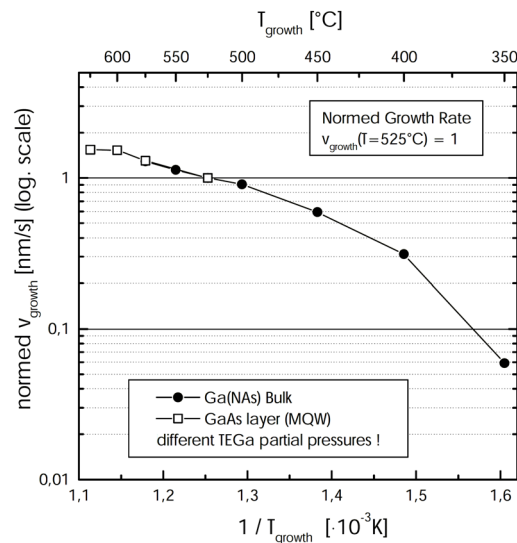


Abbildung 3.3: Ga-induzierte Wachstumsrate in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur; bis 600 °C kinetisch kontrollierter Bereich; oberhalb 600 °C diffusionskontrolliertes Wachstum; aus: [Höhnsdorf(2000)]

Im wesentlichen zu sehen ist der kinetisch kontrollierte Bereich des MOVPE-Wachstums für niedrige Temperaturen, hier bis 600 °C. Oberhalb von 600 °C beginnt der diffusionskontrollierte Bereich, der TEGa-Precursor ist in vollem Umfang thermisch zerlegt. Das Wachstum wird nur noch von den Diffusionsprozessen auf der Oberfläche limitiert. Diese

Kurve wurde zur Anpassung einer einheitlichen Wachstumsrate bei allen untersuchten Temperaturen zu Grunde gelegt. Damit wurde beispielsweise der TEGa-Partialdruck für Wachstumsuntersuchungen bei  $500^{\circ}\text{C}$  im Vergleich zu Schichten bei  $600^{\circ}\text{C}$  um etwa den Faktor 1,6 erhöht und die Partialdrücke der Quellen TBAs und MCPMn gleichermaßen angeglichen.

### V/III Verhältnis als Wachstumsparameter

Bei GaAs tritt für Temperaturen oberhalb von  $530^{\circ}\text{C}$  inkongruente Verdampfung des Arsens auf, es entweicht aus dem Kristall. Um dies zu verhindern, muß GaAs mit einem Überschuß an As im Reaktor stabilisiert werden. Für ein GaAs-Substrat oder eine GaAs-Schicht bedeutet dies, daß bei Temperaturen oberhalb von  $530^{\circ}\text{C}$  immer ein ausreichendes As-Angebot im umgebenden Gasstrom sichergestellt sein muß, um die Kristallstruktur nicht unwiederbringlich zu zerstören. Dies gilt schon, ohne daß durch Zuschaltung von Quellen der Gruppe III ein Wachstumsprozeß betrieben wird.

Für die Wahl der Wachstumsparameter bedeutet dies, daß ein Überschuß an As in der Gasphase gegenüber Ga bestehen muß. Dieses Prinzip gilt für alle eingesetzten Elemente der Gruppe V, entsprechend definiert sich das V/III-Verhältnis als Quotient aus den summierten „Konzentrationen“ der Gruppe-V- und der Gruppe-III-Elemente. Eingestellt wird dies im Reaktor über die Partialdrücke (Gleichung 3.1):

$$V/III := \frac{\sum p_{\text{partial}}(V)}{\sum p_{\text{partial}}(III)} \quad (3.2)$$

Für die Kristallabscheidung ist das Angebot der Wachstumsspezies in der Gasphase maßgebend. Da sich die Zerlegungseigenschaften der Ausgangssubstanzen in ihren Temperaturabhängigkeiten unterscheiden, ist es nötig, besonders auch das daraus resultierende *effektive V/III-Verhältnis* zu berücksichtigen. Aus dem Überangebot von Substanzen der Gruppe V ergibt sich, daß die Wahl der Partialdrücke auf Seite der Gruppe-III-Elemente die Geschwindigkeit des epitaktischen Wachstums bestimmt. Über das V/III-Verhältnis kann auf die As-Oberflächenrekonstruktion Einfluß genommen werden. Beim Wachstum der Mn(Ga)As/GaAs:Mn-Cluster-Hybridstrukturen dieser Arbeit wird sich zeigen (Kap. 4.4.3), daß sich darüber die epitaktische Orientierungsbeziehung zwischen den Clustern und der sie umgebenden Matrix steuern läßt.

### Synthetisierung einer MOVPE-Quellensubstanz zum Wachstum von GaMnAs

Der eingesetzte Mn-Precursor<sup>3</sup> Bis(methylcyclopentadienyl)manganocen:  $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mn}$  wurde von Dr. Klaus Megges in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jörg Lorberth (FB

<sup>3</sup>Eine detaillierte Beschreibung findet sich in [Lampalzer(2000)].

Chemie, Philipps-Universität Marburg) synthetisiert [Th. Hartmann(2000)]. Es ist ein braunroter Feststoff mit einer Viskosität, die als „honigartig“ assoziiert werden kann. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 60 °C [Dyagileva(1979)]. Dies beeinträchtigt die Sättigung des Trägergases im Vergleich zu den flüssigen Quellen. Der Dampfdruck dieser Mn-Verbindung ist sehr gering und technisch nur schwer bestimmbar. Im Rahmen dieser Arbeit wird er bei 20°C mit 0,05 mbar abgeschätzt. Für die Experimente der vorliegenden Arbeit wurde die Quelle meist bei einem Druck im Bubbler von 200 mbar betrieben. Ein ausreichendes Mn-Angebot war damit gewährleistet.

### Definition des Mn/Ga-Verhältnisses

Analog zu dem bereits definierten V/III-Verhältnis kann man als Wachstumsparameter ein Mn/Ga-Verhältnis definieren:

$$Mn/Ga := \frac{p_{\text{partial}}(MCPMn)}{p_{\text{partial}}(TEGa)} \quad (3.3)$$

Denkt man beim Wachstums an einen  $(Ga_{1-x}Mn_x)As$ -Mischkristall, so ist es sinnvoll, dieses Mn/Ga-Verhältnis als Wachstumsparameter zu betrachten. Aufgrund der gerade berichteten Unsicherheiten in der Bestimmung des Dampfdruckes der Mn-Quelle sind die im Kapitel (4) in Prozentpunkten getroffenen Angaben als nominelle Größe zu verstehen. Als Bezugspunkt diene hier der bekannte Dampfdruck der TEGa-Quelle und für die Mn-Quelle ein Wert von 0,05 mbar bei 20°C. Daher sind absolute Fehler von einer Größenordnung möglich. Für das in dieser Arbeit vorgestellte Wachstum von Mn(Ga)As/GaAs:Mn-Hybridstrukturen ist es dagegen sinnvoll, mit dem nachfolgend definierten *Mn-Index* zu einer an der Clusterbildung orientierten Beschreibung des Mn-Angebots überzugehen.

### 3.1.3 Integrale Mn-Konzentration, Definition: Mn-Index

Im Ergebnisteil wird sich zeigen, daß für die erzielten ferromagnetischen Eigenschaften bei Raumtemperatur besonders das kontrollierte Wachstum von Mn(Ga)As-Clustern von Bedeutung ist. Die Mn(Ga)As-Cluster sind dabei defektfrei (Kap. 4.3.3) in einer GaAs:Mn-Matrix eingebettet. Für die Clusterbildung ist die zunehmende Akkumulation von Mn durch Oberflächensegregation erforderlich. Damit wird klar, das Mn/Ga-Verhältnis allein ist nicht der geeignete Parameter, um den während des Wachstums wirksamen Mn-Anteil zu beschreiben. Von Bedeutung ist das integral gesammelte Mn, somit wird zum Beispiel auch die Schichtdicke zum indirekten Wachstumsparameter der Clusterbildung. Um eine bessere Vergleichbarkeit der Proben untereinander zu ermöglichen, wurde daher für diese Arbeit ein *Mn-Index* als dimensionslose Größe definiert:

$$\text{Mn-Index} := \frac{P_{\text{part}}(MCPMn)}{4,38 * 10^{-4} \text{mbar}} * \frac{\text{Wachstumszeit}}{3600 \text{ s}} \quad (3.4)$$

Die in der Definition enthaltenen Werte stammen aus den Wachstumsparametern der Mn(Ga)As/GaAs:Mn-Hybridschicht die im Ergebnisteil als 600°C-Referenzprobe (Kap. 4.3.2) bezeichnet wird. Folglich gilt für Proben mit höherem integralen Mn-Angebot: Mn-Index > 1, mit geringerem Mn-Angebot: Mn-Index < 1. Beim Vergleich der Proben untereinander ist zu berücksichtigen, daß für die effektiv wirksame Mn-Konzentration auf der Wachstumsoberfläche temperaturabhängige Zerlegungsprozesse der Mn-Quelle als auch Desorption zu berücksichtigen sind. Dies wird, dort wo es im Ergebnisteil von Bedeutung ist, beim Vergleich der Proben gesondert betrachtet.

### 3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Das Transmissionselektronenmikroskop bietet eine ideale Möglichkeit, strukturelle Untersuchungen an Kristallgittern im (Sub-)Nanometerbereich durchzuführen. Bezüglich des Strahlengangs ergeben sich im weitesten Sinne Analogien zum Lichtmikroskop. Zur Bildgebung wird ein Elektronenstrahl eingesetzt, der von elektromagnetischen Linsen fokussiert wird. Damit die Probe für den Elektronenstrahl transparent wird, ist eine aufwendige Präparation nötig. Für Bilder in Hocharbeitung ist das Dünnen eines Probenbereiches auf etwa  $10\text{ nm}$  erforderlich. Eine einfache Darstellung des Strahlengangs in einem Transmissionselektronenmikroskop zeigt Abbildung 3.4.

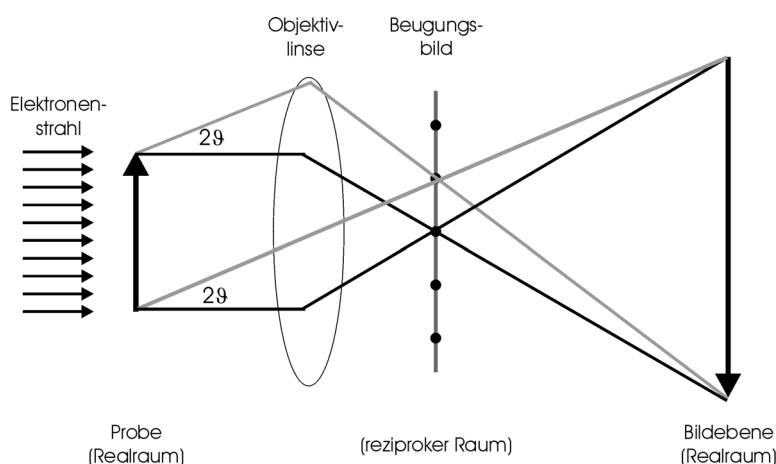


Abbildung 3.4: Strahlengang zur Veranschaulichung der Bildentstehung im TEM

Die Abbildung der Probe kann entweder direkt auf einem Leuchtschirm betrachtet oder mit einer CCD-Kamera an ein Computersystem weitergeleitet werden. Für die TEM-Untersuchungen dieser Arbeit wurde ein TEM des Typs JEOL JEM 3010 eingesetzt, ausgestattet mit einem Kamerasystem der Firma Gatan. Neben der Erzeugung des Realbildes ist für die strukturelle Untersuchung besonders auch das Beugungsbild von großer Bedeutung. Für einen Kristall mit dem Abstand  $d$  der Gitterebenen ergeben sich bei Bestrahlung mit Elektronen der Wellenlänge  $\lambda$  unter Erfüllung der Bragg-Bedingung gebeugte Intensitäten für die Bragg-Winkel:

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \quad (3.5)$$

Entsprechend entstehen Beugungsreflexe in der hinteren Bildebene (reziproker Raum) der Objektivlinse des Mikroskops. Die Reflexe dieses Beugungsbildes lassen sich direkt den periodischen Abständen der Gitterebenen zuordnen. Im konkreten Beispiel der Mn(Ga)As/GaAs:Mn-Hybridstrukturen können damit beispielweise Aussagen zu parallelen Ebenen der Mn(Ga)As-Cluster und der GaAs:Mn-Matrix getroffen und die Epita-



xiebeziehung zwischen beiden aufgeklärt werden.

Eine Aperturblende ermöglicht es, einzelne oder mehrere Reflexe für die Entstehung des Realbildes auszuwählen (Abb. 3.5).

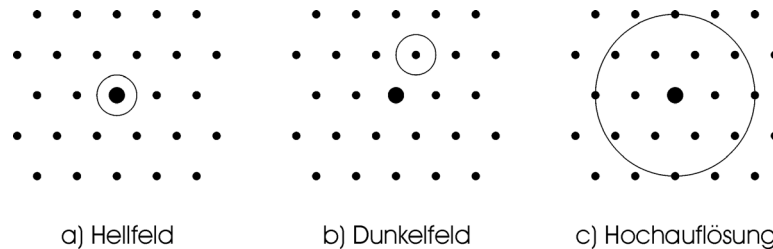


Abbildung 3.5: Abbildungsmodi im TEM, ausgewählt über die Aperturblende

Wird nur mit dem ungebeugten Primärstrahl (a) abgebildet, so entsteht eine sogenannte Hellfeldaufnahme. Für eine Dunkelfeldaufnahme (b) wird ein abgebeugter Reflex ausgewählt. Im ersten Fall ist ein Amplitudenkontrast für die Bildentstehung verantwortlich, der Elektronenstrahl wird an der Probe gestreut und absorbiert. Die Dunkelfeldaufnahme kann dazu genutzt werden, über die Auswahl eines Beugungsreflexes einen Materialkontrast im Realbild darzustellen. Hochofflösaufnahmen (c) werden dagegen über einen Phasenkontrast [Carter(1996)] erzielt, dafür werden mit einer großen Apertur mehrere Beugungsreflexe ausgewählt.

Für die eingesetzten Elektronen der Energie 300 keV ergibt sich eine Wellenlänge von 0,002 nm. Allerdings kann diese Auflösung hauptsächlich aufgrund von sphärischer Aberration nicht erreicht werden. Das eingesetzte TEM ist spezifiziert mit einer Auflösungsgrenze von 0,16 nm. Damit können die in dieser Arbeit relevanten Kristallgitter untersucht werden. Beispielsweise gilt für die Abstände der Ebenen:  $\{200\}GaAs = 0,28 \text{ nm}$  und  $\{222\}GaAs = 0,16 \text{ nm}$ .

### Elementanalyse, Energiedispersive Röntgenspektrometrie (EDX)

Die Kombination aus TEM und EDX ermöglicht eine Elementanalyse auf Nanometerskala. Der Elektronenstrahl des TEM schlägt aus den inneren Atomschalen des untersuchten Materials Sekundärelektronen heraus. Diese Zustände der inneren Atomschalen werden in der Folge durch (höherenergetische) Elektronen weiter außen liegender Schalen eingenommen. Dabei wird Energie elementspezifisch in Form charakteristischer Röntgenquanten abgestrahlt. Die Detektion und Analyse der Energie dieser Quanten führt dann zur Bestimmung der Elemente.

### 3.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Zur strukturellen Untersuchung von Halbleiteroberflächen eignet sich besonders das Rasterkraftmikroskop (AFM, Atomic Force Microscope). Es bietet einerseits die Möglichkeit eine Höhenauflösung im Sub-Nanometer-Bereich (Ångström) zu erreichen. Andererseits kann lateral eine Probenfläche im Bereich von Quadratmikrometern erfaßt werden. Für die AFM-Untersuchungen dieser Arbeit wurde ein Mikroskop des Typs *Nanoscope III* der Firma *digital instruments* (di)<sup>4</sup> eingesetzt.

Die Abtastung der Probenoberfläche erfolgt über die Wechselwirkung mit einer sehr feinen Spitze aus Silizium. Diese Spitze bildet den Abschluß einer winzigen Blattfeder (Cantilever). Der Spitzenradius ist mit  $10\text{ nm}$  spezifiziert, der Cantilever hat eine Länge von etwa  $100\text{ }\mu\text{m}$ . Der Spitzenradius bestimmt die laterale Auflösung des AFM. Für Strukturen mit sehr steilen Änderungen der Morphologie kann auch der endliche Öffnungswinkel der Spitze eine Beschränkung darstellen.

Es gibt zwei Betriebsmodi. Im sogenannten Contact Mode wird die Probe mit direktem Kontakt (Wechselwirkung über Coulomb-Kraft der Elektronenhüllen) zur Spitze abgerastert. Die Kraft auf die Spitze und die damit verbundene Auslenkung des Cantilevers wird über einen Regelkreis konstant gehalten, indem über einen Piezokristall der Abstand zwischen Probe und Spitze angepaßt wird. Aus der für diese Steuerung am Piezo eingestellten Spannung kann die Höheninformation gewonnen werden. Über eine zeilenweise Rasterung der Probenoberfläche wird so ein dreidimensionales Topographiebild erstellt.

Für AFM-Untersuchungen dieser Arbeit wurde der sogenannte Tapping-Mode [Instruments(1996)] verwendet. Ziel ist dabei, störende Einflüsse (etwa Adhäsionskräfte) zwischen Spitze und Probenoberfläche zu unterdrücken. Dabei wird der Cantilever in Schwingung versetzt (ca.  $320\text{ kHz}$ ) und durch die Wahl einer resonanten Anregung eine maximale Amplitude eingestellt. Wird nun die Spitze in die Nähe der Probenoberfläche gebracht, so verändert sich diese Resonanzfrequenz durch die Wirkung anziehender van-der-Waals-Kräfte. Durch Anpassung des Abstandes zwischen Cantilever und Probenoberfläche wird die Amplitude der Schwingung konstant gehalten und die dazu nötige Steuerung des Piezokristalls ebenfalls in eine Höheninformation umgesetzt.

Die Funktionsweise des AFM ist in Abbildung 3.6 skizziert. Die Auslenkung des Cantilevers wird optisch ermittelt. Auf die Rückseite des Cantilevers wird der Strahl eines Halbleiterlasers gerichtet und das reflektierte Signal mit Hilfe eines Spiegels auf einer zweigeteilten Photodiode erfaßt. Der Abstand zwischen Spitze und Probe wird mittels des z-Piezokristalles mit einer Genauigkeit im Bereich von Ångström eingestellt. Die x- und y-Piezokristalle sind für die zeilenweise Abrasterung der Probe zuständig.

---

<sup>4</sup>wurde von *Veeco* übernommen

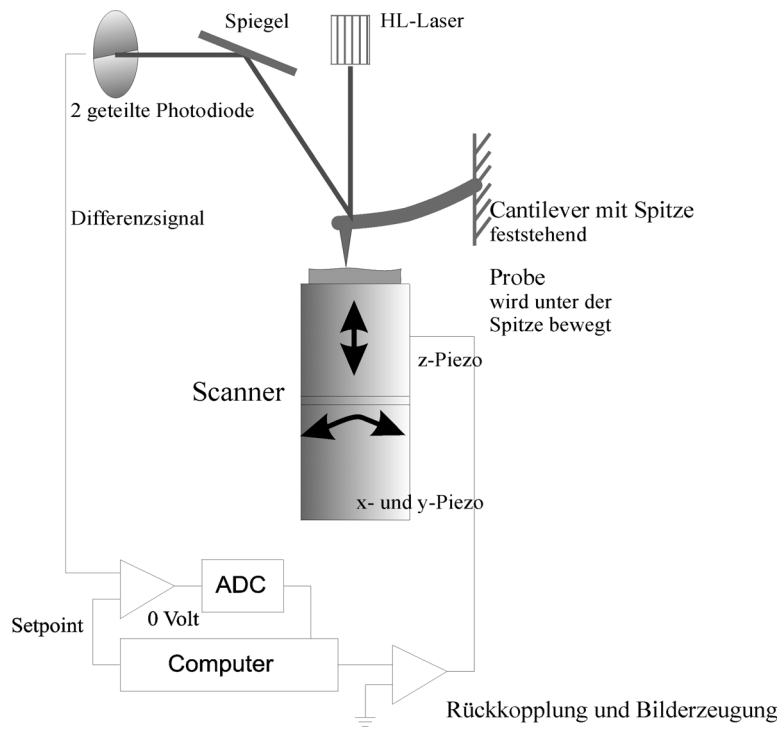


Abbildung 3.6: Rasterkraftmikroskop (Funktionsprinzip)

### 3.4 SQUID-Magnetometer

Für die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften wurde ein SQUID-Magnetometer (Superconducting Quantum Interference Device) des Typs MPMS der Firma Quantum Design eingesetzt. Für die Standardmessungen diente ein Kunststoffröhrchen<sup>5</sup> als Probenhalter für jeweils etwa  $5\text{ mm} \times 6\text{ mm}$  große Probenstücke. Über einen Motor wird die Probe innerhalb einer Aufnahmespule bewegt, dabei kann für die Messung in einen supraleitenden Magneten ein äußeres Feld von bis zu  $5,5\text{ T}$  erzeugt werden. Es kann zwischen longitudinal (parallel zum äußeren Feld) und transversal (senkrecht zum äußeren Feld) gerichteten Aufnahmespulen gewählt werden. In Abbildung 3.7 ist der Aufbau eines SQUID-Magnetometers skizziert.

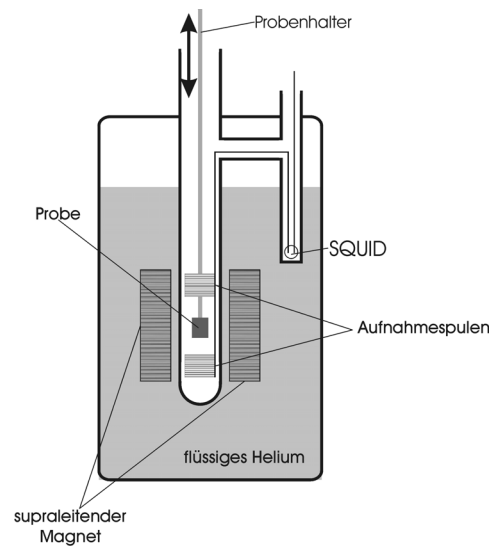


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung eines SQUID-Magnetometers

Die Erfassung der Meßsignals erfolgt über einen sogenannten „Flußtransformator“. Dazu wird ein supraleitender Schaltkreis aus einer Aufnahmespule und einer weiteren Induktivität gebildet, die den Fluß in den SQUID einkoppelt. Der SQUID besteht aus einer Stromschleife, in der zwei dünne Isolatorschichten (Josephson-Kontakte) eingebaut sind, die von einem Suprastrom durchtunnelt werden können [Jue(1999)]. Die Kennlinie des SQUID  $U(\Phi)$  ist dabei periodisch in  $\Phi$ , es treten Minima für ganzzahlige Vielfache des „Flußquants“  $\Phi_0$  auf, wobei:

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,07 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2 \quad (3.6)$$

Zur Erweiterung des Meßbereichs und zur Erhöhung der Auflösung auf Werte kleiner

<sup>5</sup> Es haben sich dabei besonders handelsübliche Trinkhalme bewährt.

als  $\Phi_0$ , wird das SQUID als Nulldetektor betrieben [Jue(1999)]. Dazu macht man sich den periodischen Verlauf der Kennlinie und besonders die Symmetrie um den Nullpunkt zu nutze.

Die Kühlung der supraleitenden Komponenten erfolgt über flüssiges Helium. Dies wird zusammen mit einer Heizung gleichzeitig dazu genutzt, die Probentemperatur zwischen  $2\text{ K}$  und etwa  $360\text{ K}$  einzustellen. Die Messungen wurden durch Einsatz eines Rotatorstabes erweitert, mit dem die Probe auf einer zur Richtung des äußeren Feldes senkrechten Achse gedreht werden kann (Kap. 4.4.5).



# Kapitel 4

## Ergebnisse

### 4.1 Einleitung

Im einleitenden Kapitel dieser Arbeit wurde bereits die Kombination von magnetischen Eigenschaften und optischen III/V-Halbleitern motiviert. Seit den ersten Experimenten zur Herstellung verdünnt-magnetischer III/V-Halbleitern in 1989 [H. Munekata(1989)] sind unterschiedlichste Ansätze zur Realisation dieser Materialien unternommen worden. War dort zunächst mit der Molekularstrahlepitaxie (MBE, engl.: Molecular Beam Epitaxy) begonnen worden ( $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x$ )As herzustellen, so wurde im Jahre 1996 das erste erfolgreiche MBE-Wachstum von ( $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x$ )As publiziert [H. Ohno(1996b)]. Allerdings ist es damit bisher nicht gelungen, die angestrebten ferromagnetischen Eigenschaften auch bei Raumtemperatur nutzbar zu machen, wie es im Hinblick auf den anwendungsorientierten Einsatz solcher Bauelemente nötig wäre. Bei den genannten verdünnt-magnetischen III/V-Halbleitern konnte mit ( $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x$ )As ein Limit für die Curie-Temperatur von  $172\text{ K}$  [A. M. Nazmul(2003)] nicht überschritten werden, wie im Abschnitt (2.2.2) bereits diskutiert.

Ein Weg zur Steigerung der Curie-Temperatur zu Werten oberhalb Raumtemperatur ließ sich allerdings durch den Übergang zu Hybridstrukturen erzielen. Ein Ansatz setzt dabei MnAs-Schichten ( $T_C = 318\text{ K}$ ) ein. Allerdings ist es schwierig, diese Schichten in III/V-Halbleiter-Strukturen zu integrieren (Kap. 2.2.3). Von großem Nutzen ist es dagegen, wenn man die Vorteile aus beiden Ansätzen in einem System kombinieren kann. Dieser vielversprechende Ansatz von ferromagnetischen Clustern in einer GaAs-Matrix ist Grundlage der vorliegenden Arbeit. So läßt sich eine hohe Curie-Temperatur der Cluster mit einer erfolgreichen Integration in GaAs-basierende Systeme verbinden. Zusätzlich bietet sich hier durch Co-Dotierung die Möglichkeit, die Art des Ladungsträgertransportes der Matrix den Erfordernissen der Spinelektronik anzupassen, unter vollständiger Erhaltung des Ferromagnetismus. Im konkreten Beispiel der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben liegt  $T_C = 330\text{ K}$  sogar noch oberhalb der in

MnAs-Volumenmaterial erzielten Curie-Temperatur. Das Entscheidende dabei ist, daß die Cluster defektfrei in die sie umgebende Matrix eingebettet werden. Ein Grund dafür ist, daß die Cluster bereits während des Schichtwachstums gebildet werden. Darin unterscheidet sich dieser Ansatz des MOVPE-Wachstums von den mittels MBE nachträglich durch Annealing-Prozesse erzeugten Clustern [J. De Boeck(1996)], [M. Tanaka(2001)], [M. Moreno(2002)]. MOVPE-Untersuchungen sind inzwischen auch für andere magnetische Hybridsysteme aufgenommen worden [A.J. Blattner(2003)], [S. Hara(2004)], [M. Pristovsek(2004)] (Kap. 2.2.3).

### **Wachstumsuntersuchungen im Materialsystem (GaMn)As mittels MOVPE**

Mit der Metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE, engl.: Metal Organic Vapour Phase Epitaxy) wurde das Materialsystem (GaMn)As als magnetisches Halbleitermaterial erstmalig im Rahmen der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit „Elektrische und magnetische Eigenschaften von mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie gewachsenem (GaMn)As“ [Lampalzer(2000)] untersucht. Das abschließende Ergebnis dieser Arbeit war, daß mit Hilfe der MOVPE ferromagnetische Mn(Ga)As-Cluster in einer GaAs:Mn-Matrix gewachsen werden konnten. Dies ist der Anschlußpunkt zu der vorliegenden Arbeit. Hier wird beginnend mit der Untersuchung der defektfreien Clusterintegration die Basis für die Nutzung dieses Hybridsystems in der Spin-Opto-Elektronik entwickelt.

#### **4.1.1 Übersicht: Ergebnisteil**

Diese Arbeit folgt zwei Leitlinien. Zum einen war es ein wichtiges Ziel, grundlegende Erkenntnisse zu der Kombination aus (GaMn)As-Materialsystem und MOVPE-Wachstumsverfahren zu gewinnen. Andererseits wird darauf basierend auf die Herstellung optischer Bauelementstrukturen unter Nutzung dieser magnetischen Materialien hingearbeitet.

Zu Beginn gibt Kapitel (4.2) einen Überblick über die Epitaxie im Materialsystem GaMnAs und stellt die drei wichtigsten Wachstumsbereiche vor. Dabei wird besonders auf die Voraussetzungen zum Wachstum von Cluster-Hybridschichten eingegangen. In Kapitel (4.3) wird mittels TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) die Struktur und die defektfreie Integration der Cluster untersucht. Eine Analyse mittels EDX klärt die Zusammensetzung der Mn(Ga)As-Cluster auf. Mittels AFM wird vor allem der Einfluß der Wachstumstemperatur auf die Clusterbildung untersucht. Im Anschluß werden die Zusammenhänge zwischen strukturellen und magnetischen Eigenschaften in Kapitel (4.4) betrachtet und auf den bei Raumtemperatur nutzbaren Ferromagnetismus eingegangen. Nachdem die Kapitel (4.2) bis (4.4) das Mn(Ga)As-Hybridsystem grundlegend charakterisieren, folgt der Übergang zu der an Bauelementen orientierten Ausrichtung.

Kapitel (4.5) schafft zunächst mit der Te Co-Dotierung der Hybridschichten die Voraussetzung für den Aufbau erster Bauelemente. Anschließend werden elektrische und



optischen Messungen an Laserbauelementen einer ersten Teststruktur vorgestellt. Im Kapitel (4.6) werden mit Hinblick auf den Einsatz von Cluster-Hybridschichten in Multischichtstrukturen Überwachsexperimente vorgestellt. Dabei wird für die Cluster ein Wachstumsmodell formuliert. Aufbauend auf diesen Ergebnissen werden in Kapitel (4.7) die Hybridschichten in Bezug auf den angestrebten Einsatz als Spin-Aligner-Schicht optimiert. Die Steuerung des Strompfades durch den Einsatz oxidierter AlAs-Schichten führt dann über in den Ausblick (Kapitel 5).

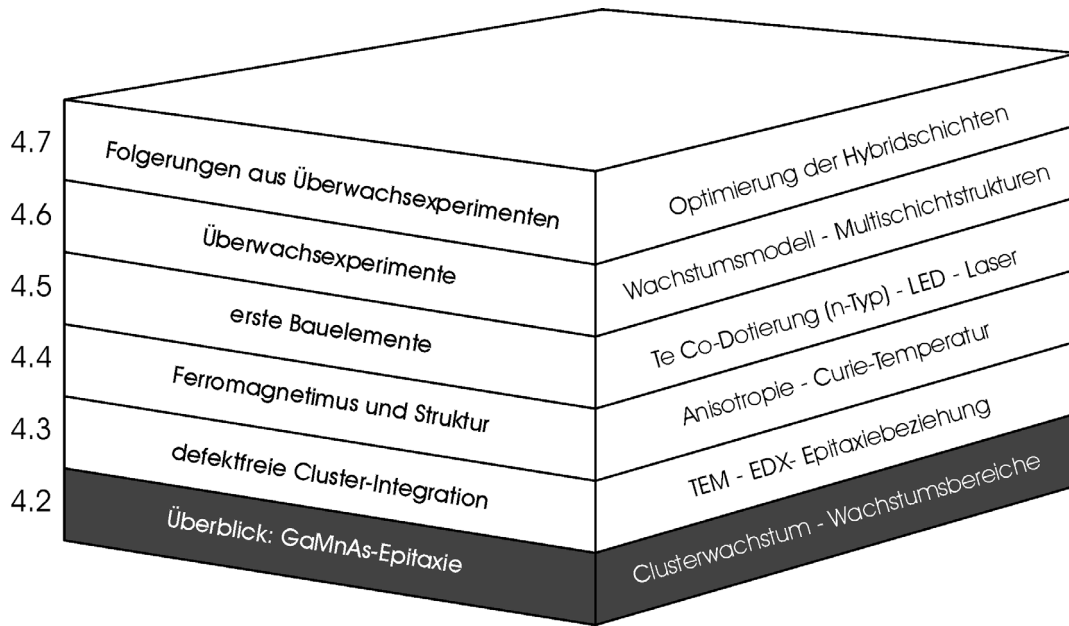


Abbildung 4.1: Gliederung des Ergebnisteils in Schlagworten

Die Gliederung des Ergebnisteils ist in Abbildung 4.1 zusätzlich in Schlagworten dargestellt. Auf der linken Seite sind die Themen der Unterkapitel beginnend mit dem Überblick angegeben, auf der rechten Seite deren Inhalte und die eingesetzten Meßmethoden. Mit dem Überblick über das MOVPE-Wachstum im Materialsystem GaMnAs, beginnt nun der folgende Abschnitt.

## 4.2 Überblick: Epitaxie im Materialsystem GaMnAs

Zunächst werden im sich anschließenden Abschnitt (4.2.1) die drei wesentlichen Wachstumsbereiche vorgestellt. Danach folgen in (4.2.2) detaillierte Untersuchungen zu dem für diese Arbeit besonders wichtigen Bereich des Clusterwachstums.

### 4.2.1 Wachstumsbereiche

Bei den grundlegenden MOVPE-Wachstumsuntersuchungen dieses Materialsystems stehen zunächst zwei Parameter im Vordergrund. Zum einen ist der für das Wachstum relevante Temperaturbereich von Bedeutung. Bei der Wahl des Temperaturbereiches ist zunächst eine untere und eine obere Grenze vorgegeben, die weitgehend unabhängig vom untersuchten Materialsystem Gültigkeit hat. Die untere Grenze ist durch die notwendige Aktivierungsenergie zur Zerlegung der für das Wachstum benötigten Spezies aus den eingesetzten metall-organischen Quellen gegeben. Dagegen bildet der zunehmende Einfluß von Desorptionsprozessen mit steigender Temperatur eine obere Schranke. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Wachstumstemperaturen zwischen  $400^{\circ}\text{C}$  und  $700^{\circ}\text{C}$  gewählt.

Der zweite fundamentale Parameter ist die relative Konzentration des eingesetzten Mn, ausgedrückt durch das Mn/Ga-Verhältnis (Definition: Kap. 3.1.2). Allerdings zeigen die folgenden Ergebnisse, daß besonders auch die absolute, integrale Menge des während des Schichtwachstums eingebrachten Mn von Bedeutung ist. Daher wurde für diese Arbeit der zusätzliche Parameter „Mn-Index“ (Kap. 3.1.3) zur problemorientierten Beschreibung definiert. Für die fundamentalen Experimente wurde zunächst ein Mn/Ga-Verhältnis von 0,5 % gewählt, das für die Herstellung der ersten Mn(Ga)As-Clusterschicht auf 24 % erhöht wurde. Das V/III-Verhältnis war typisch zu 5 gewählt, wurde aber für spezielle Schichten zwischen 2,5 und 20 variiert. Ähnliches gilt für die Wachstumsgeschwindigkeit. Sie betrug üblicherweise  $500\text{ nm/h}$ , wurde aber im einzelnen zwischen  $200\text{ nm/h}$  und  $2000\text{ nm/h}$  gewählt. Es zeigte sich aber, daß für den in diesem Abschnitt vorgestellten Überblick sowohl die Variation des V/III-Verhältnisses als auch der Wachstumsgeschwindigkeit von untergeordneter Bedeutung ist.

Abbildung 4.2 zeigt die Wachstumsbereiche im Überblick. Links unten ist die Zuordnung der Wachstumsbereiche zu den Wachstumsparametern angegeben. In den Abbildungen a) Mn-Dotierbereich, b) Clusterwachstum und c) Whiskerwachstum sind zur ersten Orientierung mittels Rasterelektronenmikroskopie (SEM, engl.: Scanning Electron Microscopy) erstellte Aufnahmen der Probenoberflächen dargestellt:

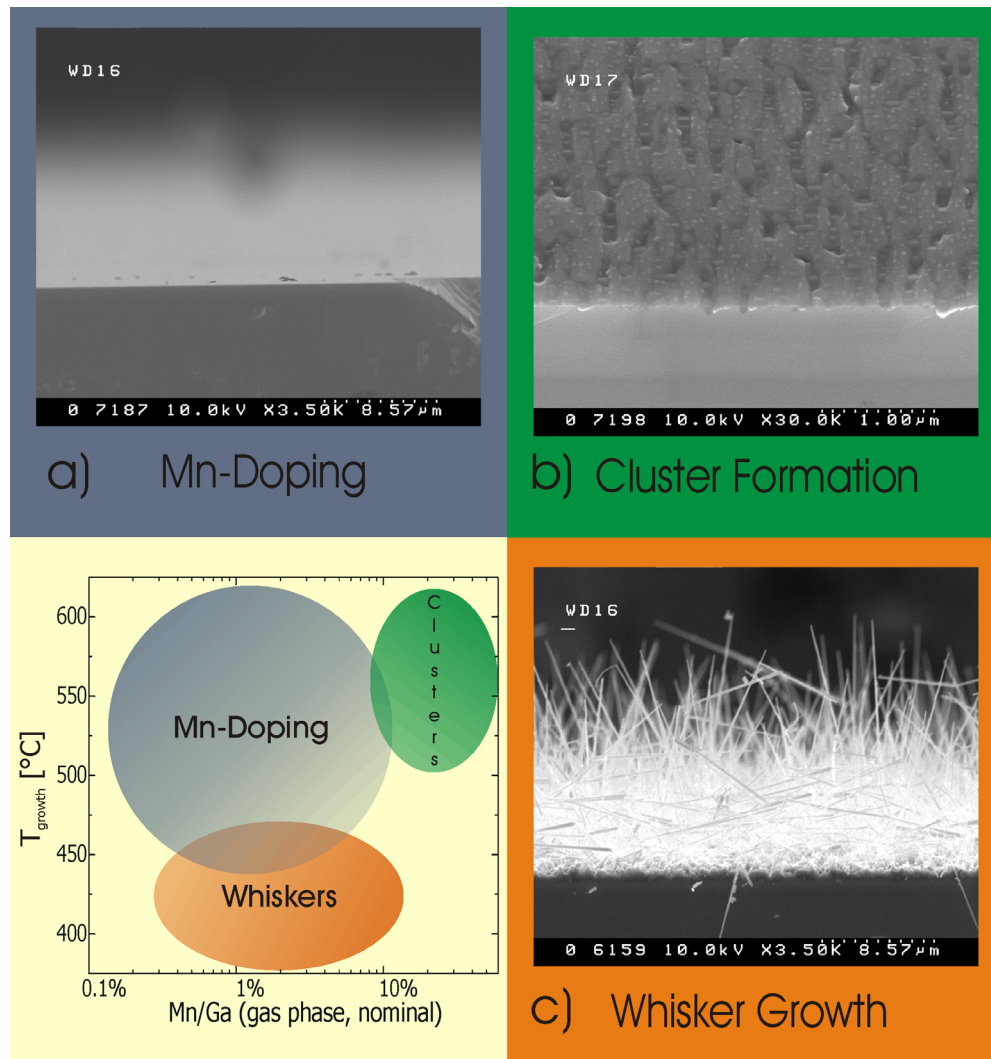


Abbildung 4.2: GaMnAs-Wachstumsbereiche in Abhängigkeit von nominellem Mn/Ga-Verhältnis in der Gasphase und der Abscheidungstemperatur; Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop: a) Mn-Dotierbereich, b) Clusterwachstum, c) Whiskerwachstum

- a) Betrachtet man zunächst kleine Mn-Konzentrationen, so lassen sich mit einem in der Gasphase eingestellten Mn/Ga-Verhältnis von 0,5% im gesamten Temperaturbereich von 400°C bis 600°C Schichten mit glatter Oberflächenmorphologie herstellen. Dieser Wachstumsbereich war Hauptbestandteil der schon zitierten Diplomarbeit [Lampalzer(2000)]. Es wird typischerweise eine Mn-Dotierung mit einer Teilchenzahldichte der Akzeptoren von  $n_A = (3 \pm 1) * 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bei Raumtemperatur erzielt. In einer temperaturabhängigen Hall-Messung [Lampalzer(2000)] zeigte sich, daß aufgrund der hohen Aktivierungsenergie von  $E_A \approx 95 \text{ meV}$  bei Raumtemperatur noch keine vollständige Aktivierung der Akzeptoren eintritt.

Eine Extrapolation auf die Gesamtladungsträgerzahl führt hier zu Werten von  $n_A \geq 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Messungen mittels Sekundärionen Massenspektrometrie (SIMS) an diesen Schichten zeigen einen Mn-Einbau von bis zu  $1 \cdot 10^{19} \text{ Mn-Atome/cm}^3$ . Ein Vergleich der beiden Werte belegt, daß hier die Mn-Atome überwiegend elektrisch aktiv auf einem Gitterplatz des Gruppe-III-Untergitters eingebaut sind.

Das in der Gasphase eingestellte Mn/Ga-Verhältnis von 0,5 % würde zunächst einen Einbau von  $0,5 \% \cdot 2,2 \cdot 10^{22} \text{ Ga-Atome/cm}^3 \implies 1,1 \cdot 10^{20} \text{ Mn-Atome/cm}^3$  nahelegen. Bei einer Wachstumstemperatur von  $600^\circ\text{C}$  kann man eine vollständige Zerlegung des Mn-Precursors voraussetzen. Die Differenz zur mittels SIMS bestimmten Konzentration von rund  $1 \cdot 10^{19} \text{ Mn-Atome/cm}^3$  [Lampalzer(2000)] läßt sich vor allem auf die nicht exakte Bestimmung des Dampfdrucks der Quellschicht zurückführen. Solche Dampfdrücke wie hier von  $P_S \leq 5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$  sind technisch nur schwer meßbar, näheres hierzu findet sich in Abschnitt (3.1.2). Insgesamt dient die Angabe des Mn/Ga-Verhältnisses vorrangig als Vergleichsgröße zwischen den einzelnen Proben. Im weiteren Verlauf wird das Mn/Ga-Verhältnis durch den Mn-Index abgelöst.

Diese Schichten mit geringen Mn-Konzentrationen zeigen kein ferromagnetisches Verhalten. Es sind daher noch keine verdünnt-magnetischen Halbleiter. Im folgenden wird das Mn-Einbauverhalten besonders für gesteigerte Mn-Konzentrationen untersucht.

***Wächst man Schichten mit einem gesteigerten Mn-Angebot, so treten in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur zwei deutliche strukturelle Veränderungen auf:***

- b) Für Temperaturen oberhalb  $500^\circ\text{C}$  führt eine Erhöhung des Mn/Ga-Verhältnisses zur Ausbildung von Clustern. Wie sich im Anschluß (Kap. 4.2.2) zeigen wird, ist hierfür die absolute integrale Mn-Gesamtkonzentration während des Wachstums von großer Bedeutung. Für typische Schichtdicken von  $500 \text{ nm}$  lassen sich mit Mn/Ga-Verhältnissen oberhalb von 16 % Cluster wachsen und deren ferromagnetischen Eigenschaften nutzen. Insgesamt entstehen so Hybridschichten, die einerseits wie in a) aus einer Mn-dotierten GaAs-Matrix bestehen, andererseits aber darin defektfrei eingebettete Cluster (Kap. 4.3.3) enthalten.
- c) Bei Erhöhung des Mn/Ga-Verhältnisses für Wachstumstemperaturen unterhalb von  $500^\circ\text{C}$  können hingegen unter den gewählten Wachstumsbedingungen keine geschlossenen Schichten mehr hergestellt werden, es erfolgt der Übergang zum Whiskerwachstum. Weitere Ergebnisse zu diesem Übergang werden im Abschnitt (4.3.6) vorgestellt.

Abschließend ist zum Vergleich eine Darstellung der MBE-Wachstumsbereiche dargestellt, sie ist [T. Hayashi(1997)] entnommen. Die hier angegebenen Mn-Konzentrationen

der homogenen Schichten wurden im Festkörper mittels XRD bestimmt (vergl. Kap. 2.2.2). Es zeigt sich, daß im MBE-Wachstum die Bildung von MnAs-Ausscheidungen für hohe Mn-Konzentrationen schon oberhalb  $300\text{ }^\circ\text{C}$  auftritt. Unterhalb dieser Temperatur lassen sich verdünnt-magnetische  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ -Mischkristalle mit hohen Mn-Konzentrationen herstellen. Eine ähnliche Darstellung ist auch in [A. Shen(1999)] zu finden. Dort wird zusätzlich noch polykristallines Wachstum für sehr niedrige Substrattemperaturen berichtet. Nach [A. Shen(1997)] können noch bei  $160\text{ }^\circ\text{C}$  homogene Schichten gewachsen werden.

Hayashi et al., J. Cryst. Growth 175/176, 1063 (1997)

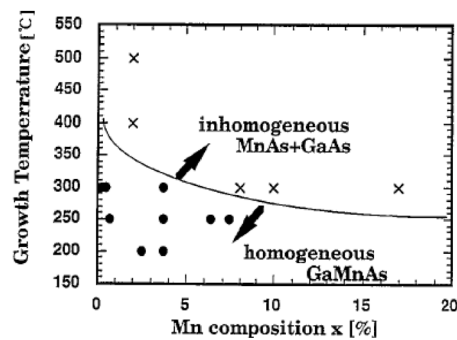


Abbildung 4.3:  $(\text{GaMn})\text{As}$ , MBE-Wachstumsbereiche; aus [T. Hayashi(1997)]

Mit einer verschobenen Temperaturskala zeigen sich Parallelen des Wachstumsverhalten in beiden Systemen. Für hohe Temperaturen ( $\text{MBE} \geq 300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{MOVPE} \geq 500\text{ }^\circ\text{C}$ ) kommt es in Verbindung mit ebenfalls hohen Mn-Konzentrationen zur Phasenseparation. Detaillierte Untersuchungen werden für diese MnAs-Ausscheidungen des MBE-Wachstums meist nicht berichtet. Die in der Literatur beschriebenen mittels MBE gewachsenen Cluster sind jeweils aus  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ -Mischkristallen durch Annealing entstanden [J. De Boeck(1996)], [M. Tanaka(2001)], [M. Moreno(2002)]. Unterhalb der genannten Temperaturen ist es mittels MBE möglich, Mn in hohen Konzentrationen in  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ -Schichten einzubauen. Mit den hier vorgestellten MOVPE-Wachstumsbedingungen führten hohe Mn-Konzentrationen bei Unterschreitung der Grenztemperatur von  $500\text{ }^\circ\text{C}$  zum Whiskerwachstum. Möglicherweise ist dies eine Besonderheit in Verbindung mit dem Einsatz von metallorganischen Quellschubstanzen. Ähnliches wurde im selben Reaktor auch für den Mn-Einbau in  $(\text{GaIn})\text{As}$  gefunden [S. Hara(2004)]. Möglicherweise besteht aber auch eine Verbindung zu dem im MBE-Wachstum berichteten polykristallinen Wachstum für sehr niedrige Temperaturen.

Nach dieser kurzen Übersicht wird im folgenden der Schwerpunkt auf das MOVPE-Wachstum der besonders interessanten ferromagnetischen  $\text{Mn}(\text{Ga})\text{As}$ -Cluster-Hybridstrukturen gelegt.

## 4.2.2 Clusterwachstum / Hybridschichten

### Mn-Einbauverhalten

Das Mn-Einbauverhalten für höhere Mn-Konzentrationen und Temperaturen oberhalb des Whiskerwachstums ( $\geq 500^\circ\text{C}$ ) läßt sich sehr gut aus SIMS-Untersuchungen ableiten. Hierzu wurden bei Wachstumstemperaturen von  $500^\circ\text{C}$  und  $550^\circ\text{C}$  insgesamt neun GaAs- und GaMnAs-Schichten mit Mn/Ga-Verhältnissen in der Gasphase von 0% bis zu 16% gewachsen. Der Schichtaufbau sah zwischen diesen 150 nm dicken Schichten jeweils nominell Mn-freie GaAs-Schichten von 50 nm zur Separation vor. Das Ergebnis der SIMS-Messung ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

Auf der horizontalen Achse ist die Position relativ zur Oberfläche der Schichtstruktur linear aufgetragen („Schichttiefe“). Auf der rechten Vertikalen ist das in der Gasphase eingestellte nominelle Mn/Ga-Verhältnis in logarithmischer Skala angegeben, in der Grafik als unterbrochene Linie dargestellt. Auf der linken ebenfalls logarithmisch skalierten Vertikalen ist die mittels SIMS-Untersuchung ermittelte absolute Mn-Konzentration pro  $\text{cm}^3$  angegeben. Dabei wird für jeden Meßpunkt jeweils über eine Fläche von typisch  $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$  integriert und daraus die mittlere Konzentration bestimmt (Limit der lateralen Ortsauflösung). In der Grafik sind die zugehörigen Meßpunkte als Quadrate dargestellt, die von einer durchgängigen Linie verbunden werden.

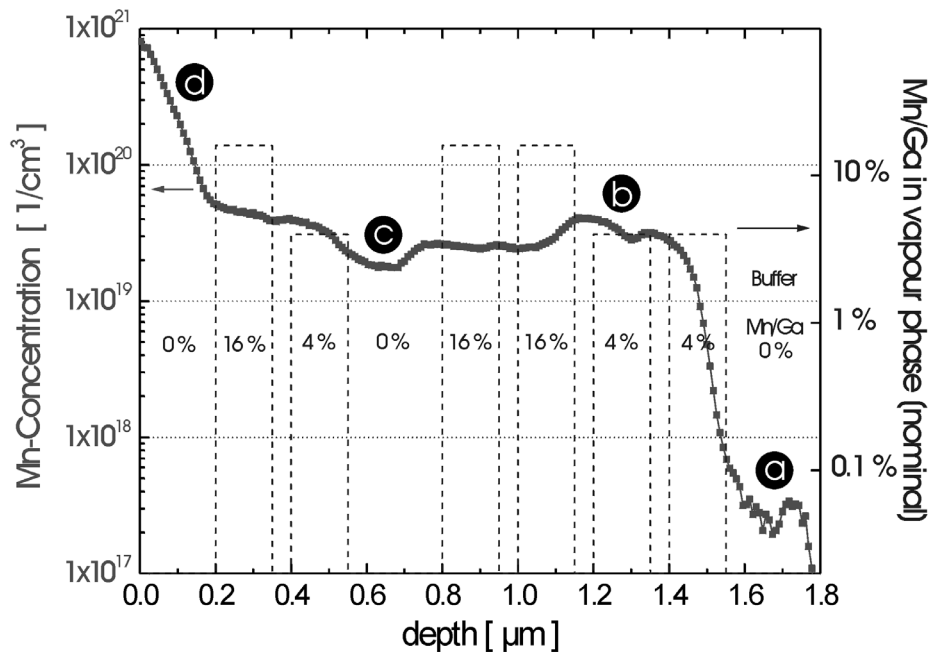


Abbildung 4.4: SIMS-Profil einer GaMnAs-Probe bestehend aus neun Schichten (vergl.: [Lampalzer(2000)])

Die Auswertung des SIMS-Profiles ergibt:

**a) Mn-Hintergrund** Die Schichtfolge (von rechts nach links) beginnt mit einer  $250\text{ nm}$  dicken GaAs-Puffer-Schicht die bei  $650^\circ\text{C}$  und ausgeschalteter Mn-Quelle gewachsen wurde. Die hierzu ermittelte Mn-Konzentration von  $3 \cdot 10^{17}$  Mn-Atome/cm<sup>3</sup> gibt somit den Wert für den Mn-Hintergrund im Reaktor an. Dieser Hintergrund ist auf die Mn-Oberflächenbelegung des Suszeptors und der Wände des Linnerohrs zurückzuführen. Mit dem Austausch dieser leicht wechselbaren Teile läßt sich dieser Mn-Hintergrund wieder eliminieren und es können anschließend im selben Reaktor hochreine GaAs-Schichten hergestellt werden.

**b) Mn-Löslichkeitsgrenze** Es schließt sich eine GaMnAs-Schicht mit einem Mn/Ga-Verhältnis von 4 % an. Dabei wird eine Mn-Konzentration von rund  $4 \cdot 10^{19}$  Mn-Atome/cm<sup>3</sup> erzielt. Auch im weiteren Verlauf wird dieser Wert für die folgenden mit einem Mn/Ga-Verhältnis von 16 % gewachsenen Schichten in etwa erreicht. Dieses Niveau entspricht genau dem Wert der bereits mittels SIMS in Mn-Dotierschichten bei einem dort um den Faktor 8 bzw. 16 kleineren Mn-Einsatz von nur 0,5 % Mn/Ga ermittelt wurde [Lampalzer(2000)]. Dabei belegt die im folgenden beschriebene Mn-Segregation und spätere Clusterbildung, daß es sich keinesfalls um einen frühen Sättigungseffekt der Mn-Quelle handelt. Dieses Mn-Level gibt vielmehr die unter den gewählten Wachstumsbedingungen gültige Mn-Löslichkeitsgrenze in GaAs an. Sie liegt damit mindestens eine Größenordnung unterhalb des Mn-Einbaus mittels MBE [H. Ohno(1996b), Ohno(1999)], [H. Shimizu(1999)].

**c) Mn-Segregation** Von besonderer Bedeutung ist hierbei das auffällige Merkmal, daß die gesamten jeweils  $50\text{ nm}$  dicken GaAs-Zwischenschichten nicht mehr als deutliche Einbrüche des Profils erkennbar sind, obwohl für das Wachstum dieser Schichten die Mn-Quelle aus dem Reaktor geschaltet war. Da dieses Merkmal für die gesamte Schicht gilt, ist auszuschließen, daß dieses Ergebnis ein Artefakt des Sputterprozesses der SIMS-Untersuchung ist. Für tiefliegende Schichten wäre zunächst als Ursache auch eine Beschränkung der Auflösung durch den Sputterprozeß denkbar. Die Erklärung findet sich hier aber in dem schon erwähnten Einfluß der Mn-Löslichkeitsgrenze in GaAs. Das Mn-Angebot im Reaktor übersteigt deutlich den unter den gewählten Wachstumsbedingungen möglichen Einbau von  $4 \cdot 10^{19}$  Mn-Atome/cm<sup>3</sup> in den GaAs-Kristall. Besonders deutlich wird der damit einhergehende Segregationseffekt beim Wachstum der insgesamt  $250\text{ nm}$  dicken GaAs-Schicht. Zum Beginn dieser Schicht war bereits soviel Mn aus dem Wachstum der unteren Schichten segregiert, daß für die gesamte nominell Mn-freie Schicht genug Mn zur Verfügung stand, um das Mn-Level nur wenig unterhalb des Wertes des übrigen Profils sinken zu lassen.

**d) Clusterbildung** Der Anstieg des Mn-Levels um eine Größenordnung auf Werte deutlich oberhalb  $10^{20}$  Mn-Atome/cm<sup>3</sup> ist für den weiteren Teil dieser Arbeit von ganz besonderer Relevanz. Setzt man diese Konzentration mit der GaAs-Schicht bestehend aus je  $2,2 \cdot 10^{22}$  Ga- bzw. As-Atome/cm<sup>3</sup> in Relation, so wird hier ein Mn-Anteil in der Größenordnung von 10 % erreicht. Dies ist der Bereich, in dem in den sich anschließenden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) durchgeführten Untersuchungen Mn(Ga)As-Cluster<sup>1</sup> nachgewiesen werden konnten. Dies darf nicht verwechselt werden mit dem bei SIMS-Untersuchungen möglichen artifiziellen Anstieg des Signals direkt an der Oberfläche. Im Profil der Messung in Abbildung 4.4 ereignet sich dieser Anstieg der Mn-Konzentration dagegen über einen Bereich von 200 nm. Offensichtlich findet eine grundlegende Änderung im Kristallwachstum statt, da für die Mn-Konzentration nun Werte deutlich oberhalb der Löslichkeitsgrenze auftreten. Mn wird hier nicht mehr nur als Substitut auf Ga-Gitterplätzen eingebaut. Der überwiegende Teil wird, als Mn(Ga)As-Cluster in die GaAs:Mn-Matrix eingebaut (TEM-Untersuchungen, Kap. 4.3). Die im SIMS-Profil angegebenen Konzentrationen sind dann jeweils als Mittelung über den lateralen Integrationsbereich einer typischen Fläche von etwa  $500 \mu\text{m} \cdot 500 \mu\text{m}$  und den darin enthaltenen Clustern zu verstehen. In der umgebenden GaAs:Mn-Matrix gilt nach wie vor die Mn-Löslichkeitsgrenze. Für die Beschreibung der weiteren Epitaxieschichten wird daher die Bezeichnung Mn(Ga)As-Cluster/GaAs:Mn-Hybridschicht (oder kurz „Hybridschicht“) eingeführt. Die Bezeichnung GaMnAs-Schicht wird als übergeordnete Bezeichnung verwendet. Sie beschreibt allgemein Schichten dieses Materialsystems, unabhängig davon, ob die zugehörigen Wachstumsparameter zur Clusterbildung führen oder nicht.

Als erste Übersicht dieser Clusterbildung ist in Abbildung 4.5 ein mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl.: Atomic Force Microscopy) erstelltes Höhenprofil einer Cluster-Hybridschicht dargestellt. Für diese Untersuchung wurde bei einer Reaktortemperatur von  $500^\circ\text{C}$  eine 500 nm dicke GaMnAs-Schicht mit einem Mn/Ga-Verhältnis von 24 %, einem V/III-Verhältnis von 5 und einer Abscheidungsrate von  $500 \text{ nm/h}$  gewachsen. Proben dieser Wachstumsparameter werden im weiteren als „ $500^\circ\text{C}$ -Referenzschicht“ bezeichnet. Die Höhenmodulation ist mit einer Skala von 30 nm im Vergleich zur lateralen Skala von  $2,5 \mu\text{m}$  drastisch überhöht dargestellt. Man erkennt die Ausbildung zweier Clusterformen, zum einen treten kleinere linsenförmige auf, zum anderen finden sich größere eher kreisförmige. Wobei die linsenförmigen Cluster hier mit ihren längeren Achsen entlang der GaAs-Richtungen [011] oder [0-11] ohne Präferenz orientiert sind. Den Möglichkeiten zur Steuerung einer Vorzugsrichtung ist zusammen mit den daraus resultierenden magnetischen Anisotropien ein eigenes Kapitel (4.4) gewidmet.

---

<sup>1</sup>Die Bezeichnung Mn(Ga)As-Cluster ist ein Vorgriff auf die mittels EDX durchgeführten Untersuchungen zur Elementanalyse in Kap. (4.3.5).



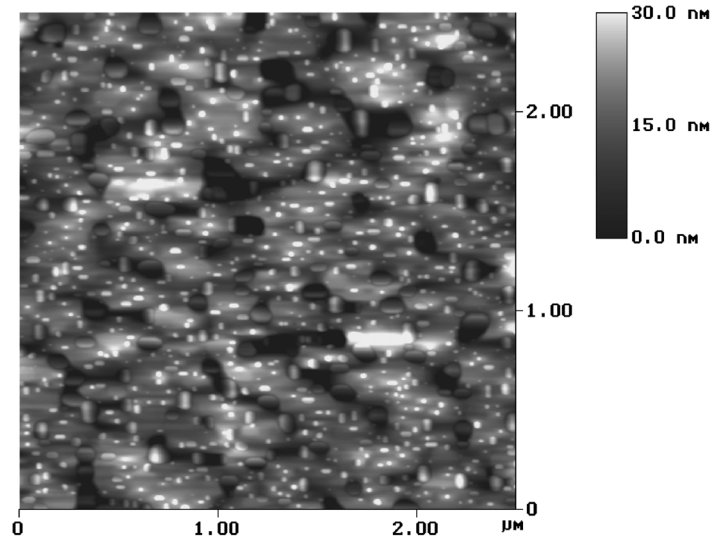


Abbildung 4.5: mittels AFM untersuchte Oberfläche einer Mn(Ga)As-Cluster/GaAs:Mn-Hybridschicht; kleine linsenförmige und größere mehr kreisförmige Clusterbildung

### XRD-Untersuchungen

Das beim Wachstum dieser  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Referenzschicht trotz des offensichtlich hohen Mn-Angebots die Mn-Löslichkeitsgrenze den Mn-Einbau auf Ga-Gitternplätzen beschränkt, wird auch von Untersuchungen der Hochauflösenden Röntgenbeugung (HR-XRD, engl.: High Resolution X-Ray Diffraction) gestützt.

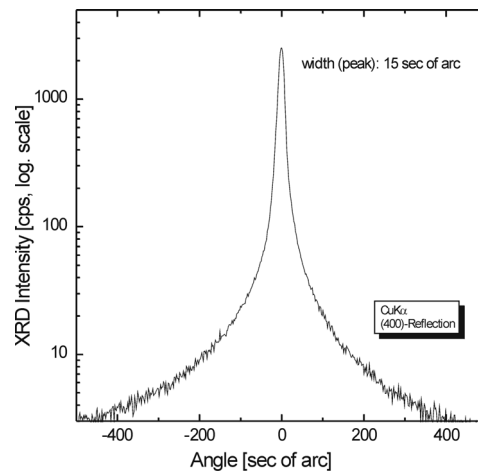


Abbildung 4.6: HR-XRD-Profil einer Mn(Ga)As-Cluster/GaAs:Mn-Hybridschicht

In Abbildung 4.6 ist das Beugungsprofil einer  $500\text{ nm}$  dicken Hybridschicht dargestellt, die mit einem Mn/Ga-Verhältnis von 24 % gewachsen wurde. Trotzdem ist keine

Peakverbreiterung oder gar ein zusätzlicher Peak erkennbar, es gibt keine Kennzeichen für eine Veränderung der Gitterkonstanten im Vergleich zu GaAs. Bei einem Mn-Einbau auf Ga-Gitterplätzen im Prozentbereich wäre dies aber zu erwarten [H. Ohno(1996b), Ohno(1999)], [H. Shimizu(1999)]. In der die Cluster umgebenden GaAs:Mn-Matrix ist also weiterhin Mn nur bis zur Löslichkeitsgrenze von  $4 \cdot 10^{19}$  Mn-Atome/cm<sup>3</sup> enthalten, während die Cluster zu diesen auf den GaAs(400)-Reflex ausgelegten Röntgenbeugungsprofilen keinen Beitrag liefern. Die Mn-Konzentration auf Ga-Gitterplätzen liegt damit unterhalb der Auflösungsgrenze der hochauflösenden Röntgenbeugung.

Für die im weiteren Verlauf dieser Arbeit vorgestellten Proben wurden weitere Untersuchungen mit HR-XRD zur Kontrolle durchgeführt. Dabei bestätigte sich, daß in den Hybridschichten keine meßbare Abweichung der Gitterkonstanten der GaAs:Mn-Matrix im Vergleich zu GaAs-Schichten zu beobachten ist.

## 4.3 Strukturelle Untersuchungen

### Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Eine Methode von großer Bedeutung für die Aufklärung der strukturellen Eigenschaften der Hybridschichten ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Mit der erzielbaren Hochauflösung kann die Struktur der Cluster in atomarer Größenordnung untersucht werden. Eine zusätzliche EDX-Analyse ermöglicht eine quantitative Elementanalyse im Nanometerbereich. Die TEM-Untersuchungen für diese Arbeit wurden von Dr. Kerstin Volz-Koch in Zusammenarbeit mit Torsten Torunski unternommen. Zunächst werden im Abschnitt (4.3.1) grundlegende TEM-Untersuchungen der Clusterstruktur vorgestellt. Daraus wird in (4.3.2) die Epitaxiebeziehung zur umgebenden GaAs:Mn-Matrix hergeleitet und in (4.3.3) die defektfreie Integration der Cluster vorgestellt. Im Abschnitt (4.3.4) wird mit einem Moiré ein Spezialfall der Abbildung in Hochauflösung aufgegriffen, der in (4.3.5) bei der EDX-Analyse der Clusterzusammensetzung zur Optimierung genutzt wird. Die strukturellen Untersuchungen an Hybridschichten verschiedener Wachstumstemperaturen (4.3.6) leiten dann über zu den kombinierten Betrachtungen mit den anisotropen magnetischen Eigenschaften in Kapitel (4.4).

#### 4.3.1 TEM-Untersuchungen: Struktur der Cluster

Untersucht wurde zunächst eine 500 nm dicke GaMnAs-Schicht die bei einer Reaktortemperatur von 500 °C mit einem Mn/Ga-Verhältnis von 24 %, einem V/III-Verhältnis von 5 und einer Abscheidungsrate von 500 nm/h gewachsen wurde („500 °C-Referenzschicht“). Diese Wachstumsbedingungen entsprechen einem Mn-Index von 1,7. Die zugehörige TEM-Querschnittsaufnahme (Hellfeld) ist in Abbildung 4.7 a) dargestellt. Zu sehen sind die obersten 400 nm der Schicht, besonders nahe der Oberfläche sind Bereiche dunklen Kontrastes zu erkennen. Dies sind, wie im folgenden mittels EDX (Kap. 4.3.5) detailliert bestimmt werden konnte, Mn(Ga)As-Cluster. In Abbildung 4.7 b) ist ein Bildausschnitt eines solchen Clusters in einem größeren Maßstab dargestellt. Eine Übersicht der räumlichen Ausdehnung und Anordnung der Cluster gibt die Abbildung 4.7 c) wieder. Dort ist zusätzlich eine TEM-Oberflächenaufnahme (plane-view) dargestellt. Im weiteren wird allerdings zur Abbildung der Clusteroberflächen vorrangig das AFM eingesetzt. Abgesehen davon, daß hier die aufwendige Probenpräparation entfällt, wird zusätzlich noch die Vermessung der Topologie ermöglicht. Für einen typischen unter den 500 °C-Referenzbedingungen entstanden zylinderförmigen Cluster (Abb. 4.7 b) ergibt sich aus diesen Untersuchungen eine Höhe von etwa 100 nm in Wachstumsrichtung der Epitaxieschicht bei einem Durchmesser von 50 nm.

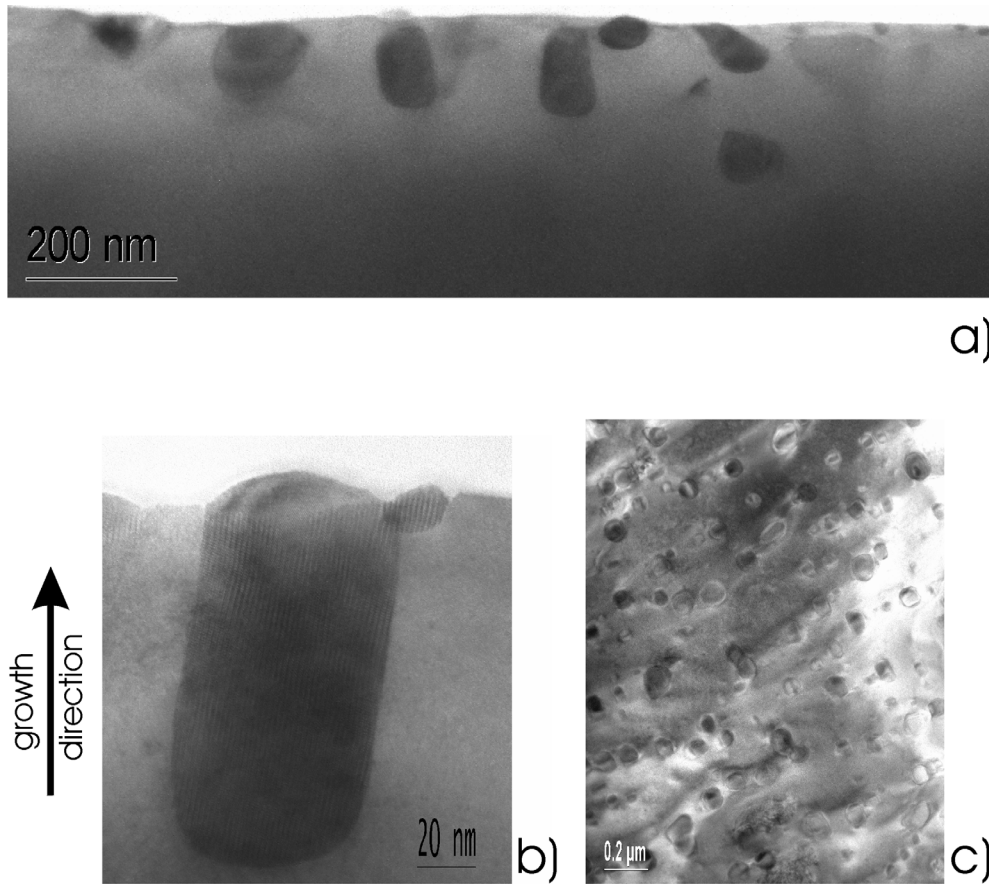


Abbildung 4.7: TEM-Untersuchungen der 500 °C-Referenzschicht: a) Querschnittsaufnahme (TEM-Hellfeld), b) ein Mn(Ga)As-Cluster in größerem Maßstab, c) Oberflächenaufnahme (plane-view); Pfeil gibt Wachstumsrichtung  $[100]GaAs$  für a) und b) an, in c) ist sie senkrecht zur Bildebene

Die Cluster sind in diesem Fall in der Größe vergleichbar mit den meisten mittels MBE durch Annealing erzeugten Clustern (Kap. 2.2.3). Dort werden typische Durchmesser zwischen  $5\text{ nm}$  und  $50\text{ nm}$  [M. Tanaka(2001)], [P. J. Wellmann(1997)], [J. De Boeck(1996)], [M. Moreno(2002)] und als Ausnahme  $100\text{ nm}$  bis  $500\text{ nm}$  [K. Ando(1998)] beschrieben. Wie sich die Clustergrößen über die Wachstumsparameter steuern (und besonders steigern) lassen, wird später noch mit Variation der Wachstumstemperatur (Kap. 4.3.6), der Schichtdicke (Kap. 4.7.1) sowie der Wachstumsgeschwindigkeit (Kap. 4.7.2) gezeigt werden.

In Abbildung 4.8 a) ist ein Mn(Ga)As-Cluster mit der ihn umgebenden GaAs:Mn-Matrix in einem TEM-Hochauflösungsbild dargestellt (unten links ist der zugehörige  $2\text{ nm}$ -Maßstab angegeben). Die Orientierung des Ausschnittes a) relativ zur vorangegangenen Abbildung 4.7 b) ist in 4.8 b) dargestellt. In der Hochauflösung ist mit den sichtbaren Atomkolumnen deutlich der kristalline Aufbau zu erkennen.

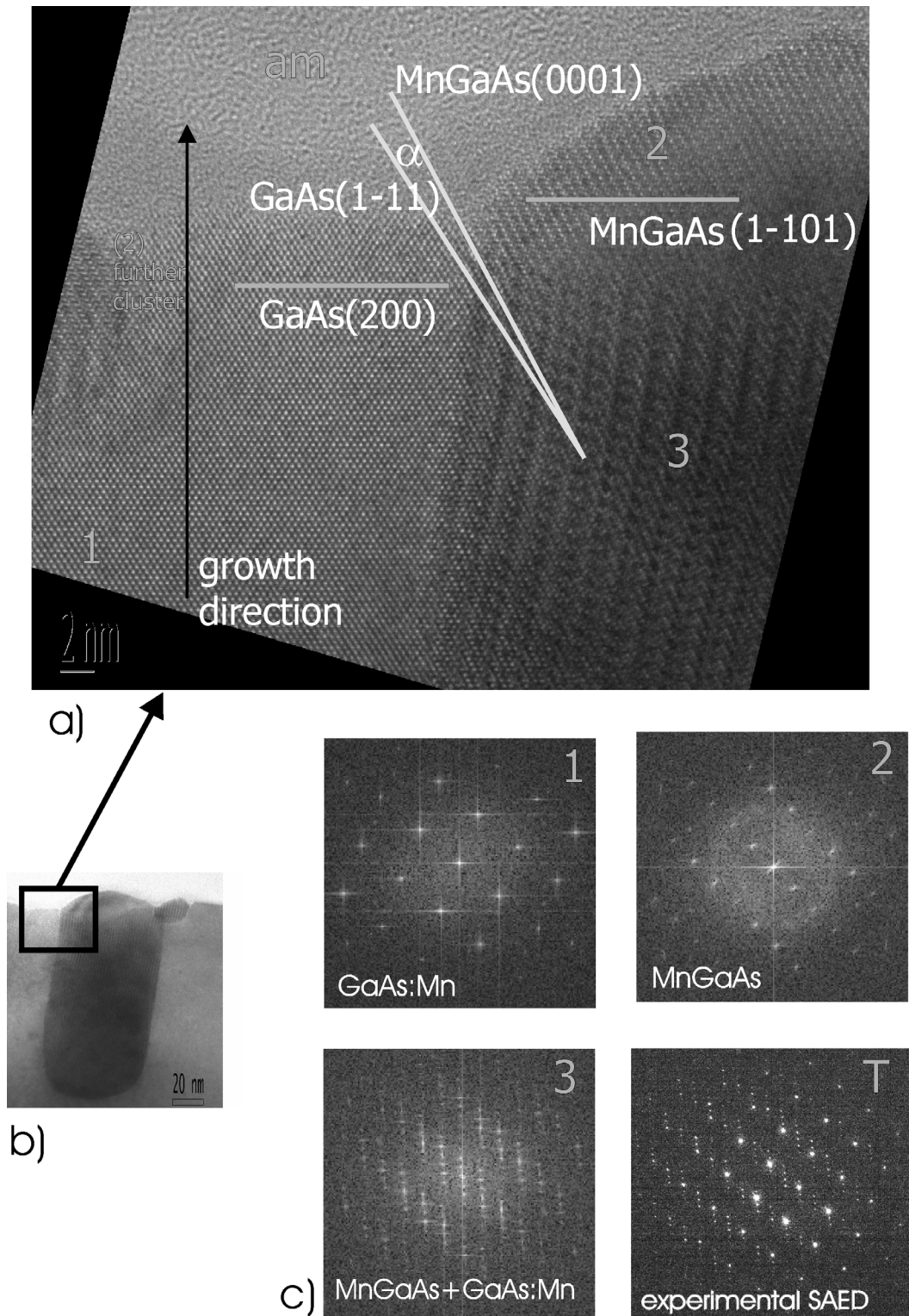


Abbildung 4.8: a) Hochauflösungs-TEM: (1) GaAs:Mn-Matrix; Bereiche (2) und (3) Mn(Ga)As-Cluster sowie (am) Probenkleber ; b) Orientierung des Hochauflösungsbildes relativ zu Abb. 4.7; c) Beugungsbilder (1) bis (3): errechnet, (T) im Transmissionselektronenmikroskop erzeugt

Abgesehen von dem amorphen Probenkleber (am) im oberen Bildteil, sind drei wesentliche Bereiche zu unterscheiden:

1. Nummer 1) kennzeichnet die GaAs:Mn-Matrix. Man erkennt die kubische Kristallstruktur mit der Gitterkonstanten von GaAs. Aus den Mn-Einbauuntersuchungen (Kap. 4.2.2) ist bekannt, daß die Löslichkeitsgrenze für Mn in GaAs hier bei  $4 \cdot 10^{19}$  Mn-Atome/cm<sup>3</sup> liegt. Im weiteren wird hierfür die Bezeichnung GaAs:Mn-Matrix im Sinne einer mit Mn hochgradig p-dotierten GaAs-Matrix verwendet.
2. Mit 2) ist der Bereich des Clusters außerhalb der GaAs:Mn-Matrix gekennzeichnet. Dort ist der Cluster nur von Probenkleber umgeben, der sich als amorphe Struktur (am) deutlich abhebt. Wie bereits die AFM-Untersuchungen in Abbildung 4.5 zeigten, ragen die Cluster hier typisch etwa 10 nm aus der sie umgebenden Matrix heraus. In Verbindung mit dem errechneten Beugungsbild (Abb. 4.8 c<sub>2</sub>) kann eine hexagonale Kristallstruktur mit den Gitterkonstanten  $c=0,57$  nm und  $a=0,37$  nm bestimmt werden. Diese Werte stimmen gut überein mit der hexagonalen MnAs-Struktur. In den EDX-Untersuchungen am Ende dieses Abschnittes wird sich zeigen, daß es sich bei diesen Clustern jedoch nicht um reines MnAs handelt, sondern von Mn(Ga)As-Clustern gesprochen werden muß.
3. Im unteren (hier wesentlich größeren) Teil 3) des Clusters ist ein strukturierter Kontrast zu erkennen, der sich deutlich von 2) unterscheidet. Dies ist auch der Bereich, in dem die GaAs:Mn-Matrix den Cluster seitlich umgibt. Zu berücksichtigen dabei ist, daß die TEM-Querschnittsaufnahme eine Projektion des gesamten auf etwa 50 nm gedünnten Probendurchmessers darstellt, der Elektronenstrahl passiert auf diesen 50 nm alle Atomlagen der Probe. Aus den AFM- und TEM (plane view)-Untersuchungen wurde zuvor schon der in dieser Richtung relevante Durchmesser der Cluster zu typisch 50 nm ermittelt. Für eine TEM-Querschnittsaufnahme bedeutet dies, im Spezialfall einer auf 50 nm gedünnten Probe wird ausschließlich Clustermaterial durchstrahlt. Mit einer viel größerer Häufigkeit werden aber bei den Probenschnitten Cluster so durchteilt, daß Clustermaterial und GaAs:Mn-Matrix überlagert sind. Als Resultat wird diese Kombination durchstrahlt, zur Abbildung trägt sowohl die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Matrix als auch mit dem Cluster bei. Diese Umweganregung (engl. Bezeichnung: double diffraction) drückt sich bei ähnlichen Periodizitätskonstanten der beiden Materialien in Form eines Moiré-Kontrastes aus. Wie sich zeigen wird, liegt zusätzlich noch eine Drehung der beiden Kristalle gegeneinander um 5° vor (Kap. 4.3.4).

Am Computer wurden Ausschnitte aus den drei beschriebenen Bereichen gewählt. Mittels FFT (Fast Fourier Transformation) entstanden daraus die errechneten Beugungsbilder c<sub>1</sub> bis c<sub>3</sub>. Vergleichend dazu zeigt die Abbildung c<sub>T</sub> ein durch Ab-

bildung im Transmissionselektronenmikroskop erzeugtes Beugungsbild. Die gute Übereinstimmung zwischen errechnetem Bild  $c_3$  und dem aufgenommenen Bild  $c_T$  ist ein Beleg für die beschriebene Umweganregung, hervorgerufen durch die Überlagerung der GaAs:Mn-Matrix und der Mn(Ga)As-Cluster.

### 4.3.2 Epitaxiebeziehung

Aus TEM-Beugungsbildern kann die Epitaxiebeziehung zwischen dem hexagonalen Mn(Ga)As und der kubischen GaAs:Mn-Matrix bestimmt werden [K. Volz(2001)]. Es können in den Proben Cluster mit zwei in der (100)GaAs-Ebene um  $90^\circ$  gedrehter Orientierungen nachgewiesen werden:

$$[11\bar{2}0]Mn(Ga)As \parallel [011]GaAs:Mn \text{ und} \quad (4.1)$$

$$\sphericalangle (\text{Basalebene } (0001)Mn(Ga)As, (111)GaAs:Mn) =: \beta = 0^\circ \dots 6^\circ$$

oder

$$[11\bar{2}0]Mn(Ga)As \parallel [0\bar{1}1]GaAs:Mn \text{ und} \quad (4.2)$$

$$\sphericalangle (\text{Basalebene } (0001)Mn(Ga)As, (1\bar{1}1)GaAs:Mn) =: \beta = 0^\circ \dots 6^\circ$$

Nach (4.1) ergibt sich mit  $\beta = 0$  für den eingeschlossen Winkel zwischen Basalebene und GaAs-Substratoberfläche:

$$\sphericalangle ((0001)Mn(Ga)As, (100)GaAs:Mn) \approx 35^\circ \quad (4.3)$$

Die in Abbildung 4.8 vorgestellte Probe wurde auf einem relativ zur Wachstumsrichtung (100)GaAs um  $2^\circ$  fehlorientierten Substrat gewachsen. Für die Cluster der Orientierung (4.2) gilt bei einem Winkel von etwa  $5^\circ$  zwischen Basalebene und  $(1\bar{1}1)GaAs:Mn$  zusätzlich:

$$(1\bar{1}01)Mn(Ga)As \parallel (200)GaAs:Mn \quad (4.4)$$

In Abbildung 4.8 a) sind diese Ebenen markiert. Die  $(1\bar{1}01)Mn(Ga)As$ -Ebene ist in Abbildung 4.9 innerhalb der MnAs-Einheitszelle dargestellt. Für andere Winkel ergeben sich davon leichte Abweichungen, was letztendlich zu hoch indizierten parallelen Ebenen führt.

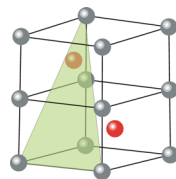


Abbildung 4.9:  $(1\bar{1}01)Mn(Ga)As$ -Ebene in Einheitszelle

Untersuchungen zur Variation der Wachstumstemperatur und besonders des damit verbundenen effektiven V/III-Verhältnisses (Kap. 4.4) zeigen, daß die präferentielle Orientierung der Cluster entlang  $[011]\text{GaAs}$  oder  $[0\bar{1}1]\text{GaAs}$  gesteuert werden kann. Abbildung 4.10 zeigt diese Orientierungen (4.1) und (4.2) in TEM-Hochauflösungsaufnahmen. Die Darstellungen a<sub>1</sub>) und a<sub>2</sub>) beziehen sich auf Cluster aus der 500 °C-Referenzschicht, die Aufnahme b) auf eine Schicht, die bei 600 °C unter ansonst gleichen Wachstumsbedingungen abgeschieden wurde (600 °C-Referenzschicht).

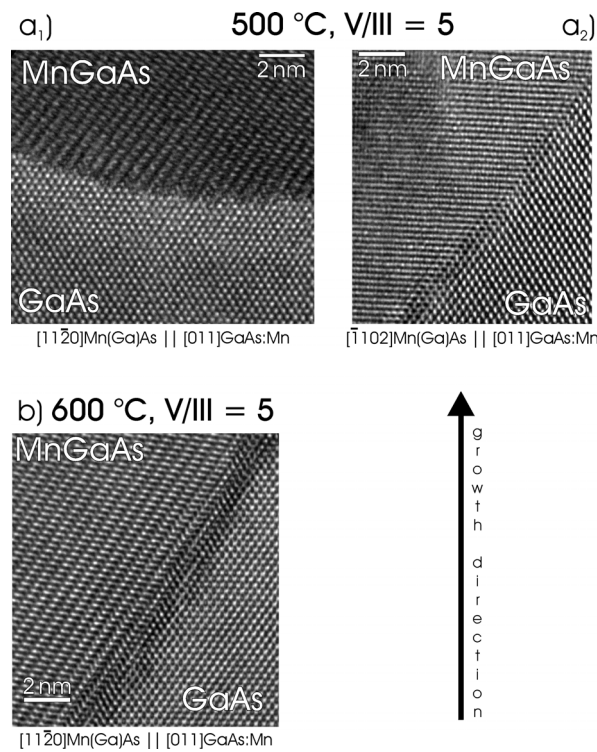


Abbildung 4.10: Clusterorientierungen in TEM-Hochauflösung: a) 500 °C-Referenzschicht, Cluster zweier Orientierungen; b) 600 °C-Referenzschicht, ausschließlich Cluster einer Orientierung

Die in der 500 °C Schicht ermittelten Cluster lassen sich in den TEM-Aufnahmen jeweils einer der beiden Orientierungen zuordnen:

$$[11\bar{2}0]\text{Mn}(\text{Ga})\text{As} \parallel [011]\text{GaAs} \quad (4.1) \quad \text{oder} \quad [\bar{1}102]\text{Mn}(\text{Ga})\text{As} \parallel [011]\text{GaAs} \quad (4.2)$$

Letztere ist äquivalent zu  $[11\bar{2}0]\text{Mn}(\text{Ga})\text{As} \parallel [0\bar{1}1]\text{GaAs}$ . Für die 600 °C Referenzschicht<sup>2</sup> wurden ausschließlich Cluster der Orientierung  $[11\bar{2}0]\text{Mn}(\text{Ga})\text{As} \parallel [011]\text{GaAs}$  gefunden.

<sup>2</sup>Als ausschlaggebender Parameter wirkt dabei das effektive V/III-Verhältnis (Kap. 4.4), das sich aufgrund der unterschiedlichen Zerlegungseigenschaften der Quellen der Gruppe III und der Gruppe V ändert.



Dabei ist zu erwähnen, daß TEM-Untersuchungen immer nur von einer kleinen Anzahl von Clustern praktikabel sind, jedoch wurde das Ergebnis an einer Vielzahl von Proben bestätigt.

Diese Epitaxiebeziehungen unterscheiden sich von mittels MBE auf (100)GaAs gewachsenen MnAs-Schichten. Die stärkste Analogie ergibt sich zu der in Kapitel (2.2.3) als ( $B_{\text{Tanaka}}$ ) bezeichneten Orientierung  $[\bar{1}102]MnAs||[110]GaAs$  [M. Tanaka(1994a)]. Allerdings differieren dabei die zueinander parallelen Wachstumsebenen von MnAs und GaAs. Der entscheidende Unterschied dabei ist, daß bei einer geschlossenen MnAs-Schicht nur eine Grenzfläche zu GaAs besteht. Im Gegensatz dazu sind die Cluster bei ihrer defektfreien Einbettung in die umgebende Matrix rundherum von Grenzflächen zu GaAs:Mn umgeben. Eine Minimierung der Verspannung an allen Grenzflächen stellt daher andere Anforderungen. Wie diese Integration ermöglicht wird, ist im folgenden Abschnitt dargestellt. Die Epitaxiebeziehungen (4.1) und (4.2) legen zunächst nahe, daß ein Wachstum auf (111)GaAs-Substraten (wie für MnAs-Schichten mittels MBE [M. Kästner(2002)], [L. Däweritz(2001)], Kap. 2.2.3) besonders geeignet sein könnte. Allerdings zeigten TEM-Untersuchungen, daß zumindest mit den Parametern, die für das Wachstum auf (100)GaAs-Substraten genutzt wurden, eine defektfreie Cluster-Integration dort nicht mehr gewährleistet war.

### 4.3.3 Defektfreie Cluster-Integration

Ein zentraler Punkt im Hinblick auf die spätere Nutzung der ferromagnetischen Hybridstrukturen in Bauelementen ist die Integration der Mn(Ga)As-Cluster in Multischichtstrukturen (Kap. 4.6). Eine notwendige Voraussetzung dafür ist, daß die Cluster bereits defektfrei in die sie umgebende GaAs:Mn-Matrix eingebettet sind. Wie gut diese Integration funktioniert, wird im folgenden aufgezeigt.

Es wurde bereits erwähnt, daß für die Cluster der hier vorgestellten Probe die Ebenen  $(1\bar{1}01)Mn(Ga)As$  und  $(200)GaAs:Mn$  parallel zueinander verlaufen (Ausdruck 4.4), dargestellt in Abbildung 4.8 a). An der Grenzfläche zwischen Cluster und Matrix treffen unter dieser Voraussetzung  $(11\bar{2}0)MnAs$ - und  $(022)GaAs$ -Gitterebenen aufeinander. Die folgenden Betrachtungen konzentrieren sich zur einfacheren Darstellung auf diese Ebenen. Für Cluster in anderen Proben, bei denen die MnAs-Basalebene relativ zu der entsprechenden  $[111]GaAs$ -Richtung um einen leicht variierten Winkel  $\beta$  gekippt ist, gelten für die dann hochindizierten Ebenen analoge Aussagen.

Zunächst ergibt sich ein sehr hoher Wert für eine Gitterfehlانpassung  $f$  an dieser Grenzfläche. Mit den Literaturwerten  $d(11\bar{2}0)_{MnAs} = 0,372 \text{ nm}$  [Joint Committee for Powder Diffraction Standards(1989)] und  $d(022)_{GaAs} = 0,39974 \text{ nm}$  [Joint Committee for Powder Diffraction Standards(1989)] gilt:

$$f = \frac{d(11\bar{2}0)_{MnAs} - d(022)_{GaAs}}{d(11\bar{2}0)_{MnAs}} = -7,5 \% \quad (4.5)$$

Die Gitterfehlanpassung  $f = -7,5\%$  läge damit sogar noch oberhalb von Werten für hochverspannte Quantenfilme. Beispielsweise können mit Verspannungen unterhalb 5% noch (GaIn)(NAs)-Quantenfilme gewachsen werden, ohne daß eine Relaxation eintritt. Allerdings wäre damit eine relaxationsfreie Integration der Cluster in der Matrix bei bis zu 150 nm ausgedehnten Grenzflächen nicht möglich. Es gilt also der Frage nachzugehen, wie diese große Differenz abgebaut wird. In Abbildung 4.11 a) ist die Grenzfläche zwischen einem Cluster und der umgebenden GaAs:Mn-Matrix in einer TEM-Hochauflösungsaufnahme dargestellt.

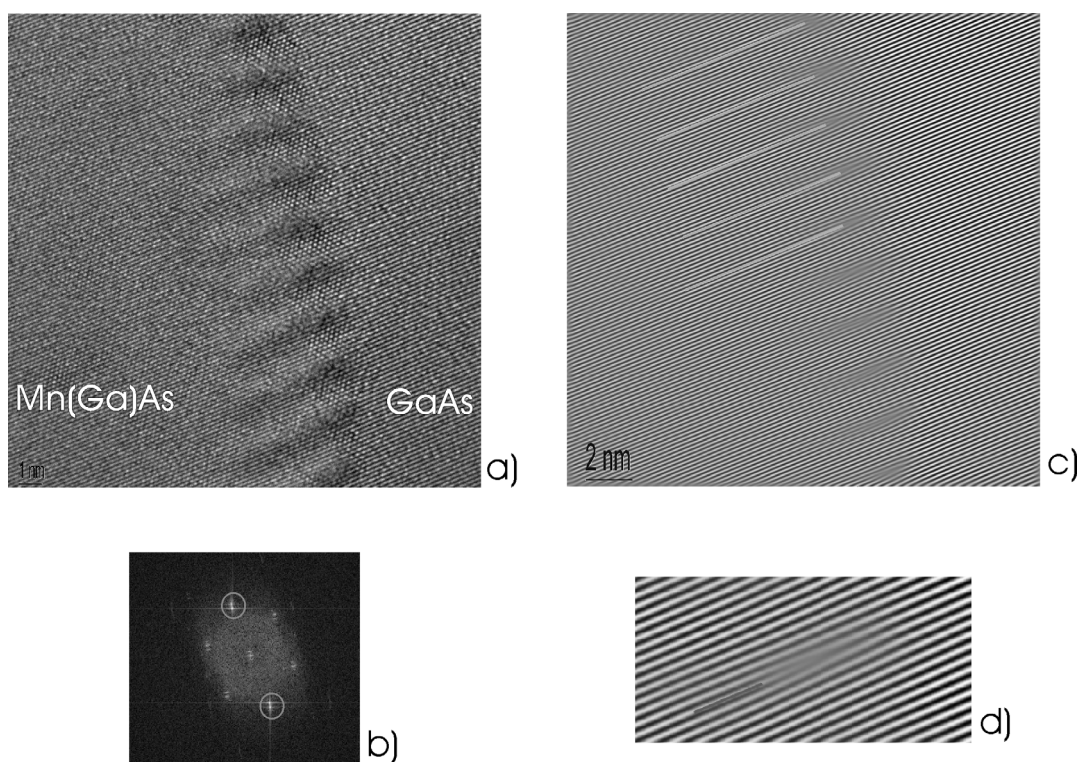


Abbildung 4.11: Abb.: Koinzidenzgitter, a) HR-TEM der Grenzfläche Cluster/Matrix, b) errechnetes Beugungsbild, c) Rücktransformation über selektierte Reflexe  $(11\bar{2}0)MnAs$  und  $(022)GaAs$ , d) vergrößerter Ausschnitt

Zur weiteren Analyse wurde zunächst aus der Hochauflösungsaufnahme mittels FFT ein Beugungsbild errechnet (Abb. 4.11 b). Die Kreise kennzeichnen jeweils die Reflexe der zueinander parallelen Ebenen  $(1\bar{1}01)Mn(Ga)As$  und  $(200)GaAs:Mn$ . Für die Rücktransformation (Abb. 4.11 c) wurden dann ausschließlich diese Reflexe selektiert. Jetzt kann man deutlich erkennen, daß im periodischen Abstand jeweils zwei  $(11\bar{2}0)MnAs$ -Gitterebenen in nur eine  $(022)GaAs$ -Gitterebene münden. Im oberen Teil des Bildes 4.11 c) ist der Beginn dieser zusätzlichen MnAs-Ebenen jeweils durch eine Linie markiert, Abbildung 4.11 d) zeigt eine vergrößerte Darstellung. Eine genauere Untersuchung

ergibt hier ein periodisches Koinzidenzgitter von 13 MnAs-Ebenen, die jeweils in 12 GaAs-Ebenen (Abb. 4.11 d) münden. Durch dieses Koinzidenzgitter wird die Gitterfehl-anpassung deutlich abgebaut:

$$f = \frac{13*d(11\bar{2}0)_{MnAs} - 12*d(022)_{GaAs}}{13*d(11\bar{2}0)_{MnAs}} = +0,8\% \quad (4.6)$$

Die geringe Gitterfehl-anpassung  $f = +0,8\%$  erklärt die defektfreie Integration der Cluster in die GaAs:Mn-Matrix. Bei allen durchgeführten HR-TEM Untersuchungen traten keine Versetzungslinien oder ähnliche Hinweise auf Defekte in Erscheinung. Zwar muß hierbei beachtet werden, daß der Nachweis von Versetzungslinien (beschrieben durch den Burgersvektor) in TEM-Untersuchungen an geometrische Bedingungen geknüpft ist. Zur Untersuchung mittels TEM sind daher unterschiedliche Ebenen ( $(011)GaAs$ ,  $(01\bar{1})GaAs$  und als plane-view  $(100)GaAs$ ) der Proben zur Betrachtung präpariert und analysiert worden. Versetzungslinien traten dabei in allen Fällen nicht auf.

Prinzipiell ist auch die Ausbildung eines Koinzidenzgitters ein „Defekt“ der periodischen Struktur. Allerdings treten diese Inhomogenitäten des Kristallgitters hier stets lokal beschränkt auf und tragen insgesamt entscheidend zu einer epitaktisch klar definierten Einbettung der Mn(Ga)As-Cluster in die GaAs:Mn-Matrix bei. Die Mn(Ga)As/GaAs:Mn-Hybridstrukturen sind damit nach außen hin defektfrei.

#### 4.3.4 Rotations-Umweganregungs-Moiré

Dort wo der Elektronenstrahl des TEM bei der Abbildung eines Cluster zusätzlich noch Gitterebenen der GaAs:Mn-Matrix durchstrahlt, kommt es zu zusätzlichen Wechselwirkungen. Im konkreten Fall folgt aus (4.2), daß hier die Abbildungen der Ebenen  $(1\bar{1}1)GaAs$  und  $(0002)MnAs$  überlagert werden. Zunächst wird der Strahl entweder an den MnAs-Ebenen gebeugt und anschließend werden damit die GaAs-Ebenen abgebildet oder es gilt der umgekehrte Fall. Dies wird als Umweganregung (engl. double diffraction) bezeichnet. Für das daraus gebildete Moiré gilt [Carter(1996)]:

$$d_M = \frac{d_1 d_2}{((d_1 - d_2)^2 + d_1 d_2 \beta^2)^{1/2}} \quad (4.7)$$

Der Abstand der Moiré-Linien läßt sich zu  $d_M = 1,806 \text{ nm}$  bestimmen, für den Abstand der  $(1\bar{1}1)GaAs$ -Gitterebenen gilt  $d_1 = 0,326 \text{ nm}$ . Der zwischen beiden eingeschlossene Winkel beträgt  $\beta = 5,4^\circ$ . Für den Abstand der  $(0002)MnAs$ -Ebenen ergibt sich daraus  $d_2 = 0,284 \text{ nm}$ . Für den Abstand der  $(0001)MnAs$ -Ebenen folgt  $d_{(0001)} = 0,568 \text{ nm}$ . Dies ist im Rahmen der Meßgenauigkeit in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert [Joint Committee for Powder Diffraction Standards(1989)] von  $d_{(0001)} = 0,571 \text{ nm}$ .

Zum Vergleich mit den TEM-Untersuchungen läßt sich ein vereinfachtes Moiré aus den gewonnenen Parametern simulieren (Abb. 4.12). Dazu wurden zwei um  $5^\circ$  gegeneinander gedrehte periodische Strichmuster überlagert. Das Verhältnis der beiden Periodizitäten ist dabei entsprechend der Abstände der Gitterebenen zu  $\frac{0,326 \text{ nm}}{0,2855 \text{ nm}} \approx 1,14$  gewählt.

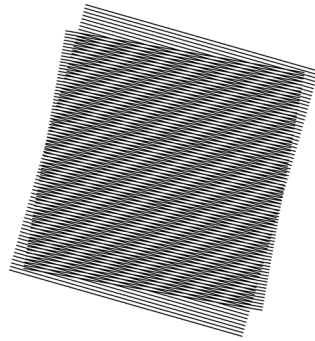


Abbildung 4.12: simuliertes Moiré zum Vergleich mit der Rotations-Umweganregung im TEM: zwei um  $5^\circ$  gegeneinander gedrehte Gittermuster, Periodizitäten unterscheiden sich um den Faktor 1,14

In Abbildung 4.13 ist zum Vergleich die TEM-Oberflächenaufnahme (plane-view) der  $500^\circ\text{C}$ -Referenzschicht dargestellt, es zeigen sich dieselben charakteristischen Merkmale des periodischen Musters.

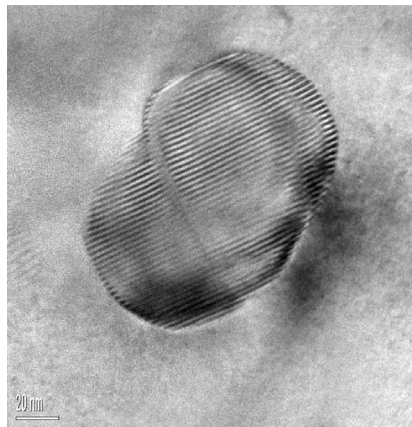


Abbildung 4.13: Moiré-Kontrast in TEM-Oberflächenaufnahme (plane-view) der  $500^\circ\text{C}$  Referenzschicht

Ein nutzbarer Effekt des Moirés ist, daß so Bereiche der Cluster unterschieden werden können, die in der gedünnten TEM-Querschnittsprobe mit GaAs überdeckt sind, von Bereichen, in denen das reine Clustermaterial direkt zugänglich ist. Für die folgenden

EDX-Untersuchungen bedeutet dies, daß der Elektronenstrahl zur Elementanalyse so auf Ausschnitte der Cluster gerichtet werden kann, daß ausschließlich Clustermaterial für die Auswertung erfaßt wird.

#### 4.3.5 EDX (TEM, Nanoskala)

Mit Hilfe von EDX-Untersuchungen in einem TEM war es auf Nanometerskala möglich, die in den Clustern enthaltenen Elemente quantitativ zu bestimmen. Die Messungen basieren dabei auf hochaufgelösten Querschnittsaufnahmen von Clustern (wie in Abbildung 4.8 a). Es wurden zwei unterschiedliche Regionen untersucht. Zum einen wurde die Zusammensetzung des Clustermaterials bestimmt (Abb. 4.14 a), zum anderen wurde als Vergleich die Matrix analysiert. Die hier vorgestellten EDX-Untersuchungen wurden von Dr. Kerstin Volz-Koch an der Universität Regensburg in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Josef Zweck durchgeführt [K. Volz(2001)]. Unter Beachtung des im vorigen Abschnitt beschriebenen Moirés konnte sichergestellt werden, daß der Elektronenstrahl jeweils direkt auf den aus der Matrix herausstehenden Teil der Cluster gerichtet war (Abb. 4.8 a). Verfälschungen der Zählraten durch die GaAs:Mn-Matrix konnten so ausgeschlossen werden. Zur Verbesserung der Zählrate wurde der Spot des Elektronenstrahls entsprechend des zugänglichen Bereichs der Cluster astigmatisch auf etwa  $10\text{ nm} * 2\text{ nm}$  fokussiert.

Die Eichung der Zählraten wurde dabei durch EDX-Analyse des GaAs-Substrates vorgenommen. Aus der stöchiometrischen Zusammensetzung von GaAs wurden die Raten für Ga und As normiert. Innerhalb der Matrix liegt die Mn-Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze von 1%. Für die Elementanalyse der Cluster ergaben die EDX-Untersuchungen:  $45 \pm 5\text{ Atom}\%$  Mn,  $13 \pm 4\text{ Atom}\%$  Ga und  $42 \pm 5\text{ Atom}\%$  As. Das Ergebnis wurde an mehreren Clustern verifiziert. Aus den vorangegangenen Betrachtungen läßt sich folgern, daß die ermittelten  $13\text{ Atom}\%$  Ga ein realer Bestandteil der Cluster sind und nicht von einer artifiziellen Überlagerung mit der GaAs:Mn-Matrix stammen.

Damit ist das Material, aus dem die Cluster aufgebaut sind, identifiziert und im folgenden wird nun die Bezeichnung Mn(Ga)As-Cluster gewählt. In den vorangegangenen Abschnitten wurden bereits mittels HR-TEM die Strukturdaten ermittelt. Die Daten zeigten keine signifikanten Abweichungen von der hexagonalen MnAs-Struktur und den zugehörigen Gitterkonstanten. Daher gibt es hiervon keine Hinweise auf die Art des Ga-Einbaus. Denkbar wäre der Einbau in Form von Ga auf As-Plätzen des MnAs-Kristalls. Die dabei entstehenden MnGa-Formationen könnten auch eine Erklärung liefern, weshalb die Curie-Temperatur der Mn(Ga)As-Cluster mit  $335 \pm 5\text{ K}$  oberhalb  $T_C(\text{MnAs}) = 318\text{ K}$  liegt. Für MnGa-Cluster werden Werte  $T_C \geq 400\text{ K}$  [Jing Shi(1996)] berichtet. Antiferromagnetische  $\text{Mn}_2\text{As}$ -Phasen lassen sich über magnetische Messungen ausschließen. Aus den EDX-Untersuchungen hier ergibt sich unter der Annahme, daß alle Elemente in eine  $\text{MnGa}_{1-x}\text{As}_x$  Legierung eingebaut werden und bei einem zu 50% gesetzten Mn-Anteil, ein Verhältnis Ga:As von 0,31 : 1 und damit  $\text{MnGa}_{0,24}\text{As}_{0,76}$ . Al-

lerdings ist auch denkbar, daß der Ga-Einbau interstitiell in die Oktaederlücken des MnAs-Kristalls erfolgt.

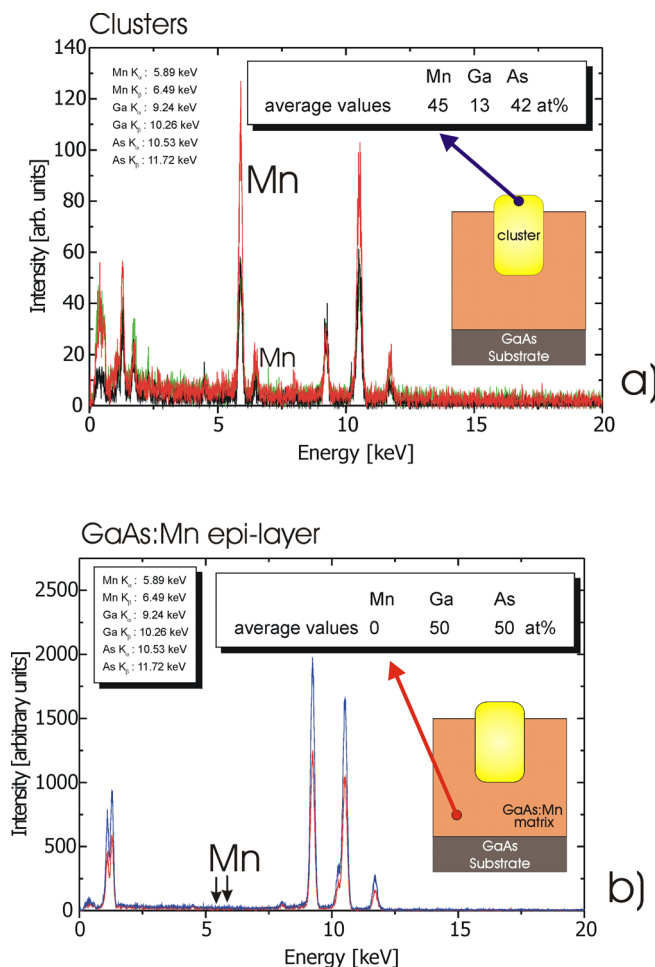


Abbildung 4.14: Quantitative Elementanalyse mittels EDX: a) aus Matrix hervorstechender Clusterbereich; b) GaAs:Mn-Matrix

Aus den Wachstumsuntersuchungen mittels MBE werden neben MnAs-Clustern ebenfalls solche Mn(Ga)As-Cluster berichtet. Dabei ist zu beachten, daß dort ein völlig anderer Prozeß der Clusterentstehung zu Grunde liegt. Die Cluster sind erst durch Annealing von  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ -Schichten beziehungsweise nach Mn-Ionenimplantation entstanden. Für auf Mn-Ionenimplantation basierende Schichten wurden etwa  $\text{MnGa}_{0,13}\text{As}_{0,87}$  Cluster gefolgert [P. J. Wellmann(1997)], eine andere Gruppe leitete aus ihren Experimenten  $\text{MnGa}_{0,19}\text{As}_{0,81}$  Cluster ab [C. Chen(2000)]. Für die aus einem  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ -Mischkristall hervorgegangenen Cluster schlossen Moreno et al. über die erzielte höhere Curie-Temperatur von  $330 \pm 10 \text{ K}$  auf einen geringen, nicht näher spezifizierten Anteil an Ga [M. Moreno(2002)].

### 4.3.6 Temperaturabhängigkeit des Clusterwachstums

Im nächsten Kapitel (4.4) werden strukturelle und magnetische Untersuchungen zusammengeführt. Dazu wird an dieser Stelle die Serie der Hybridstrukturen noch um verschiedene Wachstumstemperaturen erweitert. Wie sich schon in der Übersicht der Wachstumsbereiche zeigte, ist die Wahl der Substrattemperatur von großer Bedeutung. Es konnte noch nicht in allen Fällen geklärt werden, ob die Temperatur als direkter Wachstumsparameter - oder wie im Abschnitt (4.4) zur Verknüpfung von magnetischen und strukturellen Eigenschaften diskutiert - indirekt über eine Verschiebung des effektiven  $V/III$ -Verhältnisses wirkt. Die Wahl der Wachstumstemperatur wird aber auch von weiteren Anforderungen bestimmt. So zeigte sich bislang, daß einerseits bei  $550^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$  unter Referenzbedingungen gewachsene  $\text{Mn}(\text{Ga})\text{As}/\text{GaAs}:\text{Mn}$ -Hybridschichten für das Überwachsen mit AlAs (Kap. 4.6) deutlich besser geeignet sind, während andererseits die Co-Dotierung mit Te (Kap. 4.5) besser bei  $500^\circ\text{C}$  und  $550^\circ\text{C}$  realisierbar ist. Insgesamt legen die Untersuchungen damit unter den Referenzbedingungen Wachstumstemperaturen zwischen  $500^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$  nahe.

#### Wachstumstemperaturen unterhalb $500^\circ\text{C}$

Wie kritisch sich Veränderungen der Temperatur unter den Wachstumsbedingungen der Referenzproben auswirken können, zeigt die in Abbildung 4.15 in SEM-Aufnahmen dargestellte Probenserie. Als konstante Wachstumsparameter wurden die Partialdrücke der einzelnen Quellen wie für das Wachstum der  $500^\circ\text{C}$ -Referenzschicht gewählt. Dies ist gleichbedeutend einem  $\text{Mn}/\text{Ga}$ -Verhältnis von 24% und einem  $V/III$ -Verhältnis von 5. Der  $\text{TEGa}$ -Partialdruck war mit  $2,87 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$  entsprechend einer Wachstumsgeschwindigkeit von  $500 \text{ nm}/h$  bei einer Reaktortemperatur von  $500^\circ\text{C}$  gewählt und wurde für diese Experimente nicht gemäß (Kap. 3.1.2) angepaßt. Als einziger Parameter wurde die Wachstumstemperatur zwischen  $485^\circ\text{C}$  und  $495^\circ\text{C}$  variiert.

Während die SEM-Aufnahme der bei  $495^\circ\text{C}$  gewachsenen Probe noch ein gleiches Bild zeigt wie die bei  $500^\circ\text{C}$  abgeschiedene Referenzschicht (Abb. 4.2), so weist die bei  $485^\circ\text{C}$  gewachsene Probe eine deutliche Änderung der Oberflächenmorphologie auf. Es treten zusätzlich zu den Clustern Strukturen auf, die den Übergang zum Whiskerwachstums bilden. Die bei  $490^\circ\text{C}$  abgeschiedene Probe stellt diesen Übergangsbereich dar, hier sind bereits erste Veränderungen erkennbar, aber noch nicht sehr ausgeprägt. Insgesamt zeigt sich, daß der für das Wachstum der  $500^\circ\text{C}$ -Referenzschicht gewählte Parametersatz sehr dicht an einer kritische Grenze liegt. Über welche Prozesse sich die Variation der Wachstumstemperatur auswirkt, ist noch Gegenstand aktueller Untersuchungen.

In Kontrollexperimenten konnten jedoch reine GaAs-Schichten mit homogener Oberflächenmorphologie bis hinab zu  $400^\circ\text{C}$  gewachsen werden. Entscheidend für die Veränderungen der Morphologie sind hier also Wechselwirkungen mit dem eingebrachten Mn. Eine mögliche Ursache könnte ein höheres effektives  $V/III$ -Verhältnis aufgrund

der besseren Zerlegungseigenschaften von TBAs gegenüber TEGa bei tieferen Wachstumstemperaturen sein. Eventuell spielen auch die Zerlegungsprodukte der Mn-Quelle eine Rolle.

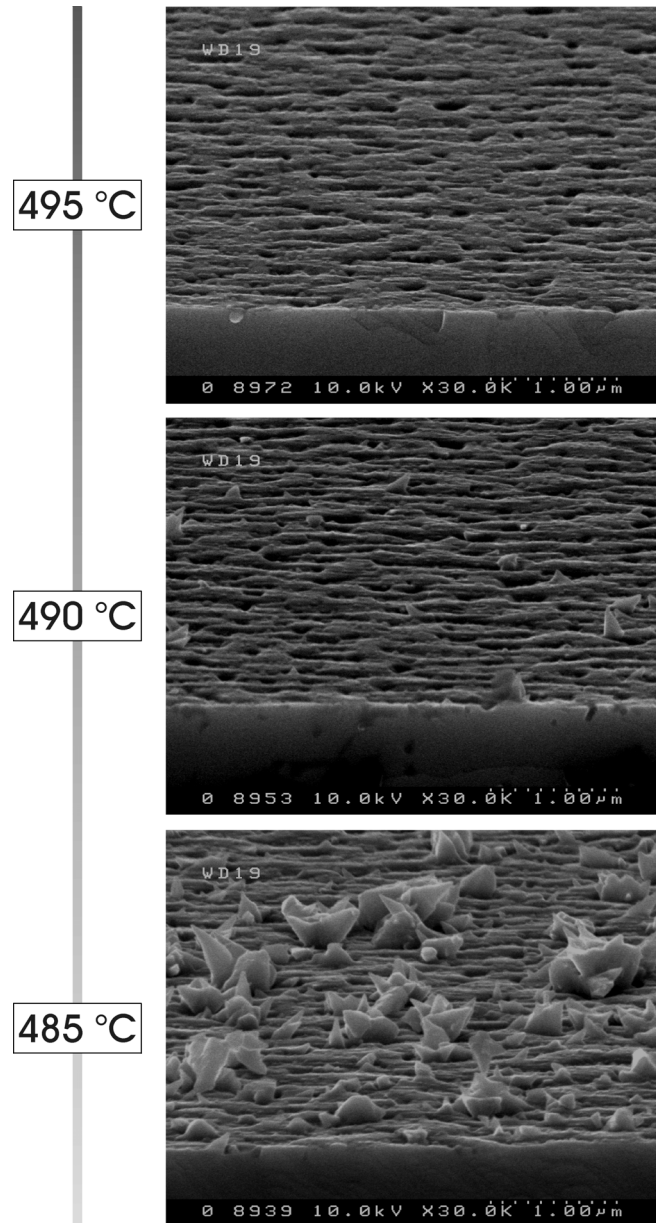


Abbildung 4.15: Kritische Wachstumsbedingungen: SEM-Untersuchungen zeigen Übergang zur 3D-Nukleation beim Absenken der Wachstumstemperatur

Es zeigt sich aber insgesamt für den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Parameterraum, daß für das Wachstum von Mn(Ga)As/GaAs:Mn-Hybridsschichten Temperaturen unterhalb von  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht geeignet sind. Werden die Wachstumstemperaturen noch niedriger gewählt, bilden sich Whisker aus (Kap. 4.2).



### Wachstumstemperaturen oberhalb 500 °C

Um die Auswirkungen der Wachstumstemperaturen aufsteigend von der 500 °C-Referenz zu untersuchen, wurde die Probenserie mit Proben bei 600 °C, 650 °C und 700 °C nach oben weitergeführt [M. Lampalzer(2002)]. Da die Homogenität der Oberflächenmorphologie im Vergleich zur 500 °C-Referenz noch zunahm, konnten hier Untersuchungen mittels AFM durchgeführt werden, dargestellt in Abbildung 4.16.

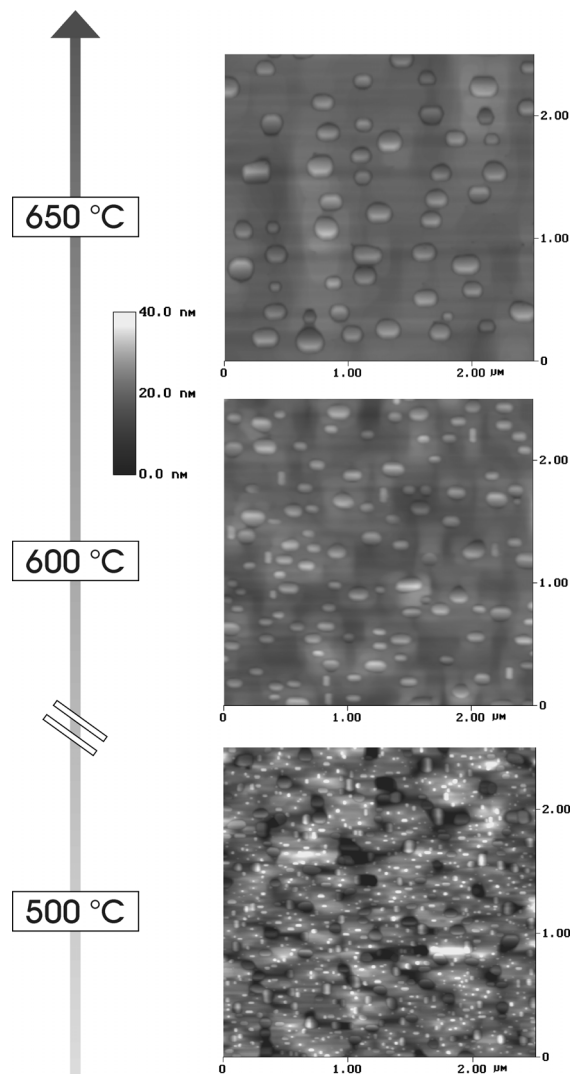


Abbildung 4.16: Clustergrößen in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur; AFM-Untersuchungen

In Abbildung 4.16 sind die Proben der unterschiedlichen Wachstumstemperaturen bei jeweils gleichem Mn/Ga-Verhältnis von 24 % dargestellt. Das integrale Mn-Angebot (Mn-Index) verringert sich damit im Verhältnis des geringer gewählten TEGa-Partial-

Wachstumstemperatur	Clusterfläche [ $10^3 \text{ nm}^2$ ]	Clusterdichte [ $1/\mu\text{m}^2$ ]
$500^\circ\text{C}$	2,1	141
$600^\circ\text{C}$	12,5	17
$650^\circ\text{C}$	26,4	7

Tabelle 4.1: Statistische Auswertung der Clustergrößen in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur

druckes im Zuge der Anpassung an eine konstante Wachstumsgeschwindigkeit bei höheren Wachstumstemperaturen (Kap. 3.1.2). Als wichtigstes Merkmal ist in Abbildung 4.16 zu erkennen, daß die Clustergröße mit steigender Temperatur kontinuierlich wächst. Während bei der  $500^\circ\text{C}$  Probe noch kleine linsenförmige Cluster auftreten, die so auch in TEM-Untersuchungen detektiert wurden, treten diese für Wachstumstemperaturen von  $600^\circ\text{C}$  und darüber nicht mehr auf. Um dieses Ergebnis quantifizieren zu können, wurde auf Grundlage der AFM-Untersuchungen aus Abbildung 4.16 eine statistische Analyse der Cluster erstellt. Die gewonnen Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt und in Abbildung 4.17 zu einem Diagramm umgesetzt.

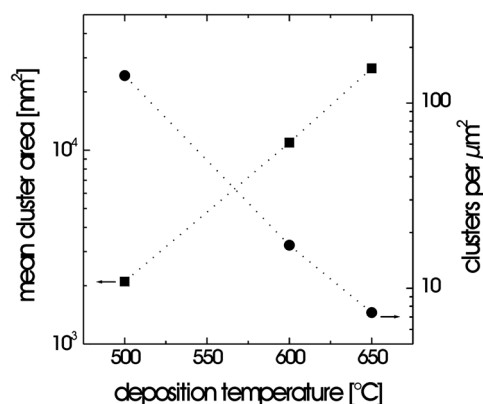


Abbildung 4.17: Clustergrößen und -dichten in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur; statistische Analyse der AFM-Untersuchungen

Danach nimmt die mittlere Clusterfläche beim Erhöhen der Wachstumstemperatur von  $2,1 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$  ( $500^\circ\text{C}$ ) auf  $26,4 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$  ( $600^\circ\text{C}$ ) zu, während gleichzeitig die Clusterdichte von  $141 (\mu\text{m}^2)^{-1}$  auf  $7 (\mu\text{m}^2)^{-1}$  abnimmt. Erweitert werden diese Ergebnisse durch TEM-Untersuchungen. Hierdurch können dann auch die Abmessungen der Cluster entlang der Wachstumsrichtung der Hybridschichten gewonnen werden. Abbildung 4.18 zeigt eine Querschnittsaufnahme einer  $600^\circ\text{C}$ -Referenzprobe.

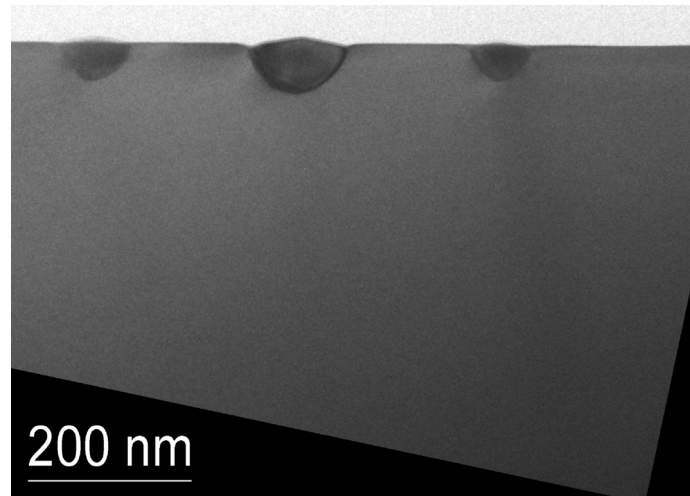


Abbildung 4.18: TEM-Querschnittsaufnahme der 600 °C-Referenzschicht

Zu erkennen ist, daß hier die Cluster eine wesentlich geringere Ausdehnung entlang  $[100]GaAs$  und damit senkrecht zur Schichtoberfläche haben. Gab es bei der 500 °C-Referenzprobe bis zu 100 nm tiefe Cluster, so sind bei der 600 °C-Referenzprobe die Cluster senkrecht zur Oberfläche typisch weniger als 60 nm ausgedehnt.

Ein wichtiges Merkmal ist die Ausrichtung der Cluster relativ zu der von den GaAs-Richtungen  $[011]$  und  $[0\bar{1}1]$  aufgespannten Probenoberfläche. Betrachtet man die ovalen Cluster, so zeigen bei 600 °C (und höheren Temperaturen) abgeschiedene Proben, daß diese Cluster in hohem Maße einheitlich orientiert sind. Für die hier gewählten Wachstumsbedingungen richten sich die Cluster mit der längeren Achse entlang  $GaAs[011]$  aus. Bei der 500 °C Probe gibt es dagegen zwar ein Orientierungsverhalten bezüglich der Richtungen  $[011]$  und  $[0\bar{1}1]$ , aber es gibt keine Präferenz für eine der beiden Richtungen. Diese strukturelle Anisotropie der 600 °C Proben korreliert sehr gut mit in SQUID-Messungen gefundenen magnetischen Anisotropien. Der zugrunde liegende Wachstumsparameter ist jedoch das effektive V/III-Verhältnis. Der Zusammenführung von strukturellen und magnetischen Eigenschaften ist das folgende Kapitel 4.4 gewidmet.

## 4.4 Magnetische und strukturelle Eigenschaften

### Vorbemerkung

Im folgenden wird mit den magnetischen Eigenschaften auf den zentralen Aspekt der verdünnt-magnetischen Halbleiter eingegangen. Betrachtet man die Zielsetzung dieses Projekts, so ist der bei Raumtemperatur nutzbare Ferromagnetismus für sich allein genommen noch kein Selbstzweck. Mit Hinblick auf die angestrebte Spininjektion (Kap. 2.1.1) in Bauelementstrukturen steht die Wechselwirkung zwischen elektrischen und magnetischen Eigenschaften im Vordergrund. Gerade diese Zielsetzung erfordert es jedoch, die magnetischen Eigenschaften besonders detailliert zu kennen. Darauf basierend lassen sich dann Konzepte entwickeln, wie etwa durch Variation der Wachstumsparameter die Orientierungen der Cluster gezielt einstellen zu können.

### 4.4.1 Erste magnetische Messungen

Zur Aufklärung der magnetischen Eigenschaften der Hybridschichten wurden Messungen mit einem SQUID-Magnetometer (Superconducting Quantum Interference Device) unternommen. Die SQUID-Untersuchungen (Experimentelles in 3.4) dieser Arbeit entstanden in Zusammenarbeit mit Herrn Clemens Pietzonka (FB Chemie) und Herrn Dr. Werner Treutmann (FB Geowissenschaften) innerhalb des Wissenschaftlichen Zentrums für Materialwissenschaften der Philipps-Universität Marburg.

Die hohe Empfindlichkeit der Meßapparatur war für die Vermessung der Hybridschichten von großem Vorteil. Bei den hier verwendeten Proben wurde typischerweise eine GaMnAs-Schicht von  $500\text{ nm}$  auf ein  $500\text{ }\mu\text{m}$  dickes GaAs-Substrat epitaktisch aufgewachsen. Damit beträgt das Verhältnis der Dicken von Epitaxieschicht zu Substrat  $1 : 1000$ . Für das Volumen- bzw. Massenverhältnis bedeutet dies, daß für die Magnetisierungsmessungen der Hybridschichten maximal  $0,1\%$  des jeweils eingebrachten Probenmaterials relevant ist. Zusätzlich gilt noch, daß die Epitaxieschicht selbst noch zu einem großen Teil aus einer nicht-magnetischen GaAs-Matrix besteht. Der Anteil des Materials, das die (para)magnetischen Momente trägt, ist also nochmals reduziert. Das mittels SQUID-Magnetometer gemessene Signal setzt sich dann zusammen aus:

$$M_{ges} = M_{Probenhalter}^{Diam} + M_{Substrat}^{Diam} + M_{Schicht}^{Diam} + M_{Schicht}^{Param} + M_{Cluster}^{Ferrom} \quad (4.8)$$

Betrachtet man zunächst nur die Epitaxieschicht, so ist der Anteil des Diamagnetismus verglichen mit dem Magnetischen Moment der Cluster vernachlässigbar. Dies gilt jedoch aufgrund der schon erwähnten Massenverhältnisse nicht für das GaAs-Substrat und für das als Probenhalter verwendete Kunststoffröhrchen. Wie sich dieser im Meßsignal überlagerte Diamagnetismus äußert, zeigt Abbildung 4.19.

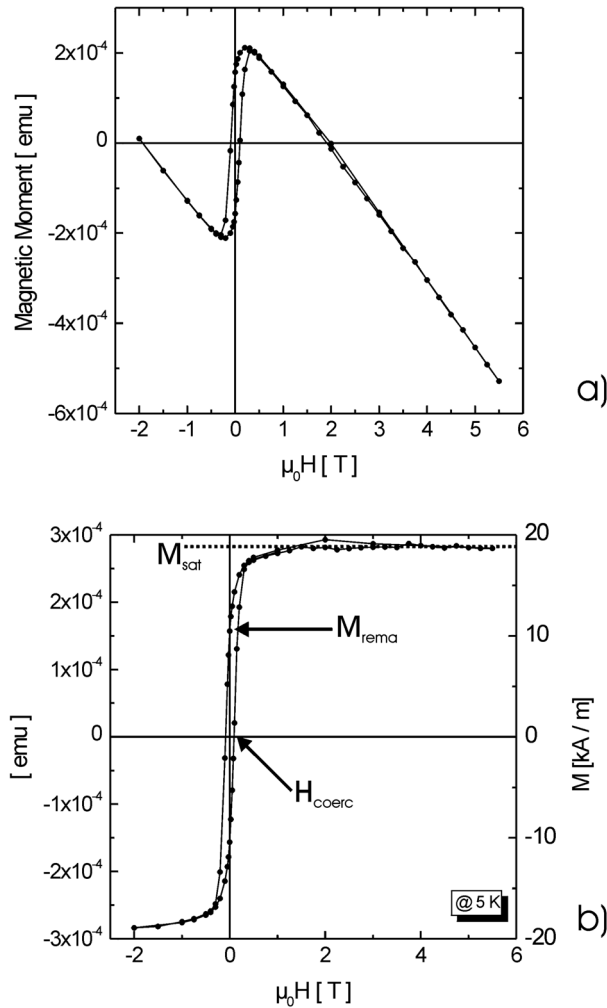


Abbildung 4.19: Messung mittels SQUID-Magnetometer der 500°C-Referenzschicht: a) mit Signal des Diamagnetismus überlagerte Meßwerte, b) Meßkurve nach Abzug des diamagnetischen Anteils

Die in Abbildung 4.19 a) dargestellte Messung an einer Mn(Ga)As/GaAs:Mn-Hybridstruktur (500°C-Referenzschicht) zeigt für Felder oberhalb von 1 T einen linearen Kurvenverlauf. In diesem Bereich ist die Sättigungsmagnetisierung der ferromagnetischen Cluster erreicht. Trotz des weiter anwachsenden äußeren Feldes wird in den Clustern ein konstanter Wert der Magnetisierung erreicht, der proportional zu den ausgerichteten Mn-Spins ist. Für das diamagnetische Moment gibt es jedoch diese Sättigung nicht, es wächst proportional mit dem äußeren Feld und dominiert dann für große Feldstärken den Verlauf der Kurve, so daß insgesamt sogar negative Werte für das gesamte magnetische Moment gemessen werden. Für kleine Felder zwischen  $-0,5 T \leq \mu_0 H \leq 0,5 T$  erkennt man jedoch schon deutlich die Hysteresekurve. Der feldabhängige Anteil des

Diamagnetismus kann aus der Messung eines GaAs-Substratstückes bestimmt werden und zusätzlich jeweils mit dem linearen Ausläufern der Magnetisierungskurven verglichen werden. Nach Abzug ergibt sich die korrigierte Kurve in Abbildung 4.19 b). Das SQUID-Magnetometer mißt die Magnetisierung zunächst in EMU, dies basiert auf dem im Bereich der magnetischen Messungen oft genutzten cgs-System. Die Rohdaten der SQUID-Messungen werden deshalb in den folgenden Graphen in EMU angegeben. Die um den diamagnetischen Anteil korrigierten Werte werden in eine volumenbezogene Magnetisierung  $M$  umgerechnet, die dann mit dem SI-Einheitensystem konform in  $kAm^{-1}$  ausgedrückt wird. Insgesamt soll damit beiden „Welten“ Rechnung getragen werden.

Für die hier vorgestellte  $500^\circ C$ -Referenzschicht lassen sich so die Werte für die Sättigungsmagnetisierung  $M_{sat} = 19 kAm^{-1}$ , die remanente Magnetisierung  $M_{rema} = 10 kAm^{-1}$  und die Koerzitivfeldstärke  $H_{coerc} = 90 mT$  bestimmen. Mit veränderten Wachstumsbedingungen lassen sich diese Werte aber deutlich beeinflussen bzw. steigern (Kap. 4.7.2). Insgesamt zeigt sich, daß für die im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Proben ein Dünnen oder Abtrennen des GaAs-Substrats (beispielsweise durch schleifen oder ätzen) nicht erforderlich wurde.

#### 4.4.2 Temperaturabhängigkeit und Curie-Temperatur

Eine maßgebliche physikalische Eigenschaft für den Einsatz ferromagnetischer Materialien ist die Curie-Temperatur. Sie bestimmt unter anderem die Verwendungsmöglichkeiten dieser Materialien in Bauelementen. Es geht dabei speziell um die Frage, bis zu welcher Temperatur der Ferromagnetismus nutzbar ist. Im Kapitel (2.2) wurden bereits die Curie-Temperaturen von verdünnt-magnetischer Halbleitern und Hybridschichten vorgestellt.

Für grundlegende Untersuchungen können Proben leicht mit flüssigem Helium im Kryostaten einer Standardlaborausrüstung auf Temperaturen unterhalb von  $5 K$  abgekühlt werden. Beabsichtigt man aber, magnetische Halbleiterstrukturen in Systeme der Computer- und Kommunikationstechnik zu integrieren, so wird dies nur realistisch sein, wenn es dazu keiner aufwendigen Kühlung bedarf. Nur für einige spezielle Bereiche wäre vielleicht der Betrieb bei  $77 K$  mit einer Kühlung durch flüssigem Stickstoff denkbar. Deswegen ist es für die anwendungsorientierte Entwicklung eines ferromagnetischen Halbleiters eine Curie-Temperatur zumindest oberhalb Raumtemperatur essentiell. Davon ausgehend sind weitere Optimierungen zur Ermöglichung höherer Betriebstemperaturen hilfreich.

#### Untersuchungen an Mn(Ga)As/GaAs:Mn-Hybridstrukturen

Zur Untersuchung des Temperaturverhaltens der im Rahmen dieser Arbeit mittels MOVPE gewachsenen Schichten, wurde diese Mn(Ga)As/GaAs:Mn-Hybridstrukturen jeweils bei  $5 K$  im SQUID-Magnetometer aufmagnetisiert und anschließend erwärmt.

Für eine Serie von Temperaturen wurden dabei Messungen der verbliebenen Magnetisierungen durchgeführt. Abbildung 4.20 zeigt den typischen Verlauf einer solchen Remanenzmessung. Nach dem Aufmagnetisieren wurde die Messungen ohne ein äußeres Feld durchgeführt, die Bestimmung der kritischen Temperatur konnte damit frei von diesen Einflüssen bestimmt werden. In der Grafik aufgetragen ist die relative remanente Magnetisierungen in Abhängigkeit der Probertemperatur, dabei sind die Werte auf die Ausgangsmessung bei 5 K normiert.

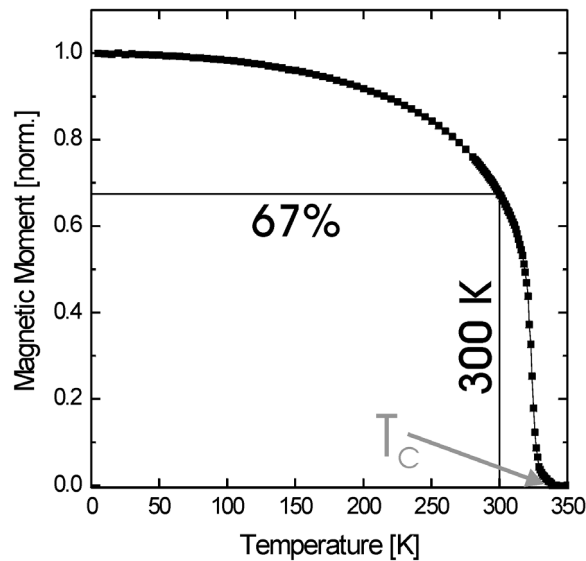


Abbildung 4.20: Temperaturabhängige Remanenzmessung einer Hybridschicht, Probe wurde bei 5 K aufmagnetisiert und langsam erwärmt, die remanente Magnetisierung bei Raumtemperatur beträgt noch mehr als 67 % des Ursprungwertes

Man erkennt, daß bei Raumtemperatur (300 K) immer noch über 67 % des Ausgangswertes erhalten ist. Bei 335 K ist die remanente Magnetisierung dann auf Null abgefallen. Dies ist vergleichbar mit den Ergebnissen von mittels MBE erzeugten Mn(Ga)As-Clustern, dort wird eine Erhaltung der remanenten Magnetisierung beim Übergang zu 300 K von 40% [P. J. Wellmann(1997)] bis 63% [M. Moreno(2002)] berichtet. Die hier dargestellte Temperaturabhängigkeit gilt exemplarisch für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Mn(Ga)As/GaAs:Mn-Hybridstrukturen. Unterschiedliche Clustergrößen und -dichten (Kap. 4.7.2, Kap. 4.3.6) sowie die Variation des V/III-Verhältnis führten zu keiner signifikanten Veränderung der kritischen Temperatur. Auch ist jeweils der Kurvenlauf einheitlich. Ein etwas steilerer Abfall bei höheren Temperaturen findet sich nur in Hybridschichten mit sehr großen Clustern von bis zu 500 nm Länge. Betrachtet man aber die absoluten Magnetisierungen dieser Schichten, so wird dort dieses Temperaturverhalten durch die hohe remanente Magnetisierung bei Raumtemperatur weit

überkompensiert (Abb. 4.56). Andere Arbeiten berichten ebenfalls bei mittels MBE erzeugten Mn(Ga)As-Clustern über Curie-Temperaturen von 320 K bis 340 K und damit oberhalb des Wertes für MnAs  $T_C = 318 K$  [M. Moreno(2002)], [P. J. Wellmann(1997)]. Die erhöhte Curie-Temperatur wird dort auf das in den Clustern enthaltene Ga zurückgeführt und mit dem hohen  $T_C \geq 400 K$  für MnGa-Cluster argumentiert [Jing Shi(1996)]. Aus den EDX-Untersuchungen (Kap. 4.3.5) der vorliegenden Arbeit ergibt sich ebenfalls ein Ga-Gehalt in den Clustern von  $13 \pm 4 \text{ Atom\%}$ . Der Zusammenhang zwischen dem in den Clustern enthaltenen Ga und der Curie-Temperatur ist noch nicht geklärt. Für MnAs und weitere hexagonale Kristalle (NiAs-Typ) wie MnSb ist allerdings bekannt, daß es eine Variation der Curie-Temperatur in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten gibt ([Hartmann(2003)] und Ref. darin). So gilt zum Beispiel  $T_C=600 K$  für MnSb [K. Ono(2002)]. Kleine Änderungen der Gitterkonstanten können auch durch Verzerrung verursacht durch den Einbau in die umgebende GaAs:Mn-Matrix erreicht werden, andererseits aber auch in Zusammenhang mit dem Ga-Einbau der Cluster stehen. Weitere Betrachtungen dazu finden sich auch in [Hartmann(2003)].

#### 4.4.3 Magnetische Anisotropie

Mittels TEM-Untersuchungen wurde im Abschnitt (4.3.2) gezeigt, daß die Mn(Ga)As-Cluster mit einer definierten Epitaxiebeziehung in die GaAs:Mn-Matrix eingebettet sind. Davon ausgehend stellt sich die Frage, wie sich dieser geordnete Einbau auf die magnetischen Eigenschaften auswirkt. Zunächst werden dazu noch einmal die im Zusammenhang mit den magnetischen Eigenschaften relevanten Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen aufgegriffen. In der 600 °C Referenzschicht wurden mittels TEM ausschließlich Cluster einer einzigen Orientierung ermittelt:

$$[11\bar{2}0]Mn(Ga)As \parallel [011]GaAs \quad (4.9)$$

Die 500 °C Referenzschicht enthielt zusätzlich Cluster einer zweiten in der (100)GaAs-Ebene um 90° gedrehten Cluster-Orientierungen. Es gilt dort dann:

$$[11\bar{2}0]Mn(Ga)As \parallel [011]GaAs \text{ oder } [11\bar{2}0]Mn(Ga)As \parallel [0\bar{1}1]GaAs \quad (4.10)$$

Dabei ist zu erwähnen, daß TEM-Untersuchungen immer nur von einer kleinen Anzahl von Clustern praktikabel sind. Allerdings wurden diese Ergebnisse an einer Vielzahl von Proben bestätigt. In Abbildung 4.10 wurden exemplarisch TEM-Aufnahmen zu diesen Clusterorientierungen bereits vorgestellt. Diese Orientierungsbeziehungen sind nun in Abbildung 4.21 a) schematisch dargestellt. Wie sich später (Kap. 4.4.4) zeigen wird, ist für die Clusterorientierung vor allem das unterschiedliche effektive V/III-Verhältnis bei den Wachstumstemperaturen 500 °C und 600 °C von Bedeutung.



Zur Vereinfachung sind in Abbildung 4.21 ausschließlich die MnAs-Basalebene dargestellt. Dabei ist zu beachten, daß die  $c$ -Achse  $[0001]MnAs$  und damit die Basalebene gemäß der Beziehungen (4.1 und 4.2) in den untersuchten Schichten um bis zu  $6^\circ$  relativ zur jeweiligen GaAs-Raumdiagonalen gekippt ist. Für die weiteren Betrachtungen wird dieser Winkel ohne Beschränkung der Allgemeinheit zu  $0^\circ$  festgelegt. Daraus folgt, daß die MnAs-Basalebene mit der  $(100)GaAs$ -Ebene einen Winkel von  $35^\circ$  bildet (Ausdruck 4.3). So ist zum Beispiel in der in Abbildung 4.21  $a_{600}$  gewählten Darstellung die Basalebene in die Bildebene hinein geneigt.

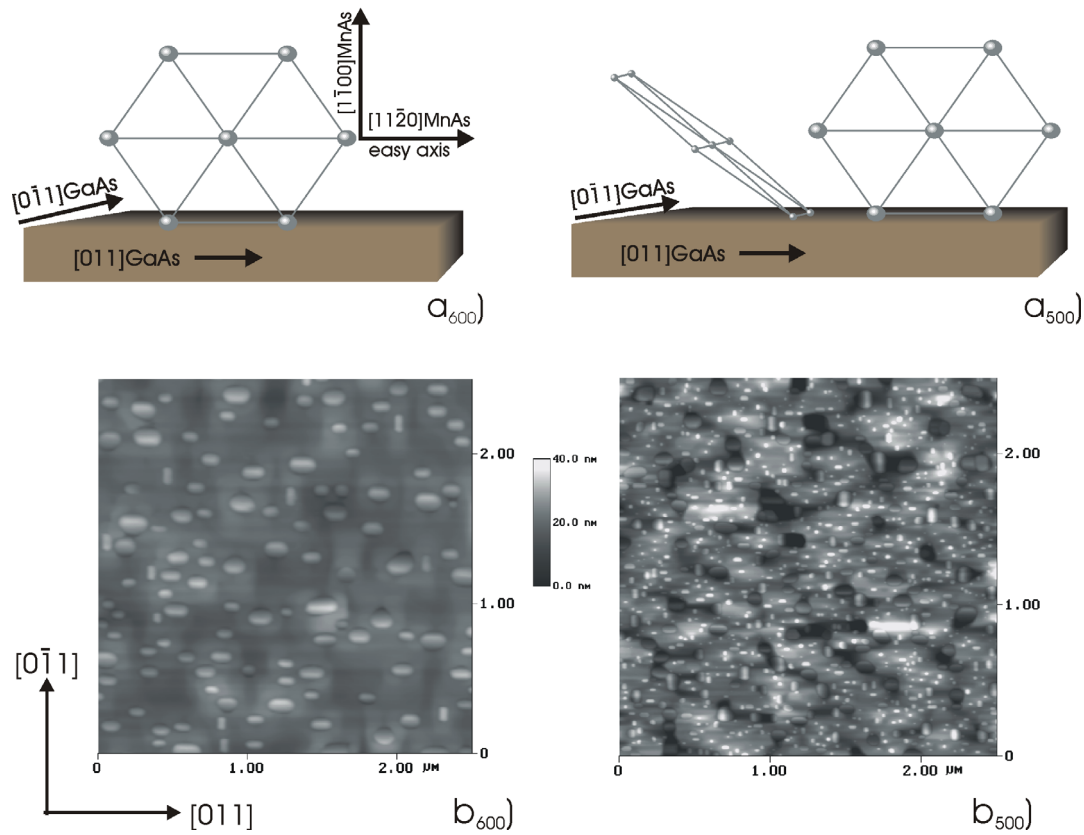


Abbildung 4.21:

a) Schematische Darstellung der Clusterorientierungen relativ zu  $(100)GaAs$ :  $a_{600}$   $[11\bar{2}0]Mn(Ga)As \parallel [011]GaAs$ ,  $a_{500}$  zusätzlich  $[11\bar{2}0]Mn(Ga)As \parallel [0\bar{1}1]GaAs$  (in dieser Darstellung ist die Neigung von  $35^\circ$  zu  $(100)GaAs$  sichtbar)

b) AFM-Untersuchungen der Clusterorientierungen der Referenzproben zu  $600^\circ C$  und  $500^\circ C$ : Die jeweilige Clusterorientierung setzt sich in einem anisotropen Wachstum der Cluster fort, die längere Achse der elliptischen Cluster ist entlang dieser Orientierung ausgerichtet, besonders deutlich erkennbar für die einheitliche Clusterorientierung in  $b_{600}$ .

Die bevorzugte Orientierung der Cluster zeigt sich neben der direkten Bestimmung in TEM-Untersuchungen auch in Aufnahmen der Probenoberfläche mittels AFM. Dies ist für die beiden vorgestellten Referenzproben in Abbildung 4.21 b) dargestellt. Die jeweilige Clusterorientierung setzt sich in einem anisotropen Wachstum der Cluster fort, die längere Achse der elliptischen Cluster ist entlang dieser Orientierung ausgerichtet. Besonders deutlich wird dies für die  $600^\circ\text{C}$  Referenzprobe in 4.21 b<sub>600</sub>). Hier sind Cluster mit ihrer längeren Achse fast einheitlich entlang  $[011]\text{GaAs}$  ausgerichtet. Völlig anders dagegen ist das Ergebnis der AFM-Untersuchungen für die  $500^\circ\text{C}$  Referenzprobe. Die mittels TEM bestätigte Existenz beider Clusterorientierungen zeigt sich auch in der Ausrichtung der Cluster entweder entlang  $[011]\text{GaAs}$  oder aber entlang  $[0\bar{1}1]\text{GaAs}$ . Auf die generell geringeren Clusterdurchmesser bei tieferen Wachstumstemperaturen wurde bereits im Abschnitt (4.3.6) eingegangen.

Aus Untersuchungen zu MnAs-Schichten mittels MBE (Kap. 2.2.3) ist bekannt, daß  $[11\bar{2}0]\text{MnAs}$  die Richtung einer leichten Magnetisierungsachse in der MnAs-Basalebene vorgibt. Die schwere magnetische Achse ist die kristallographische c-Achse  $[0001]\text{MnAs}$ , sie ist senkrecht zur MnAs-Basalebene ausgerichtet. Für alle folgenden Betrachtungen ist die Orientierung des äußeren Magnetfelds relativ zu dieser leichten Magnetisierungsrichtung<sup>3</sup>  $[11\bar{2}0]\text{Mn(Ga)As}$  der Cluster maßgebend. Es ist angesichts der unterschiedlichen Verspannung des MnAs-Kristalls und des Ga-Einbaus in den Clustern nicht selbstverständlich, daß die magnetischen Eigenschaften jeweils identisch übernommen werden können. Allerdings zeigen die folgenden Betrachtungen, daß es hier eine gute Übereinstimmung gibt.

Für die Untersuchungen der magnetischen Anisotropie wurde das äußere Magnetfeld jeweils parallel der Spaltkanten  $[011]\text{GaAs}$  und  $[0\bar{1}1]\text{GaAs}$  angelegt. Dies entspricht einer Drehung um  $90^\circ$  in der  $(100)\text{GaAs}$  Ebene. Zum einen hat dies den experimentellen Vorteil, daß sich diese Ausrichtung leicht und recht genau realisieren läßt. Andererseits folgt aus den Epitaxiebeziehungen (4.10), daß die leichte Magnetisierungsachse  $[11\bar{2}0]\text{Mn(Ga)As}$  jeweils parallel zu einer dieser GaAs-Spaltkanten ausgerichtet ist. Allerdings bilden die Basalebenen  $(0001)\text{Mn(Ga)As}$  jeweils einen Winkel von  $35^\circ$  mit der  $(100)\text{GaAs}$ -Oberfläche. Als Erweiterung werden daher für eine ausgewählte Probe zusätzlich SQUID-Messungen mittels Rotatorstab (Abschnitt 4.4.5) vorgestellt. Dies beinhaltet auch Messungen in einem äußeren Magnetfeld senkrecht zur Probenoberfläche (parallel  $[100]\text{GaAs}$ ).

Abbildung 4.22 zeigt die Ergebnisse als Vergleich der schon beschriebenen  $600^\circ\text{C}$  Referenzprobe (a) mit einer zweiten sich in der Wachstumstemperatur von  $500^\circ\text{C}$  unter-

---

<sup>3</sup>Die Symmetrie der MnAs-Basalebene läßt auch die Annahme zu, sie als leichte Ebene zu betrachten. Andererseits wird für eine MnAs-Volumenschicht auf  $(100)\text{GaAs}$  eine mittelschwere Magnetisierungsrichtung für  $\text{H} \parallel [\bar{1}100]\text{MnAs}$  berichtet [Schippa(2000)], [F. Schippa(2000)]. In diesem Fall ist sie allerdings senkrecht zur Probenoberfläche gerichtet und stellt aufgrund der Formanisotropie der Schicht einen Spezialfall dar.

scheidenden Hybridstruktur (b) ( $500^\circ\text{C}$  Referenzprobe). Dabei sind die in einem äußeren Magnetfeld entlang  $[011]\text{GaAs}$  aufgenommenen Messungen durch geschlossene Kreise ( $\bullet$ ) dargestellt, die Orientierung parallel zu  $[0\bar{1}1]\text{GaAs}$  wird durch offene Dreiecke ( $\triangle$ ) repräsentiert.

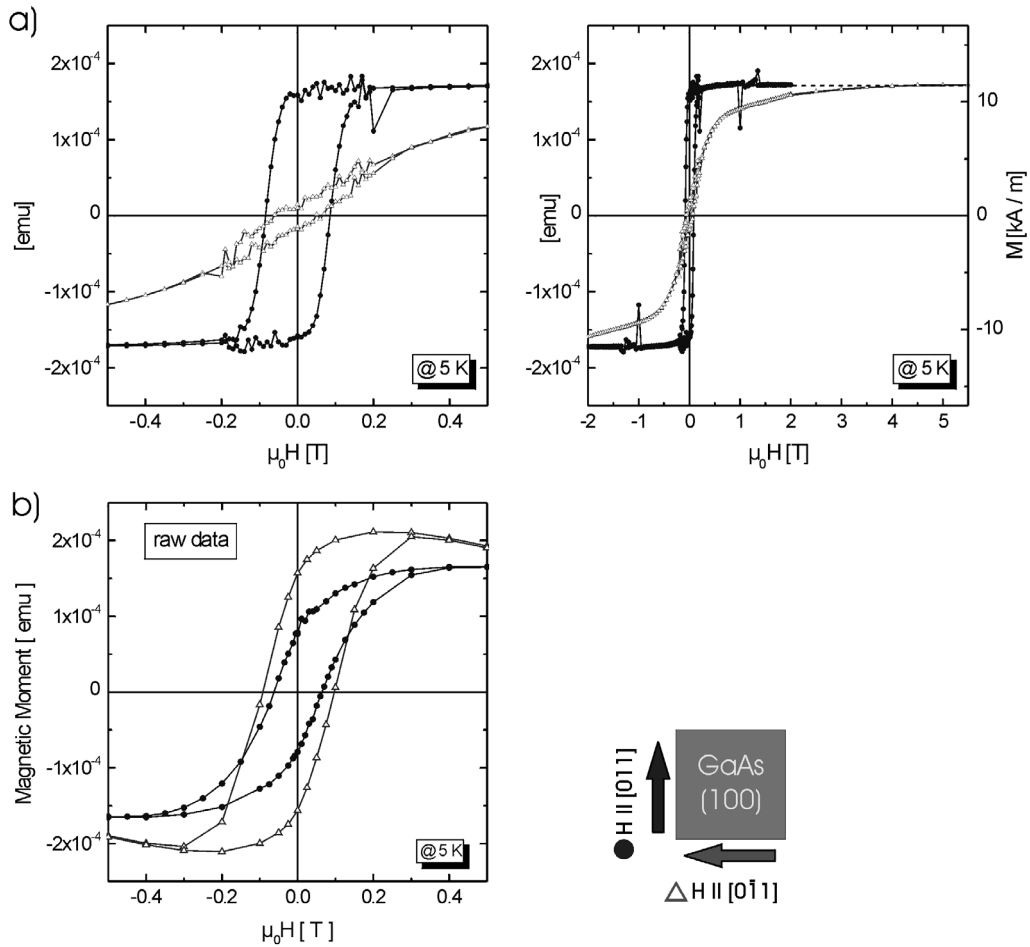


Abbildung 4.22: Magnetisierungsmessungen  $H \parallel [011]\text{GaAs}$  ( $\bullet$ ) und  $H \parallel [0\bar{1}1]\text{GaAs}$  ( $\triangle$ ): a)  $600^\circ\text{C}$ -Referenzprobe, deutliche Anisotropie, Grafik rechts: Sättigung wird erst für hohe Felder erreicht; b)  $500^\circ\text{C}$ -Referenzprobe, nahezu isotrop bezüglich dieser beiden Richtungen

Die bei  $600^\circ\text{C}$  gewachsene Probe a) zeigt eine deutliche Anisotropie. Während für  $H \parallel [011]\text{GaAs}$  eine klare Hysteresekurve ( $\bullet$ ) auftritt, tritt nach Drehung um  $90^\circ$  zu  $H \parallel [0\bar{1}1]\text{GaAs}$  keine ausgeprägte Hysteresekurve mehr auf ( $\triangle$ ). Wurde zuvor ( $\bullet$ ) die Sättigungsmagnetisierung  $M_{\text{sat}} = 11 \text{ kAm}^{-1}$  schon bei einem Feld von etwa  $1 \text{ T}$  erreicht, so ist nun ein Feld von  $4 \text{ T}$  erforderlich, um alle magnetischen Momente parallel zum äußeren Feld auszurichten. Offensichtlich folgen dieser Magnetfeldorientierung für

kleine Feldstärken noch nicht alle magnetischen Momente. Für die  $500^\circ\text{C}$  Probe zeigt sich für beide Magnetfeldorientierungen eine deutliche Hysterese, die magnetischen Eigenschaften sind bezüglich dieser beiden Achsen nahezu gleich. Dies läßt sich mit den beschriebenen geometrischen Beziehungen erklären.

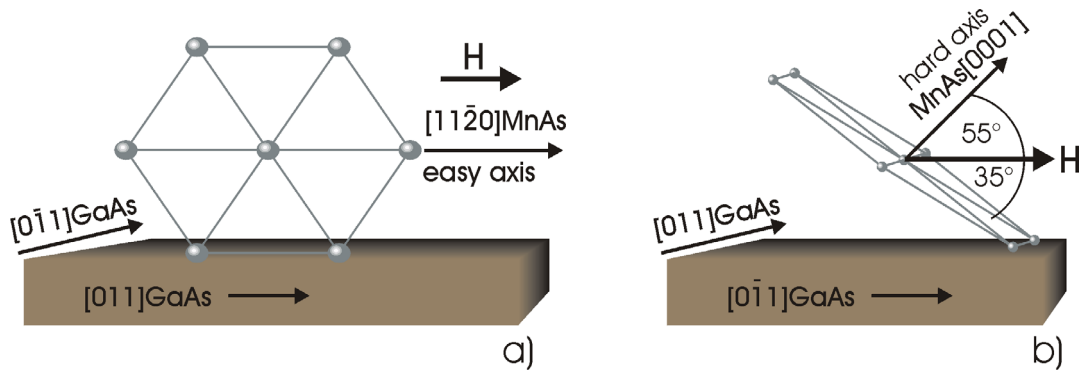


Abbildung 4.23: Schematische Illustration der Clusterorientierung

$[11\bar{2}0]\text{Mn}(\text{Ga})\text{As} \parallel [011]\text{GaAs}$  und der leichten und schweren Magnetisierungsrichtungen (dargestellt ist ausschließlich die MnAs-Basalebene): a) und b), um  $90^\circ$  gedrehter Blickwinkel

Ist nun das äußere Feld wie in Abbildung 4.22 a)  $H \parallel [011]\text{GaAs}$  ( $\bullet$ ) ausgerichtet, so ergibt sich die in Abbildung 4.23 a) dargestellte Situation. Das äußere Magnetfeld ist parallel zur leichten Magnetisierungsachse, eine klare Hysterese wird beobachtet. Dazu konträr läßt sich die Orientierung  $H \parallel [0\bar{1}1]\text{GaAs}$  mit der Abbildung 4.23 b) beschreiben. Das angelegte Magnetfeld schließt mit der schweren Magnetisierungsachse  $[0001]\text{Mn}(\text{Ga})\text{As}$  einen Winkel von  $55^\circ$  ein.  $H$  ist zwar damit nicht direkt parallel zur schweren Magnetisierungsachse, weist aber mit einem Winkel von  $35^\circ$  deutlich aus der Basalebene.  $H$  steht jetzt senkrecht zur leichten Achse  $[11\bar{2}0]\text{Mn}(\text{Ga})\text{As}$ . Als Folge zeigt sich in der Messung  $H \parallel [0\bar{1}1]\text{GaAs}$  ( $\Delta$ ) in Abbildung 4.22 a) kein signifikantes Hystereseverhalten mehr und die Sättigungsmagnetisierung wird damit jetzt erst bei hohen Feldern von  $4\text{ T}$  erreicht.

Für die  $500^\circ\text{C}$  Referenzprobe (Abb. 4.22 b) wurden mittels TEM Cluster beider Orientierungen (4.10) nachgewiesen. Damit ergibt sich die schon in Abbildung 4.21 dargestellte Situation. Für jede der beiden gewählten Ausrichtungen des äußeren Magnetfeldes gibt es Cluster mit parallel ausgerichteter leichter Magnetisierungsachse  $[11\bar{2}0]\text{MnAs}$ . Für beide Orientierungen wird deshalb eine ausgeprägte Hysterese mit frühzeitigem Erreichen der Sättigungsmagnetisierung beobachtet. Daß dabei sowohl für  $H \parallel [011]\text{GaAs}$  ( $\bullet$ ) als auch für  $H \parallel [0\bar{1}1]\text{GaAs}$  ( $\Delta$ ) jeweils immer auch Cluster in der zuvor in 4.23 b) dargestellten senkrechten Konfiguration zur gemessenen Magnetisierung der Probe beitragen, drückt sich möglicherweise in einer geringeren Sättigungsmagneti-

sierung aus, die dann auch erst für höhere äußerer Felder erreicht wird. Damit sind die experimentellen Ergebnisse der magnetischen Messungen in guter Übereinstimmung mit den Folgerungen aus den strukturellen Untersuchungen. Die ermittelte Anisotropie in (100)*GaAs*-Schichtebene kann damit beschrieben werden.

#### 4.4.4 Clusterorientierung und As-Partialdruck

Auf der Suche nach der Ursache dieser unterschiedlichen Clusterorientierungen liegt es nahe, Parameter zu untersuchen, die die Symmetrie der Wachstumsoberfläche beeinflussen. So ist aus den Untersuchungen zu MnAs auf (100)*GaAs* mittels MBE (Kap. 2.2.3) bekannt, daß in Abhängigkeit des As-Partialdrucks und damit der As-Oberflächenrekonstruktion zwei um  $90^\circ$  gedrehte Kristallorientierungen entstehen [M. Tanaka(1994a)], [F. Schippan(1999)]. Wobei die Orientierung ( $B_{Tanaka}$ ) sogar bis auf die zugehörigen jeweils parallelen Ebenen zu der Orientierung der Mn(Ga)Cluster  $[11\bar{2}0]Mn(Ga)As \parallel [0\bar{1}1]GaAs$  äquivalent ist (Kap. 4.3.2).

Um dies für die Cluster-Hybridschicht zu untersuchen, wurde bei einer Wachstumstemperatur von  $500^\circ C$  für weitere Proben der As-Partialdruck im Vergleich zur  $500^\circ C$ -Referenzschicht erhöht, beziehungsweise abgesenkt. Die in Abbildung 4.22 b) vorgestellte  $500^\circ C$  Referenzprobe wurde mit einem TBAs-Partialdruck  $TBAs_{part} = 1,44 * 10^{-2} mbar$  (V/III-Verhältnis = 5) gewachsen, für die beiden anderen Proben wurden nun Werte von  $4,79 * 10^{-3} mbar$  (V/III = 1,7) und  $3,45 * 10^{-1} mbar$  (V/III = 120) gewählt. In Abbildung 4.24 sind die SQUID-Messungen (Rohdaten, nicht um Diamagnetismus korrigiert) der gesamten  $500^\circ C$  Serie dargestellt.

Für die Referenzprobe (b) in der Mitte (V/III = 5) wurde schon diskutiert, daß hier für beide Magnetfeldorientierungen klare Hysteresekurven mit geringen Koerzitivfeldstärken gemessen werden. Im Gegensatz dazu zeigt die mit hohem TBAs-Partialdruck (V/III = 120) abgeschiedene Hybridschicht (a) eine deutliche Anisotropie. Hier gibt es für  $H \parallel [0\bar{1}1]GaAs$  ( $\Delta$ ) eine remanente Magnetisierung, während für  $H \parallel [011]GaAs$  ( $\bullet$ ) nahezu keine remanente Magnetisierung gemessen wird. Dies ist bezüglich der Magnetfeldrichtungen der konträre Fall zu der in Abbildung 4.22 b) beschriebenen Messung der  $600^\circ C$ -Referenzprobe. Für den sehr geringen TBAs-Partialdruck (V/III = 1,7) existiert für beide Magnetfeldorientierungen eine remanente Magnetisierung (c), wobei für  $H \parallel [011]GaAs$  ein etwas höherer Wert gemessen wird. Weshalb in allen Fällen im Vergleich zur Referenz (V/III = 5) die Magnetisierung jeweils deutlich geringer ausfällt, ist noch Gegenstand aktueller Untersuchungen. Allerdings muß dabei berücksichtigt werden, daß beide Variationen eine deutliche Abweichung des für die Referenzprobe optimierten Wachstumsparameters darstellen. So ist für den hohen As-Partialdruck V/III = 120 eine Reduktion des Mn-Einbaus durch die verstärkte Oberflächenbelegung mittels As zu erwarten. Das reduzierte V/III-Verhältnis von 1,7 wirkt sich hingegen möglicherweise negativ auf die Schichtqualität und die Clusterbildung bei  $500^\circ C$  aus.

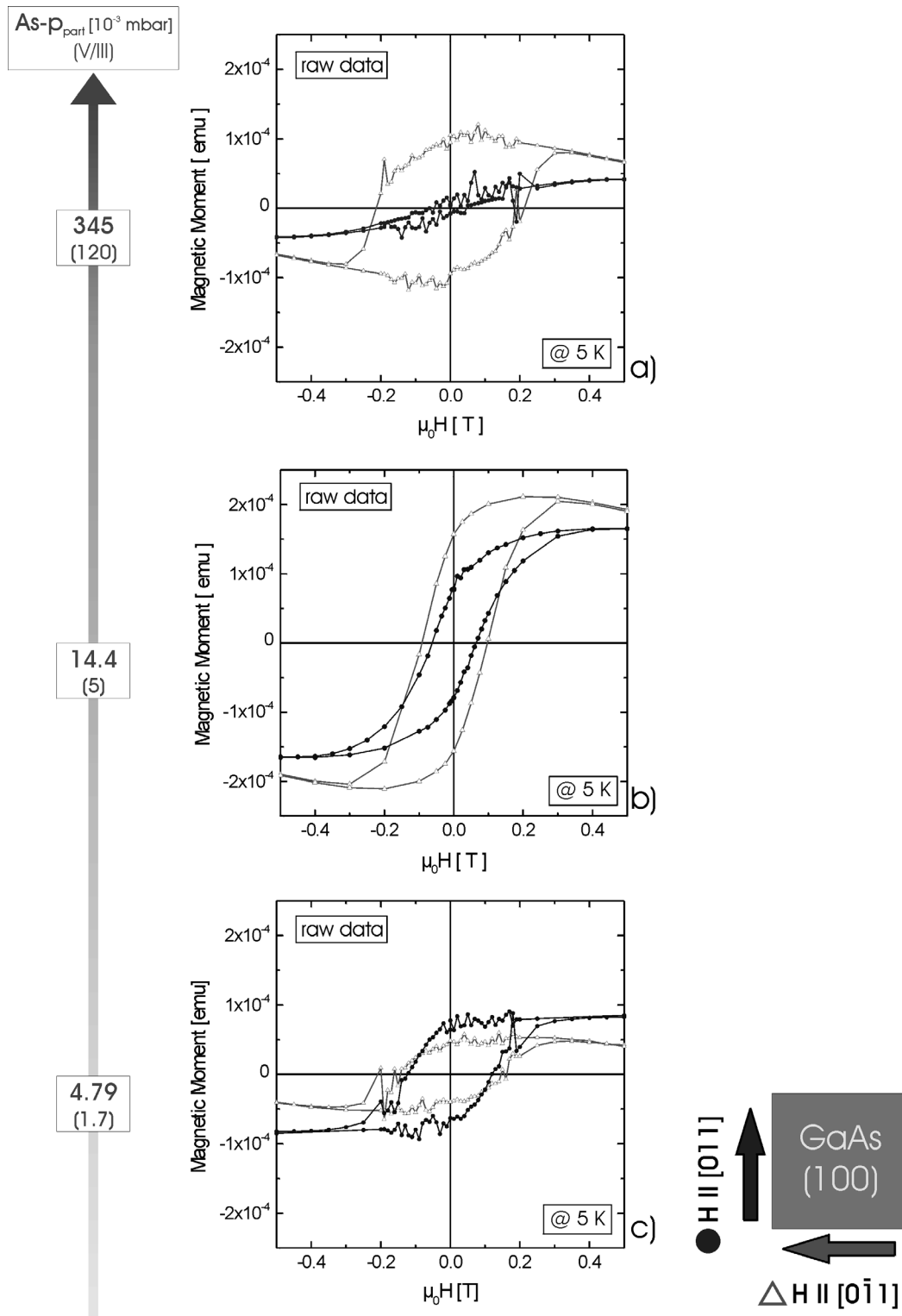


Abbildung 4.24: Magnetisierungsmessungen von drei sich nur im eingesetzten TBAs-Partialdruck unterscheidenden  $500^\circ\text{C}$  Proben, für  $\text{H} \parallel [011]\text{GaAs}$  ( $\bullet$ ) und  $\text{H} \parallel [0\bar{1}1]\text{GaAs}$  ( $\Delta$ ): a)  $\text{V/III} = 120$ ; b)  $\text{V/III} = 5$ ; c)  $\text{V/III} = 1,7$

Interpretiert man den Parameter V/III-Verhältnis aus Sicht der Bedeutung für die Wachstumsoberfläche, so fügt sich die 600 °C Referenzprobe mit einem V/III-Verhältnis von 5 bezüglich ihrer magnetischen Anisotropie mit klarer Hysteresekurve und einer deutlichen remanenten Magnetisierung für  $H \parallel [011]GaAs$  stimmig in die Serie ein. Um die Wachstumsgeschwindigkeit trotz der mit der Steigerung der Substrattemperatur von 500 °C auf 600 °C verbundenen effizienteren Zerlegung der Gruppe-III-Quellen konstant bei 500 nm/h zu halten, wurde der Partialdruck für die TEGa-Quelle um den Faktor 1,6 abgesenkt (Kap. 3.1.2). Damit wurde bei gleichem V/III-Verhältnis von 5 auch der TBAs-Partialdruck von  $1,44 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$  (500 °C) auf  $9,13 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$  (600 °C) reduziert. Entscheidend ist aber das wirksame effektive V/III-Verhältnis auf der Wachstumsoberfläche. Berücksichtigt man die im Vergleich zu TEGa besseren Zerlegungseigenschaften von TBAs bei tieferen Temperaturen, so stellt sich ein höheres effektives V/III-Verhältnis bei 500 °C ein. Hinzu kommt, daß die Wachstumstemperatur 500 °C bereits unterhalb des inkongruenten Verdampfungspunktes von GaAs liegt. Damit ist im Gegensatz zu der Abscheidungstemperatur 600 °C keine zusätzliche As-Stabilisierung notwendig. Insgesamt wirkt somit trotz nominell gleichem V/III-Verhältnis für die 600 °C-Probe ein in zweifacher Hinsicht deutlich geringeres As-Angebot auf der Wachstumsoberfläche. Allerdings scheint das geringere effektive V/III-Verhältnis bei 600 °C die Clusterbildung nicht negativ zu beeinflussen. Abbildung 4.25 faßt diese Ergebnisse abschließend als schematische Darstellung zusammen.

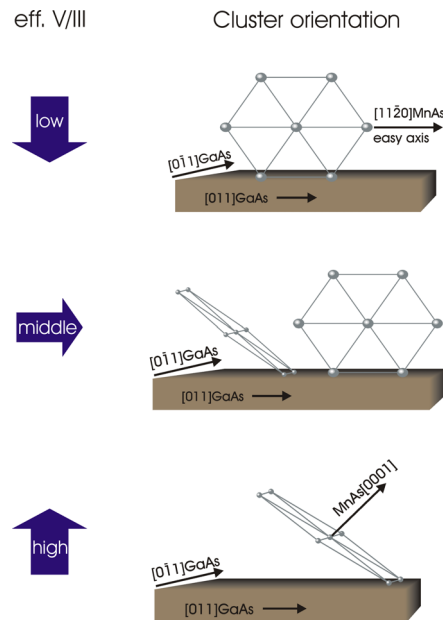


Abbildung 4.25: Modellhafte Darstellung der Clusterorientierungen in Abhängigkeit des auf der Wachstumsoberfläche wirksamen effektiven V/III-Verhältnisses

Mit wachsendem effektiven V/III-Verhältnis wandelt sich so die bevorzugte Clusterorientierung von  $[11\bar{2}0]Mn(Ga)As \parallel [011]GaAs$  zu  $[11\bar{2}0]Mn(Ga)As \parallel [0\bar{1}1]GaAs$ . In einem mittleren Übergangsbereich entstehen Cluster beider Orientierungen ohne Vorzug. Damit wechselt auch die Ausrichtung der leichten Magnetisierungsrichtung der Schichten von  $[011]GaAs$  zu  $[0\bar{1}1]GaAs$ , während im Übergangsbereich sich kein Unterschied bezüglich dieser Richtungen ergibt. Zukünftig wird dabei untersucht werden, wie sich die bestimmte Abhängigkeit vom TBAs-Partialdruck auf gerichtete As-Oberflächenrekonstruktionen zurückführen läßt.

#### 4.4.5 Winkelabhängige SQUID-Messungen mittels Rotator

Im Hinblick auf den Einsatz der ferromagnetischen Mn(Ga)As-Cluster in Bauelementen sind die beiden Orientierungen  $H \parallel [011]GaAs$  und  $H \parallel [0\bar{1}1]GaAs$  von besonderer Bedeutung, schließlich sind Bauelemente auch entlang dieser typischen Spaltrichtungen ausgerichtet. Zusätzlich ist in diesem Zusammenhang auch die Ausrichtung  $H \parallel [100]GaAs$  von Interesse. Darüber hinaus ist es für die genauere Bestimmung der magnetischen Eigenschaften wichtig, Messungen in verschiedenen Winkelstellungen der Probe relativ zum äußeren Magnetfeld durchführen zu können. Dies gilt besonders, wenn man die Neigung der MnAs-Basalebene von  $35^\circ$  relativ zur  $(100)GaAs$ -Oberfläche berücksichtigt.

Ein SQUID-Rotatorstab ermöglicht es, die Proben um eine zur Richtung des äußeren Magnetfeldes senkrechten Achse zu drehen. Bei der Befestigung der Probe mit der  $(\bar{1}00)GaAs$ -Oberfläche auf dem Probenhalter ergibt sich so wahlweise  $[110]GaAs$  oder  $[\bar{1}10]GaAs$  als Drehachse. Die Situation für eine Probe, die ausschließlich Cluster der Orientierung  $[11\bar{2}0]Mn(Ga)As \parallel [011]GaAs$  (entspricht  $600^\circ C$  Referenzprobe) enthält, zeigt Abbildung 4.26. Für die hier dargestellte Winkelstellung  $0^\circ$  des Rotators mit der Drehachse  $[\bar{1}10]GaAs$  gilt  $H \parallel GaAs[011]$ , für  $90^\circ$  folgt  $H \parallel GaAs[\bar{1}00]$ . Somit sind also auch Messungen senkrecht zur Probenoberfläche möglich.

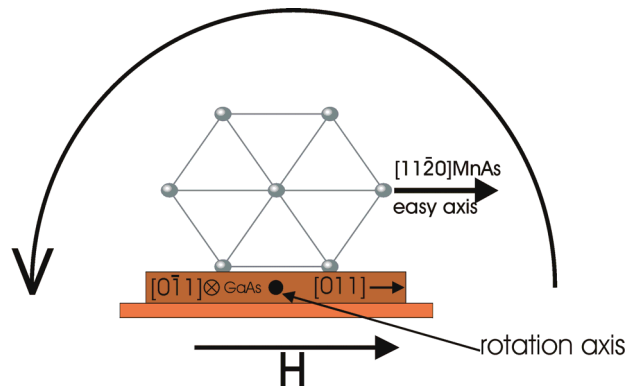


Abbildung 4.26: Veranschaulichung der Probenrotation entlang der Drehachse  $[0\bar{1}1]GaAs$



Für die konkreten Messungen galt es allerdings zunächst, apparative Beschränkungen zu überwinden. Für diese Messungen mußte die Probenfläche auf  $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  beschränkt werden. Im Vergleich zu den typischen SQUID-Proben reduziert sich das Probenvolumen damit um zwei Drittel. Die so im SQUID-Magnetometer bei  $5\text{ K}$  bestimmten Magnetisierungswerte sind in der Größenordnung von  $10^{-5}\text{ EMU}$  und damit im SQUID-Magnetometer noch gut zu messen. Allerdings zeigte sich, daß die relativen Änderungen während der Rotation nochmals um eine Größenordnung kleiner sind. Damit sind sie in der Größe des anisotropen Hintergrunds des SQUID-Rotatorstabes. Erst durch Übergang zu Messungen bei  $250\text{ K}$  wurde dieser Hintergrund vernachlässigbar. Trotz dieser apparativen Beschränkungen des SQUID-Rotatorstabes war es nach Abschluß einer ausführlichen Testreihe zur Bewertung des Hintergrundes möglich, eine erste Rotationsmessung entlang der Achse  $[0\bar{1}1]GaAs$  durchzuführen.

Die Messung wurde mit der  $600^\circ\text{C}$  Referenzprobe in der zuvor für die Abbildung 4.26 beschriebenen Geometrie durchgeführt und ist in Abbildung 4.27 dargestellt.

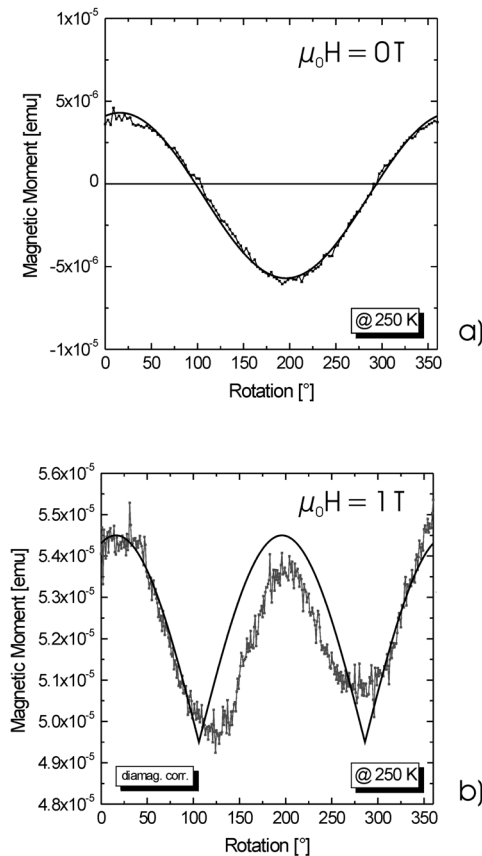


Abbildung 4.27: Magnetisierungsmessungen mittels Probenrotator, Drehachse entlang  $[0\bar{1}1]GaAs$ , wie in Abbildung 4.26 dargestellt: a) Probe zuvor aufmagnetisiert, Rotation ohne äußeres Feld; b) Rotation im äußeren Feld von  $1\text{ T}$

In der Abbildung 4.27 ist jeweils die Magnetisierung in Abhängigkeit der Rotatorstellung für den gesamten Winkelbereich aufgetragen. Bei der Messung a) wurde die Probe zuvor in der Rotatorstellung  $0^\circ$  aufmagnetisiert und anschließend ein kompletter Umlauf der Schrittweite  $3^\circ$  durchfahren, ohne daß ein äußeres Feld eingeschaltet war. Für b) wurde dieser Umlauf mit einer Schrittweite von  $1^\circ$  in einem äußeren Magnetfeld von  $\mu_0 H = 1 T$  ausgeführt. Insgesamt wurden dazu Messungen mit Feldstärken von  $0 T$  bis  $5,5 T$  durchgeführt. Hier wurde exemplarisch die Messung bei  $1 T$  mit der deutlichsten Anisotropie ausgewählt<sup>4</sup>.

### a) Rotationsmessung nach Aufmagnetisieren

Nach dem Aufmagnetisieren in der Rotatorstellung  $0^\circ$  verbleibt ein remanentes Feld in der Probe. Der weitere Verlauf der Meßkurve für die  $360^\circ$ -Rotation dieser remanenten Magnetisierung läßt sich mit einer Kosinusfunktion sehr gut annähern, die in Abbildung 4.27 ebenfalls eingezeichnet ist. Diese Funktion wurde mit einer Phasenverschiebung von  $-16^\circ$ , einer Amplitude von  $5 * 10^{-6} EMU$  und einem Offset von  $-7 * 10^{-7} EMU$  angepaßt. Faßt man diese Funktion als Projektion der Probenmagnetisierung in die Detektionsrichtung des SQUID-Magnetometers auf, so kann man dies geometrisch deuten. Die remanente Magnetisierung stellt sich demnach mit einem Winkel<sup>5</sup> von  $16^\circ \pm 5^\circ$  zur  $(100)GaAs$ -Oberfläche ein. Entsprechend steht sie bei  $106^\circ$  und  $286^\circ$  senkrecht zur Detektionsrichtung und bei  $196^\circ$  wird ein maximaler negativer Wert erreicht, die remanente Magnetisierung ist antiparallel zur Detektion ausgerichtet. Die Nulldurchgänge der Meßkurve in Abbildung 4.27 a) treten allerdings zu diesen Werten leicht verschoben auf. Dies läßt sich mit dem Offset von  $-7 * 10^{-7} EMU$  erklären, der wahrscheinlich eine negative Restmagnetisierung im SQUID-Magnetometer darstellt und bei diesen kleinen Magnetisierungen zum Tragen kommt. Dieser Wert tritt auch in Bezug auf die Beträge des Maximums und Minimums auf. Die Modulation selbst hat eine Amplitude von  $5 * 10^{-6} EMU$ , inklusive Offset werden so als Maximum  $4,3 * 10^{-6} EMU$  und als Minimum  $-5,7 * 10^{-6} EMU$  gemessen. Zusammenfassend läßt sich zunächst sagen, daß dieses Ergebnis einem Ferromagneten mit einer um  $16^\circ$  zu  $(100)GaAs$  geneigten Magnetisierungsrichtung entspricht, die sich als leichte Magnetisierungsrichtung auffassen läßt. Von Bedeutung ist nun, ob diese Richtung allein ein Folge des Aufmagnetisierens in der Rotatorstellung  $0^\circ$  ist, oder ob sich dieses Verhalten auch bei Rotation im angelegten Magnetfeld bestätigt.

<sup>4</sup>Auch die Messung bei maximal möglicher Feldstärke von  $5,5 T$  zeigte noch dieses anisotrope Verhalten.

<sup>5</sup>Der Winkelfehler der Probenorientierung (und damit auch des Nullpunktes des Rotators) wird mit  $\pm 5^\circ$  abgeschätzt.

### b) Rotationsmessung im Feld von 1 T

Bei der in Abbildung 4.27 b) dargestellten Messung wurde die Rotation in einem äußeren Magnetfeld von 1 T durchgeführt. Der diamagnetische Anteil der Probe und des Rotatorstabs wurde bereits abgezogen. Zum Vergleich mit der Messung a) wurde zusätzlich der Absolutbetrag der dort eingesetzten Kosinusfunktion aufgetragen, zuzüglich eines Offsets. Dabei wurden die Werte für Phasenverschiebung und Amplitude beibehalten. Demnach findet sich auch hier ein Maximum der Magnetisierung bei der Rotatorposition  $16^\circ$ . Im angelegten Magnetfeld tritt nun zusätzlich die bei  $196^\circ$  ermittelte zuvor maximale negative Magnetisierung als Maximum auf. Auch die Minima von Kosinus- und Meßkurve sind in akzeptabler Übereinstimmung. Sie sind aber deutlich verbreitert und in Phase und Betrag etwas verschoben.

Das erste Minimum der genäherten Funktion folgt bei  $106^\circ$ . In der Messung ist dieses Minimum zu einem etwas größeren Winkel verschoben. Insgesamt deutet sich eine „schwerere“ Magnetisierungsrichtung für die Winkelstellungen  $106^\circ$  und  $286^\circ$  an. Die realen Vorgänge bestimmt durch die Ausrichtung des Feldes in der Probe und dem äußeren nahe der schweren Magnetisierungsrichtung orientierten Feldes beschreibt die einfache Funktion nur unzureichend. Die Verbreiterung dieser Minima läßt sich allein mit den zuvor aus den strukturellen Ergebnissen entwickelten Modellvorstellung für die magnetische Anisotropie nicht beschreiben. Von daher kann keine kristallographische Richtung identifiziert werden, die eine konkrete Benennung einer schweren Achse oder deren Projektion zuließe. Ein wesentlicher Einfluß ist vor allem auch von der Formanisotropie zu erwarten. Zum einen gilt dies für jeden Cluster allein [Hartmann(2003)], zum anderen aber besonders wenn Cluster in der Schicht zu einem Gesamtsystem koppeln. Aus den mittels TEM (Abb. 4.18) und AFM (Abb. 4.16) bestimmten Daten ergibt sich für typische Cluster ein Verhältnis von Höhe  $\parallel [100]GaAs$  zur Längsachse  $\parallel [011]GaAs$  im Bereich von 1:2 bis 1:3. Dies spricht für eine Vorzugsrichtung entlang  $[011]GaAs$ . Unter der Voraussetzung, daß die Cluster magnetisch aneinander koppeln, ist dann besonders für die magnetische Schicht insgesamt das Verhältnis aus Schichthöhe und der Probenlänge  $\parallel [011]GaAs$  von einigen Millimetern von Bedeutung. Mit diesen Argumenten würde somit eine Magnetisierung senkrecht zur Schichtoberfläche (Rotatorpositionen  $90^\circ$  und  $270^\circ$ ) unterdrückt.

Andererseits liegt bei der Rotation entlang  $[0\bar{1}1]GaAs$  aufgrund der Neigung der Basalebene von  $35^\circ$  die Richtung des äußeren Magnetfeldes nur noch für die Spezialfälle der Rotatorpositionen  $0^\circ$  und  $180^\circ$  in der Basalebene. Für andere Winkel schließen  $Mn(Ga)As$ -Basalebene und äußeres Magnetfeld einen Winkel ein. Damit ist dieses Magnetfeld für alle diese Rotatorpositionen nicht mehr parallel zur leichten Magnetisierungsachse  $[11\bar{2}0]Mn(Ga)As$ , beziehungsweise (in einer anderen Sichtweise) nicht mehr parallel zur Basalebene als leichte Magnetisierungsebene.

Der für die Magnetisierung bestimmte Winkel von  $16^\circ$  ist so als Kombination aus

Kristallanisotropie des MnAs-Kristalls und der Formanisotropie der Cluster sowie der Formanisotropie der gesamten magnetischen Schicht zu sehen. Diese Überlegungen würden allerdings mit  $[11\bar{2}0]Mn(Ga)As \parallel [011]GaAs$  als leichten Magnetisierungsachse eine bevorzugte Magnetisierungsrichtung in der  $(100)GaAs$ -Ebene nahelegen. Der Winkel von  $16^\circ \pm 5^\circ$  zu  $(100)GaAs$  könnte ein Hinweis sein, daß die magnetische Kristallanisotropie der Mn(Ga)As-Cluster sich von den MnAs-Schicht unterscheidet, was mit der Verzerrung der Cluster in der GaAs:Mn-Matrix erklärt werden könnte.

Um die Einflüsse von Formanisotropie und Mn(Ga)As-Kristallanisotropie besser gewichten zu können, ist es hier notwendig, die Drehachse parallel zur Oberflächennormalen ( $c$ -Achse) der Basalebene zu wählen. Dies ließe sich beispielweise in den SQUID-Messungen durch Einfügen eines  $35^\circ$ -Keiles aus KLF-Kunststoff erreichen. Im Gegenzug wäre es mit Hilfe eines  $55^\circ$ -Keiles und einem in der  $(100)GaAs$ -Ebene um  $180^\circ$  gedrehten Probeneinbau möglich, die Magnetisierung parallel zur  $c$ -Achse  $[0001]MnAs$  auszurichten, um so die Bedeutung dieser schweren Magnetisierungsrichtung für die Cluster zu untersuchen. Die geometrischen Beziehungen sind in Abbildung 4.28 veranschaulicht.

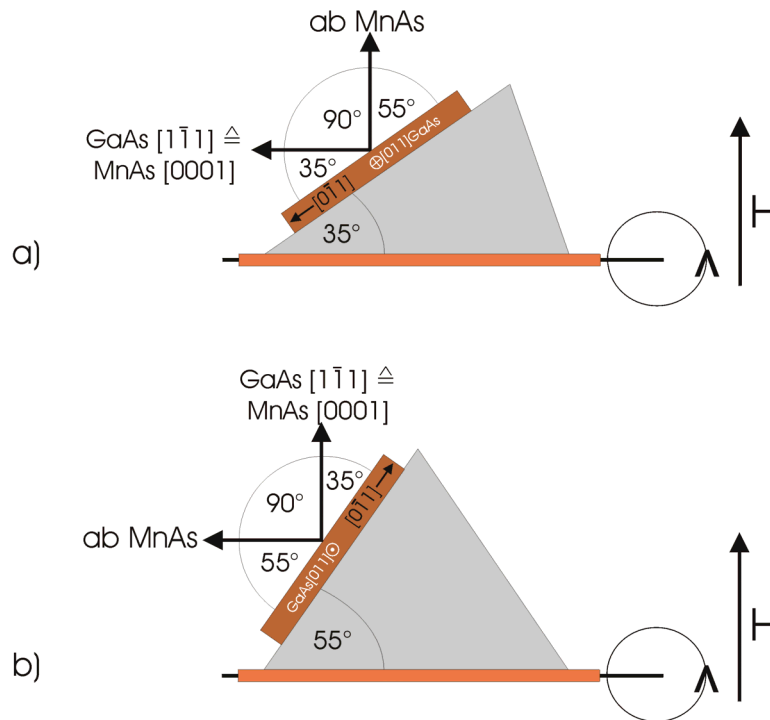


Abbildung 4.28: Ausrichtung der Rotationsachse parallel zu ausgezeichneten Richtungen der Mn(Ga)As-Cluster durch Einfügen von Kunststoffkeilen:

a) *Rotationsachse* parallel zur schweren Magnetisierungsrichtung  $[0001]MnAs$ , äußeres Magnetfeld kann nun in MnAs-Basalebene rotiert werden

b) Messung der *Magnetisierung* parallel zur schweren Magnetisierungsrichtung  $[0001]MnAs$

Aufgrund der schon beschriebenen apparativen Beschränkungen, waren diese Messungen im Zeitrahmen dieser Arbeit noch nicht durchführbar. Für die detaillierte Aufklärung der magnetische Anisotropie sind sie für die Zukunft geplant. Aus Sicht des Einsatzes der Cluster-Hybridstrukturen für Bauelemente der Spinelektronik geben die relativ zu den ausgezeichneten GaAs-Kristallrichtungen ermittelten Informationen zur Anisotropie allerdings bereits wertvolle Aussagen. Dort sind genau diese auf die GaAs:Mn-Matrix ausgelegten Richtungen von besonderem Interesse.

## 4.5 Co-Dotierung und erste Bauelemente

Eine Schlüsselanwendung für den Einsatz magnetischer Halbleiter in der Spinelektronik sind LED- und Laser-Bauelemente. Ein wichtiges Element ist dabei ein magnetischer Halbleiter mit n-Typ Transporteigenschaften. In diesem Kapitel wird dazu die Entwicklung der Te Co-Dotierung von Mn(Ga)As-Cluster-Hybridschichten diskutiert. Zunächst werden die Proben vorgestellt (4.5.1) und mittels SIMS-Untersuchungen der Te-Einbau untersucht (4.5.2). An Proben ohne Clusterbildung werden dann Ladungsträgerkonzentrationen mittels Hall-Messungen bestimmt (4.5.3). Anschließend wird die erfolgreiche Co-Dotierung einer Cluster-Hybridschicht und der damit erzielte n-Typ Ladungsträgertransport an einem Bauelement demonstriert (4.5.4). Die Hybridschicht wird dazu in eine Laserstruktur integriert und die elektrischen und optischen Eigenschaften untersucht. Die Steuerung des Strompfades (4.7.3) leitet dann über in den Ausblick und die Zusammenfassung (Kapitel 5).

### 4.5.1 Co-Dotierung in Mn(Ga)As/GaAs:Mn-Hybridstrukturen

Vom Spintransport ist bekannt, daß die Spin-Dephasierung für den Transport über Löcher sehr schnell erfolgt (Kap. 2.1.1). Die Löcher verlieren nach Verlassen des Spin-Aligners ihre definierte Spinausrichtung (Alingment) bevor sie beispielsweise im aktiven Bereich einer LED- oder Laserstruktur rekombinieren können. Günstiger ist es, Elektronen für den Spintransport zu nutzen.

Denkt man zum Beispiel an das Mischkristallsystem  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$  als ferromagnetisches Material, so tritt hier durch die Mn-Akzeptoren eine p-Dotierung der GaAs:Mn-Matrix in hoher Konzentration auf. Bei den mittels MBE (Kap. 2.2.2) hergestellten Schichten werden p-Dotierungen der Größenordnung  $10^{20}$  Mn-Atome/cm<sup>3</sup> erreicht [Ohno(1998)]. Bei diesem System ist die hohe p-Dotierung gleichzeitig verantwortlich für die ferromagnetische Wechselwirkung. Die Löcher sind dort für die ferromagnetische Wechselwirkung von essentieller Bedeutung, eine besonders hohe Lochdichte ist erwünscht. Eine Co-Dotierung der Schichten hin zur n-Leitung steht damit in Konkurrenz zum Ferromagnetismus<sup>6</sup>.

---

<sup>6</sup>Als eine Möglichkeit spinpolarisierte Löcher zur Erzeugung spinpolarisierter Elektronen zu nutzen,

Ein besonderer Vorteil des Mn(Ga)As/GaAs:Mn-Hybridsystems ist, daß die Unvereinbarkeit von Ferromagnetismus und Co-Dotierung zur n-leitenden Matrix nicht gilt. Die Hybridschichten setzen sich zusammen aus den für den Ferromagnetismus verantwortlichen Clustern und der umgebenden GaAs:Mn-Matrix. In dieser Matrix wird lediglich eine Mn-Konzentration bis zur Mn-Löslichkeitsgrenze von  $4 * 10^{19}$  Mn-Atome/cm<sup>3</sup> erreicht. Bei Raumtemperatur und damit noch unvollständiger Aktivierung werden dabei durch Hall-Messungen typischerweise p-Ladungsträgerkonzentrationen der Größenordnung  $10^{18}$ cm<sup>-3</sup> ermittelt. Wie sich zeigen wird, läßt sich diese mittels Te-Codotierung kompensieren und schließlich in n-Typ Transporteigenschaften einer GaAs:Mn,Te-Matrix umkehren, bei voller Erhaltung der ferromagnetischen Eigenschaften der Mn(Ga)As-Cluster. Ziel ist es, ein Material zur Generierung spinpolarisierter Elektronen zu entwickeln.

In einem ersten Schritt werden Proben vorgestellt, bei denen Mn lediglich in geringer Konzentration eingesetzt wurde (Dotierbereich). Bei einem Mn/Ga-Verhältnis von 0,5 % ist so jeweils eine GaAs:Mn-Matrix ohne Clusterbildung entstanden. Allerdings war der Mn-Einbau damit trotzdem schon nahe der Löslichkeitsgrenze gewählt. Daraus entstand eine Probenserie mit steigenden Te-Konzentrationen. Als Te-Quelle kam Diethyltellur zum Einsatz. Neben einer Vergleichsprobe ohne Te, wurden Te/Ga-Verhältnisse von  $5 * 10^{-5}$  bis  $8 * 10^{-4}$  eingestellt. An diesen Proben kann sehr gut der Te-Einbau und die damit einher gehenden Veränderungen der elektrischen Eigenschaften durch Hall-Messungen untersucht werden, ohne daß Einflüsse von Segregation und Clusterbildung berücksichtigt werden müssen. Damit eignen sich diese Schichten auch für den Aufbau von Multischichtstrukturen zur anschließenden SIMS-Analyse. Andererseits sind diese Schicht in der p-Dotierung aufgrund dergleichen Mn-Konzentration in der Matrix vergleichbar zu Cluster-Hybridschichten.

#### 4.5.2 SIMS-Untersuchungen

Zur Untersuchung des Einbauverhaltens von Te in GaAs:Mn-Schichten wurde eine Multischichtstruktur zur Analyse mittels SIMS (Sekundärionen Massenspektrometrie) gewachsen [M. Lampalzer(2004)]. Bei  $500^{\circ}C$  wurden abwechselnd  $150\text{ nm}$  dicke Schichten GaAs:Mn und GaAs abgeschieden. Die Wachstumsgeschwindigkeit betrug  $500\text{ nm/h}$ , das Mn/Ga-Verhältnis 0,5 %. So konnte der Te-Einbau sowohl in GaAs als auch in GaAs:Mn untersucht und Wechselwirkungen zwischen Te- und Mn-Einbau aufgeklärt werden. Der Te-Partialdruck wurde ebenfalls relativ zur Ga-Quelle angepaßt und für das Te/Ga-Verhältnis Werte zwischen  $5 * 10^{-5}$  und  $8 * 10^{-4}$  gewählt. Die Teststruktur enthielt zusätzlich Vergleichsschichten ohne Te-Einbau. In Abbildung 4.29 ist das zugehörige SIMS-Profil dargestellt.

---

wurde der Einsatz einer Tunneliode [E. Johnston-Halperin(2002)] beschrieben.

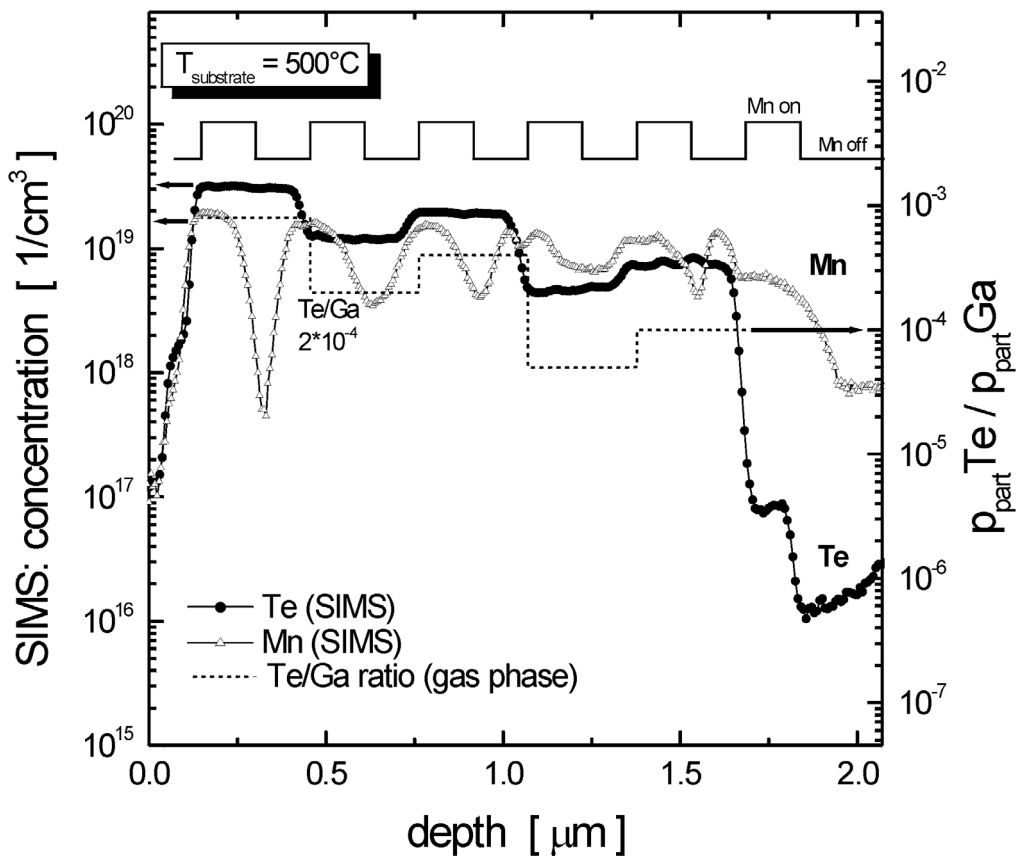


Abbildung 4.29: SIMS-Profil: Te(●)- und Mn(△)-Einbau in Abhängigkeit des in der Gasphase eingestellten Te/Ga-Verhältnisses (···) und der geschalteten Mn-Quelle (—)

Auf der horizontalen Achse ist die Position relativ zur Oberfläche der Schichtstruktur angegeben. Das in der Gasphase eingestellte Te/Ga-Verhältnis ist auf der rechten Vertikalen in logarithmischer Skala aufgetragen, in der Grafik als unterbrochene Linie dargestellt. Zusätzlich gibt die oberste (durchgezogene) Linie an, ob Mn in den Reaktor geschaltet war. Auf der linken logarithmisch skalierten Vertikalen sind die mittels SIMS-Analyse ermittelten absoluten Atom-Konzentrationen pro  $\text{cm}^3$  angegeben, die Skala gilt dabei sowohl für die ermittelte Te- als auch Mn-Konzentration. In der Grafik sind die Meßpunkte der Te-Konzentration als geschlossen Kreise (●) dargestellt, die Mn-Konzentration als offene Dreiecke (△). Zur besseren Orientierung wurden die Meßpunkte mit einer durchgängigen Linie verbunden.

Das SIMS-Profil beginnt auf der rechten Seite mit einer GaAs- BUFFERSCHICHT, die bei  $650^{\circ}\text{C}$  abgeschieden wurde. Man kann hier einen Mn-Hintergrund von rund  $8 \cdot 10^{17}$  Mn-Atome/ $\text{cm}^3$  ablesen. Dies ist der typische Wert innerhalb einer Serie von Mn-Experimenten, Details wurden bereits im Abschnitt (4.2.2) beschrieben. Es schließt sich eine Wachs-

tumsunterbrechung zum Absenken der Temperatur auf  $500^\circ\text{C}$  an. Aus den nachfolgenden Schichten ist deutlich zu erkennen, wie gut die tatsächlich eingebaute Te-Konzentration dem eingestellten Te/Ga-Verhältnis folgt. Die in den GaAs-Zwischenschichten gemessenen Te-Konzentrationen belegen, daß dieser Einbau bei einer Wachstumstemperatur von  $500^\circ\text{C}$  unabhängig davon erfolgt, ob zusätzlich Mn am Wachstum beteiligt war oder nicht. In Abbildung 4.30 sind die ermittelten Te-Konzentrationen zusätzlich aufgetragen. Dabei ist die in der SIMS-Analyse bestimmte Te-Konzentration zwei- bis dreimal so hoch wie durch die einzelnen Verhältnisse der Partialdrücke vorgegeben. Dies weist auf eine höhere Zerlegungsrate von DETe im Vergleich zu TEGa bei  $500^\circ\text{C}$  hin.

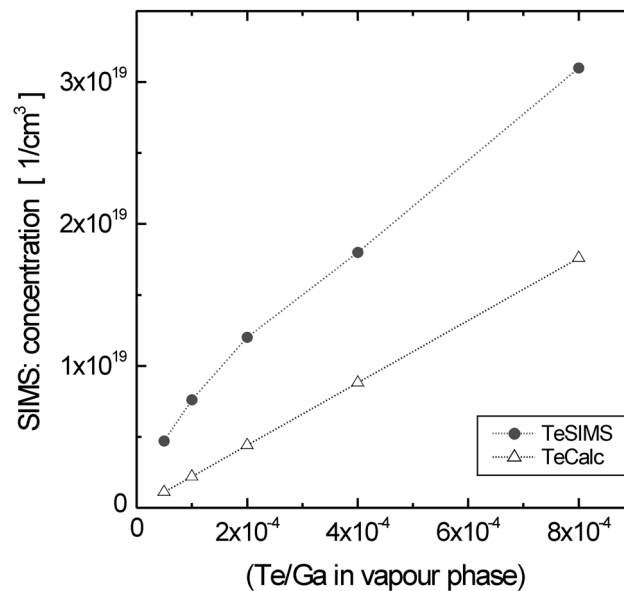


Abbildung 4.30: Te-Einbau in die GaAs:Mn-Matrix: aus SIMS-Profil (●) bestimmt und berechnet (△) über das Verhältnis der Partialdrücke von Te und Ga (unter Annahme gleicher Effizienz der Zerlegung der Quellsbstanzten bei  $500^\circ\text{C}$ )

Für den Mn-Einbau deutet sich bereits an, daß die Zufuhr von Te zu einer Steigerung führt. In hier nicht vorgestellten Untersuchungen zur Wachstumstemperatur  $600^\circ\text{C}$  zeigte sich eine besonders starke Wechselwirkung zwischen Mn- und Te-Einbau, die damit auch das Erreichen des n-Typ Ladungsträgertransportes erschwerte. Daher wurden die Cluster-Hybridsschichten in der Folge für die Wachstumstemperaturen  $500^\circ\text{C}$  und  $550^\circ\text{C}$  optimiert.



### 4.5.3 Hall-Messungen

Zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften mittels van-der-Pauw Hall-Messungen wurden fünf Einzelschichten [M. Lampalzer(2004)] hergestellt. Wie in der Multischichtstruktur der SIMS-Analyse war ein Mn/Ga-Verhältnis von 0,5 % eingestellt, auch für die Te/Ga-Verhältnisse wurden dieselben Werte wie zuvor gewählt. Dabei wurden insgesamt die Partialdrücke entsprechend des Wechsels zur Wachstumstemperatur  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgesenkt (Kap. 3.1.2). Der Mn-Einbau liegt auch hier etwas unterhalb der Löslichkeitsgrenze, es entstehen keine Cluster. Bei diesen Mn-Konzentrationen sind für Hall-Messungen zusätzliche magnetische Wechselwirkungen mit den Mn-Spins vernachlässigbar.

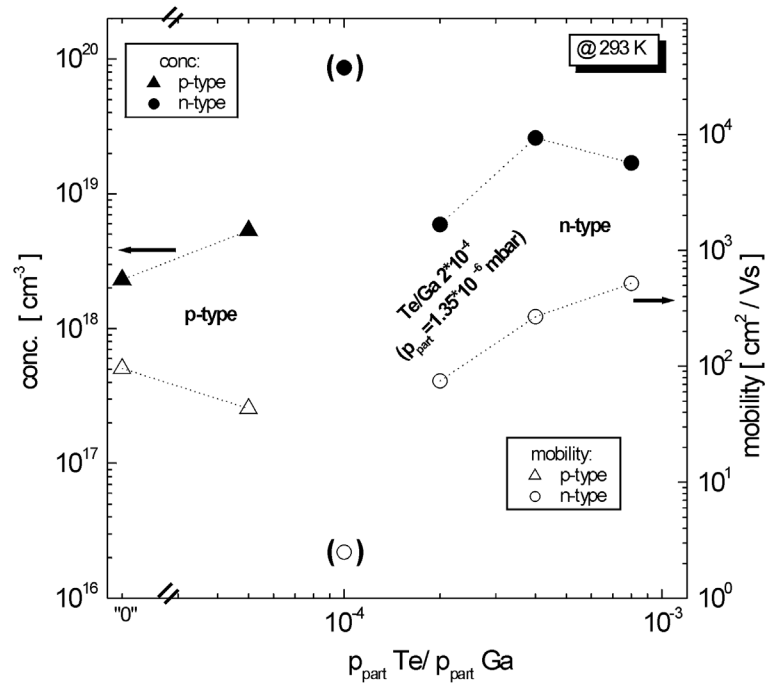


Abbildung 4.31: Hall-Messungen: Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der Te Co-Dotierung; zunächst p-Typ Ladungsträgertransport, für  $\text{Te/Ga} = 2 \cdot 10^{-4}$  erfolgreicher Wechsel zu n-Typ

Die typische p-Typ Ladungsträgerkonzentration in diesen GaAs:Mn-Schichten beträgt bei Raumtemperatur  $2,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Eine geringe Zufuhr von Te (Mn/Ga-Verhältnis  $0,5 \cdot 10^{-4}$ ) führt zunächst zu einer Erhöhung der Löcherkonzentration auf  $5,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (Abb. 4.31). Dies bestätigt den bereits im SIMS-Profil beobachteten Effekt, daß Te den Einbau von Mn begünstigt. Gleichzeitig sinkt die Beweglichkeit vorrangig durch Kompensationseffekte von  $95 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  auf  $43 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Für Te/Ga-Verhältnisse oberhalb von  $2 \cdot 10^{-4}$  tritt der beabsichtigte Wechsel zum n-Typ Ladungsträgertransport auf, mit Ladungsträgerkonzentrationen zwischen  $5,9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und  $2,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Die Beweglichkeit steigt dabei von  $75 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  auf  $520 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  in Verbindung mit dem wachsenden Te/Ga-Verhältnis. In der Zone um das Te/Ga-Verhältnis  $1 \cdot 10^{-4}$  sind die Meßwerte nicht zuverlässig. Mit dem Wechsel von p-Typ nach n-Typ Ladungsträgertransport durchläuft hier die Hall-Konstante (und damit die Hall-Spannung) einen Vorzeichenwechsel. Es treten daher Hall-Spannungen um  $0 \text{ V}$  herum auf. Die Daten sind deshalb unter diesen Bedingungen nur als Anhaltspunkt in Klammern dargestellt. Der Wechsel im Ladungsträgertransport von p-Typ nach n-Typ ereignet sich genau bei dem Te/Ga-Verhältnis ( $2 \cdot 10^{-4}$ ), bei dem zuvor auch im SIMS-Profil die Te-Konzentration mit der Mn-Konzentration vergleichbar war.

Alle bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf die Co-Dotierung von GaAs:Mn-Schichten ohne Cluster. Doch auch die Cluster-Hybridschichten weisen in ihrer GaAs:Mn-Matrix keine größere Mn-Konzentration auf, denn gerade die Mn-Löslichkeitsgrenze ist der Auslöser für Segregation und anschließende Clusterbildung. Es läßt sich daher ableiten, daß in den Cluster-Hybridschicht eine Co-Dotierung der GaAs:Mn-Matrix analog erfolgen kann. Die Interpretation von Messungen des Magnetostransportes ist aber in diesen Schichten mit ferromagnetischen Mn(Ga)As-Clustern wesentlich komplizierter. Weitere Experimente<sup>7</sup> dazu finden sich in [S. Ye(2003a)], [S. Ye(2003b)], [T. Hartmann(2003)], theoretische Beschreibungen in [C. Michel(2004)], [Michel(2003)]. Hall-Messungen zur Bestimmung des Ladungsträgertransports sind daher nur bedingt geeignet. Das entscheidende Kriterium im Hinblick auf die angestrebten Anwendungen ist aber, daß die Umkehr zum n-Typ Ladungsträgertransport einer solcher Hybridschicht auch in Bauelementstrukturen funktioniert. Dies gilt es besonders auch angesichts der unausweislich hohen Ladungsträgerkompensation in den Schichten zu zeigen. Dies wird im folgenden Kapitel zusammen mit der Erhaltung der ferromagnetischen Eigenschaften demonstriert.

#### 4.5.4 Erste Bauelemente

Zur Demonstration der technisch einsetzbaren Te Co-Dotierung wurde eine Laser-Struktur auf einem  $p^+$  GaAs(100) Substrat abgeschieden und deren Lichtleistung untersucht. Abbildung (4.32) zeigt die gewählten Schichtfolgen für LED- und Laser-Strukturen. Abgesehen von der magnetischen Halbleiterschicht entspricht dieser Aufbau weitgehend einem Standarddesign für Halbleiterlaser. Wie schon in Abschnitt (4.2.2) beschrieben, liegt ohne Wechsel des Suszeptors der typische Mn-Hintergrund einer nominell undotierten GaAs-Schicht in der Größenordnung von  $10^{17} \text{ Mn-Atome/cm}^3$ . Die daraus resultierende p-Dotierung würde sich nachteilig auf den (GaIn)As-Quantenwell der Laserstruktur auswirken. Für die Wachstumsexperimente standen hier allerdings zwei Epitaxie-Anlagen des Typs Aixtron 200 zur Verfügung. Eine mit Stickstoffgas gefüllte Handschuhbox er-

---

<sup>7</sup>Es entsteht zum Thema Transporteigenschaften von magnetischen Halbleitern eine Dissertation von Shuangli Ye am Fachbereich Physik der Universität Marburg

möglichte zudem den Austausch von Wafern zwischen beiden Anlagen ohne Schädigung der Wachstums Oberfläche durch Sauerstoff. Zur Vereinfachung basieren daher LED- und Laser auf dergleichen in der zweiten Anlage vorbereiteten Struktur und sind daher bis zu der mit „transfer“ bezeichneten Linie identisch aufgebaut. Verzichtet man auf diese Option, kann der Transfer zwischen beiden Anlagen auch erst direkt vor dem Wachstum der Hybridschicht erfolgen. Als weitere Optimierung würde der störende Einfluß einer Mn-Hintergrunddotierung dann vollständig eliminiert werden.

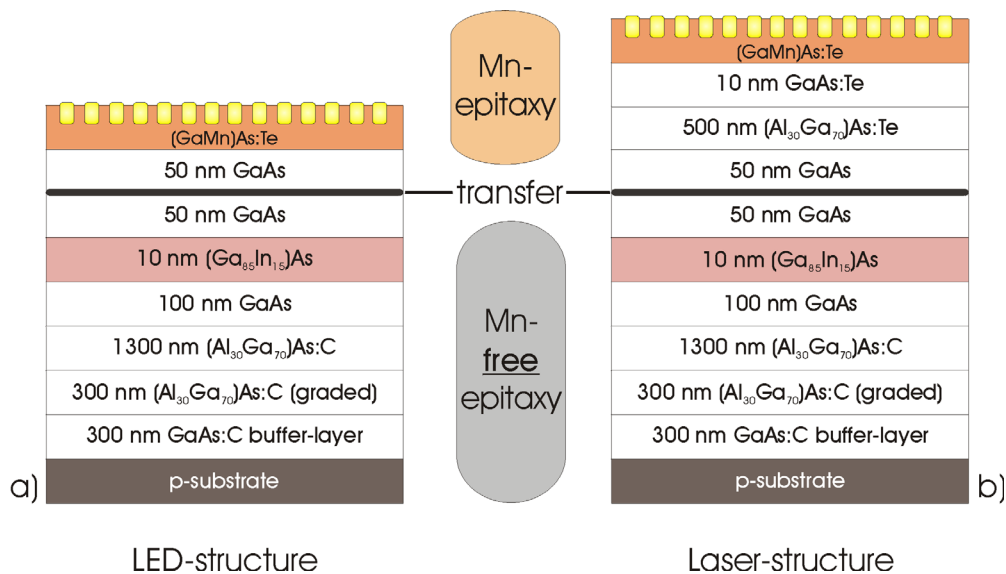


Abbildung 4.32: Teststrukturen (LED/Laser) mit integrierter Cluster-Hybridschicht zur Untersuchung der elektrischen und optischen Eigenschaften, Linie markiert Transfer zwischen zwei Epitaxieanlagen zur Vermeidung der Mn-Hintergrunddotierung

Mit Hinblick auf die angestrebten Teststrukturen zur Spininjektion wurde die im Laser zur Führung des Lichtfeldes benötigte obere  $\text{Al}_{30}\text{Ga}_{70}\text{As}$ -Schicht von  $1300\text{ nm}$  auf  $500\text{ nm}$  reduziert. Für die LED-Struktur wird sie ohnehin nicht benötigt. Der Weg der Ladungsträger zwischen der Hybridschicht (Spin-Aligner) ist so verkürzt im Sinne einer Reduktion der Spin-Dephasierung der Elektronen. Auf die Erfordernisse zur Erzeugung von Spinpolarisation und Spintransport wurde bereits im Abschnitt 2.1 eingegangen.

Als Hybridschicht für das erste Laser-Bauelement wurde zunächst eine  $500\text{ nm}$  dicke  $500^\circ\text{C}$ -Referenzschicht verwendet, die mit einem  $\text{Te/Ga}$ -Verhältnis von  $1 \cdot 10^{-3}$  codotiert wurde. An der Schichtstruktur (Abb. 4.32) läßt sich erkennen, daß nur ein erfolgreich erzielter n-Typ Ladungsträgertransport in der Hybridschicht zum beabsichtigten pn-Übergang führt. Für die weiteren Untersuchungen wurden die Bauelementstruktur mit Goldkontaktschichten bedampft („prozessiert“). Der obere Kontakt („n-Seite“) wurde mit Hilfe einer Maske als  $50\ \mu\text{m}$  und  $100\ \mu\text{m}$  breite Streifen ausgeführt. Es wurden daraus  $1\text{ mm}$  lange Breitstreifenlaser gespalten.

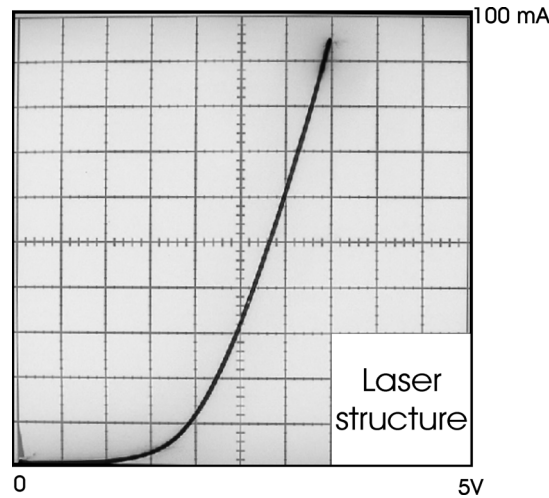


Abbildung 4.33: I/U-Kennlinie der prozessierten Laserstruktur in Vorwärtsrichtung

In einem ersten Schritt wurde zunächst die elektrische Kennlinie dieser Laserstruktur aufgenommen und vom Leuchtschirm des Kennlinienschreibers in die Abbildung 4.33 übernommen. Auf der horizontalen Achse ist die angelegte Spannung aufgetragen, auf der vertikalen der zugehörige Strom durch das Bauelement. Man erkennt deutlich die typische I/U-Kennlinie eines pn-Übergangs in Vorwärtsrichtung (Diodenkennlinie). Als wichtiges Ergebnis beweist der erzielte pn-Übergang, daß die Co-Dotierung der Hybrid-schicht mit Te auch in Bauelementen erfolgreich eingesetzt werden kann. Der zunächst von den Mn-Akzeptoren in der GaAs:Mn-Matrix ausgehende p-Typ Ladungsträgertransport konnte erfolgreich durch den zusätzlichen Einbau von Te nach n-Typ umgewandelt werden. Damit ist eine wichtige Voraussetzung für die Anwendbarkeit in der Spin-(Opto-) Elektronik erfüllt.

Die Einsatzspannung kann zu  $1,7\text{ V}$  extrapoliert werden, in Sperrichtung betrieben ist die Durchbruchspannung größer als  $11\text{ V}$ . Die Einsatzspannung ist vergleichbar mit den für GaAs bei Raumtemperatur aufgrund der Bandlücke zu erwartenden Wert im Bereich um  $1,43\text{ V}$ , so daß nur ein kleiner zusätzlicher Spannungsabfall verursacht wird. Der hier erreichte Wert von  $270\text{ mV}$  belegt, daß die Widerstände insgesamt sehr klein sind, somit also besonders auch die Co-Dotierung sehr effektiv ist.

Zusätzlich zu den elektrischen Daten wurde auch die optische Ausgangsleistung bestimmt. Ein Breitstreifenlaser wurde dazu bei Raumtemperatur im Pulsbetrieb untersucht. Die zugehörige Strom-Lichtleistung-Kurve ist in Abbildung (4.34) dargestellt. Schon in dieser Struktur konnte bereits eine deutliche Laseraktivität erreicht werden. Dies spricht dafür, daß mit zukünftigen Optimierungen diese Bauelementeigenschaften noch deutlich gesteigert werden können.

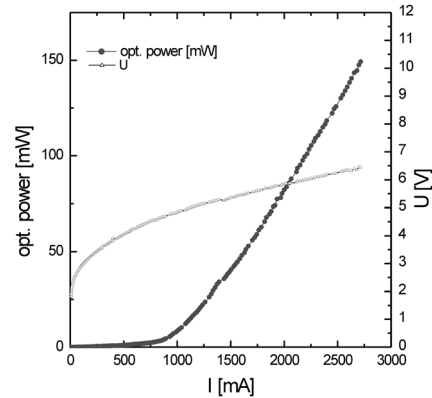
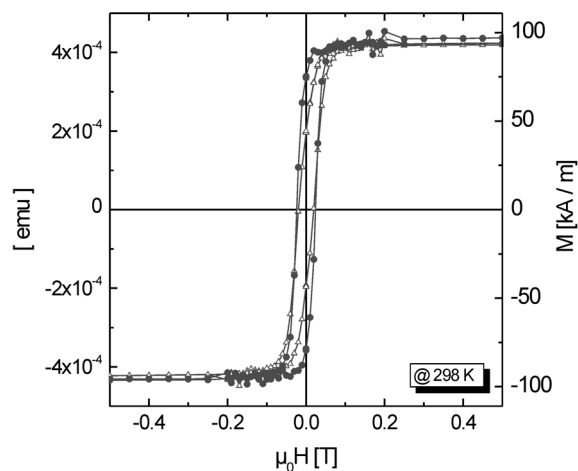


Abbildung 4.34: Strom-Lichtleistung-Kurve: deutliche Laseraktivität

Bislang bezogen sich alle Untersuchungen auf den Einsatz der  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Referenzschicht für die Hybridstruktur. Laser- und LED-Bauelemente lassen sich aber ebenso aus den im Abschnitt 4.7.2 vorgestellten Schichten mit reduzierter GaAs:Mn-Matrix aufbauen. Dies gilt insbesondere für die  $150\text{ nm}$  dicke Hybridschicht mit den besten erzielten Magnetisierungswerten (Abb. 4.56). Eine solche Schicht wurde ebenfalls mit Te co-dotiert und in eine Laserstruktur integriert. Nach der Prozessierung zeigten sich hier vergleichbare elektrische Eigenschaften zu den bislang in diesem Abschnitt diskutierten. Im selben Epitaxie-Run war die Laserstruktur auch auf einem zweiten GaAs(100) s.i. Substratstück abgeschieden worden. Diese wurde mittels SQUID-Magnetometer untersucht. In Abbildung (4.35) sind die Messungen dieser Probe ( $\Delta$ ) und der nicht co-dotierten  $150\text{ nm}$  Hybridschicht ( $\bullet$ ) gegenübergestellt.

Abbildung 4.35: Ferromagnetismus bei Raumtemperatur: a)  $150\text{ nm}$  Hybridschicht p-Typ ( $\Delta$ ) (aus Abb. 4.56), b) co-dotierte Vergleichsprobe n-Typ ( $\bullet$ )

Die Messung bei Raumtemperatur zeigt, daß die guten ferromagnetischen Eigenschaften auch nach Co-Dotierung und Integration in eine Laserstruktur unverändert erhalten bleiben. Es bestätigt sich, daß die ferromagnetische Kopplung in den Mn(Ga)As-Clustern der Hybridschichten unabhängig von den Eigenschaften des Ladungsträgertransportes in der GaAs:Mn-Matrix ist. Darin unterscheiden sich die Hybridschichten von den verdünnt-magnetischen III/V-Halbleitern (Kap. 2.2.2) [T. Dietl(2000)], [T. Kondo(2003)]. Damit ist es gelungen, insgesamt eine Teststruktur zur Spin-Injektion herzustellen, mit einer bei Raumtemperatur nutzbaren ferromagnetischen Hybridschicht, die zudem n-Typ Ladungsträgertransport bietet [M. Lampalzer(2004)]. Zusätzlich sind gute Integrationsmöglichkeiten in GaAs-basierende Schichtsysteme gewährleistet.

## 4.6 Überwachsexperimente / Multischichtstrukturen

### 4.6.1 Einführung

Eine wichtige Voraussetzung im Hinblick auf die Nutzung von ferromagnetischen Cluster-Hybridschichten (beispielsweise als Spin-Aligner) ist die Möglichkeit zur Integration in Multischichtstrukturen (Abb. 4.36). Für komplexere Bauelemente ist es zwingend erforderlich, die Hybridstruktur zu überwachen und sie so in die Schichtfolge einbetten zu können.

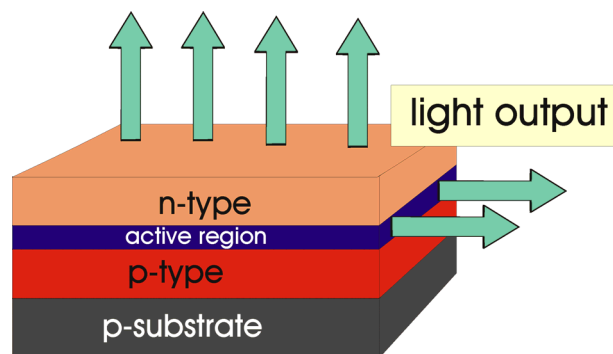


Abbildung 4.36: Modellhafte Darstellung einer Multischichtstruktur, beispielsweise zum Nachweis von Spin-Polarisation

In den Veröffentlichungen der mittels MBE erzeugten Cluster-Hybridschichten finden sich meist keine direkten Angaben, in wie weit sich dieses Schichten überwachen lassen. Werden dabei die Cluster nicht durch Mn-Ionenimplantation [P. J. Wellmann(1997)] erzeugt, sondern gehen aus (GaMn)As-Schichten hervor, können beispielsweise Übergitterstrukturen (GaMnAs/InGaAs [Jo De Boeck(1998)], GaMnAs/AlAs [M. Tanaka(2001)]), schon vor der Clusterbildung angelegt werden. Werden allerdings die Parameter des für die Clusterentstehung nötigen Ausheizens (Annealing) nicht optimal gewählt, so können die Cluster so groß werden, daß sie in die Zwischenschichten hineinwachsen und das GaAs:MnAs/InGaAs-Übergitter<sup>8</sup> zerstören [Jo De Boeck(1998)]. Aber selbst für Schichten des verdünnt-magnetischen (Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)As-Mischkristalls (Kap. 2.2.2) gestaltet sich das Überwachen schwierig, sobald dazu höhere Wachstumstemperaturen nötig werden [N. Samarth(2003)].

Angesichts der zentralen Bedeutung werden daher im folgenden die Überwachsexperimente der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Cluster-Hybridschichten detailliert diskutiert. Es zeigt sich, daß dies darüber hinaus einen wichtigen Beitrag zum Verständnis des Clusterwachstums allgemein liefert.

<sup>8</sup>Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit legen nahe, daß hier die AlAs-Zwischenschichten gesondert zu betrachten sind.

### Übersicht: Überwachsexperimente

Zunächst wäre zu erwarten, daß die Mn(Ga)As/GaAs:Mn-Hybridschichten idealerweise mit GaAs zu überwachsen wären (4.6.2). Allerdings stellt sich heraus, daß trotz aufgewachsener 500 nm GaAs-Schicht Cluster an der Oberfläche auftreten. Zur Deutung dieser Ergebnisse wird ein Überwachmodell (4.6.3) formuliert. Im Anschluß werden Möglichkeiten der Verifikation diskutiert und dazu der Übergang zum Überwachsen mit  $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)\text{As}$  motiviert. Das Überwachmodell wird mittels EDX auf Nanometerskala bestätigt (4.6.4) und aus den gewonnenen Erkenntnissen AlAs als alternatives Material zum Überwachsen ermittelt. Die Eignung von AlAs wird mittels TEM-Untersuchungen belegt (4.6.5) und führt die Clusterintegration in Multischichtstrukturen zu einem erfolgreichen Abschluß.

Der schon erwähnten Bedeutung für das Clusterwachstum allgemein ist das sich anschließende Kapitel (4.7) zu den Folgerungen gewidmet. Darin wird auch ein Sonderfall des Überwachsens untersucht, es werden Cluster-Hybridschichten verschiedener Dicke miteinander verglichen (4.7.1).

#### 4.6.2 Überwachsexperimente mit GaAs

Untersucht man das Überwachsen der Hybridschichten, so kann man zunächst die beiden Komponenten Mn(Ga)As-Cluster und GaAs:Mn-Matrix getrennt betrachten:

1. Von der GaAs:Mn-Matrix ist durch SIMS-Untersuchungen (Kap. 4.2.2) bekannt, daß sie eine typische Mn-Konzentration von rund  $4 * 10^{19}$  Mn-Atome/cm<sup>3</sup> enthält. XRD-Messungen (Abb. 4.6) an diesen Schichten bestätigen, daß der Unterschied in der Gitterkonstanten dieses GaAs:Mn und GaAs unterhalb der HR-XRD-Auflösungsgrenze liegt. Bei faktisch gleichen Gitterkonstanten ist von dieser Seite keine Einschränkung für das Überwachsen mit GaAs zu erwarten.
2. Betrachtet man andererseits die Mn(Ga)As-Cluster, so weiß man aus den TEM-Untersuchungen des Abschnitts (4.3.3), daß die Cluster nach Anpassung durch ein Koinzidenzgitter defektfrei in die sie umgebende GaAs:Mn-Matrix eingebettet sind - trotz unterschiedlicher Gitterkonstanten und Kristallstruktur. Ein Ergebnis dieser Untersuchungen ist darüber hinaus, daß auch die Cluster selbst von homogener Struktur sind. Zudem zeigt beispielsweise die Abbildung 4.7 a) daß dort bereits ein „vergrabener“ Cluster komplett in die GaAs:Mn-Matrix eingebettet worden ist.

Aus der Kombination der beiden Punkte wäre zu erwarten, daß das Überwachsen der Cluster bzw. Hybridschichten mit GaAs möglich sein sollte.



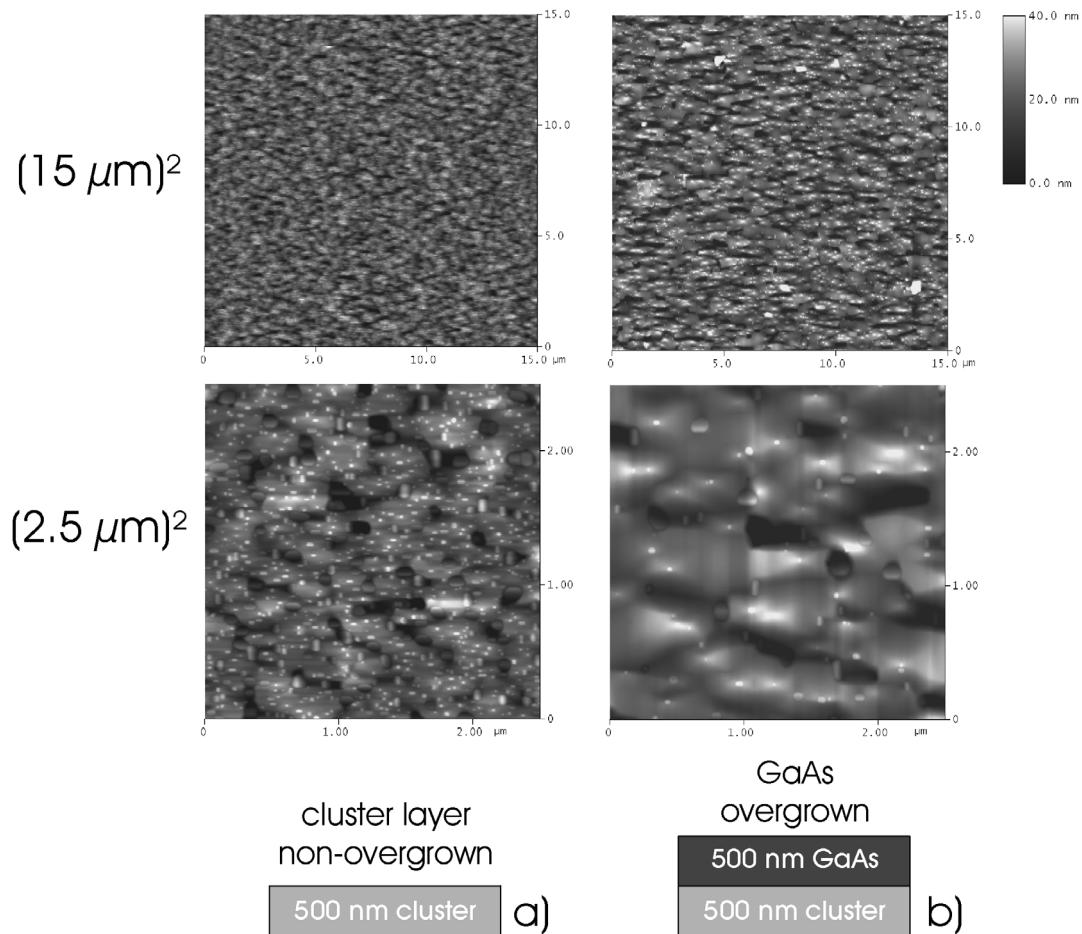


Abbildung 4.37: Überwachsexperimente zu Hybridstrukturen, jeweils im  $15 \mu\text{m}$  und im  $2,5 \mu\text{m}$  Maßstab: (a)  $500^\circ\text{C}$ -Referenz, nicht überwachsen (b) Vergleichsprobe, aber jetzt im selben Epitaxieprozeß zusätzlich mit  $500 \text{ nm}$  GaAs überwachsen

### AFM-Untersuchungen

Zur detaillierten Untersuchung der Überwachseigenschaften wurde zunächst mit dem Wachstum einer  $500 \text{ nm}$  dicken  $\text{Mn}(\text{Ga})\text{As}/\text{GaAs}:\text{Mn}$ -Hybridstruktur (entspricht  $500^\circ\text{C}$  Referenzschicht) begonnen und nach Abschalten der Mn-Quelle unter ansonsten unveränderten Bedingungen mit  $500 \text{ nm}$  GaAs überwachsen. Die zugehörigen AFM-Untersuchungen dieses GaAs-Überwachsexperimentes sind in 4.37 b) dargestellt. Als Vergleich zeigt die Abbildung 4.37 a) eine nicht überwachsene Hybridstruktur gleicher Wachstumsbedingungen. Für die AFM-Bilder beträgt der laterale Maßstab hier  $15 \mu\text{m}$  bzw.  $2,5 \mu\text{m}$ , in z-Richtung hingegen nur  $20 \text{ nm}$ . Damit ist die Darstellung 750-fach bzw. 125-fach überhöht. Das Bild a) wurde schon im vorigen Abschnitt zum Cluster-Wachstum (Abb. 4.5) dargestellt und diskutiert. Man erkennt sowohl kleinere linsenförmige Cluster als auch größere mehr kreisförmige Cluster.

Als wichtiges und überraschendes Ergebnis sieht man in Abbildung 4.37 b), daß das Überwachsen nicht zu einer glatten GaAs-Oberfläche geführt hat. Trotz der aufgewachsenen  $500\text{ nm}$  GaAs sind immer noch deutlich Cluster an der Oberfläche zu erkennen. Andererseits ist die GaAs-Oberfläche nicht geschlossen, es sind Vertiefungen (schwarze Farbkodierung) zu erkennen, die weiter als  $60\text{ nm}$  hineinreichen. Um den Ursachen dieser Clusterbildung in der nominellen GaAs-Schicht nachzugehen, wurden diese Proben zusätzlich mittels TEM untersucht.

### TEM-Untersuchungen

Die mittels TEM erzeugten Bilder 4.38 a) und b) sind das Pendant zu den zuvor gezeigten AFM-Bildern 4.37 a) und b). Die nicht überwachsene Schicht ist identisch der schon im vorigen Abschnitt zum Wachstum der Cluster (Abb. 4.7) vorgestellten Probe. Dabei ist zu bemerken, daß die TEM-Aufnahmen beider Proben maßstabgerecht ineinander kopiert wurden. Dadurch wird insbesondere ein direkter Vergleich zwischen der  $500\text{ nm}$  Referenzschicht und den ersten  $500\text{ nm}$  der überwachsenen Probe ermöglicht.

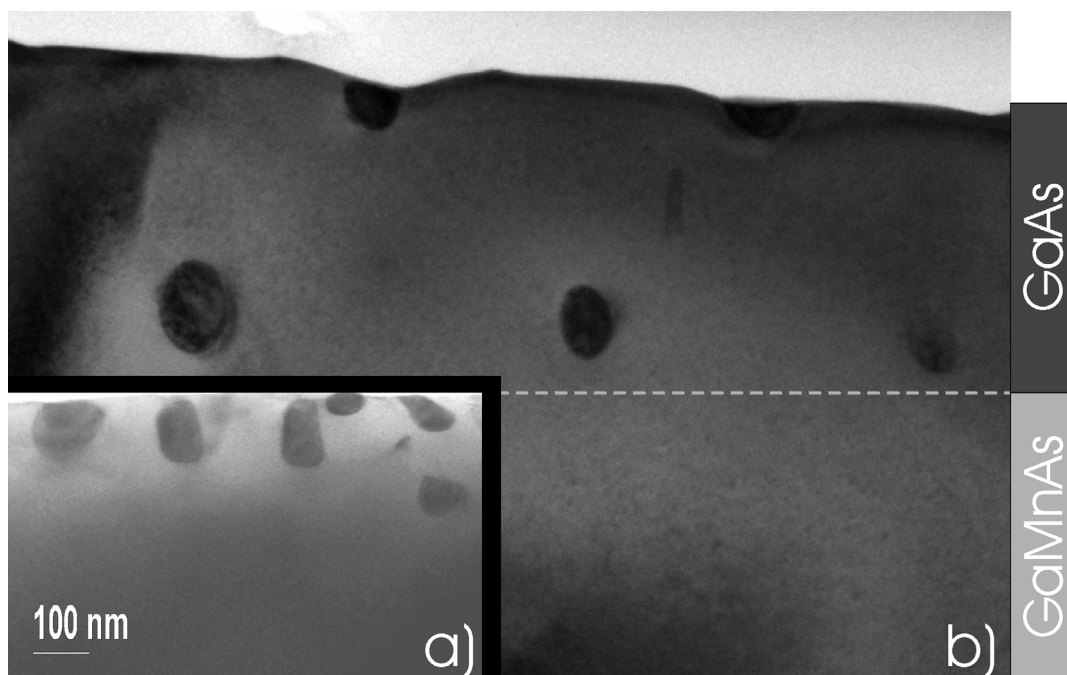


Abbildung 4.38: TEM-Untersuchungen: Überwachsexperimente zu Hybridstrukturen im selben Maßstab: (a)  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Referenz, nicht überwachsen; (b)  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Referenzschicht in diesem Epitaxieprozeß aber mit  $500\text{ nm}$  GaAs-überwachsen

Im Vergleich fällt bei der GaAs-überwachsenen Probe in Abbildung 4.38 b) auf, daß im Bereich der ersten  $500\text{ nm}$  dieser Schicht (unterbrochen dargestellte Linie) keine Cluster zu finden sind. Aber gerade während des epitaktischen Wachstum dieses Bereiches

war analog zur Referenzschicht a) die Mn-Quelle in den Reaktor geschaltet. Die ersten Cluster finden sich erstaunlicherweise erst oberhalb dieser 500 nm. Hier war die Mn-Quelle aber bereits zum Abscheiden einer GaAs-Schicht aus dem Reaktor geschaltet. Für das Wachstum dieses Teil der Epitaxieschicht wurde in der Gasphase kein Mn mehr angeboten!

Darüber hinaus finden sich über diesen Clustern noch weitere, die erst nahe der Oberfläche beginnen. Die TEM-Untersuchungen legen nahe, daß besonders oberhalb der Zwischenräume der vergrabenen Cluster diese Cluster gebildet werden. Dabei sollte man bezüglich der letzten Aussage nicht außer acht lassen, daß die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen in diesem Falle nur auf einer kleiner Zahlenbasis basieren können. Aber die Existenz von Clustern in der nominellen GaAs-Schicht bei gleichzeitigem Ausbleiben von Clustern in der eigentlichen GaMnAs-Schicht bestätigt sich wiederholt in diesen Proben. Was hier zunächst widersprüchlich erscheint, führt letztendlich zu einem genaueren Verständnis der für die Entstehung der Cluster verantwortlichen Wachstumsprozesse.

Nach der Vorstellung der Überwachsexperimente der 600 °C Referenzschichten, wird im nächsten Abschnitt aus den gewonnenen Ergebnissen ein Modell zur Erklärung des Überwachens der Cluster entwickelt.

### 600 °C Referenzschichten

Für die folgenden Überwachsexperimente (besonders zu AlAs) ist auch der Übergang zu Cluster-Hybridschichten der Wachstumstemperatur 600 °C notwendig. Zur besseren Vergleichbarkeit werden daher hier die zugehörigen GaAs-Überwachexperimente vorgestellt. AFM-Untersuchungen (Abb. 4.39) zeigen, daß die Ergebnisse aus den bei 500 °C gewachsenen Hybridschichten in gleicher Weise für die 600 °C Referenzschichten gelten. Auch für diese höhere Temperatur führt das Überwachsen nicht zu einer glatten GaAs-Oberfläche. Trotz der aufgewachsenen 500 nm GaAs sind immer noch deutlich Cluster an der Oberfläche zu erkennen. Die gegenüber der 500 °C Referenzschicht veränderten Clustergrößen und -formen entsprechen dabei der im Abschnitt 4.3.6 diskutierten Einflüssen der Wachstumstemperatur.

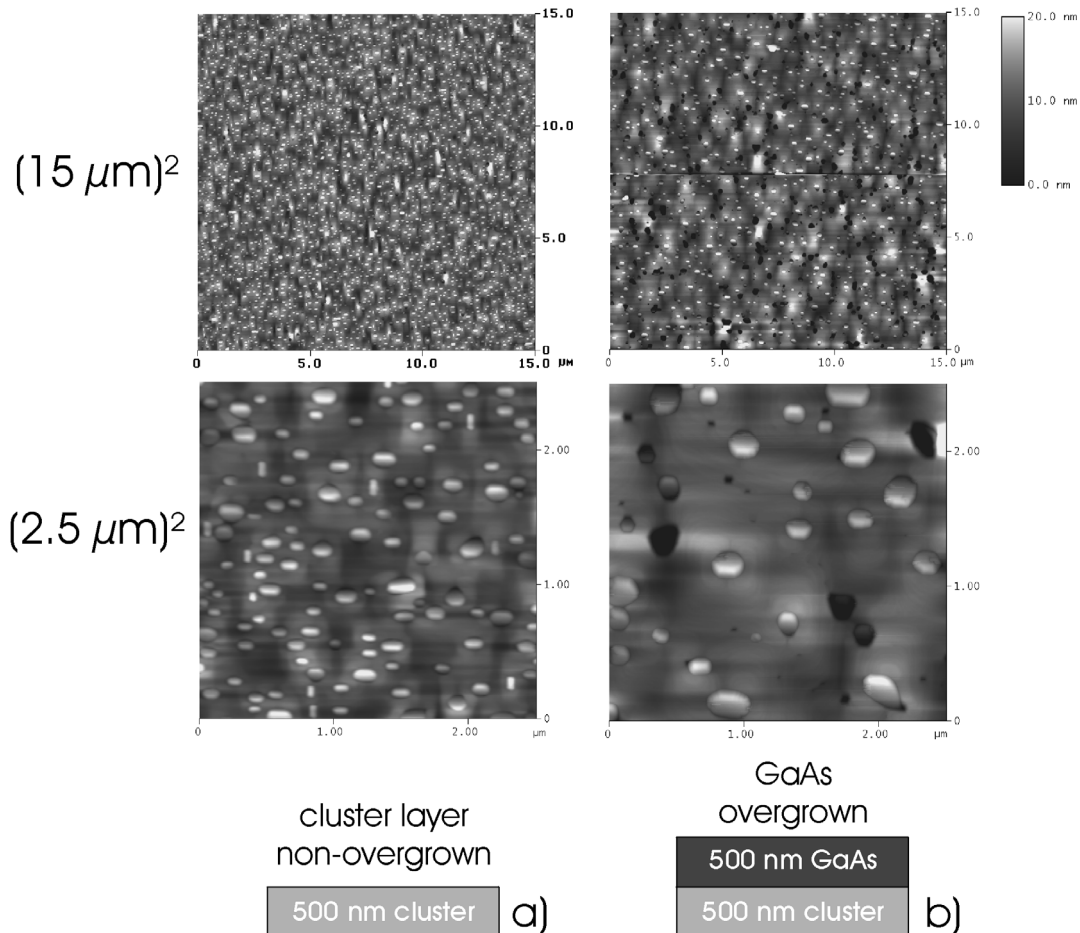


Abbildung 4.39: AFM-Untersuchungen: Überwachsexperimente zu Hybridstrukturen, jeweils im 15 µm und im 2,5 µm Maßstab: (a) 600 °C-Referenz, nicht überwachsen (b) Vergleichsprobe, aber jetzt im selben Epitaxieprozeß zusätzlich mit 500 nm GaAs überwachsen

### 4.6.3 Wachstumsmodell, Überwachsen mit GaAs

Aus den gewonnenen Erkenntnissen zu den GaAs-Überwachsexperimenten (Kap. 4.6.2) läßt sich zusammen mit den Ergebnissen zur Clusterentstehung (Kap. 4.2.2) ein Wachstumsmodell aufbauen.

Folgende Aspekte sind in einem Wachstumsmodell zu berücksichtigen:

1. Die Mn-Konzentration in der GaAs:Mn-Matrix erreicht das Löslichkeitslimit bei  $4 * 10^{19}$  Mn-Atome/cm<sup>3</sup>. Überschüssig angebotenes Mn führt zur Mn-Segregation. Durch Akkumulation von Mn auf der Probenoberfläche und Überschreitung der kritischen Konzentration wird die Bildung von Mn(Ga)As-Clustern initiiert.
2. Nach dem Überwachsen einer Hybridschicht mit GaAs (bspw. 500 nm GaMnAs + 500 nm GaAs) sind in der eigentlichen GaMnAs-Schicht (nahezu) keine Cluster mehr zu finden. Stattdessen sind nun Cluster im Bereich der aufgewachsenen Schicht (nominell GaAs) enthalten.

Der Punkt 1 ist als notwendige Bedingung schon im Kapitel 4.2.2 diskutiert worden. Nach wie vor gilt, daß die Überschreitung der kritischen Mn-Konzentration zur Clusterbildung führt. Allerdings müssen sich die Cluster nach Beendigung des Wachstums nicht mehr an der Stelle befinden, an der sie erstmalig entstanden. Daß die Cluster sozusagen zur Oberfläche hin verschoben auftreten, legt zunächst zwei Szenarien nahe:

- a) Zum einen könnte dies bedeuten, daß die Cluster als Ganzes nach oben „driften“. Führt man sich aber vor Augen, was konkret diese Form von Festkörperdiffusion bedeuten würde, so läßt sich diese Möglichkeit ausschließen. Allein die Mantelfläche eines typischen zylindrischen Clusters der 500°C-Referenzschicht umfaßt etwa  $2\Pi * (\frac{50nm}{2}) * 100nm \approx 15700nm^2$ . Damit müßten dazu also allein an der Seitenfläche des Cluster eine riesige Anzahl von Bindungen aufgebrochen und anschließend wieder zusammengefügt werden. Besonders wenn man dazu noch in Betracht zieht, daß die Cluster unter Ausbildung eines Koinzidenzgitters versetzungsfrei in die umgebende GaAs:Mn-Matrix eingebaut werden, ist dieses Szenario nicht realistisch.
- b) Das zweite Szenario liefert dagegen eine Erklärung, die experimentell verifiziert werden konnte. Vereinfacht dargestellt, werden die Cluster dabei an der Unterseite aufgelöst und dieses Material zum Aufbau an der Oberseite verwendet. Die exakte Beschreibung ist im folgenden Überwachungsmodell zusammengefaßt.

### Formulierung des Überwachmodells

Vorausgesetzt wird, daß sich nach Abschluß des Wachstums der Hybridschicht Mn(Ga)As-Cluster an der Oberfläche<sup>1</sup> befinden (Abb. 4.40 a), dies entspricht auch der typischen experimentellen Beobachtung. Aufwachsen von GaAs bedeutet natürlich, daß der Oberfläche der bereits existierenden Hybridschicht Ga und As angeboten wird (Abb. 4.40 b). In den Gebieten zwischen den Clustern wird entsprechend GaAs aufgebaut. Für einen Cluster allerdings stellt dieses Angebot ein Konzentrationsgefälle dar. Oberhalb des Clusters gibt es eine im Vergleich zur Zusammensetzung der Cluster nur sehr geringe Mn-Konzentration<sup>2</sup>. Im Gegenzug ist allerdings die Ga-Konzentration verglichen mit dem Inneren des Clusters höher. Damit werden aufgrund des Konzentrationsgradienten Diffusionsprozesse in Gang gesetzt.

Der Cluster gibt Mn nach oben ab und nimmt gleichzeitig Ga auf. Dazu wird das Mn entlang des nun entstandenen Konzentrationsgefälles von unten nachgeliefert. In entgegengesetzter Richtung führt ein gleicher Prozess zum Transport von Ga an die Unterseite des Clusters. Diese Zufuhr von Ga in der Verbindung mit der Abnahme von Mn führt dazu, daß das Material an der Unterseite des Clusters umgebaut wird. Dies geschieht, bis aus dem ursprünglichen Clustermaterial  $\text{Mn}_{0,45}(\text{Ga}_{0,13})\text{As}_{0,42}$  dieses Bereichs (gemäß der neuen Verhältnisse) die Materialzusammensetzung an die umgebenden GaAs:Mn-Matrix angepaßt ist. Damit ist kein Kontrast mehr zur Umgebung zu erkennen. An der Oberseite des Clusters wird nun aus dem nach oben diffundierten Mn in Verbindung mit dem aus der Gasphase angebotenen Ga und As neues Mn(Ga)As-Clustermaterial aufgebaut. Die Ausgangsbedingung ist wieder erreicht, der Cluster bleibt trotz des Überwachens an der Oberfläche. Da As sowohl im Cluster, in der Matrix, als auch in der Gasphase in hoher Konzentration vorkommt, spielt es bei den Diffusionsprozessen nur eine untergeordnete Rolle.

Ingesamt laufen die Prozesse solange Ga und As an der Oberfläche angeboten werden. Die Cluster finden sich dann nach Abschluß des Überwachens immer verstärkt nahe der Schichtoberfläche (Abb. 4.40 c), wie die Experimente zum Überwachsen mit GaAs zeigen. Einzelne Cluster bilden können aufgrund lokaler Inhomogenitäten (z. B. durch Spannungsfelder) einzelne Ausnahmen bilden.

Da unterhalb der Cluster Mn in der GaAs-Matrix zurückbleibt, ist nach Abschluß der GaAs-Überwachens etwas weniger Mn in Clustern gebunden als zuvor. Daher läßt sich spekulieren, welche Dicke eine aufgewachsene GaAs-Schicht haben müßte, um bei dem Weg der Cluster durch diese Schicht das komplette Mn nun als GaAs:Mn umzusetzen. Dies läßt sich grob abschätzen: In den Clustern ist Mn zu rund 45 *Atom%* eingebaut.

<sup>1</sup>Bei den Betrachtungen zu der Experimentserie verschiedener Schichtdicken (Kap. 4.7.1) wird deutlich, daß diese Forderung hier keine Einschränkung darstellt.

<sup>2</sup>Von der vorangegangenen Segregation ist es möglich, daß sich noch etwas Mn auf der Oberfläche befindet. Der allgemeine Mn-Hintergrund im Reaktor (Kap. 4.2) ist hier vernachlässigbar.

Der durchschnittliche Anteil der Cluster an der gesamten Oberfläche einer typischen 500 nm dicken Mn(Ga)As/GaAs:Mn-Hybridschicht beträgt rund 25 %. Die Löslichkeitsgrenze von Mn in GaAs ist hier  $4 * 10^{19}$  Mn-Atome/cm<sup>3</sup>, also etwa 0,1 Atom%. Mit der Näherung gleicher Dichten für GaAs:Mn und Mn(Ga)As, bedeutet dies eine notwendige Reduktion der Konzentration um den Faktor  $\frac{25\% * 45 \text{ Atom\%}}{0,1 \text{ Atom\%}} \approx 113$ . Setzt man eine durchschnittliche Länge der Cluster von 75 nm voraus, wäre eine GaAs-Schicht der Dicke  $113 * 75 \text{ nm} \approx 8,5 \mu\text{m}$  nötig, um die Cluster komplett aufzulösen.

**Transportprozesse** Wie diese Transportprozesse im Detail ablaufen, wird noch Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein. In den Abbildungen dieses Kapitels sind die in den Clustern eingezeichneten Pfeile deshalb nur als Illustration des Ablaufs zu verstehen. Denkbar ist ein Transport durch die Cluster selbst. Die MnAs-Kristallstruktur (NiAs-Typ) setzt sich zusammen aus einer hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp, hexagonal close-packed) von Mn-Atomen deren Oktaederlücken mit As-Atomen besetzt werden. Doch wird hexagonales MnAs nicht notwendigerweise stöchiometrisch als Mn<sub>0.5</sub>As<sub>0.5</sub> gebildet. In diesem Fall sind nicht alle Oktaederplätze des As besetzt, der Kristall ist Mn-reich. Zum einen könnte so auch ein Teil der 13 Atom% Ga (Kap. 4.3.5) in den Kristall eingebaut sein. Dies wäre auch konform mit der Überlegung, die im Vergleich MnAs ( $T_C = 318 \text{ K}$ ) höhere Curie-Temperatur  $T_C = 330 \text{ K}$  ließe sich auf Anteile von MnGa ( $T_C \geq 400 \text{ K}$ ) [Jing Shi(1996)] zurückführen. Bleiben dabei weiterhin Lücken unbesetzt, so ergibt sich hier ein Pfad für den Diffusionsprozeß durch Wechsel von Ga-Atome in diese Lücken. In der Folge stände dafür dann wiederum die neu entstandenen Lücken dem Diffusionsprozeß zur Verfügung. Dies kann auch unter zusätzlicher Beteiligung und Austausch von As-Atomen in den Oktaederlücken erfolgen.

Ein experimenteller Nachweis des Modells scheint zunächst unmöglich, da es keinen Materialkontrast gibt, der Aufschluß über die Prozesse liefern könnte. Als Konsequenz dieses Modells (und in guter Übereinstimmung mit den Experimenten) ist der neu entstandene Bereich unterhalb des Cluster - wie die umgebende Matrix - aus GaAs:Mn zusammengesetzt. Dabei wird eine Mn-Konzentration an der Löslichkeitsgrenze erreicht. Daher kann beispielsweise eine in einem TEM durchgeführte EDX-Analyse auf Nanometer-Skala nicht zur Überprüfung herangezogen werden. Um das Modell dennoch experimentell verifizieren zu können, ist die Erweiterung zu einem vergleichbaren Materialsystem unabdingbar.

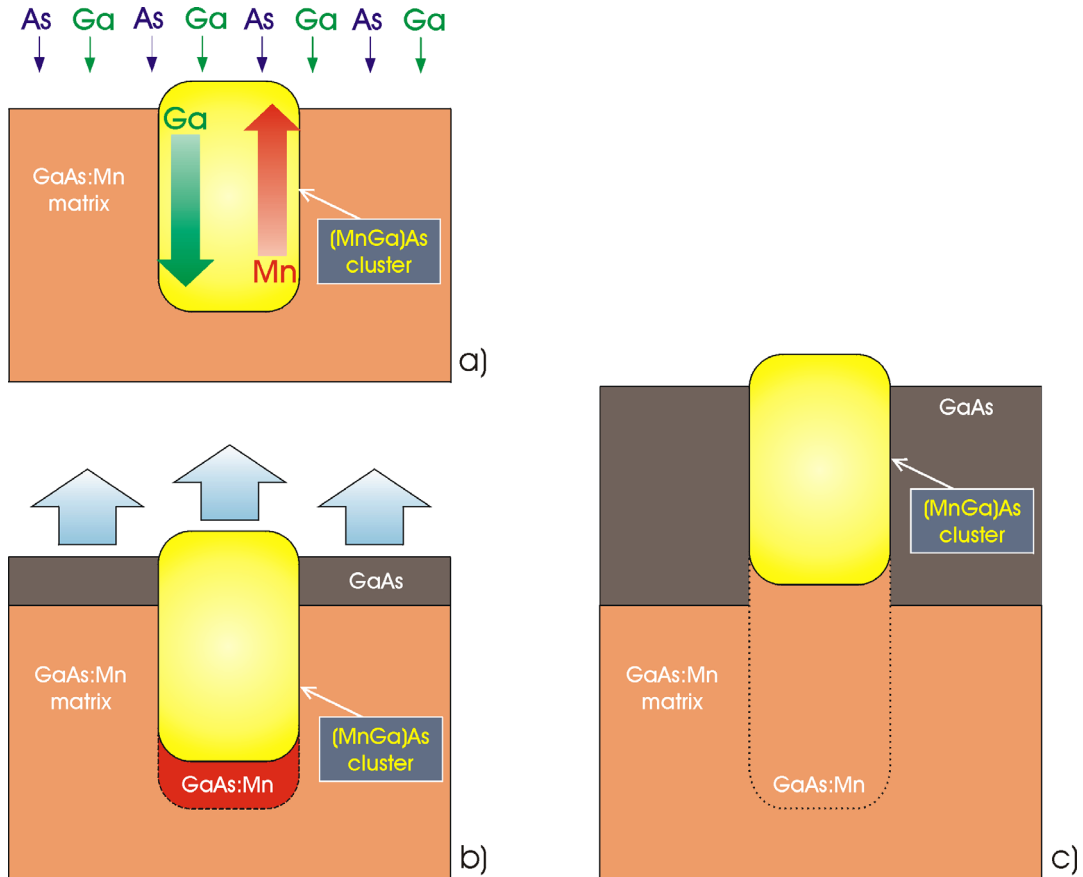


Abbildung 4.40: Überwachensmodell (GaAs), schematische Darstellung:

- a) zu Beginn des Überwachens; b) während des Überwachens;  
c) nach Abschluß des Überwachens

Wird zum Überwachsen der Mn(Ga)As/GaAs:Mn-Hybridschicht anstelle von GaAs nun  $(\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2})\text{As}$  eingesetzt, so gibt es zunächst schon einen Kontrast zwischen dem aufgewachsenen Schicht und der GaAs:Mn-Matrix. Abbildung 4.41 illustriert, wie in der Folge auch ein Materialkontrast unterhalb des Clusters entsteht. Analog zum Modell des Überwachens mit GaAs findet nun ein Transport von Ga und In<sup>1</sup> zur Unterseite des Cluster statt. Unterhalb des Clusters wird nun (GaIn)As:Mn gebildet, eine Überprüfung des Modells mittels EDX-Untersuchung kann nun Aufschluß geben.

<sup>1</sup>In hat eine höhere Diffusivität als Ga in GaAs.



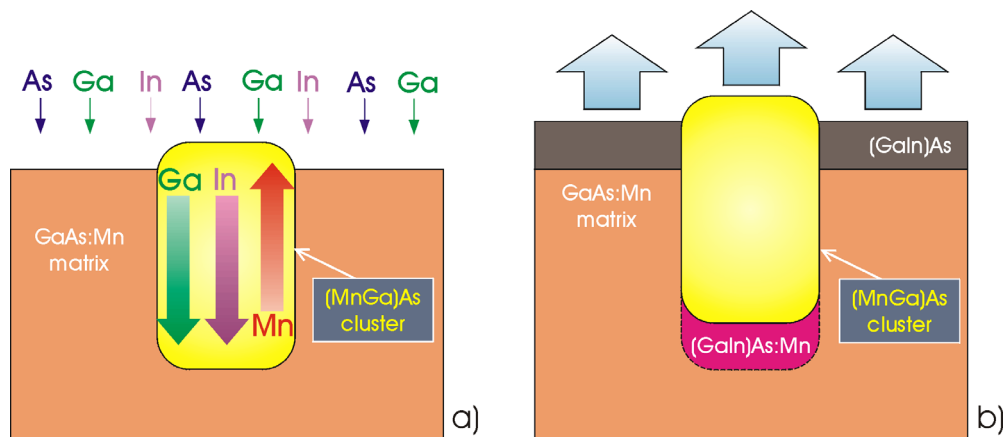


Abbildung 4.41: Überwachungsmodell (GaInAs); schematische Darstellung:  
 a) zu Beginn des Überwachens b) während des Überwachens

#### 4.6.4 Überwachsen mit $(\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2})\text{As}$ / Verifikation des Modells mittels EDX

In Abbildung 4.41 ist diese Erweiterung des Modells zu  $(\text{GaIn})\text{As}$  dargestellt. Die Abläufe sind analog zum Überwachsen mit GaAs. Unter Berücksichtigung der im Vergleich zu Ga noch erhöhten Diffusivität, sagt das Modell voraus, dass nun Ga und In zur Unterseite der Cluster transportiert werden. Das Resultat nach (oder auch während) des Überwachens ist in Abbildung 4.41 (b) dargestellt. Unter dem Cluster ist nun  $(\text{GaIn})\text{As}:\text{Mn}$  gebildet worden, das nun einen Kontrast zur GaAs:Mn-Matrix bildet.

Zur experimentellen Bestätigung dieser These wurde eine Hybridschicht ( $600^\circ\text{C}$ -Referenz) mit einer 150 nm dicken  $\text{Ga}_{80}\text{In}_{20}\text{As}$  Schicht überwachsen. Die Probe wurde anschließend mittels EDX-Analyse in einem TEM untersucht. Die Spotgröße des Strahls von etwa 5 nm ermöglicht dabei eine eindeutige räumliche Zuordnung der EDX-Spektren zu den Regionen innerhalb und außerhalb des Clusters. Das Ergebnis der Analyse eines Cluster ist exemplarisch in Abbildung 4.42 dargestellt. Kontrollmessungen an verschiedenen Clustern führten zu gleichen Ergebnissen.

Die EDX-Profile spiegeln in der Reihenfolge von oben nach unten jeweils die Materialzusammensetzung in der aufgewachsenen Schicht neben dem Cluster, im Cluster, direkt unterhalb des Clusters und im direkten Vergleich dazu neben dem Cluster wieder. Von besonderer Bedeutung sind hier die heller dargestellten Linien, die den In Energien  $\text{In}_{K\alpha}$ ,  $\text{In}_{K\beta}$  und  $\text{In}_L$  zuzuordnen sind.

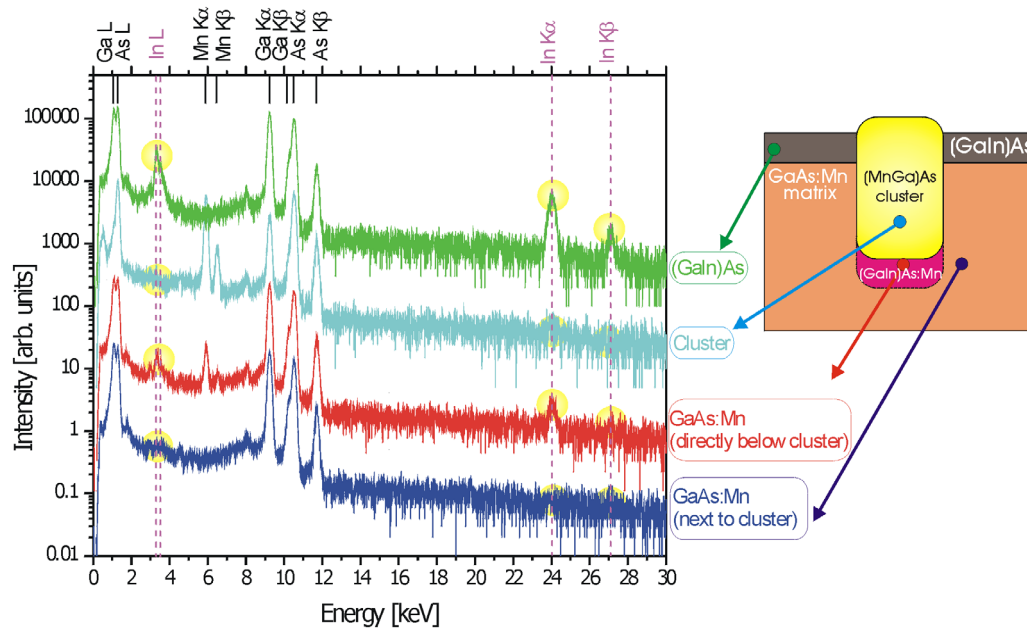


Abbildung 4.42: Experimentelle Verifikation des Überwachmodells mittels EDX:  $(\text{Ga}_{80}\text{In}_{20})\text{As}$  überwachsene Hybridschicht

Betrachtet man die  $\text{In}_{K\alpha}$ -Linie, so tritt im obersten Spektrum selbstverständlich ein deutlicher Peak hervor, der von der 20prozentigen In-Konzentration der  $(\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2})\text{As}$ -Überwachsschicht stammt. Im Cluster selbst findet sich kein In, gleiches gilt für den Bereich neben dem Cluster. Im deutlichen Gegensatz dazu zeigt das direkt unter dem Cluster aufgenommene Profil, daß hier eindeutig In eingebaut ist. Diese Aussagen finden zusätzlich Bestätigung in den  $\text{In}_L$ -Linien.

Die Bestätigung von In unter der Schicht ist von herausragender Bedeutung. In den dieser Epitaxie-Schicht vorangegangenen Wachstumsexperimenten wurde kein In verwendet. Entsprechend ist auch in der GaAs:Mn-Matrix neben den Clustern ist kein „verschlepptes“ In detektiert worden. Der einzige Punkt, an dem In außerhalb der (GaIn)As-Schicht nachgewiesen wurde, befindet sich direkt unter dem Cluster. Damit ist der Zusammenhang zu den Transportprozessen im Cluster hergestellt. Das Modell zum Transport von In von der Wachstumsoberfläche zur Unterseite des Clusters und der anschließenden Bildung von (GaIn)As:Mn ist erfolgreich verifiziert.

Es läßt sich mit dem erwähnten möglichen Transportweg vereinbaren, daß sich kein In innerhalb des Clusters befindet. Kann man die Diffusionsprozesse als entsprechend schnell und effektiv voraussetzen, so wäre nach Abschluß des Überwachens auch das zuvor noch im Cluster enthaltene In komplett an die Unterseite diffundiert.

Die Ga-Linien in den Profilen zeigen, daß Ga in allen vier untersuchten Bereichen

auftritt. Dies verifiziert die Existenz von Ga (Kap. 4.3.5) in den Mn(Ga)As-Clustern. Aus den Linien  $Mn_{K\alpha}$  und  $Mn_{K\beta}$  bestätigt sich, daß die Mn-Konzentration innerhalb der den Cluster umgebenden GaAs:Mn-Matrix unterhalb der EDX-Nachweisgrenze von hier etwa 1% liegt. Der Peak an der Position der  $Mn_{K\alpha}$ -Linie für die Messung direkt unterhalb des Clusters zeigt, daß zusätzlich noch etwas Clustermaterial erfaßt wurde.

Zusammenfassend läßt sich sagen, beim Überwachsen der Mn(Ga)As/GaAs:Mn-Hybridstrukturen mit GaAs und (GaIn)As führt der Transport von Ga bzw. In zur Bildung von GaAs:Mn bzw. (GaIn)As:Mn durch Auflösung der Cluster an deren Unterseite. In Verbindung mit parallelen Transport von Mn zur Wachstumsoberfläche, wird dort neues Material an die Oberseite der Mn(Ga)As-Cluster angefügt. Ein Überwachsen der Cluster im Sinne einer vollständigen Bedeckung ist daher mit diesen Materialien bei den gewählten Wachstumsbedingungen nicht möglich. Ansätze, die ein erfolgreiches Überwachsen der Mn(Ga)As/GaAs:Mn-Hybridstrukturen ermöglichen sollen, müssen daher die verantwortlichen Diffusionsprozesse unterdrücken.

Zum einen wäre eine Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit denkbar, doch zeigten Versuche, in denen das Überwachsen mittels GaAs von  $0,5 \mu m/h$  auf  $2 \mu m/h$  beschleunigt wurde, keine Verbesserung. Da Diffusionsprozesse stark temperaturabhängig sind, wäre auch ein Absenken der Überwachstemperatur denkbar. Bei Absenken der Wachstumstemperatur auf Werte unterhalb von  $500^\circ C$  setzte aber Whiskerwachstum (vergl. Kap. 4.2) ein.

Ein ganz anderer Ansatz ist hingegen der Übergang zu einem anderen Material. Für die folgenden Experimente wurde GaAs nun durch AlAs ersetzt, das aufgrund der erhöhten Bindungsenergie eine geringere Diffusionsneigung zeigt.

#### 4.6.5 Überwachsexperimente mit AlAs und $(Al_xGa_{1-x})As$

Eine Alternative ist der Einsatz von AlAs zum Überwachsen der Hybridschichten. AlAs ist aufgrund seiner zu GaAs sehr ähnlichen Gitterkonstanten ( $a_{AlAs} = 0,566 nm$ ,  $a_{GaAs} = 0,565 nm$ ) [Kittel(1999)] sehr gut in GaAs basierende System zu integrieren. Von Al ist bekannt, daß es eine im Vergleich zu Ga sehr viel geringere Diffusivität in III/V-Halbleitermaterialien aufweist. Ein nützlicher Nebeneffekt ist die Möglichkeit, Schichten mit hohem Al-Gehalt nachträglich gezielt zu oxidieren, um so den Strompfad durch das Bauelement zu steuern. Ähnliche  $(Al_xGa_{1-x})As$ -Schichten mit hohem Al-Anteil finden sich beispielsweise in VCSEL-Laserstrukturen. Aus dieser Motivation heraus wurden Überwachsexperimente mit AlAs durchgeführt.

#### Strukturelle Beobachtungen

Auf eine bei  $600^\circ C$  gewachsene Mn(Ga)As/GaAs:Mn-Hybridschicht wurde ohne Wachstumsunterbrechung ebenfalls bei  $600^\circ C$  eine 200 nm dicke AlAs-Schicht aufgewachsen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.43 a) als TEM-Querschnittsaufnahme dargestellt. Abbil-

dung 4.43 b) zeigt maßstabgleich eine Hybridschicht derselben Wachstumsbedingungen, die nicht überwachsen wurde. Man erkennt in der Mitte der TEM-Aufnahme a) deutlich die Grenze zwischen GaAs:Mn-Matrix und aufgewachsener AlAs-Schicht.

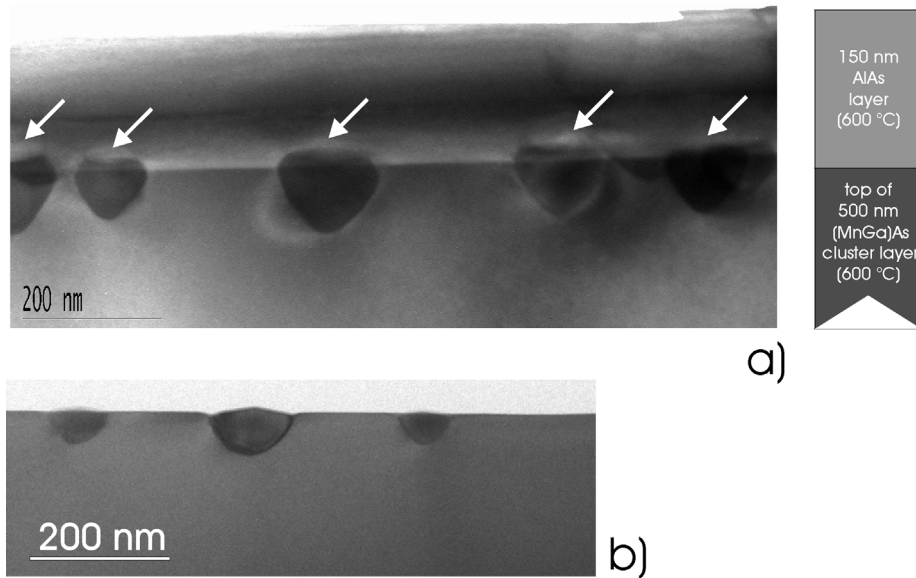


Abbildung 4.43: 600 °C-Referenzschichten: a) mit 150 nm AlAs (+ 10 nm GaAs) überwachsen b) nicht überwachsen

Die Cluster sind nun beim Überwachsen mit AlAs in der GaAs:Mn-Matrix verblieben. Allerdings sind oberhalb der Cluster jeweils Bereiche von hellerem Kontrast (Pfeilmarkierungen in Abb.) erkennbar. Es ist momentan noch nicht abschließend geklärt, woher dieser Kontrast stammt. Zum einen könnte es ein Hinweis auf eine verstärkte Mn-Konzentration oberhalb der Cluster sein. Andererseits zeigen Untersuchungen des beginnenden Überwachsprozesses (Kap 4.7.3), daß AlAs zunächst die Zwischenräume zwischen den einzelnen Clustern ausfüllt, bevor es dann zu einer geschlossenen AlAs-Schicht über den Clustern zusammenwächst. Daher wären auch Hohlräume denkbar, in denen direkt oberhalb der Cluster kein AlAs entstanden ist.

Der direkte Vergleich von AlAs-überwachsener Schicht 4.43 a) und der nicht überwachsenen Vergleichsschicht 4.43 b) zeigt, daß das Überwachsen die Clusterform deutlich verändert. Die unterschiedlichen Clustergrößen müssen dabei nicht unbedingt repräsentativ sein. Der entscheidende Unterschied ist aber, daß die Cluster infolge des Überwachsens nach unten spitz zulaufen. Dies wurde unter keinen anderen Wachstumsbedingungen gefunden. Dies steht in Zusammenhang mit dem im folgenden beschriebenen AlAs-Überwachsprozeß.

Ein wichtiges Ziel konnte somit durch den Einsatz von AlAs erreicht werden, die Mn(Ga)As-Cluster verbleiben in der Schicht, in der sie entstanden sind. Auf die AlAs-

Schicht können nun weitere III/V-Materialien aufgewachsen werden und so ein Multischichtstruktur realisiert werden. Die strukturelle Untersuchungen werden nun durch EDX-Untersuchungen ergänzt und das Überwachmodell um AlAs erweitert.

### EDX-Analyse

In Abbildung 4.6.5 ist das Ergebnis der EDX-Analyse der mit AlAs überwachten Clusterschicht dargestellt. Von besonderer Bedeutung ist hier die hell eingezeichnete  $\text{Al}_{K\alpha}$ -Linie. Von oben beginnend zeigt sich zunächst der für die AlAs-Schicht obligatorische Peak bei dieser Energie  $\text{Al}_{K\alpha}$ . Das nächste Spektrum, daß im Cluster aufgenommen wurde, belegt, daß Al auch in den Cluster eindiffundiert ist. Entscheidend ist aber, direkt unterhalb des Clusters ist kein Al anzutreffen. Das heißt, es gibt hier keine Formation von  $\text{AlAs:Mn}$  unterhalb des Clusters.

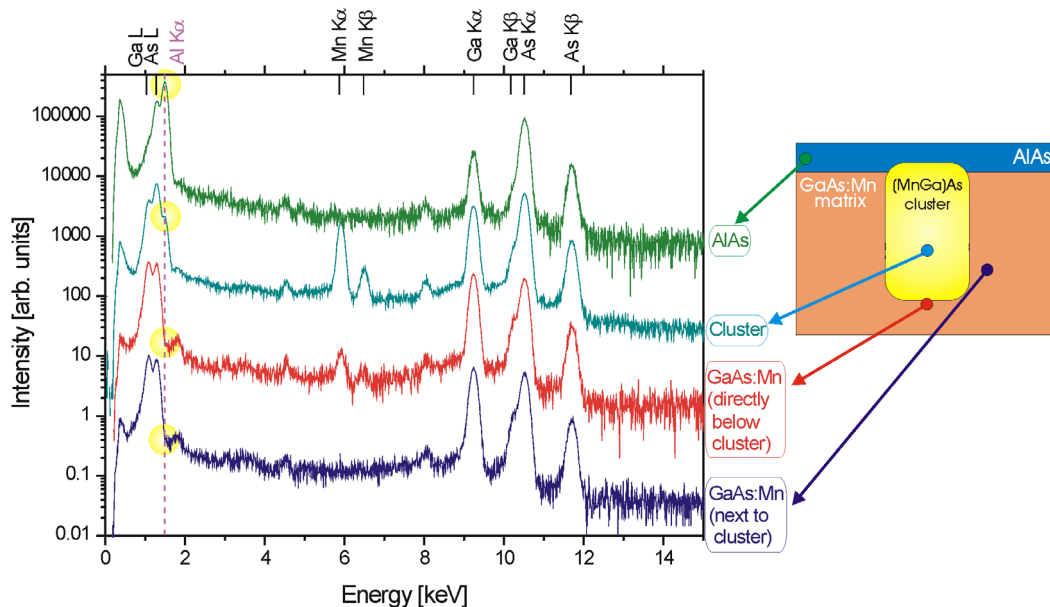


Abbildung 4.44: Experimentelle Verifikation des Überwachmodells mittels EDX: AlAs überwachsene Hybridschicht

Dies ist im Vergleich zu dem  $(\text{GaIn})\text{As}$ -Überwachexperiment der entscheidende Unterschied, dort wurde im analogen Experiment unmittelbar unter dem Cluster Indium detektiert. Dies beweist, daß ein vom Cluster ausgehender Materialtransport hier im Gegensatz zum Überwachsen mittels GaAs und  $(\text{GaIn})\text{As}$  erfolgreich unterdrückt wurde. Damit sind die im Überwachmodell (Kap. 4.6.3) beschriebenen Vorgänge unterbunden. Hier gibt es keine Formation von  $(\text{AlGa})\text{As:Mn}$  unterhalb des Clusters, wie Abbildung 4.45 b) veranschaulicht. Als Konsequenz verbleiben die Cluster - wie beabsichtigt - in der zuvor gewachsenen Hybridschicht. Auffällig ist, daß hier Al im Cluster detektiert

wurde. Dies ist bezüglich der Transportprozesse ebenfalls ein Gegensatz zum (GaIn)As-Experiment. Dort wurde keine mittels EDX meßbare In-Konzentration im Cluster gefunden. Zum einen kann dies mitverantwortlich sein, daß die Transportprozesse unterbunden werden. Zum anderen stützt dieses Ergebnis die These, daß es einen Transportweg in den Cluster gibt.

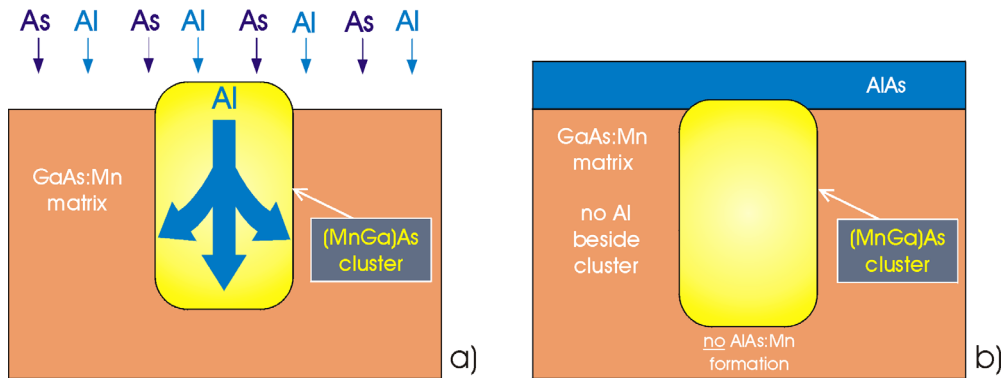


Abbildung 4.45: Überwachmodell, schematische Darstellung (AlAs):

a) zu Beginn des Überwachens b) während des Überwachens

Wie sehr die erfolgreiche Einbettung der Cluster durch Überwachsen mit AlAs von dem Unterbinden der Zufuhr von Ga abhängt, zeigt das folgende Experiment.

### Überwachexperiment mit $(\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15})\text{As}$

Analog zu den vorgestellten Überwachexperimenten mit AlAs wurde in einer gleichartigen Struktur eine  $150\text{ nm}$  dicke Schicht  $(\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15})\text{As}$  eingesetzt. Das Ergebnis der zugehörigen AFM-Untersuchungen ist in Abbildung 4.46 dargestellt. Besonders im Vergleich zur Abbildung 4.39 zeigt sich eindrucksvoll, daß das Überwachsen mit  $(\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15})\text{As}$  zu einem den GaAs-Überwachexperimenten sehr ähnlichen Ergebnis führt. Deutlich sind Cluster auf der Probenoberfläche zu erkennen. Dies führt zu dem Schluß, daß auch  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$ -Schichten mit sehr hohem Al-Gehalt ( $x = 85\%$ ) nicht zum Erfolg führen. In grober Näherung betrachtet diffundieren Ga und Al unabhängig voneinander. Die vorgestellten EDX-Untersuchungen belegen aber, daß die Diffusion bis zur Unterseite der Cluster nur für Ga erfolgt. Dieser selektive Prozeß könnte es ermöglichen, dennoch  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$  erfolgreich zum Überwachsen einzusetzen.

Wird beispielsweise mit  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$  die anteilige Ga-Konzentration mit  $x \geq 90\%$  weiter verringert, so reduziert sich die Wachstumsrate für die Bildung von GaAs:Mn unterhalb der Cluster noch stärker. Sämtliche im Überwachmodell beschriebenen Austauschprozesse laufen dann verzögert ab. Insgesamt könnte dies dazu führen, daß sich die mit ihrem Wachstum in den Clusterzwischenräumen beginnende  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$ -Schicht über den Clustern schließt. Damit wäre dann auch das Überwachsen mit  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$

erfolgreich. Im Hinblick auf den exponentiellen Zusammenhang zwischen Oxidationsrate und Al-Gehalt könnte sich der Einsatz solcher Schichten im Vergleich zu reinem AlAs als handlicher erweisen.

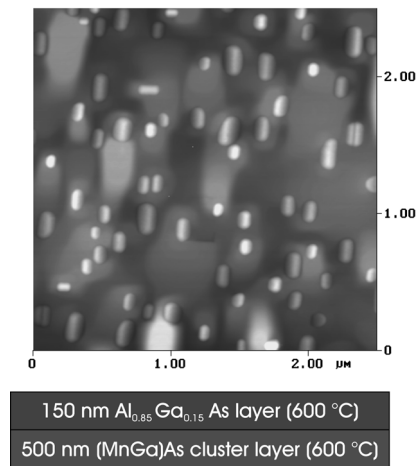


Abbildung 4.46: AFM: 600 °C-Referenzschicht mit 150 nm  $(\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15})\text{As}$  überwachsen

### Einfache Multischichtstruktur und magnetische Eigenschaften

Mit dem Einsatz von AlAs als Material zum Überwachsen ergibt sich nun ein neuer Freiheitsgrad für den Aufbau von Multischichtstrukturen. Abschließend sind in Abbildung 4.47 die SEM-Untersuchungen einer einfachen Beispielstruktur (bestehend aus 500 nm 600 °C- Hybridschicht / 150 nm AlAs / 150 nm GaAs) dargestellt.

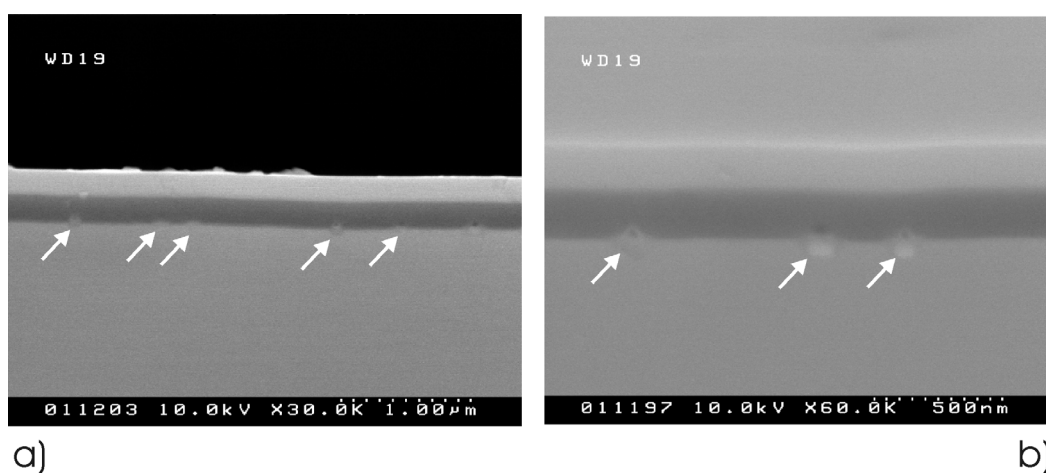


Abbildung 4.47: SEM-Untersuchungen einer einfachen Multischichtstruktur: 500 nm 600 °C- Hybridschicht / 150 nm AlAs / 150 nm GaAs: a) Querschnittsaufnahmen, b) 20° verkippt und um Faktor 2 vergrößert

Man erkennt auch hier, daß die Cluster in der GaAs:Mn-Matrix verbleiben. Allerdings deutet die SEM-Aufnahme 4.47 b) auf kleine Hohlräume oberhalb der Cluster hin. Die GaAs-Schicht hat aber eine glatte Oberflächenmorphologie. Für den Aufbau von Multischichtstrukturen genügen dabei aber auch schon deutlich dünnere AlAs-Schichten unterhalb von  $75\text{ nm}$  (Kap 4.7.3).

Der sehr wichtigen Frage nach dem Einfluß des AlAs-Überwachsens auf die magnetischen Eigenschaften wurde noch nicht nachgegangen. Wie sich schon in den TEM-Untersuchungen zeigte, verändert sich zum einen die Form der Cluster erheblich. Zum anderen weisen die EDX-Untersuchungen eine deutliche Konzentration von Al in den Clustern nach. Die Auswirkungen auf die ferromagnetischen Eigenschaften sind in Messungen (Abb. 4.48) mittels SQUID-Magnetometer untersucht worden.

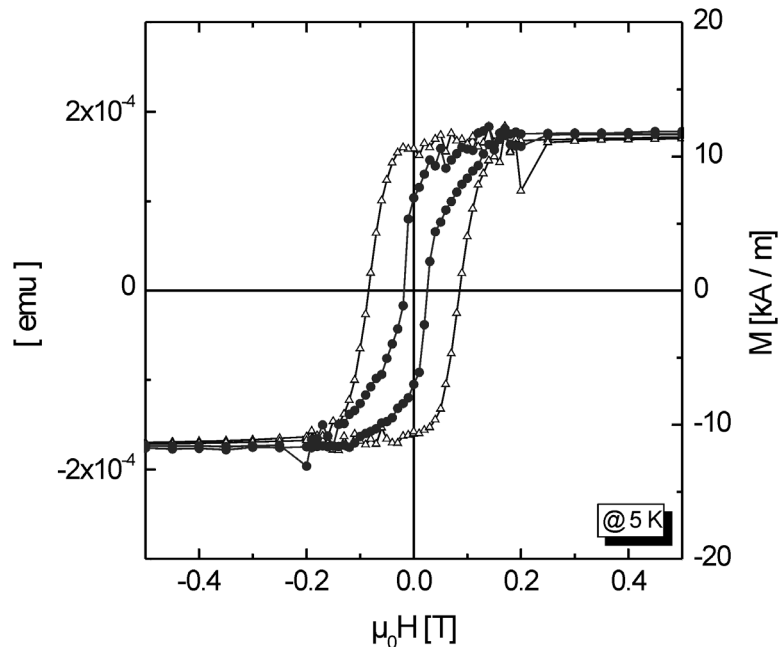


Abbildung 4.48: Vergleich der magnetischen Eigenschaften:  $600^\circ\text{C}$  Hybridschicht ( $\Delta$ ) und mit AlAs überwachsene Hybridschicht ( $\bullet$ )

Als wichtigstes Ergebnis zeigt sich, daß auch die mit AlAs überwachsene Probe ( $\bullet$ ) eine deutliche Hysterese zeigt. Die Koerzitivfeldstärke reduziert sich dabei im Vergleich zur nicht überwachsenen  $600^\circ\text{C}$  Referenzprobe ( $\Delta$ ,  $82\text{ mT}$ ) auf nun  $22\text{ mT}$ . Dies belegt, daß der Überwachsprozeß sich auch auf die magnetischen Eigenschaften der Cluster auswirkt. Allerdings kann wie hier eine Reduktion der Koerzitivfeldstärke bei gleichzeitiger Konstanz der Sättigungsmagnetisierung (hier:  $M_{sat} = 11\text{ kAm}^{-1}$ ) durchaus positiv (z. B. für Schaltvorgänge) sein. Temperaturabhängige SQUID-Messungen zeigen, daß das Überwachsen mit AlAs keinen negativen Einfluß auf die Curie-Temperatur hat. Damit



ist die Eignung von AlAs als Überwachsmaterial bewiesen. Es ist darüber hinaus nicht auszuschließen, daß auch  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$ -Schichten mit sehr hohem Al-Gehalt ( $x \geq 90\%$ ) geeignet wären.

## 4.7 Folgerungen aus den Überwachsexperimenten

Zunächst wird ein Sonderfall des Überwachens untersucht, es werden Cluster-Hybrid-schichten verschiedener Dicken miteinander verglichen (4.7.1). Parallelen zu den GaAs-Überwachsexperimenten des vorangegangenen Kapitels werden dabei diskutiert. Wie sich im Vergleich dazu das Clusterwachstum über eine reduzierte Wachstumsgeschwindigkeit steuern läßt, beschreibt Abschnitt (4.7.2). Die Ergebnisse zum Überwachen mittels AlAs werden im Kapitel (4.7.3) zur Optimierung des Strompfades in Bauelementen eingesetzt. Eine zusammenfassende Darstellung der Clusterbildung (4.7.4) schließt die Wachstumsuntersuchungen ab.

### 4.7.1 Wachstumsprozeß der Cluster / Schichtdickenabhängigkeit

Die Untersuchungen zum Wachstum von GaMnAs-Proben verschiedener Schichtdicken bei ansonst identischen Wachstumsparametern bieten ein guten Zugang, Erkenntnisse zum Wachstum der Hybridschichten im allgemeinen und zum Überwachen im speziellen zu gewinnen. Indem durch dünnere Schichten das Wachstum sozusagen zu einem frühen Zeitpunkt „angehalten“ wird und die bis dahin gebildeten Cluster untersucht werden, kann der Entstehungsprozeß der Cluster schrittweise nachvollzogen werden. Es ergeben sich auch starke Parallelen zu den vorgestellten Überwachsexperimenten. Beispielsweise läßt sich das Wachstum einer 1000 nm dicken GaMnAs-Schicht auch als Überwachen einer 500 nm Hybridschicht mit weiteren 500 nm GaAs (ergänzt um eine weitere Zufuhr von Mn) deuten. Zur Untersuchung dieser Parallelen wurde eine Probenreihe mit den Wachstumsbedingungen der 500 °C-Referenzstruktur ausgewählt. Ausgehend von der schon unter mehreren Aspekten diskutierten Probe mit einer Schichtdicke von 500 nm wurden zusätzliche Schichten mit den Dicken 150 nm, 300 nm und 1000 nm hergestellt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß dieser Parameter auch gleichzeitig die integrale Mn-Konzentration kontrolliert (Mn-Index: 0,5 (150 nm) bis 3,3 (1000 nm)).

**TEM-Untersuchungen** Zunächst sollen die Einflüsse auf die Clusterbildung anhand von TEM-Untersuchungen aufgezeigt werden. In Abb. 4.49 sind TEM-Querschnittsaufnahmen der 150 nm, 500 nm und 1000 nm Schichten so ineinander montiert, daß sie einen direkten maßstabgerechten Vergleich ermöglichen. Wie schon in Kapitel 4.2 beschrieben ist die grundlegende Voraussetzung für die Entstehung der Cluster die durch Segregation erzielte Kumulation von Mn auf der Probenoberfläche. Die Mn-Konzentration in der GaAs:Mn-Matrix erreicht dabei das Löslichkeitslimit von  $4 \cdot 10^{19}$  Mn-Atome/cm<sup>3</sup>, überschüssiges Mn kann für den Aufbau von Mn(Ga)As-Clustern genutzt werden.

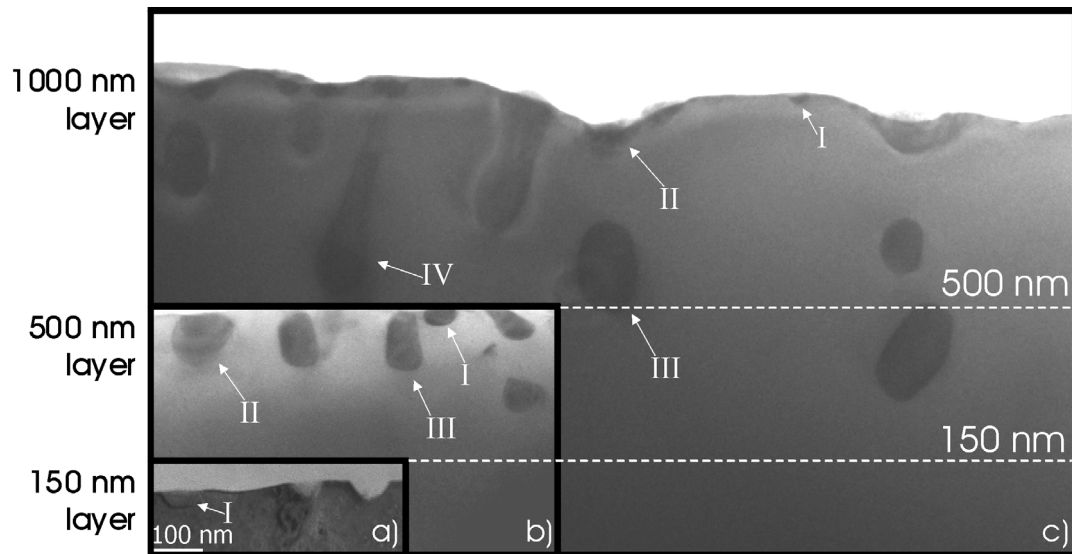


Abbildung 4.49: Variation der Schichtdicke beim Wachstum von Hybridstrukturen (alle anderen Parameter sind identisch zur  $500^{\circ}\text{C}$ -Referenz); TEM-Aufnahmen unabhängig gewachsener Proben maßstabgerecht ineinander montiert (ohne daß dabei Cluster verdeckt wurden): a)  $150\text{ nm}$ ; b)  $500\text{ nm}$ ; c)  $1000\text{ nm}$

Betrachtet man die  $500\text{ nm}$  Probe (Abb. 4.49 b), so könnte man zunächst den Eindruck gewinnen, die integrale Mn-Konzentration sei erst nach dem Abscheiden von etwa  $400\text{ nm}$  GaMnAs hoch genug gewesen, um in den letzten  $100\text{ nm}$  zur Clusterbildung zu führen. Im klaren Gegensatz dazu zeigt die nur  $150\text{ nm}$  dicke Probe a) bereits Clusterbildung. Dabei steht in der  $150\text{ nm}$  Probe weniger als ein Drittel des integrierten Mn-Angebots zur Verfügung. Trotzdem ist dies ausreichend für die Bildung von (wenn auch kleineren) Mn(Ga)As-Clustern. Generell zeigen TEM-Querschnittsaufnahmen von  $500\text{ nm}$  Schichten dieser Wachstumsbedingungen im wesentlichen keine Cluster in den ersten  $150\text{ nm}$ . Sie bilden wie exemplarisch in den Abbildungen 4.49 b) bzw. 4.7 a) zu sehen echte Ausnahmen.

Typ	in Probe	Form	$d_R = \frac{d_{\parallel}}{d_{\perp}}$
I	150 nm, 300 nm, 500 nm, 1000 nm	linsenförmig	$d_R \approx 0,4$
II	300 nm, 500 nm, 1000 nm	linsenförmig	$0,4 \ll d_R < 1$
III	500 nm, 1000 nm	kugelförmig bis zylindrisch	$d_R \gtrsim 1$
IV	1000 nm	wie III), aber vertikale Ausläufer	/

Tabelle 4.2: Eigenschaften der vier Clustertypen

### Clustertypen

In den Proben lassen sich vier Clustertypen (in der Abbildung 4.49 mit *I* bis *IV* bezeichnet) bestimmen. In der 150 nm Probe a) tritt nur der Typ *I* auf, diese Cluster sind die kleinsten mit einem typischen Verhältnis ( $d_R$ ) von Höhe ( $d_{\parallel}$ ) zu Durchmesser ( $d_{\perp}$ , senkrecht zur Oberflächennormalen) von 0,4. In der 500 nm Schicht treten dann zusätzlich noch Cluster des Typs *II* auf, die größer - aber mit  $0,4 \ll d_R < 1$  - immer noch linsenförmig sind. Außerdem finden sich kugelförmige bis zylindrische Cluster ( $d_R \approx 1$ ) des Typs *III*.

In der 1000 nm Schicht (Abb. 4.49 c) existieren ebenfalls alle drei schon beschriebenen Clustertypen. Ein erster vergrabener Cluster des Typs *III* tritt nach 300 nm auf. Die meisten Cluster finden sich aber erst in den oberen 500 nm. Dabei treten viele kleinere Cluster des Typs *I* nahe der Oberfläche auf, zusätzlich auch Cluster des Typs *II*. Allerdings ergibt sich ein neuer Aspekt in Form der in der Abbildung mit *IV* bezeichneten Cluster. Sie basieren auf dem Typ *III*, haben aber nach oben gerichtete Ausläufer. Im Extremfall erstrecken sich diese Cluster bis zu 500 nm durch die obere Schichthälfte, meist bis zur Probenoberfläche.

Zur weiteren Aufklärung des Einflusses der Schichtdicke auf das Clusterwachstum wurden die schon vorgestellten Proben und zusätzlich die 300 nm dicke Schicht dieser Serie mittels AFM untersucht. Die zugehörigen AFM-Bilder zeigt Abbildung 4.50. Mit Hilfe des AFM lassen sich von der Schichtoberfläche aus vor allem die Cluster des Typs *I* und Typs *II* bestimmen. Für die 300 nm Schicht sind dazu exemplarisch Cluster markiert. Damit läßt sich diese Probe in den AFM-Ergebnissen (wie durch die Schichtdicke vorgegeben) zwischen der 150 nm und der 500 nm Schicht einordnen. Während die 150 nm Probe ausschließlich Cluster des Typs *I* enthält, sind in der 500 nm Probe mittels TEM auch Cluster des Typs *III* identifiziert worden. Die AFM-Untersuchungen der 1000 nm Schicht zeigen eine ausgeprägte Modulation der Oberfläche, was sich auch bereits in den TEM-Untersuchungen andeutete. Für diese Probe mußte daher die Höhenskala auf 80 nm angepaßt werden. Die Eigenschaften der Clustertypen sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt.

Cluster  
Type

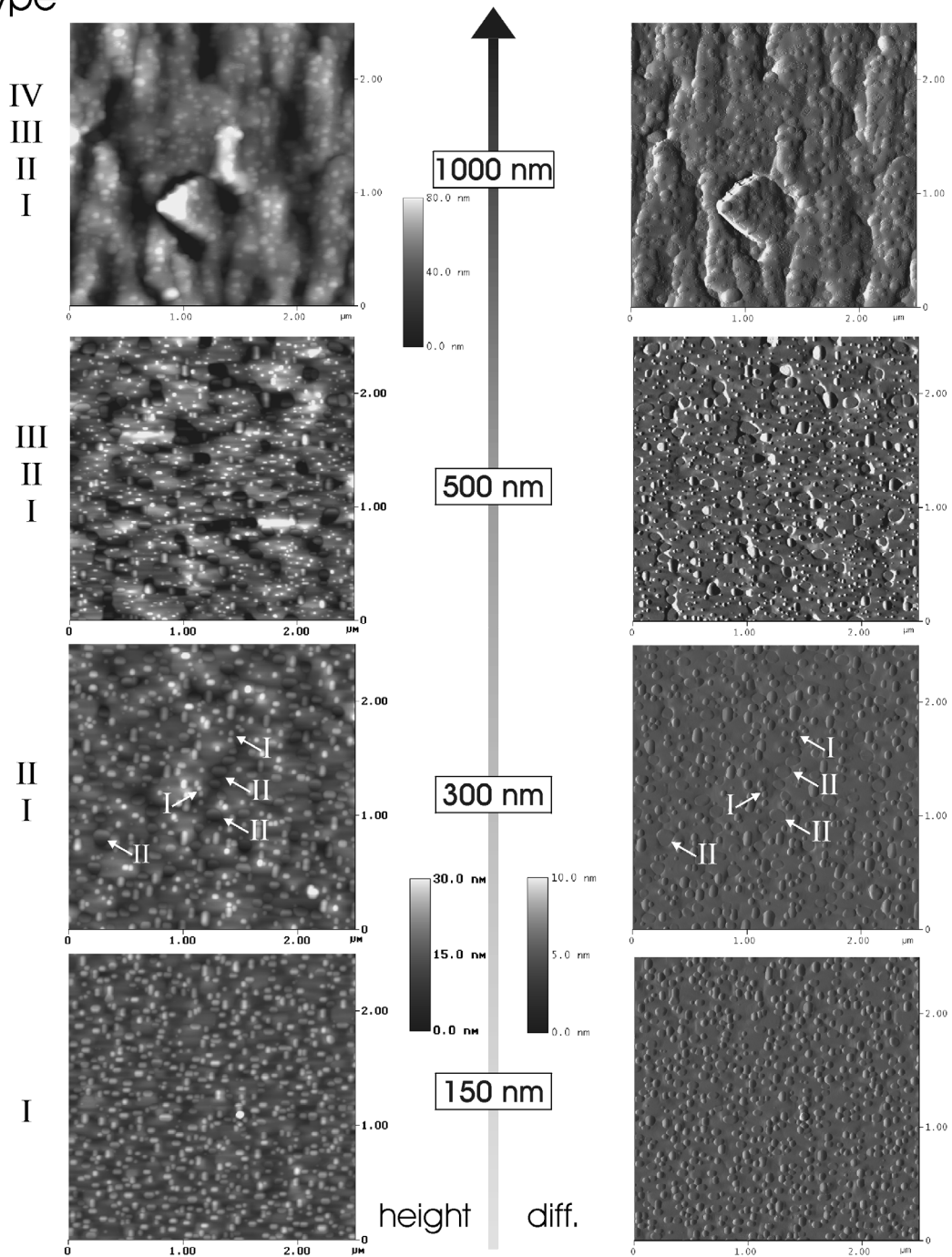


Abbildung 4.50: Variation der Schichtdicke beim Wachstum von Hybridstrukturen (alle anderen Parameter sind identisch zur 500 °C-Referenz):

150 nm, 300 nm, 500 nm und 1000 nm

(linke Seite: Höhendarstellung, rechte Seite: differentielle Darstellung)

### Wachstumsprozeß der Cluster

Aus der Auswertung der verschiedenen Clustertypen läßt sich der Wachstumsprozeß der Cluster ableiten:

1. Zunächst bilden sich linsenförmige Cluster des Typs *I*. (vergl. 150 *nm* Experiment)
2. Mit weiterem Mn-Angebot (zunehmender Schichtdicke) erweitern sich diese Cluster des Typs *I* (auch durch Zusammenwachsen) zu größeren linsenförmigen Clustern des Typs *II*. Gleichzeitig werden neue Cluster des Typs *I* gebildet. (vergl. 300 *nm* Experiment)
3. Die Cluster des Typs *II* expandieren wiederum mit weiterem Mn-Angebot (zunehmender Schichtdicke), es entstehen Cluster des Typs *III*. Parallel dazu werden Cluster des Typs *I* gebildet, bzw. erweitern sich Cluster des Typs *I* zu Clustern des Typs *II*. (vergl. 500 *nm* Experiment)
4. Bei nochmals gesteigertem integralen Mn-Angebot (zunehmender Schichtdicke) können sich die Cluster des Typs *III* weiter ausdehnen. Dies führt zu den nach oben gerichteten Ausläufern des Typs *IV*. (vergl. 1000 *nm* Experiment)

### Folgerungen

Wie sich zeigt, findet das Clusterwachstum nicht in dem Sinne statt, daß die Cluster unterhalb von 150 *nm* in der Schicht beginnen, also zu dem Zeitpunkt, als die kritische Mn-Konzentration zur Clusterbildung erstmalig überschritten wurde. Es finden sich in der 500 *nm* Probe keine Cluster in diesem Bereich. Dies ist eine klare Parallele zu den GaAs-Überwachsexperimenten. Damit läßt sich das Wachstum verschiedener Schichtdicken als Spezialfall des Überwachsens mit GaAs auffassen - ergänzt um die kontinuierliche Zufuhr von Mn.

#### 4.7.2 Reduzierte Wachstumsgeschwindigkeit und Clusterbildung

Sowohl die vorangegangenen Untersuchungen zum Einfluß der Schichtdicke als auch die Experimente zum Überwachsen der Hybridschichten mit GaAs (Kap. 4.6.2) zeigten, für das Wachstum der Mn(Ga)As-Cluster ist das während des gesamten Schichtwachstums zur Verfügung gestellte integrale Mn-Angebot (Mn-Index, Kap. 3.1.3) ausschlaggebend. Mit einem Mn-Partialdruck<sup>9</sup> von  $6,9 * 10^{-4}$  *mbar* lassen sich bei 500 °C und einer typischen Wachstumsgeschwindigkeit  $v_{growth} = 500$  *nm/h* innerhalb einer Stunde Cluster-Hybridschichten (Mn-Index: 1,6) mit den bisher vorgestellten Eigenschaften herstellen.

---

<sup>9</sup>Für die Bestimmung des Mn-Partialdruckes gelten die Einschränkungen aus Kapitel (3.1.2).

Das Entscheidende dabei ist, das Wachstum der 500 nm dicken Schicht dient hauptsächlich dazu, über die Mn-Segregation genug Mn für die Ausbildung größerer Cluster und den damit verbundenen ferromagnetischen Eigenschaften zu sammeln.

Für die angestrebten Spininjektions-Strukturen kann es aber erforderlich werden, die ferromagnetischen Cluster näher an den aktiven Bereich heranzubringen, um die Spin-Dephasierung der Elektronen zu reduzieren (Kap. 2.1.1). Dabei erweist sich eine übliche 500 nm Cluster-Hybridschicht als nachteilig. Sie bringt immer anteilig auch eine rund 400 nm dicke - von Clustern fast freie - GaAs:Mn-Matrix mit sich.

Untersuchungen 150 nm dicker Schichten (Kap. 4.7.1) zeigen jedoch, daß dort das integrale Mn-Angebot für gute ferromagnetische Eigenschaften nicht ausreichend war. Und selbst hier gilt, daß die (kleineren) Cluster wieder meist nur oberflächennah (Abb. 4.49) auftreten. Eine denkbare Lösung wäre die Erhöhung des Mn-Partialdrucks im Wachstum dieser dünneren Schichten. Allerdings wird die Mn-Quelle für einen Mn-Partialdruck von  $6,9 \cdot 10^{-4}$  mbar schon am oberen Limit einer stabilen Materialentnahme aus dem Bubbler betrieben. Eine Erhöhung des Partialdrucks ließe sich damit nur durch eine Steigerung des Dampfdrucks der Quelle erreichen, besonders durch Aufheizen auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von  $60^\circ\text{C}$ . Dies würde dann aber auch eine Beheizung der weiterführenden Leitungen bis zum Reaktor erfordern.

Ein anderer Ansatz ist die Reduzierung der Wachstumsgeschwindigkeit. Hält man den Mn-Partialdruck konstant und reduziert die Partialdrücke für TEGa und TBAs um eine Größenordnung, so kann man bei identischem Mn-Partialdruck beispielweise einer 50 nm dicken Schicht dasgleiche integrale Mn-Angebot zur Verfügung stellen wie zuvor einer 500 nm Schicht. Daraus entwickeln sich die Fragestellungen:

1. Lassen sich bei der Absenkung der Wachstumsgeschwindigkeit  $v_{growth} = 500 \text{ nm/h}$  und unverändertem Mn-Partialdruck (somit identischem Mn-Index) vergleichbare ferromagnetische Eigenschaften erzielen? Oder gewinnen dabei Mn-Diffusionsprozesse so stark an zusätzlicher Bedeutung, daß die Mn-Segregation und die sich anschließende Clusterbildung eingeschränkt wird?

Ist es damit möglich, Clusterhöhe und Schichtdicke einander anzugleichen?

2. Gelingt es basierend auf diesen Schichten, durch Verlängerung der Wachstumszeit zu dickeren Schichten mit größeren Clustern zu gelangen? Wie wirkt sich dies auf den Ferromagnetismus aus?

In Abbildung 4.51 sind diese Fragestellungen schematisch dargestellt. Im folgenden werden die zugehörigen Untersuchungen vorgestellt.

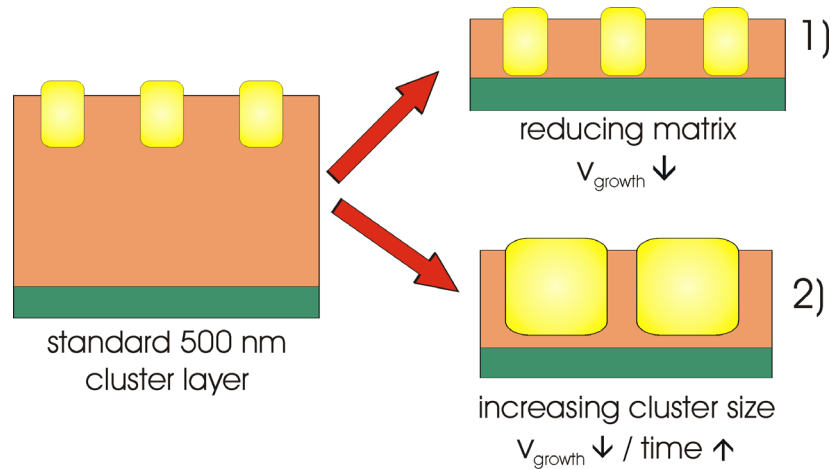


Abbildung 4.51: Schematische Darstellung, links 500 nm Referenzschicht, rechts angestrebte Schichten reduzierter Wachstumsgeschwindigkeit: 1) Cluster nahe aktivem Bereich, 2) größere Cluster durch längere Wachstumszeit

### 1. Schichtdicke 55 nm

Zur Untersuchung des Clusterwachstums bei reduzierter Wachstumsgeschwindigkeit wurde eine Mn(Ga)As/GaAs:Mn-Hybridschicht bei 600 °C auf einer 250 nm dicken GaAs-Buffererschicht abgeschieden. Der Mn-Partialdruck betrug  $8,8 \times 10^{-4}$  mbar, dies entspricht hier einem nominellem Mn/Ga-Verhältnis in der Gasphase von 450 %. Besser ist es jedoch, dies bei einer einstündigen Wachstumszeit mit dem Mn-Index 2,0 zu beschreiben. Für die Wachstumsgeschwindigkeit wurde ein Wert  $v_{growth} = 55$  nm/h eingestellt. Da für diese Schicht im Vergleich zu den vorangegangenen Schichten ( $v_{growth} = 500$  nm/h) keine Regelungskomponenten im Epitaxiesystem ausgetauscht wurden, läßt sich hier eine Unsicherheit von  $\pm 10$  nm/h abschätzen.

Abbildung 4.52 a) zeigt die Epitaxieschicht in einer SEM-Aufnahme. Deutlich zu erkennen ist, daß auch bei dieser stark reduzierten Wachstumsgeschwindigkeit Cluster entstanden sind. Sie haben ovale Formen, deren längere Achsen etwa 50 nm bis 120 nm messen. Die Neigung der Probe um 20° relativ zur Spaltkante ermöglicht es, die Cluster sowohl an der Oberfläche als auch im Querschnitt zu untersuchen. Um verzerrungsfrei an der Spaltkante die Höhe der Cluster bestimmen zu können, wurde die Probe in Abbildung 4.52 b) zurück in die Position 0° gedreht. Im Querschnitt entlang der Spaltkante bilden die Cluster einen hellen Kontrast. Auf die in ihrer Form den Clustern ähnlichen Bereiche dunklen Kontrastes (links in Abb. 4.52 a) wird in Zusammenhang mit der Abbildung 4.55 eingegangen. Im unteren Bereich erkennt man den Übergang zwischen dem dunkler dargestellten undotierten GaAs-Substrat und der aufgewachsenen Buffer-Schicht. Der Kontrast wird dabei von der Mn-Hintergrundsdotierung in der Buffer-Schicht verursacht.



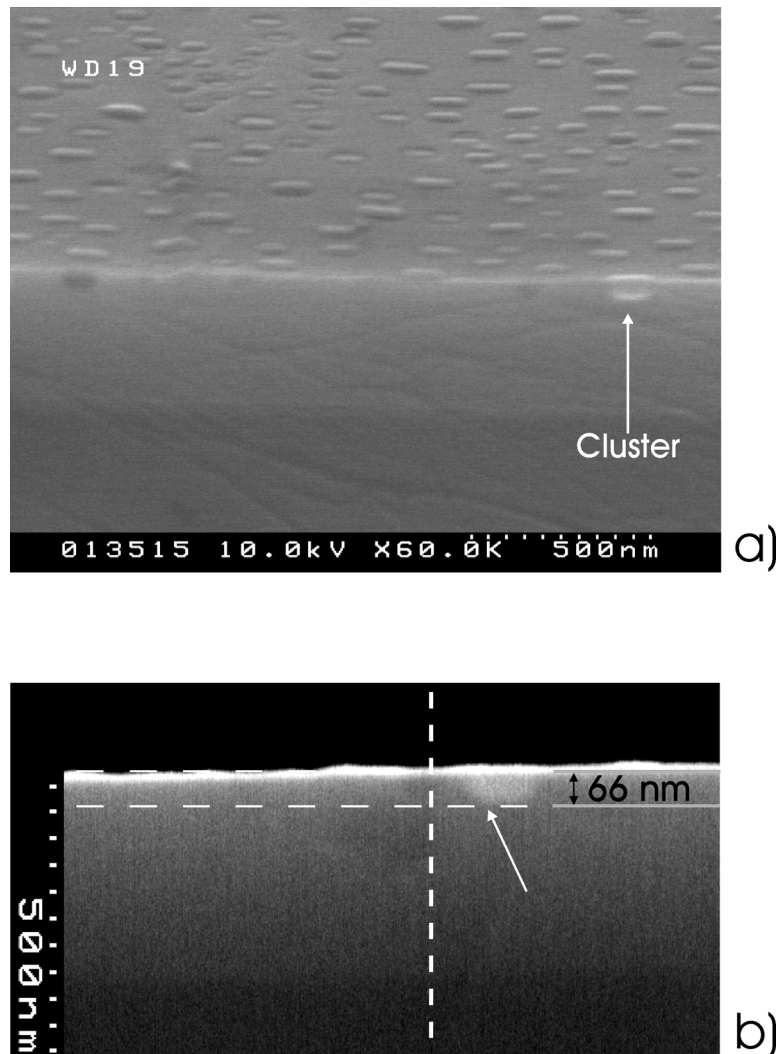


Abbildung 4.52: Clusterentstehung bei reduzierter Wachstumsgeschwindigkeit ( $55 \text{ nm/h}$ ), SEM-Aufnahmen (Cluster im Querschnitt: heller Kontrast): a) Probe um  $20^\circ$  geneigt, b) senkrecht zur Spaltkante, Bestimmung der Höhe eines Clusters

Zwar spiegelt der in 4.52 b) vermessene Querschnitt eines typischen Clusters nicht notwendigerweise die maximale Höhe des durchteilten Clusters wieder. Als entscheidendes Ergebnis zeigt sich jedoch, daß die hier bestimmte Höhe ( $66 \text{ nm}$ ) und die Schichtdicke der Matrix ( $55 \text{ nm}$ ) von vergleichbarer Größe sind. Damit wurde dieses Ziel erreicht. Die größere Höhe des Clusters verglichen mit der Schichtdicke kann auf Unsicherheiten bei der Bestimmung der Wachstumsrate und der Längenmessung im SEM zurückgeführt werden. Darüber hinaus ist die Größe der Cluster außerdem ähnlich zu den Clustern die ebenfalls bei  $600^\circ\text{C}$  in  $500 \text{ nm}$  Schichten entstanden sind (Kap. 4.6.2).

Von großer Bedeutung ist, ob diese Schicht von nur rund einem Neuntel der Dicke einer üblichen  $500 \text{ nm}$  Schicht über geeignete ferromagnetische Eigenschaften verfügt, wie

es der zugehörige Mn-Index 2,0 erwarten läßt. Hierzu wurde die Probe bei Temperaturen von  $5\text{ K}$  und  $298\text{ K}$  im SQUID-Magnetometer vermessen, das äußere Magnetfeld war dabei parallel zu  $\text{GaAs}[011]$  ausgerichtet. Die zugehörigen Daten der Messungen bei  $5\text{ K}$  sind in Abbildung 4.53 dargestellt. Die Daten der Messung bei Raumtemperatur werden in Abbildung 4.56 im Vergleich mit einer  $150\text{ nm}$  dicken Schicht vorgestellt.

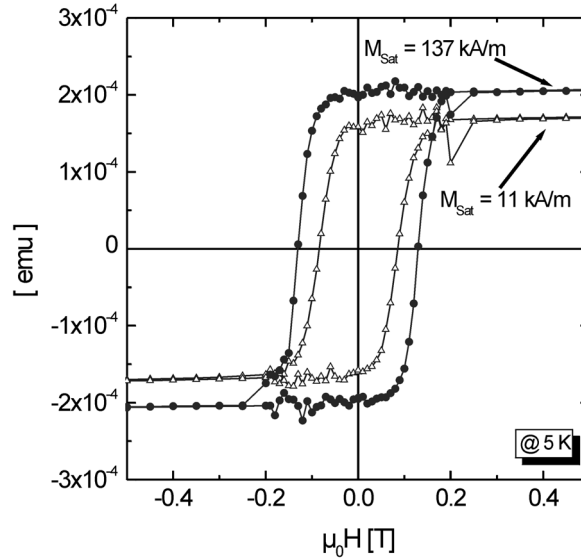


Abbildung 4.53: Hysteresekurven ( $H \parallel [011]\text{GaAs}$ ) bei  $5\text{ K}$ :  $55\text{ nm}$  Schicht ( $\bullet$ ) und  $500\text{ nm}$   $600^\circ\text{C}$ -Referenzschicht ( $\triangle$ )

Die Magnetisierungswerte der  $55\text{ nm}$  dicken Schicht sind in Abbildung 4.53 durch geschlossene Kreise ( $\bullet$ ) dargestellt. Eine ausgeprägte Hysteresekurve dokumentiert den erzielten Ferromagnetismus. Der Wert von  $133\text{ mT}$  für das Koerzitivfeld ist vergleichbar mit dem ebenfalls dargestellten Wert ( $\triangle$ ) der  $500\text{ nm}$  Referenzschicht (Mn-Index 1,0). Dort wurde für das Koerzitivfeld  $82\text{ mT}$  ermittelt. In der absoluten Magnetisierung unterscheiden sich beide Proben nur gering. Dies ist angesichts des doppelt so hohen Mn-Index der  $55\text{ nm}$  Schicht auffällig. Es deutet darauf hin, daß Mn-Desorptionsprozesse bei der äußerst geringen Wachstumsgeschwindigkeit an zusätzlicher Bedeutung gewinnen. Andererseits geht mit der Reduktion der Wachstumsgeschwindigkeit auch eine fast  $20\text{fache}$  Steigerung des relativen Mn-Angebots auf der Wachstumsoberfläche von  $\text{Mn}/\text{Ga} = 24\%$  zu  $\text{Mn}/\text{Ga} = 450\%$  einher. Im Vergleich dazu erfolgt der Einbau des angebotenen Mn in Form der Clusterbildung trotzdem sehr effektiv. Dies gilt besonders, wenn man berücksichtigt, daß die Überschreitung der Mn-Sättigungskonzentration in GaAs (und damit die Mn-Segregation (Kap. 4.2)) bereits bei einem nominellen Mn/Ga-Verhältnis unterhalb von  $4\%$  einsetzt. In der volumenbezogenen Sättigungsmagnetisierung zeigt sich jedoch die erfolgreiche Reduktion der Schichtdicke. Wurde für die  $600^\circ\text{C}$

Referenzprobe  $M_{sat} = 11 \text{ kAm}^{-1}$  gemessen, so gilt nun  $M_{sat} = 137 \text{ kAm}^{-1}$ . In der Literatur sind für geschlossene MnAs-Schichten Sättigungsmagnetisierungen oberhalb  $500 \text{ kAm}^{-1}$  angegeben [M. Tanaka(1994a)].

Zusammenfassend zeigt sich, daß die Dicke der Cluster-Hybridschichten von  $500 \text{ nm}$  auf  $55 \text{ nm}$  reduziert werden kann, bei gleichzeitig guten ferromagnetischen Eigenschaften. Dies kann für die Nutzung der Schichten (bspw. in Spininjektion-Strukturen) von großer Bedeutung sein, wenn es auf kurze Transportwege der Elektronen zur Reduktion der Spin-Dephasierung ankommt. Darauf aufbauend soll nun der Frage nachgegangen werden, ob sich auf diese Weise die absoluten Magnetisierungswerte der Cluster-Hybridschichten noch weiter steigern lassen.

## 2. Schichtdicke $150 \text{ nm}$

Ähnlich der zuvor beschriebenen Probe wurde hier eine  $150 \text{ nm}$  dicke Epitaxieschicht mit einer nochmals reduzierten Wachstumsgeschwindigkeit  $v_{growth} = 40 \text{ nm/h}$  abgeschieden. Allerdings wurde die Wachstumstemperatur zu  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  verschoben, als Optimierung im Sinne einer späteren Co-Dotierung (Kap. 4.5). Der Mn-Partialdruck wurde zu  $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$  gewählt. Dies entspricht einem nominellen Mn/Ga-Verhältnis in der Gasphase von  $480\%$  (Mn-Index 7,5). In Abbildung 4.54 a) ist die so entstandene Cluster-Hybridschicht in einer SEM-Aufnahme dargestellt, der Betrachtungswinkel beträgt wie zuvor  $20^\circ$  relativ zur Spaltkante. Ergänzend dazu zeigt Abbildung 4.54 b) das mittels AFM aufgenommene Höhenprofil. Die Gesamthöhe eines Clusters in der ihn umgebenden GaAs:Mn-Matrix wurde zusätzlich in Abbildung 4.54 c) mittels SEM bestimmt.

In den drei Aufnahmen wird deutlich, daß in dieser Schicht sehr große Cluster entstanden sind, die dicht aneinander liegen. Die Oberfläche ist geprägt von großen Clustern, die eine Ausdehnung von bis zu  $500 \text{ nm}$  erreichen können. Die kleineren Cluster in den Zwischenräumen orientieren sich meist mit ihren längeren Achsen an GaAs[011], wie auch schon für die  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ -Referenzschicht beschrieben (Kap. 4.3.6). Für die großen Cluster deutet sich dies auch an, allerdings bilden sich verstärkt mehr kreisförmige Cluster aus, die vermutlich auf das Zusammenwachsen einzelner Cluster zurückzuführen sind.

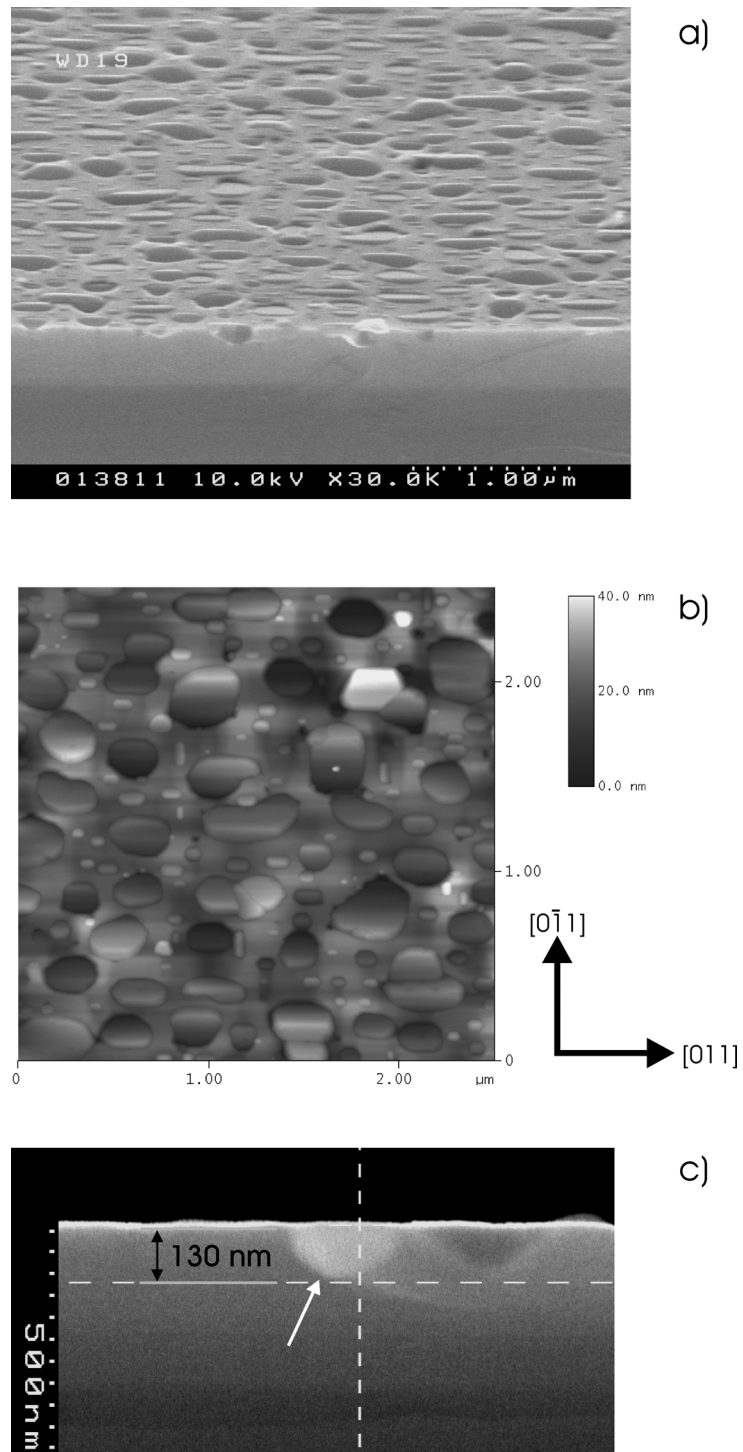


Abbildung 4.54: Maximierung des Clusteranteils in der 150 nm Schicht durch reduzierte Wachstumsgeschwindigkeit ( $40 \text{ nm/h}$ ): a) SEM-Aufnahme,  $20^\circ$  relativ zur Spaltkante geneigt, b) AFM-Höhenprofil c) SEM-Querschnittsaufnahme (Cluster im Querschnitt: heller Kontrast)

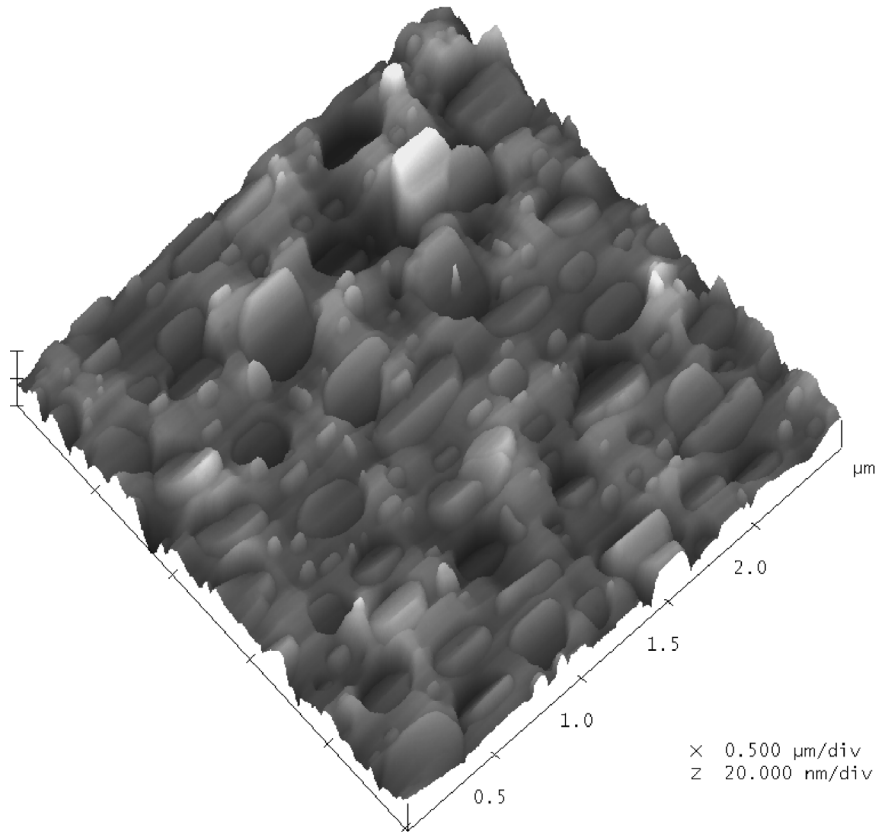


Abbildung 4.55: 150 nm Hybridschicht reduzierter Wachstumsgeschwindigkeit (40 nm/h): 3D-Darstellung des AFM-Höhenprofils aus Abb. 4.54 b) ( $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$ , 40 nm Höhenskala)

Besonders in der Darstellung des Höhenprofils in Abbildung 4.55 wird deutlich, wie sich die einzelnen Cluster aneinanderreihen. Dabei gibt es zum einen Cluster, die über die gesamte hier dargestellte Höhenskala (40 nm) aus der Schicht herausragen. Dagegen enden andere Cluster tiefer in der Schicht, die in diesem Stadium noch nicht rundherum von GaAs umgeben sind. Insgesamt ergibt sich so eine ausgeprägte Höhenmodulation. Aus dem AFM-Höhenprofil erklären sich auch die Bereiche dunklen Kontrasts in den SEM-Querschnittsaufnahmen, die in ihrer Form zunächst den Clustern ähnlich sind. Wird das Probenstück gespalten, so werden bei der Betrachtung im SEM die Querschnitte dieser die Cluster umgebenden Hohlräume dunkel dargestellt. Die zugehörigen Cluster befinden sich dabei auf der anderen Seite des Probenschnittes, die nicht im SEM betrachtet wird.

Die Gesamthöhe eines typischen Clusters ist in Abbildung 4.54 b) zu 130 nm bestimmt worden. Damit ist auch hier das Ziel erreicht worden, daß die Höhe des Clusters vergleichbar ist mit der Schichtdicke von 150 nm.

Es stellt sich nun die Frage, wie sich die im Vergleich zu allen bisherigen Schichten deutlich größeren Cluster und deren sehr dichtes Auftreten in den magnetischen Eigenschaften dieser Schicht äußern. In der Abbildung 4.53) zeigte sich hierbei, daß die  $55\text{ nm}$  Schicht (Mn-Index 2,0) der  $500\text{ nm}$  dicken  $600^\circ\text{C}$ -Referenzschicht sehr ähnlich ist. Mit dieser  $55\text{ nm}$  Schicht ( $\triangle$ ) wird nun die bei  $550^\circ\text{C}$  gewachsene  $150\text{ nm}$  Schicht (Mn-Index 7,5) ( $\bullet$ ) in Abbildung 4.56 verglichen. Besonders interessant ist dabei auch, wie sich das gesteigerte integrale Mn-Angebot äußert.

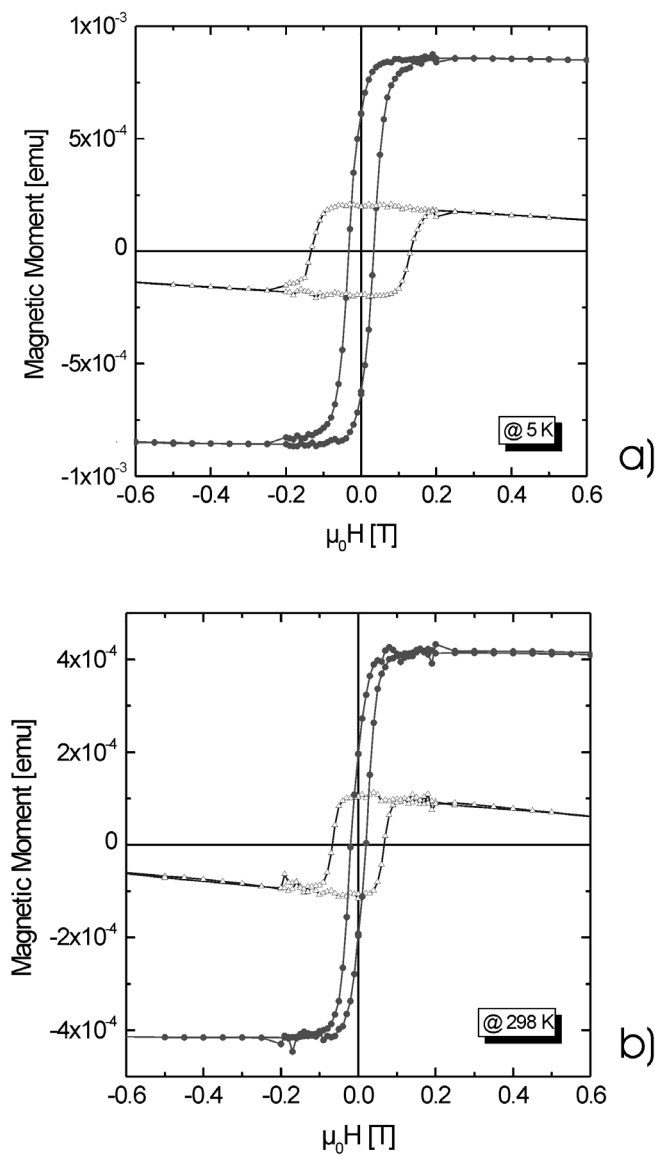


Abbildung 4.56: Hysteresekurven ( $H \parallel \text{GaAs}[011]$ ),  $150\text{ nm}$  Schicht ( $\bullet$ ) und  $55\text{ nm}$  Schicht ( $\triangle$ ): a) bei  $5\text{ K}$ , b) bei  $298\text{ K}$

Mit maximal  $9 * 10^{-4} EMU$  (5 K) bzw.  $4 * 10^{-4} EMU$  (298 K) weist diese 150 nm Cluster-Hybridschicht die höchste absolute Magnetisierung aller im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben auf. Dies geht einher mit der geringsten Koerzitivfeldstärke von 34 mT (5 K) bzw. 20 mT (298 K). Damit ist diese Cluster-Hybridschicht bestens geeignet für ein leichtes Umschalten der Magnetisierung mit einem kleinen externen Feld.

Im Vergleich zur 55 nm Schicht ergibt sich eine um den Faktor 4,0 (5 K) bzw. 3,3 (298 K) höhere Magnetisierung. Um dem gleichen Faktor verändern sich antiproportional dazu jeweils die Koerzitivfeldstärken. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem Verhältnis des integralen Mn-Angebots von 3,75. Der kleinere Faktor für die Messung bei 298 K erklärt sich aus einer etwas anderen Temperaturabhängigkeit der 150 nm Schicht.

Damit stellen diese Schichten angesichts des hohen Anteils des Gesamtvolumens der Cluster an der Epitaxieschicht und guten magnetischen Werte eine Alternative zu reinen MnAs-Schichten dar. Darüber hinaus bietet die Integration in GaAs:Mn gleichzeitig die Option zur Nutzung dieser Matrix für die Spinpolarisation der Elektronen, vor allem in Kombination mit der Co-Dotierung (Kap. 4.5) zur GaAs:Mn:Te-Matrix.

### 4.7.3 Steuerung des Strompfades mittels AIOAs

Plant man den Einsatz der Cluster-Hybridschichten als Spin-Aligner, so kommt hier der Aufbau dieses Systems aus zwei Komponenten besonders zum Tragen. Für den Ferromagnetismus selbst sind dabei ausschließlich die Cluster verantwortlich, die Matrix liefert im Gegensatz zu den verdünnt-magnetischen Mischkristallen (Kap. 2.2.2) keinen Beitrag. Hinzu kommt, daß selbst die zur n-Leitung co-dotierte GaAs:Mn,Te-Matrix genügend Zentren zur Spin-Dephasierung bietet. Im vorangegangenen Abschnitt (4.7.2) wurden schon Möglichkeiten beschrieben, die Matrix im Verhältnis zu den Clustervolumina zu optimieren. Zum Erreichen des Zieles, einen hochgradig spin-polarisierten Strom zu erzeugen, könnte als nächster Schritt ein Weg der Elektronen ausschließlich durch die Mn(Ga)As-Cluster von großem Vorteil sein. Bezüglich der elektrischen Leitungseigenschaften wird MnAs als Halbmetall oder Metall beschrieben. Bei der üblichen Prozessierung wird ein Goldfilm auf die Bauelementstrukturen aufgedampft, der damit sowohl einen Kontakt zur GaAs:Mn:Te-Matrix als auch zu den Clustern herstellt. Angesichts der hohen Dotierung der Matrix, wird dabei ein Teil des Stroms direkt in die Matrix fließen und ein anderer zunächst in die Cluster und von dort aus in die Matrix. Soll der Strompfad nun immer in den Clustern beginnen, so ist es nötig, vor dem Aufbringen der Kontaktschicht die Zwischenräume der Cluster (und damit die Oberfläche der GaAs:Mn,Te-Matrix) zu isolieren. Das Prinzip ist in Abbildung 4.57 schematisch dargestellt.

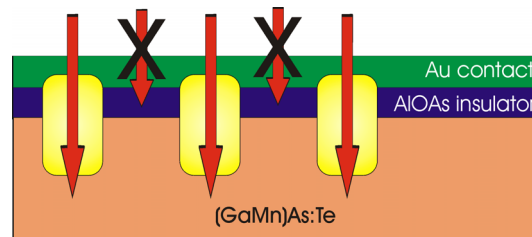


Abbildung 4.57: Strompfad in Hybridschicht nach Einfügen einer Isolatorschicht (AIOAs) in den Clusterzwischenräumen

Als Isolatorschicht eignen sich dabei die Oxide von AlAs. In der industriellen Fertigung von Halbleiterlasern werden zum Beispiel für die Stromführung Schichten aus AlAs oder  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (mit  $x$  nahe an 1) integriert. Anschließend können von den Seitenflächen aus Teile dieser Schicht durch gezielte Oxidation in einen Isolator umgewandelt werden. Entscheidend dabei ist, daß diese Oxidation nicht an Raumluft voranschreitet. Dort bilden sich Oxide, die zu einer Volumenänderung und als Konsequenz zu einem Aufplatzen der Schicht führen. Aus diesem Grund werden auch Strukturen, die mit  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$  an der Oberfläche abschließen, meist mit einigen Nanometern GaAs abgedeckt. Volumenerhaltend sind dagegen die Oxide des AlAs die in Verbindung mit



Wasser oder Wasserdampf gebildet werden. Im folgenden wird ein daraus entwickeltes vereinfachtes Verfahren vorgestellt, das die in Abbildung 4.57 skizzierten Anforderungen erfüllt.

Im Kapitel (4.6.5) wurde bereits die Eignung von AlAs zum Überwachen der Mn(Ga)As-Cluster-Hybridschichten gezeigt und eine mittels 150 nm AlAs abgedeckte Hybridschicht vorgestellt. Eine Folgerung ergab, daß das Überwachen mit AlAs zunächst in den Clusterzwischenräumen (auf der Oberfläche der GaAs:Mn-Matrix) beginnt. Nutzt man diesen Effekt, indem man nun die Schichtdicke so dünn wählt, daß das Überwachen mit AlAs beendet wird, bevor sich die AlAs-Schicht über den Clustern schließt, so kann man gezielt nur die Zwischenräume mit AlAs überdecken.

In einer Serie von Überwachsexperimenten wurden dazu AlAs-Schichtdicken zwischen 15 nm und 150 nm verwendet und jeweils mit 20 nm GaAs abgedeckt. Die Untersuchungen basieren dabei wie zuvor auf einer Cluster-Hybridschicht mit den Parametern der 600 °C Referenzprobe. Das AlAs wurde ebenfalls bei 600 °C abgeschieden.

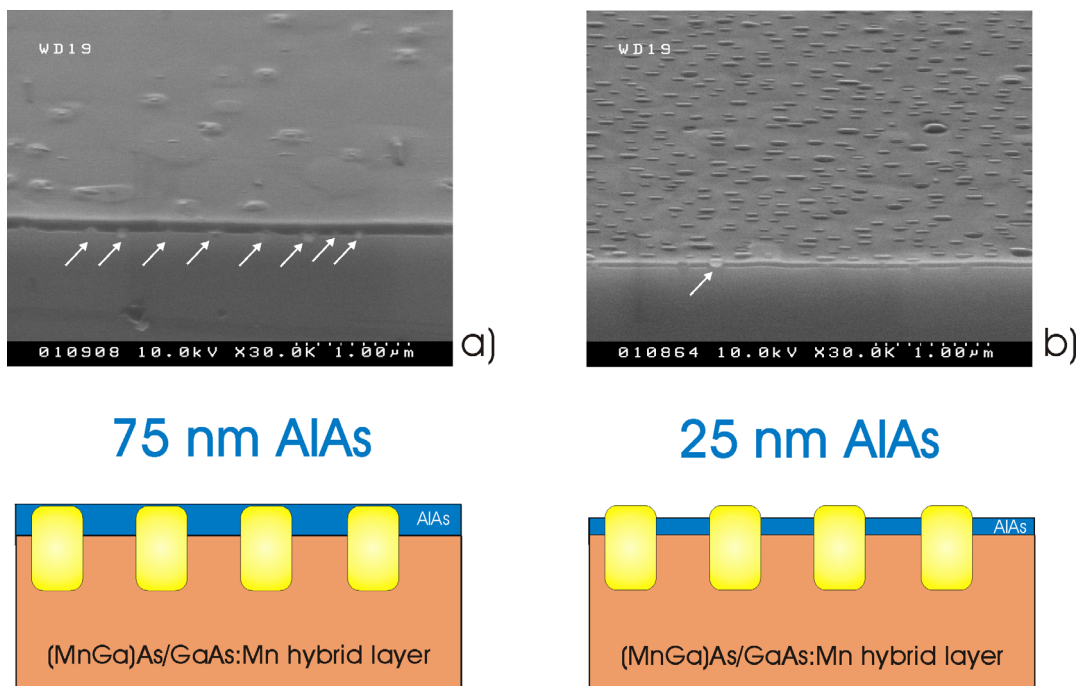


Abbildung 4.58: Überwachen von 600 °C Referenzschichten mittels AlAs, SEM-Aufnahmen und schematische Darstellung: a) 75 nm AlAs Schichtdicke; b) 25 nm AlAs Schichtdicke

In dieser Serie zeigte sich, daß der Übergang zu einem vollständigen Einbetten der Cluster oberhalb Schichtdicken von 75 nm AlAs erfolgt. In Abbildung 4.58 a) ist dies sowohl als SEM-Aufnahme als auch schematisch dargestellt. Man erkennt in der Deckschicht zwar noch einige Inhomogenitäten, aber die Cluster sind bereits abgedeckt, wie

vor allem auch an der Spaltkante zu erkennen ist. Hier könnte durch Erweiterung der GaAs-Deckschicht eine glatte Oberflächenmorphologie erreicht werden und es ließe sich damit die zur vollständigen Einbettung der Cluster nötigen AlAs-Schichtdicke für die  $600^{\circ}\text{C}$  Referenzprobe auf 75 nm reduzieren. Wird diese Grenze unterschritten, kann ausschließlich die GaAs:Mn-Matrix zwischen den Clustern mit AlAs abgedeckt werden. Als günstig erwies sich dabei in den Experimenten eine AlAs-Schichtdicke von 25 nm, dargestellt in Abbildung 4.58 b). Besonders gut zu erkennen ist dies bei dem in hellem Kontrast erscheinenden Cluster im linken Bildbereich (Pfeil). Der Cluster ist seitlich vollständig von AlAs umgeben, die Clusteroberfläche ist aber noch nicht von AlAs überdeckt. Daß dabei der Eindruck entsteht, der Cluster habe sich zusätzlich etwas nach oben aus der Matrix entfernt, kann in Zusammenhang mit den schon beschriebenen Prozessen beim Überwachsen mit GaAs (Kap. 4.6.2) stehen. Ähnlich wirkt hier dann das Aufwachsen der 20 nm dicken GaAs-Deckschicht.

Für die Untersuchungen zum Einsatz von AlAs als Isolatorschicht wurde in einer separaten Struktur diese Kombination aus  $600^{\circ}\text{C}$  Referenzschicht und AlAs-Schichtdicke von 25 nm abgeschieden und nicht mit den sonst üblichen 20 nm GaAs abgedeckt. Für erste elektrische Untersuchungen wurde dabei die Hybridschicht mittels Te co-dotiert und zusätzlich ein dotiertes  $\text{n}^+\text{GaAs}$ -Substrat verwendet. Nach Entnahme aus dem Epitaxie-Reaktor wurde diese Struktur in einer Stickstoff gefüllten Handschuhbox verpackt und unmittelbar danach für zehn Minuten in ein Reinstwasserbad gelegt. Die Beobachtung zeigte dabei einen Farbumschlag zu einer bläulich-violetten Oberfläche. Als Indiz für eine vollständige Oxidation der AlAs-Schicht zeigte sich, daß nach der Trocknung der Probe keine Veränderungen mehr bei der Lagerung unter Raumluft auftraten. Abbildung 4.59 zeigt die oxidierte Schicht in einer SEM-Aufnahme.

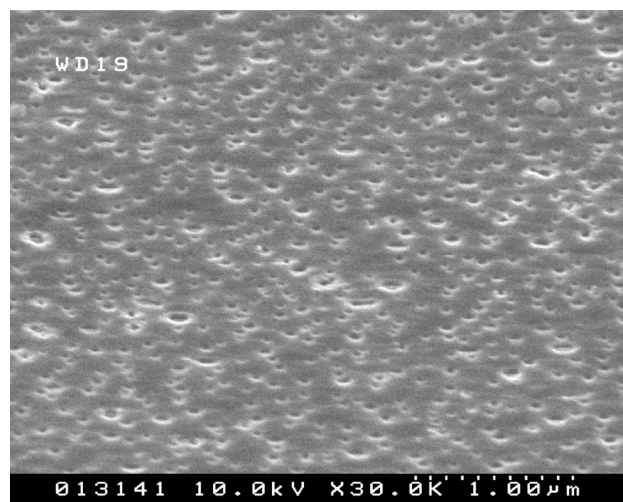


Abbildung 4.59: SEM-Aufnahme:  $600^{\circ}\text{C}$ -Referenzschicht mit 25 nm AlAs-Schicht überwachsen, die anschließend oxidiert wurde

Die Cluster sind nun als Vertiefungen in der Schichtoberfläche zu erkennen. Im Vergleichsexperiment ohne Oxidation in Abbildung 4.58 b) treten sie noch aus der Oberfläche hervor. Dies kann ein Hinweis sein, daß die Oxidation in diesem vereinfachten Verfahren mit einer Volumenänderung einher gegangen ist. Andererseits kann, wie schon im Experiment aus Abbildung 4.58 b) beschrieben, das Aufwachsen der 20 nm GaAs-Deckschicht die Cluster näher an die Oberfläche gebracht haben. Entscheidend ist jedoch, daß bereits schon ein stabiles Oxid erzeugt werden konnte und die Clusteroberflächen zugänglich sind. Eine solche Oxidschicht wurde in eine wie in Abschnitt 4.5.4 vorgestellte LED-Struktur integriert. Erste elektrische und optische Messungen zeigten dabei vergleichbare Eigenschaften zu den dort vorgestellten Bauelementstrukturen.

#### 4.7.4 Zusammenfassende Übersicht: Clusterwachstum

Zum Abschluß werden die Ergebnisse des Clusterwachstums in Abbildung 4.60 schematisch zusammengefaßt. Der obere Teil ( I ) der Grafik zeigt den Entstehungsprozeß der Cluster. Während des gesamten Wachstumsprozeß wird in der Gasphase Ga, Mn und As angeboten. Daraus baut sich nach und nach eine GaAs:Mn-Schicht auf ( I.1 ), mit einer Mn-Konzentration in der Matrix an der Löslichkeitsgrenze von  $4 \cdot 10^{19}$  Mn-Atome/cm<sup>3</sup> (Kap. 4.2.2). Überschüssiges Mn segregiert auf der Oberfläche und bildet einen Kristallationskeim ( I.2 ) für das weitere Clusterwachstum. Dabei wird aus der Umgebung verstärkt Mn angelagert und in Kombination mit As und Ga in einen beginnenden Mn(Ga)As-Cluster ( I.3 ) eingebaut.

Das weitere Clusterwachstum ( II ) wird von den im Wachstumsmodell (Kap. 4.6.3, Kap. 4.7.1) beschriebenen Diffusionsprozessen gesteuert. Der Cluster gibt Mn nach oben ab und nimmt gleichzeitig Ga auf. Dazu wird Mn von unten nachgeliefert und in entgegengesetzter Richtung Ga an die Unterseite des Clusters transportiert. Dies bewirkt, daß das Material an der Unterseite des Clusters umgebaut und in seiner Materialzusammensetzung der umgebenden GaAs:Mn-Matrix angepaßt wird. An der Oberseite des Clusters wird nun aus dem nach oben diffundierten Mn zusammen mit segregiertem Mn und dem in der Gasphase angebotenen Ga und As neues Mn(Ga)As-Clustermaterial aufgebaut. Form und Größe der Cluster kann daher durch die Steuerung der Ga-Diffusion beeinflusst werden. Wird die Wachstumstemperatur erhöht (z. B. von 500°C ( II.a ) auf 600°C), so beschleunigt dies die Ga-Diffusion. Damit wird verstärkt an der Unterseite des Clusters Mn(Ga)As-Clustermaterial zu GaAs:Mn umgebaut. Als Konsequenz diffundiert dabei auch verstärkt Mn zur Oberseite des Clusters. Insgesamt entsteht so ein Cluster, dessen Höhe deutlich reduziert ist ( II.b ). Da dem Cluster aber durch Mn-Oberflächensegregation die gleiche Menge Mn für sein Wachstum wie zuvor zur Verfügung steht, geht dies mit einer Verbreiterung des Clusters einher.

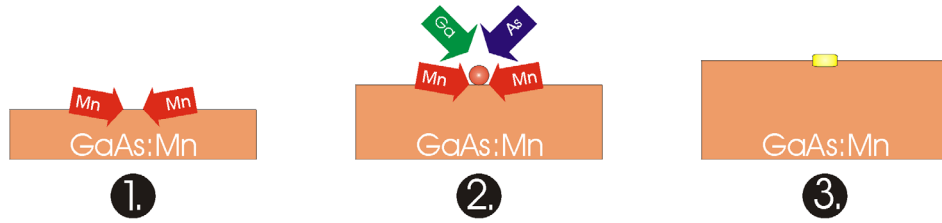
Eine deutliche Reduktion der Wachstumsrate (z. B. von 500 nm/h ( II.a ) auf 50 nm/h), gesteuert durch die Absenkung des TEGa-Partialdrucks, sorgt dafür, daß die Ga Diffusion zur Unterseite des Clusters stark vermindert wird. Wird dabei der Mn-Partialdruck im Vergleich zur Standardschicht konstant gehalten, entsteht insgesamt ein Cluster von gleicher Größe wie zuvor. Allerdings beginnt der Cluster mit seiner Unterseite nun etwa in dem Bereich der Schicht, in dem erstmals die Mn-Konzentration nach Segregation groß genug für eine beginnende Clusterbildung war.

Über den TBAs-Partialdruck und das damit verbundene effektive V/III-Verhältnis ( III ) läßt sich die Orientierung der Cluster und damit die Lage der leichten magnetischen Achse relativ zum Substrat steuern (Kap. 4.4.3). Als Ursache sind die gerichteten As-Oberflächenrekonstruktionen anzunehmen. Für ein niedriges effektives V/III-Verhältnis ergeben sich bevorzugt Cluster der Ausrichtung  $[11\bar{2}0]Mn(Ga)As \parallel [011]GaAs$  ( III.a ), wobei zusätzlich die längere Achse der ovalen Cluster parallel zu  $[011]GaAs$  orientiert ist.

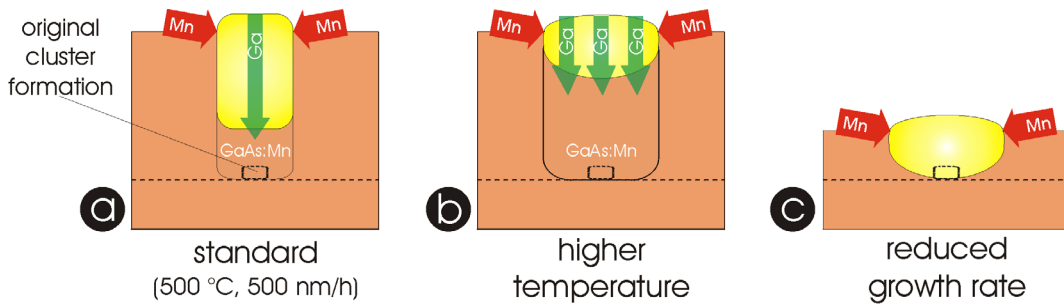
Ein hohes effektives V/III-Verhältnis führt dagegen zur vorrangigen Entstehung von Clustern mit  $[11\bar{2}0]Mn(Ga)As$  ||  $[0\bar{1}1]GaAs$  und der längeren Achse parallel zu  $[0\bar{1}1]GaAs$ . Für mittlere Werte des effektiven V/III bilden sich ohne Vorzug Cluster beider Orientierungen aus.

Die komplette und ausformulierte Zusammenfassung dieser Arbeit, die auch alle weiteren Aspekte zu den elektrischen und magnetischen Eigenschaften beinhaltet, findet sich auf Seite 3.

I cluster formation



II cluster growth



III cluster orientation control

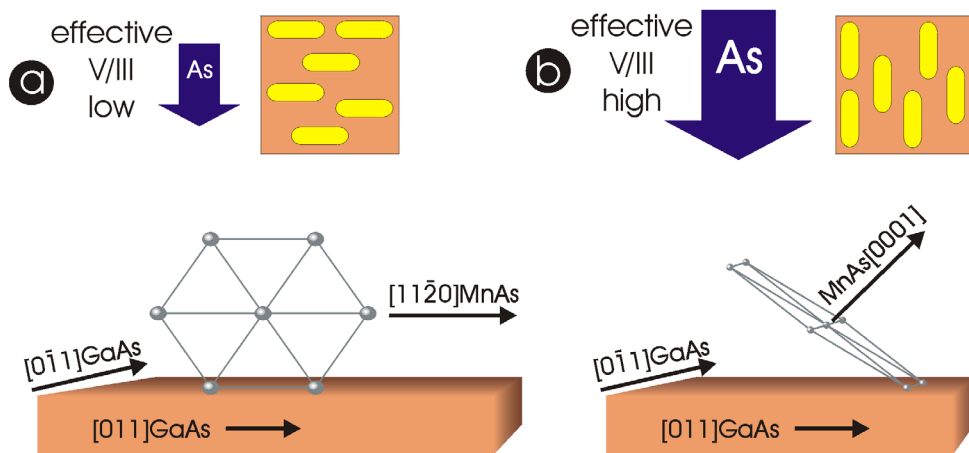


Abbildung 4.60: zusammenfassende Übersicht des Clusterwachstums

## Kapitel 5

# Ausblick

Für den Ausblick auf zukünftige Entwicklungen der Spintronik ist es angebracht, drei Zeitskalen zu betrachten. Kurzfristig geht es im Anschluß an diese Arbeit darum, die erzielten Materialeigenschaften zu Bauelementen der Spintronik umzusetzen. Es gilt vorrangig zu überprüfen, wieweit die erzielten Cluster-Hybridstrukturen die angestrebte Funktion als Spin-Aligner bereits erfüllen. Dazu müssen LED-Strukturen hergestellt werden, die im Hinblick auf optische Untersuchungen im Magnetfeld optimiert sind. Besonders hilfreich ist es, die Zeeman-Aufspaltung der Zustände im Quantenwell durch geeignete Materialien zu minimieren. Damit ist der Weg frei, Polarisationsgrade des emittierten Lichts korrekt zu detektieren und in Bezug auf die erzielte Spinpolarisation zu setzen. Darauf basierend ergeben sich mit den in dieser Arbeit vorgestellten Möglichkeiten schon jetzt vielfältige Perspektiven, Hybridschichten für ihren Einsatz geeignet anzupassen und die Spinpolarisation zu optimieren. Dazu gehören die Steuerung der Clustergröße und der elektrischen Transporteigenschaften der Matrix sowie die Kontrolle des Strompfades.

Ein wichtiges Kriterium sind auch geometrische Beziehungen zwischen der Orientierung der remanenten Magnetisierung und dem Strompfad bzw. der Emissionsrichtung des Lichts. Dafür sind weiterführende winkelabhängige SQUID-Magnetisierungsmessungen nötig, deren mögliche Umsetzung bereits in den vorgestellten Untersuchungen zur magnetischen Anisotropie aufgezeigt wurde.

Ein anderer Zugang zu magnetischen Materialien der Nanotechnologie könnte sich auch aus den vorgestellten Whiskerstrukturen ergeben. Da diese Strukturen nur in Kombination mit Mn bei tiefen Wachstumstemperaturen beobachtet wurden, kann vermutet werden, daß auch die Whisker selbst Mn enthalten. Als ersten Schritt gilt es daher, die Materialzusammensetzung der Whisker aufzuklären und die magnetischen Eigenschaften zu bestimmen. Dann könnte man mögliche Parallelen zum wachsenden Feld der Nanotubes untersuchen.

Mittelfristig kann über neue Konzepte und weitere Materialanforderungen nachgedacht werden. An dieser Stelle sei in diesem Zusammenhang stellvertretend der Punkt aufgegriffen, daß in den Mn(Ga)As-Cluster-Hybridschichten dieser Arbeit bisher eine

Curie-Temperatur von rund  $335\text{ K}$  erzielt wird. Dies liegt zwar schon etwa  $40\text{ K}$  oberhalb der Raumtemperatur, doch kann diese Temperatur beim Betrieb in optischen Halbleiterbauelementen leicht überschritten werden. Die Rahmen dieser Arbeit entschlüsselten Prozesse zum Clusterwachstum und das daraus entwickelte Wachstumsmodell bilden einen guten Ausgangspunkt für die Erweiterung der eingesetzten Materialien. Beispielsweise werden für Mn-Verbindungen mit Antimon sehr hohe Curie-Temperaturen berichtet, wie etwa  $T_C=600\text{ K}$  für MnSb [K. Ono(2002)] berichtet. Allerdings zeigt sich, daß schon allein das Materialsystem GaSb einer sehr komplexen Kontrolle der MOVPE-Wachstumsparameter bedarf [Agert(2001)]. Eine interessante Fragestellung für die Zukunft ist daher, ob die vorgestellten Diffusionsprozesse schon allein durch das Angebot von Mn und Sb in der Gasphase während eines Ausheizschrittes zur Clusterbildung führen können, ohne daß GaMnSb-Schichten gewachsen werden müssen. Für die Clusterbildung im Materialsystem GaMnAs konnte dies bereits während einer As-stabilisierten Wachstumsunterbrechung und der Zufuhr von Mn beobachtet werden. Damit könnte dann eine merkliche Steigerung der Curie-Temperatur erlangt werden. Ähnliches ist auch für GaMnN vorstellbar.

Verläßt man die sich direkt an diese Arbeit anschließenden zukünftigen Fragestellungen, so geht es langfristig darum, den ehrgeizigen Zielen zum Spin-Computing und vielleicht sogar der Vision vom Quantencomputer näherzukommen. Was diese Revolution der Elektronik mit sich bringen könnte, ist aus heutiger Sicht im wahrsten Sinne unvorstellbar!



# Literaturverzeichnis

- [G.Binasch(1989)] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange, Phys. Rev. B , 39, S. 4828, 1989
- [M.N.Baibich(1988)] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices, Phys. Rev. Lett., 61, S. 2472, 1988
- [H.Ohno(1996a)] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs, Appl. Phys. Lett., 69, S. 363, 1996
- [A.M.Nazmul(2003)] A. M. Nazmul, S. Sugahara, M. Tanaka Ferromagnetism and high Curie temperature in semiconductor heterostructures with Mn delta-doped GaAs and p-type selective doping, Phys. Rev. B, 67, S. 241308(R), 2003
- [M.Tanaka(1994a)] M. Tanaka, J.P. Harbison, M.C. Park, Y.S. Park, T. Shin, G.M. Rothberg Epitaxial orientation and magnetic properties of MnAs thin films grown on (001)GaAs: Template effects, Appl. Phys. Lett., 65 (10), S. 1964, 1994
- [Kittel(1999)] Ch.Kittel Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg, 1999
- [H.Ibach(2002)] H. Ibach, H. Lüth Festkörperphysik, Springer Berlin, 2002
- [Kopitzki(1993)] K. Kopitzki Einführung in die Festkörperphysik, Teubner Studienbücher, 1993
- [Lampalzer(2000)] M. Lampalzer Elektrische und magnetische Eigenschaften von mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie gewachsenem (GaMn)As, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2000

- [DiVincenzo(1999)] David P. DiVincenzo Quantum computing and single-qubit measurements using the spin-filter effect, *J. Appl. Phys.*, 85 (8), S. 4785, 1999
- [DiVincenzo(1995)] David P. DiVincenzo Quantum computation, *Science*, 270, S. 255, 1995
- [B.T.Jonker(2003)] B.T. Jonker, S.C. Erwin, A. Petrou, A.G. Petukhov Electrical spin injection and transport in semiconductor spintronic devices, *MRS Bulletin*, 28 (10), S. 740, 2003
- [G.Schmidt(2002a)] G. Schmidt, L.W. Molenkamp Electrical spin injection: spin-polarized transport from magnetic into non-magnetic semiconductors, in: *Semiconductor Spintronics and Quantum Computation*, Hrsg.: D.D. Awschalom, D. Loss, N. Samarth, S. 93, Springer-Verlag, 2002
- [M.Oestreich(2002)] M. Oestreich, M. Bender, J. Hübner, D. Hägele, W.W. Rühle, Th. Hartmann, P. J. Klar, W. Heimbrodtt, M. Lampalzer, K. Volz, W. Stolz Spininjection, spin transport and spin coherence, *Semicond. Sci. Technol.*, 17, S. 285, 2002
- [W.Heimbrodtt(2001)] W. Heimbrodtt, Th. Hartmann, P.J. Klar, M. Lampalzer, W. Stolz, K. Volz, A. Schaper, W. Treutmann, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, T. Ruf, V.F. Sapega Monitoring the sign reversal of the valence band exchange integral in (Ga,Mn)As, *Physica E*, 10, S. 175, 2001
- [M.Oestreich(1996)] M. Oestreich, S. Hallstein, A. P. Heberle, K. Eberl, E. Bauser, W. W. Rühle Temperature and density dependence of the electron Landé g factor in semiconductors, *Phys. Rev. B*, 53 (12), S. 7911, 1996
- [Hartmann(2003)] Th. Hartmann Experimentelle Untersuchungen am magnetischen Hybridsystem (Ga,Mn)As/MnAs, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2003
- [G.Schmidt(2002b)] G. Schmidt, L.W. Molenkamp Spininjection into semiconductors, physics and experiments, *Semicond. Sci. Technol.*, 17, S. 310, 2002.
- [H.X.Tang(2002)] H. X. Tang, F.G. Monzon, F. J. Jedema, A. T. Filip, B. J. van Wees, M. L. Roukes Spin injection and transport in micro- and nanoscale devices, in: *Semiconductor Spintronics and Quantum Computation*, Hrsg.: D.D. Awschalom, D. Loss, N. Samarth, S. 31, Springer-Verlag, 2002

- [R.Winkler(2004)] R. Winkler, M. Oestreich Spinelektronik, Physik Journal, 11, S. 39, 2004
- [H.Munekata(1989)] Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, Armin Segmüller, L. L. Chang, L. Esaki Diluted magnetic III-V semiconductors, Phys. Rev. Lett., 63 (17), S. 1849, 1989
- [H.Ohno(1991)] H. Ohno, H. Munekata, S. Von Molnar, L. L. Chang New III-V diluted magnetic semiconductors, J. Appl. Phys., 69 (8), S. 6103, 1991
- [J.Wang(2004)] J. Wang, G.A. Khodaparast, J. Kono, T. Slupinski, A. Oiwa, H. Munekata Ultrafast softening in InMnAs, Physica E, 20, S. 412, 2004
- [M.Tanaka(1994b)] M. Tanaka, J.P. Harbison, T. Sands, T.L. Cheeks, V.G. Keradmidas, G. M. Rothberg, J. Vac. Sci. Technol. B, 12, S. 1091, 1994
- [Prinz(1990)] G.A.Prinz Hybrid ferromagnetic-semiconductor structures, Science, 250, S. 1092, 1990
- [J.DeBoeck(1996)] J. De Boeck, R. Oesterholt, A. Van Esch, H. Bender, C. Bruynseraede, C. Van Hoof, G. Borghs Nanometer-scale magnetic MnAs particles in GaAs grown by molecular beam epitaxy, Appl. Phys. Lett., 68 (19), S. 2744, 1996
- [P.J.Wellmann(1997)] P. J. Wellmann, J. M. Garcia, J.-L. Feng, P. M. Petroff Formation of nanoscale ferromagnetic MnAs crystallites in low-temperature grown GaAs, Appl. Phys. Lett., 71 (17), S. 2532, 1997
- [M.E.G.Tilsley(1997)] M.E.G. Tilsley, N.A. Smith, B. Cockayne, I.R. Harris, P.A. Lane, P.E. Oliver, P.J. Wright Magnetic and electrical characteristics of MnAs films grown by metalorganic chemical vapour deposition, Journal of Alloys and Compounds, 248, S. 125, 1997
- [R.AFischer(1996)] R.A Fischer, A. Miehr, T. Metzger Metal-organic chemical vapour deposition of manganese gallium alloys from the novel mixed metal single-source precursors  $(\text{CO})_5\text{Mn-Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2[\text{N}(\text{CH}_3)_3]$ ,  $(\text{CO})_5\text{Mn-Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{NC}_7\text{H}_{13})$  and  $[(\text{CO})_5\text{Mn}]_2\text{Ga}[(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]$ , Thin Solid Films, 289, S. 147, 1996
- [M.Ishii(1998)] M. Ishii, S. Iwai, T. Ueki, Y. Aoyagi Metalorganic vapor phase epitaxy of manganese gallide thin films and growth temperature dependence of its crystal structure, J. Crystal Growth, 187, S. 234, 1998
- [A.J.Blattner(2003)] A.J. Blattner, P.L. Prabhurashi, V.P. Dravid, B.W. Wessels Origin of room temperature ferromagnetism in homogeneous (In,Mn)As thin films, J. Crystal Growth, 259, S. 8, 2003

- [A.J.Blattner(2004)] B.W. Wessels, A.J. Blattner Ferromagnetism in (In,Mn)As alloy thin films grown by metalorganic vapor phase epitaxy, *Appl. Surf. Sci.*, 221, S. 155, 2004
- [S.Hara(2004)] S. Hara, M. Lampalzer, T. Torunski, K. Volz, W. Treutmann, W. Stolz Cluster formation and magnetic properties of Mn-incorporated (GaIn)As/InP layers grown by metal-organic vapor phase epitaxy, *J. Crystal Growth*, 261, S. 330, 2004
- [M.Pristovsek(2004)] M. Pristovsek, S. Weeke, A. Philippou, C. Kaspari, F. Poser, W. Richter Growth of Mn doped III-V semiconductors in MOVPE, *Vortrag ICMOVPE-XII*, 2004
- [Th.Hartmann(2000)] Th. Hartmann, M. Lampalzer, W. Stolz, K. Megges, J. Lorberth, P.J. Klar, W. Heimbrodtt Optical characterisation of MOVPE-grown  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  semimagnetic semiconductor layers, *Thin Solid Films*, 364, S. 209, 2000
- [H.Ohno(1996b)] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs, *Appl. Phys. Lett.*, 69 (3), S. 363, 1996
- [T.Hayashi(1997)] T. Hayashi, M. Tanaka, T. Nishinaga, H. Shimada, H. Tsuchiya, Y. Otuka (GaMn)As: GaAs-based III-V diluted magnetic semiconductors grown by molecular beam epitaxy, *J. Crystal Growth*, 175/176, S. 1063, 1997
- [A.Shen(1999)] A. Shen, F. Matsukura, S.P. Guo, Y. Sugawara, H. Ohno, M. Tani, H. Abe, H.C. Liu Low-temperature molecular beam epitaxial growth of GaAs and (Ga,Mn)As, *J. Crystal Growth*, 201/202, S. 679, 1999
- [A.Shen(1997)] A. Shen, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, H. Ohno, F. Matsukura, Y. Sugawara, N. Akiba Epitaxy of (Ga,Mn)As, a new diluted magnetic semiconductor based on GaAs, *J. Crystal Growth*, 175/176, S. 1069, 1997
- [Ohno(1999)] H. Ohno Properties of ferromagnetic III-V semiconductors, *JMMM* 200, S. 110, 1999
- [H.Shimizu(1999)] Shimizu, T. Hayashi, T. Nishinaga, M. Tanaka Magnetic and transport properties of III-V based magnetic semiconductor (GaMn)As: Growth condition dependence, *Appl. Phys. Lett.*, 74, S. 398, 1999
- [F.Matsukura(1998)] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawara Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)As, *Phys. Rev. B*, 57, S. R2037, 1998

- [K.C.Ku(2003)] K.C. Ku, S.J. Potashnik, R.F. Wang, S.H. Chun, P. Schiffer, N. Samarth, M. J. Seong, A. Mascarenhas, E. Johnston-Halperin, R. C. Myers, A. C. Gossard, D. D. Awschalom Highly enhanced Curie temperature in low-temperature annealed (Ga,Mn)As epilayers, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (14), S. 2302, 2003
- [K.W.Edmonds(2004)] K.W. Edmonds, P. Bogusawski, K.Y. Wang, R. P. Campion, S. N. Novikov, N. R. S. Farley, B. L. Gallagher, C.T. Foxon, M. Sawicki, T. Dietl, M. Buongiorno Nardelli, J. Bernholc Mn interstitial diffusion in (Ga,Mn)As, *Phys. Rev. Lett.*, 92 (3), S. 37201, 2004
- [M.Tanaka(1994c)] M. Tanaka, J.P. Harbison, M.C. Park, Y.S. Park, T. Shin, G. M. Rothberg Epitaxial ferromagnetic MnAs thin films grown by molecular-beam epitaxy on GaAs: Structure and magnetic properties, *J. Appl. Phys.*, 76 (10), S. 6278, 1994
- [Schippan(2000)] F. Schippan Materialintegration von Halbleitern mit magnetischen Werkstoffen, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin, 2000
- [F.Schippan(1999)] F. Schippan, A. Trampert, L. Däweritz, K.H. Ploog, B. Dennis, K.U. Neumann, K.R.A. Ziebeck Microstructure formation during MnAs growth on GaAs(001), *J. Crystal Growth*, 201/202, 674, 1999
- [M.Kästner(2000)] M. Kästner, F. Schippan, P. Schützendübe, L. Däweritz, K.H. Ploog Surface reconstructions of MnAs grown on GaAs(001), *SurfaceScience*, 460, S. 144, 2000
- [F.Schippan(2000)] F. Schippan, G. Behme, L. Däweritz, K.H. Ploog, B. Dennis, K.-U. Neumann, K.R.A. Ziebeck Magnetic structure of epitaxially grown MnAs on GaAs(001), *J. Appl. Phys.*, 88 (5), S. 2766, 2000
- [M.Kästner(2002)] M. Kästner, L. Däweritz, K.H. Ploog Surface reconstruction, screw dislocations and anisotropic step flow growth of MnAs on GaAs(111)B substrates, *SurfaceScience*, 511, S. 323, 2002
- [L.Däweritz(2001)] L. Däweritz, F. Schippan, A. Trampert, M. Kästner, G. Behme, Z.M. Wang, M. Moreno, P. Schützendübe, K.H. Ploog MBE growth, structure and magnetic properties of MnAs on GaAs on a microscopic scale, *J. Crystal Growth*, 227-228, S. 834, 2001
- [M.Moreno(2002)] M. Moreno, A. Trampert, B. Jenichen, L. Däweritz, K.H. Ploog Correlation of structure and magnetism in GaAs with embedded Mn(Ga)As magnetic nanoclusters, *J. Appl. Phys.*, 92 (8), S. 4672, 2002

- [M.Tanaka(2001)] M. Tanaka, H. Shimizu, M. Miyamura Enhancement of magneto-optical effect in a GaAs:MnAs hybrid nanostructure sandwiched by GaAs/AlAs distributed Bragg reflectors: Epitaxial semiconductor-based magneto-photonic crystal, *J. Crystal Growth*, 227-228, S. 839, 2001
- [H.Akinaga(2000)] H. Akinaga, S. Miyanishi, K. Tanaka, W. Van Roy, K. Onodera Magneto-optical properties and the potential application of GaAs with magnetic MnAs nanoclusters, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (1), S. 97, 2000
- [K.Ando(1998)] K. Ando, A. Chiba, H. Tanoue Uniaxial magnetic anisotropy of sub-micron MnAs ferromagnets in GaAs semiconductors, *Appl. Phys. Lett.*, 73 (3), S. 387, 1998
- [K.Ono(2002)] K. Ono, J. Okabayashi, M. Mizuguchi, M. Oshima, A. Fujimori, H. Akinaga Fabrication, magnetic properties, and electronic structures of nanoscale zinc-blende MnAs dots, *J. Appl. Phys.*, 91 (10), S. 8088, 2002
- [Jing Shi(1996)] Jing Shi, J.M. Kikkawa, D.D. Awschalom, G. Medeiros-Ribeiro, P.M. Petroff, K. Babcock Magnetic properties and imaging of Mn-implanted GaAs semiconductors, *J. Appl. Phys.*, 79 (8), S. 5296, 1996
- [C. Chen(2000)] C. Chen, M. Cai, X. Wang, S. Xu, M. Zhang, X. Ding, Y. Sun Ferromagnetic properties and structures of the Mn-implanted GaAs semiconductor, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (9), S. 5636, 2000
- [Y. L. Soo(2004)] Y.L. Soo, S. Kim, Y.H. Kao, A.J. Blattner, B.W. Wessels, S. Khalid, C. Sanchez Hanke, C.-C. Kao Local structure around Mn atoms in room-temperature ferromagnetic (In,Mn)As thin films probed by extended x-ray absorption fine structure, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (4), S. 481, 2004.
- [Manasevit(1968)] H. M. Manasevit Single-crystal gallium arsenide on insulating substrates, *Appl. Phys. Lett.*, 12, S. 156, 1968
- [Stringfellow(1999)] G.B. Stringfellow Organometallic vapor-phase epitaxy: Theory and practice, Academic Press, 2nd edition, 1999
- [Höhnsdorf(2000)] F. Höhnsdorf Herstellung und Untersuchung von (GaIn)(NAs)/GaAs-Halbleiterstrukturen, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2000
- [Dyagileva(1979)] L. M. Dyagileva et al., *J. Organomet. Chem*, 175, 1979
- [Carter(1996)] Williams Carter Transmission Electron Microscopy, Plenum-Press, New York, 1996

- [Instruments(1996)] Digital Instruments Nanoscope Command Reference Manual V. 4.11, 1996
- [Jue(1999)] Vorlesungsmanuskripte zum 30. Ferienkurs des IFF Magnetische Schichtsysteme, Forschungszentrum Jülich, 1999
- [K. Volz(2001)] K. Volz, M. Lampalzer, A. Schaper, J. Zweck, W. Stolz Structure and composition of (GaMn)As formed by MOVPE, Inst. Phys. Conf. Ser., 169, S. 211, 2001
- [Joint Committee for Powder Diffraction Standards(1989)] Joint Committee for Powder Diffraction Standards Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, Park Lane, 1989
- [M. Lampalzer(2002)] M. Lampalzer, K. Volz, W. Treutmann, S. Nau, T. Torunski, K. Megges, J. Lorberth, W. Stolz MOVPE growth experiments and magnetic characterization of (GaMn)As layer structures. Inst. Phys. Conf. Ser., 170, S. 249, 2002
- [Ohno(1998)] H. Ohno Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic., Science, 281, S. 951, 1998
- [E. Johnston-Halperin(2002)] E. Johnston-Halperin, D. Lofgreen, R.K. Kawakami, D.K. Young, L. Coldren, A.C. Gossard, D.D. Awschalom Spin-polarized Zener tunneling in (Ga,Mn)As, Phys. Rev. B, 65, S. 041306, 2002
- [M. Lampalzer(2004)] M. Lampalzer, S. Nau, C. Pietzonka, W. Treutmann, K. Volz, W. Stolz Te-codoping experiments in ferromagnetic Mn(Ga)As/GaAs-cluster hybrid layers by MOVPE, J. Crystal Growth, 272, S. 772, 2004
- [S. Ye(2003a)] S. Ye, P. J. Klar, T. Henning, M. Lampalzer, W. Stolz, W. Heimbrodt Influence of codoping on the magnetoresistance of paramagnetic (Ga,Mn)As, J. Supercond, 16 (1), S. 159, 2003
- [S. Ye(2003b)] S. Ye, P. J. Klar, Th. Hartmann, W. Heimbrodt, M. Lampalzer, S. Nau, T. Torunski, W. Stolz, T. Kurz, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl Anisotropy of the magnetotransport in (Ga,Mn)As/MnAs paramagnetic-ferromagnetic hybrid structures, Appl. Phys. Lett., 83 (19), S. 3927, 2003
- [T. Hartmann(2003)] T. Hartmann, S. Ye, T. Henning, P.J. Klar, M. Lampalzer, W. Stolz, W. Heimbrodt Magneto-optical spectroscopy on (Ga,Mn)As based layers - Correlation between the p-d exchange integral and doping, J. Supercond., 16 (2), S. 423, 2003

- [C. Michel(2004)] C. Michel, P. J. Klar, S. D. Baranovskii, P. Thomas Influence of magnetic-field-induced tuning of disorder and band structure on the magnetoresistance of paramagnetic dilute magnetic semiconductors, *Phys. Rev. B*, 69, S. 165211, 2004
- [Michel(2003)] C. Michel Zur Theorie des Magnetotransports in verdünnten magnetischen Halbleitern, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2003
- [T. Dietl(2000)] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors, *Science*, 287, S. 1019, 2000
- [T. Kondo(2003)] T. Kondo, H. Owa, H. Munekata (Ga,Mn)N : Sn epilayers, *Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism*, 16 (1), S. 103, 2003
- [Jo De Boeck(1998)] Jo De Boeck, Hiroyuki Akinaga, Christophe Bruynseraede, Hugo Bender, Gustaaf Borghs Superlattices of III-V semiconductor and heterogeneous magnetic layers for CPP magnetotransport, *IEEE Transactions on magnetics*, 34 (4), S. 891, 1998
- [N. Samarth(2003)] N. Samarth, S. H. Chun, K. C. Ku, S. J. Potashnik, P. Schiffer Hybrid ferromagnetic/semiconductor heterostructures for spintronics, *Solid St. Comm.*, 127, S. 173, 2003
- [Agert(2001)] C. Agert MOVPE of GaSb-based materials and solar cell structures, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2001



## Danksagung

Zum Schluß freue ich mich, noch einmal allen danken zu können, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn Dr. habil. Wolfgang Stolz danke ich für sein großes Interesse und die vielen guten Ideen, die immer wieder dem Fortgang der Arbeit neue Impulse gaben und natürlich für das gemeinsame Staunen über die Ergebnisse des manchmal doch etwas ungewöhnlichen Materialsystems.
- Frau Dr. Kerstin Volz-Koch danke ich für die vielen hilfreichen Diskussionen, ihr großes Interesse an diesem Materialsystem, ihre umfangreichen TEM-Untersuchungen, die oft Auslöser des schon erwähnten Staunens waren und natürlich für das gemeinsame Anfertigen des MnAs/GaAs-Kristallmodells, das immer wieder Klarheit und Struktur in die Diskussionen brachte.
- Herrn Prof. Dr. Wolfram Heimbrodt für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und so manches Gespräch über magnetische Halbleiter.
- Meiner gesamten Arbeitsgruppe, dem CTL-Team, danke ich für die sehr nette und kooperative Atmosphäre: Celina Diebel, Jörg Koch, Bernardette Kunert, Siegfried Nau, Stefan Oberhoff, Thomas Ochs, Michael Pokoj, Stefan Reinhard, Oleg Rubel, Torsten Torunski, Kerstin Volz-Koch
- Herrn Clemens Pietzonka danke ich für seinen unermüdlichen Einsatz mit dem SQUID-Magnetometer, ohne ihn wären viele interessante magnetische Eigenschaften im dunkeln geblieben.
- Herrn Dr. Werner Treutmann danke ich für das immer offene Ohr, wenn meine Auswertung der SQUID-Daten Fragen aufwarf.
- Herrn Torsten Torunski danke ich für die AFM-Untersuchungen und darüber hinaus wird mir sicherlich die gemeinsame MAFEX-Zeit in Form eines Mindmaps immer in guter Erinnerung bleiben!
- Herrn Dr. Peter J. Klar danke ich für die immer offene Tür, wenn ich Fragen zu magnetischen Halbleitern hatte und natürlich für das besonders große Interesse an meinen Proben.
- Herr Dr. Thorsten Hartmann danke ich für die gute Zusammenarbeit und ebenfalls für das große Interesse an meinen Proben.
- Frau Shuangli Ye danke ich für ihre Messungen und die netten und regelmäßigen Bestellungen neuer Proben.

- Herrn Stefan Reinhard und Herrn Dr. Siegfried Nau für die Prozessierung der Bauelementstrukturen.
- Herrn Thomas Ochs und Herrn Stefan Reinhard danke ich für das Starten der Epitaxieschichten frühmorgens, das so die Standzeit der Anlage während der Epi-Sessions stark minimiert hat und für all die technische Unterstützung, die das Experimentieren deutlich erleichtert oder erst möglich gemacht hat. Thomas Ochs gilt darüber hinaus mein Dank dafür, daß er mir immer bereitwillig die letzte Flasche „gelbe Brause“ überlassen hat.
- Frau Bernardette Kunert danke ich für die nette Bürogemeinschaft und die perfekte Arbeitsteilung bei den Wegen zur „Schoko-Box“.
- Herrn Dr. Shinjiro Hara danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit während seines einjährigen Aufenthalts und für die gute Atmosphäre im Büro und dafür, daß ich viel über Japan gelernt habe. Darüber hinaus war ich niemals besser über die deutsche Bundesliga und die internationalen Baseball-Ligen informiert, als zu dieser Zeit.
- Herrn Dr. Jörg Koch danke ich für die gemeinsam erlebte Studienzeit und dafür, daß er nicht ganz unschuldig an meinem Eintritt in diese Arbeitsgruppe war.
- Dem ehemaligen Graduiertenkolleg „Optoelektronik mesoskopischer Halbleiter“ und dessen Sprecher Prof. Dr. Peter Thomas danke ich für die Finanzierung während meiner Zeit als Stipendiat und die ermöglichte Konferenzreise nach Japan. Darüber hinaus danke ich besonders auch dem Nachfolger „European graduate college Electron-Electron Interactions in Solids, Marburg – Budapest“ und dessen Sprecher Prof. Dr. Florian Gebhard, daß ich neben der wissenschaftlichen Seite auch Budapest schätzen lernen durfte.
- Dem BMBF-Verbundprojekt „Spinelektronik und Spinoptoelektronik in Halbleitern“ danke ich für meine Finanzierung und die Ermöglichung von internationalen Konferenzreisen.
- Meiner Freundin Christine danke ich für ihr Verständnis und den Übergang von Physik zu Musik und für noch viel mehr.\*
- Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern Marianne und Werner Lampalzer für die stetige Unterstützung während meines gesamten Studiums und der Entstehung dieser Arbeit.

# Wissenschaftlicher Werdegang

## Hochschulstudium

- 2000 - 2004 Promotion und wissenschaftlicher Mitarbeiter,  
Fachbereich Physik und Wissenschaftliches Zentrum für  
Materialwissenschaften, Philipps-Universität Marburg;  
Mitarbeit im BMBF-Projekt des Forschungsverbundes  
„Spinelektronik und Spinoptoelektronik in Halbleitern“
- 2000 - 2002 Stipendiat des Graduiertenkollegs  
„Optoelektronik mesoskopischer Halbleiter“  
Philipps-Universität Marburg
- 2000 Diplomabschluß Physik  
Diplomarbeit:  
*Elektrische und magnetische Eigenschaften von mittels  
metallorganischer Gasphasenepitaxie gewachsenem  
(GaMn)As*  
Wahlfach: Informatik
- 1996 Diplom-Vorprüfung Physik
- 1993 Beginn des Physikstudiums, Philipps-Universität Marburg

## Schulabschluß

- 1990 - 1993 Allgemeine Hochschulreife  
Modellschule Obersberg Bad Hersfeld