Experimentelle Untersuchungen am magnetischen Hybridsystem (Ga,Mn)As / MnAs



### Dissertation

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

dem Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg vorgelegt von

### Thorsten Hartmann aus Holzhausen am Hünstein

Marburg/Lahn 2003

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität als Dissertation angenommen am 12. Dezember 2003

Erstgutachter:	Prof. Dr. W. Heimbrodt
Zweitgutachter:	Prof. Dr. W.W. Rühle
Tag der mündlichen Prüfung:	15. Dezember 2003

### Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

### In Zeitschriften

- Th. Hartmann, M. Lampalzer, W. Stolz, K. Megges, J. Lorberth, P.J. Klar, W. Heimbrodt, Optical characterization of MOVPE-grown Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As semimagnetic semiconductor layers, Thin Solid Films 364 (2000) 209.
- W. Heimbrodt, P.J. Klar, Th. Hartmann, M. Lampalzer, W. Stolz, K. Volz, A. Schaper, W. Treutmann, GaMnAs – a promising material for spinelectronics, VDI Tagungsband zum Statusseminar "Magnetoelektronik", ISBN 3-931384-31-4 (2000) 287.
- W. Heimbrodt, 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 (2001) 175.
- M. Oestreich, J. Hübner, D. Hägele, M. Bender, N. Gerhardt, M. Hofmann, W.W. Rühle, H. Kalt, Th. Hartmann, P. Klar, W. Heimbrodt, W. Stolz, Spintronics: Spin Electronics and Optoelectronics in Semiconductors, Adv. in Solid State Phys. 41 (2001) 173.
- Th. Hartmann, M. Lampalzer, P.J. Klar, W.Stolz, W. Heimbrodt, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, L. Svistov, Ferromagnetic resonance studies of (Ga,Mn)As with MnAs clusters, Physica E **13** (2002) 572.
- M. Oestreich, M. Bender, J. Hübner, D. Hägele, W.W. Rühle, Th. Hartmann, P.J. Klar, W. Heimbrodt, M. Lampalzer, K. Volz, W. Stolz, Spin injection, spin transport, and spin coherence, Semicond. Sci. Technol. 17 (2002) 285.
- Th. 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, Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism 16 (2003) 423.
- S. Ye, P. J. Klar, Th. Hartmann, W. Heimbrodt, M. Lampalzer, S. Nau, T. Torunski, W. Stolz, Th. 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 (2003) 3927.
- Th. Hartmann, P.J. Klar, W. Heimbrodt, M. Lampalzer, W.Stolz, K. Volz, Th. Kurz, A. Loidl, H.-A. Krug von Nidda, Ferromagnetic Resonance in granular GaAs:Mn/MnAs hybrid structures. Ist eingereicht bei Phys. Rev. B.

#### Als Konferenzbeiträge

- Th. Hartmann, M. Lampalzer, W. Stolz, K. Megges, J. Lorberth, P.J. Klar, W. Heimbrodt, Optical characterization of the new Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As semimagnetic semiconductor (Poster), European Material Research Society Spring Meeting, Strasbourg, Frankreich (1999)
- Th. Hartmann, P.J. Klar, W. Heimbrodt, M. Lampalzer, W. Stolz, M. Oesterich, (Ga,Mn)As

   a promissing material for spin electronics (Poster), Condensed Matter and Materials
   Physics Conference, Leicester, England (1999)
- M. Oestreich, J. Hübner, D. Hägele, M. Bender, N. Gerhardt, M. Hofmann, W.W. Rühle, H. Kalt, Th. Hartmann, P.J. Klar, W. Heimbrodt, W. Stolz, Spinelektronik und Spin-Optoelektronik in Halbleitern (Hauptvortrag), 64. DPG Frühjahrstagung, Regensburg (2000)
- Th. Hartmann, P.J. Klar, W. Heimbrodt, M. Lampalzer, W. Stolz, M. Oestereich, A. Schaper, K. Volz, W. Treutmann, T. Ruf, V.F. Sapega, Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As – ein Material für Spinelektronik (Poster), VDI Statusseminar "Magnetoelektronik", Dresden (2000)
- Th. Hartmann, P.J. Klar, W. Heimbrodt, M. Lampalzer, W. Stolz, M. Oestereich, A. Schaper, K. Volz, W. Treutmann, T. Ruf, V.F. Sapega, Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As – a material for spin electronics (Poster), Symposium on Spin-Electronics, Halle (2000)
- W. Heimbrodt, 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, (Ga,Mn)As grown by MOVPE – monitoring the sign reversal of the valence band exchange integral (Poster), The International Conference on the Physics and Application of Spin-Related Phenomena in Semiconductors PASPS 2000, Sendai, Japan (2000)
- Th. Hartmann, P.J. Klar, W. Heimbrodt, M. Lampalzer, W. Stolz, K. Volz, A. Schaper, W. Treutmann, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, Monitoring the sign reversal of the valence band exchange integral in (Ga,Mn)As (Vortrag), Condensed Matter and Materials Physics Conference, Bristol, England (2000)
- Th. Hartmann, P.J. Klar, W. Heimbrodt, M. Lampalzer, W. Stolz, K. Volz, A. Schaper, W. Treutmann, A. Loidl, H.-A. Krug von Nidda, Austauschintegrale in (Ga,Mn)As (Vortrag), 65. DPG Frühjahrstagung, Hamburg (2001)
- Th. Hartmann, P.J. Klar, W. Heimbrodt, M. Lampalzer, W. Stolz, K. Volz, A. Schaper, W. Treutmann, A. Loidl, H.-A. Krug von Nidda, Ferromagnetismus bei Raumtemperatur im (Ga,Mn)As – System (Poster), 65. DPG Frühjahrstagung, Hamburg (2001)

- Th. Hartmann, M. Lampalzer, P.J. Klar, K. Volz, W. Stolz, W. Heimbrodt, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, Correlation of magnetism and doping in the magnetic semiconductor (Ga,Mn)As with Mn(Ga)As clusters (Poster), 10th International Conference on Modulated Semiconductor Structures MSS10, Linz, Österreich (2001)
- Th. Hartmann, M. Lampalzer, P.J. Klar, K. Volz, W. Stolz, W. Heimbrodt, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, Correlation of magnetism and doping in (Ga,Mn)As with MnAs clusters (Poster), Spintronics 2001 – International Conference on Novel Aspects of Spin-Polarized Transport and Spin Dynamics, Washington DC, USA (2001)
- Th. Hartmann, M. Lampalzer, P.J. Klar, K. Volz, W. Stolz, W. Heimbrodt, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, Correlation of magnetism and doping in (Ga,Mn)As with MnAs clusters (Poster), 19<sup>th</sup> general conference of the condensed-matter division of the European Physical Society, Brighton, England (2002)
- Th. 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 (Poster), The International Conference on the Physics and Application of Spin-Related Phenomena in Semiconductors PASPS 2002, Würzburg (2002)
- Th. Hartmann, Th. Kurz, P.J. Klar, W. Heimbrodt, M. Lampalzer, K. Volz, W. Stolz, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, Ferromagnetische Resonanzmessungen am (Ga,Mn)As/MnAs Hybridsystem (Vortrag), 67. DPG Frühjahrstagung, Dresden (2003)
- S. Ye, P.J. Klar, Th. Hartmann, W. Heimbrodt, M. Lampalzer, W. Stolz, Th. Kurz, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, Correlation of magnetism and magneto-transport in GaAs:Mn/MnAs paramagnetic-ferromagnetic hybrid structures (Poster), 11th International Conference on Modulated Semiconductor Structures MSS11, Nara, Japan (2003)

## Inhaltsverzeichnis

#### 1. Einleitung 8 2. Eigenschaften von (Ga,Mn)As und Vorstellung der Proben 10 3. Ferromagnetische Resonanz (FMR) am (Ga,Mn)As/MnAs 28 Hybridsystem Vorbemerkung zu den Einheiten 28 3.1. Theoretische Grundlagen der FMR 28 Formanisotropie 3.1.1. 36 3.1.2. Kristallanisotropie 40 3.1.3. Oberflächenanisotropie 50 Experimenteller Aufbau der FMR 3.2. 52 FMR am (Ga,Mn)As/MnAs – Hybridsystem 3.3. 56 Orientierungsabhängigkeit der FMR 3.3.1. 56 a) Orientierungsabhängigkeit der Probe #13072 57 b) Einfluss der Clusterform 70 c) Orientierungsabhängigkeit der Probe #12359 86 d) Bevorzugte Clusterorientierungen 88 e) Orientierungsabhängigkeit der Probe #13072A 91 Vergleich mit aus der Literatur bekannten Epitaxiebeziehung 98 f)

zwischen MnAs und (Ga,Mn)As

	3.3.2.	Temperaturabhängigkeit der FMR	105
	a)	Temperaturabhängigkeit der Probe #13072A	105
	b)	Typische Temperaturabhängigkeit einer Probe auf GaAs(001)-Substrat	108
	c)	Temperaturabhängigkeiten weiterer Proben	115
	d)	Die Curietemperatur	118
	3.3.3.	Sonstige Erkenntnisse aus den FMR-Messungen	121
	a)	Größenverteilung der Cluster	121
	b)	Einfluss der magnetischen Dipol-Wechselwirkung	124
4.	Optische	und magnetooptische Untersuchungen	128
	4.1. The	eoretische Grundlagen	128
	4.2. Exp	perimentelle Messmethoden	153
	4.3. Erg	ebnisse	161
	4.3.1.	Grundlegende optische Eigenschaften	161
	4.3.2.	Der elektronische Zustand des Mangan-Akzeptors	164
	4.3.3.	Das Leitungsband-Austauschintegral $N_0 \alpha$	179
	4.3.4.	Das Valenzband-Austauschintegral $N_0\beta$	182
5.	Zusamme	enfassung	194
Aı	nhang		
	Herleit	ung der Brillouinfunktion	197
	Fundar	nentalkonstanten	200
	Literat	urverzeichnis	201
	Danksa	agung	219
	Wisser	nschaftlicher Werdegang	222

## 1. Einleitung

Die heutige Halbleiterelektronik und Optoelektronik basiert auf elektrischen Strömen und Spannungen, wobei hauptsächlich die Ladungseigenschaft der Elektronen ausgenutzt wird. Elektronen besitzen aber auch noch eine weitere interessante Eigenschaft, und zwar den Spin. Die Idee, beide Eigenschaften gleichzeitig in Bauelementen auszunutzen, ist der Grundgedanke eines neuen Forschungsgebiets innerhalb der Physik, der sog. *Spinelektronik* (auch einfach *Spintronik* genannt). Sie wird als eine der Schlüsseltechnologien der Zukunft angesehen, da man sich von ihr wesentlich schnellere und leistungsfähigere Bauelemente verspricht, die zudem noch größere Informationsdichten aufweisen und sparsamer mit der Energie umgehen. In ihr werden Elektronik, Optik und Magnetismus synergetisch miteinander verknüpft.

Die neue Ära begann 1988 mit der Entdeckung des GMR-Effekts in metallischen Schichtsystemen (giant magnetoresistance) durch Baibich et al. [Baibich88] (Anm.: Die Bedeutsamkeit dieser Entdeckung wird dadurch unterstrichen, dass sich diese Arbeit auf Platz 6 der am meisten zitierten PRL-Veröffentlichungen befindet). GMR ist die dramatische Änderung der Leitfähigkeit in alternierenden ferromagnetischen und nichtmagnetischen Schichten bei angelegtem Magnetfeld. Dieses externe Magnetfeld ändert die Ausrichtung der Magnetisierung in einigen Schichten. Sind die Magnetisierungen der ferromagnetischen Schichten parallel zueinander ausgerichtet, so ist der elektrische Widerstand klein. Stehen sie hingegen antiparallel zueinander, so ist der Widerstand aufgrund von beträchtlicher Streuung der Ladungsträger groß.

Auf dem GMR-Effekt basierende Leseköpfe in Festplattenlaufwerken, die IBM 1997 ankündigte [WSJ97], sind zur Zeit die wichtigste Anwendung dieses Effekts. Durch sie wird die Speicherdichte um das 20-fache gesteigert [Prinz98]. Eine der weiteren Anwendungen ist der magnetische Arbeitsspeicher MRAM (magnetic random access memory). Dies ist ein Permanentspeicher (non-volatile storage), der seine Information auch ohne Stromversorgung noch behält, d.h. das lästige "Hochfahren" von Computern würde in Zukunft der Vergangenheit angehören! Man könnte immer dort weiter arbeiten, wo man das letzte Mal aufgehört hat. Seine Vorteile liegen außerdem in einem reduzierten Energieverbrauch, 1000-fach schnellerer Schreibgeschwindigkeit im Vergleich zum EPROM (erasable programmable read-only memory) und bei einer um fünf Größenordnungen schnelleren Auslesegeschwindigkeit gegenüber Festplattenlaufwerken [Wolf01]. Prototypen dieser MRAMs mit Kapazitäten in der Megabit-Region existieren bereits [Ball00].

Diese neuartigen Bauelemente funktionieren bisher auf Basis ferromagnetischer Metalle. Um sie mit bewährten Bauelementen direkt kombinieren zu können, ist man bestrebt, die Spintronik kompatibel zur bestehenden Halbleiter-(Opto-)Elektronik zu gestalten. Deswegen ist man auf der Suche nach ferromagnetischen Halbleitern.

Im Rahmen der Spintronik sollte es möglich sein, Spins zu polarisieren, transportieren, injizieren, speichern, detektieren und manipulieren. Wie Michael Oestreich et al. anhand eines paramagnetischen (II,Mn)VI-Halbleiters gezeigt haben [Oestreich99], sind verdünnte magnetische Halbleiter (VMH), bei denen ein Teil der Ionen durch magnetische Ionen ersetzt ist, aufgrund ihrer riesigen Zeemanaufspaltung besonders dazu geeignet, Elektronen mit einer hohen Spinpolarisation in Halbleiter zu injizieren. VMH sind also im Gegensatz zu ferromagnetischen Metallen, die bei der Injektion grundsätzlich nur eine geringe Spin-Polarisation erlauben [Schmidt00], gute Spin-Ausrichter (Spin-Aligner). Allerdings funktioniert dies mit (II,Mn)VI-VMH nur bei sehr tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern. Ferromagnetische Halbleiter könnten dort Abhilfe schaffen. GaAs ist neben Si das bedeutendste Halbleitermaterial. Durch Einbringen von magnetischen Mangan-Ionen ist es bereits gelungen, Curietemperaturen von bis zu 172 Kelvin zu erreichen [Nazmul03]. Für etwaige spätere Anwendungen sind allerdings Curietemperaturen oberhalb der Raumtemperatur wünschenswert, damit die Bauelemente ohne aufwendige Kühlung arbeiten könnten. Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Hybridsystem, welches aus erstmals mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE) hergestellten (Ga,Mn)As-Schichten mit eingebetteten ferromagnetischen MnAs-Clustern besteht, könnte sich als geeignet herausstellen. Einerseits liegt die Curietemperatur bei etwa 330 Kelvin und andererseits lassen sich die Schichten auf gängige Halbleiter wie GaAs aufwachsen. Mit AlAs können sie sogar überwachsen werden. Ein weiterer Vorteil dieses Hybridsystems liegt darin, dass es durch geeignete Dotierung *n*-leitend wird, was aufgrund der im Vergleich zur *p*-Leitung langsameren Spindephasierungszeiten ebenso wünschenswert ist.

In der vorliegenden Arbeit werden in Kapitel 2 zunächst die grundlegenden Eigenschaften von (Ga,Mn)As und MnAs, sowie die untersuchten Proben vorgestellt. Kapitel 3 beschäftigt sich mit systematischen Winkel- und Temperatur-abhängigen ferromagnetischen Resonanzmessungen (FMR), die Auskunft über die magnetischen Eigenschaften der MnAs-Cluster geben. Magnetooptische Experimente an den Proben sowie ihre interessanten Ergebnisse werden in Kapitel 4 beschrieben. Dort wird u.a. gezeigt, dass das bedeutende Valenzband-Austauschintegral  $N_0\beta$  keine Materialkonstante ist, wie in vielen Beschreibungen des Magnetismus von (Ga,Mn)As angenommen wird, sondern sogar sein Vorzeichen ändern kann.

# 2. Eigenschaften von (Ga,Mn)As und Vorstellung der Proben

Alle Proben, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, sind mittels MOVPE im Zentralen Materiallabor des Wissenschaftlichen Zentrums für Materialwissenschaften (WZMW) der Philipps-Universität Marburg von Michael Lampalzer in der Arbeitsgruppe von Wolfgang Stolz gewachsen worden.

Die intensive Beschäftigung mit (III,Mn)V-Halbleitern, die in heutiger Zeit zu beobachten ist, führt zurück auf das Jahr 1989. Damals beschäftigte sich eine Gruppe im *IBM Thomas J. Watson Research Center* in New York mit dem Wachstum und den Eigenschaften von (In,Mn)As [Munekata89]. Beteiligt waren u.a. Hideo Ohno<sup>1</sup>, Hiroo Munekata<sup>2</sup>, Stephan von Molnár<sup>3</sup> und Leo Esaki<sup>4</sup>. Interesse weckte dieses Materialsystem, da ihm schon bald ferromagnetische Eigenschaften zugeschrieben werden konnten ( $T_C \leq 7K$  [Munekata91, Ohno92],  $T_C = 35K$  [Munekata93]). Diese Kombination aus Halbleiter mit magnetischen Eigenschaften machten (III,Mn)V-Halbleiter interessant für das neue Gebiet der *Spintronik*, das gleichzeitig Einzug in die Physik hielt.

Oftmals wird zitiert, dass es sich 1989 um den ersten (III,Mn)V Halbleiter handelte und dass (Ga,Mn)As erst seit 1996 [Ohno96] bekannt sei. Das stimmt allerdings nicht! Bereits seit 1962 sind in unregelmäßigen Abständen immer mal wieder Arbeiten zum Thema (Ga,Mn)As erschienen. Diese Proben wurden meistens mittels Ionen-Implantation, LPE *(liquid phase epitaxy)* oder nach der Czochralski-Technik hergestellt. Die Mangankonzentrationen dieser Proben waren durchaus vergleichbar mit denen, die in der vorliegenden Arbeit untersucht werden. Die Mischkristalle waren paramagnetisch. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien an dieser Stelle folgende Arbeiten erwähnt: [Bleekrode62], [Vieland62], [Lee64], [Chapman67], [Blakemore73], [Woodbury73], [Schairer74], [Ilegems75], [Woodbury77], [DeSimone82], [Karlik82], [Sasaki85], [Schneider87], [Frey88], [Montelius88], [Montelius89], [Baeumler89] und [Fabre89].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Leiter der wohl berühmtesten Gruppe im Zusammenhang mit (Ga,Mn)As: Laboratory for Electronic Intelligent Systems, Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, Japan

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Leiter einer Gruppe im Tokyo Institute of Technology.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Ist heute Direktor des "Center for materials research and technology – MARTECH", Florida State University

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Nobelpreis 1973 "für seine experimentellen Entdeckungen betreffend des Tunnel-Phänomens in Halbleitern". Nach ihm ist die Esaki-Diode benannt [Esaki58]

Da die magnetischen Effekte meistens proportional zur Mangankonzentration x sind, ist man bemüht, möglichst viel Mangan in einen Mischkristall einzubauen. Dazu werden Nichtgleichgewichtsverfahren wie MOVPE oder MBE *(Molekularstrahlepitaxie)* genutzt, um auch Konzentrationen jenseits des geringen thermodynamischen Löslichkeitslimits von Mangan zu erzielen. Das MOVPE-Wachstum von (III,Mn)V-Halbleitern ist allerdings eher ungewöhnlich, da eigentlich alle Gruppen diese Proben mittels MBE herstellen.



#### Mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) gewachsenes (Ga,Mn)As

*Abb. 2.1: Schematische Darstellung einer UHV-MBE-Anlage nach [Ibach90].* 

Wie der Name schon sagt, gehört die MBE zu den Epitaxieverfahren. Das Wort Epitaxie stammt von den griechischen Wörtern "epi" und "taxis" ab, die soviel bedeuten wie "auf" bzw. "geordnet". Bei den Epitaxieverfahren, zu denen auch die MOVPE zählt, geht es also um ein geordnetes Wachstum von Halbleiterschichten auf das Substrat. Dies geschieht bei der MBE im Ultrahochvakuum (UHV), welches notwendig ist, damit möglichst reine Bedingungen beim Wachstum herrschen. Der Druck beträgt dabei weniger als  $10^{-8}$  Pa ( $\equiv 10^{-13}$  bar), wodurch die Moleküle bzw. Teilchen eine freie Weglänge in der Größenordnung von Metern erfahren. Abbildung 2.1 zeigt eine schematische Darstellung einer MBE-Anlage. Im Inneren der UHV-Kammer, die aus Edelstahl besteht, befinden sich mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlschilde, die störende Fremdatome ausfrieren. Das Substrat, auf dem die gewünschte Schicht

gewachsen werden soll, befindet sich auf einem rotierenden Substrathalter, der während des Wachstums auf 500-600°C geheizt wird, um eine hinreichende Beweglichkeit der Atome auf der Probenoberfläche zu gewährleisten. Effusionszellen, welche metallische Ausgangselemente wie Gallium oder Arsen enthalten, sorgen für einen Molekularstrahl, der durch "Shutter" ein- bzw. ausgeschaltet wird. Die Wachstumsgeschwindigkeit wird durch die Temperatur der beheizten Effusionszellen geregelt, denn mit steigender Temperatur erhöht sich der Teilchenfluss des Molekularstrahls.



*Abb. 2.2: Schematisches Phasendiagramm von MBE-gewachsenem (Ga,Mn)As* [Ohno98a], [Shen99].

Beim MBE-Wachstum von (Ga,Mn)As werden beheizte Effusionszellen mit den chemischen Elementen Gallium (880°C), Mangan (650-700°C) und Arsen (250°C) genutzt [Ohno96]. Gewachsen wird typischerweise mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,6µm/h [Ohno97] auf ein GaAs(001) Substrat, dessen Temperatur währenddessen etwa 250°C beträgt. Diese Temperatur ist deutlich kleiner, als die 600°C, die üblicherweise zum Wachstum von GaAs mittels MBE genutzt werden [Ohno01]. Dies liegt daran, dass (Ga,Mn)As-Mischkristalle mit relativ hohen Mangankonzentrationen nur bei niedrigen Substrattemperaturen gewachsen werden können, wie in Abbildung 2.2 zu sehen ist. Man spricht von *LT-MBE ("low temperature")*. Bei einer hohen Substrattemperatur bzw. einem großen Mangan-Fluss bilden sich MnAs-Cluster in NiAs-Struktur aus, was schon während des Wachstums mittels einer RHEED-Elektronenkanone *("Reflection high-energy electron diffraction")* auf einem Leuchtschirm beobachtet werden kann. Die RHEED-Beugungsbilder geben Aufschluss

über die kristallographische Struktur der gewachsenen Oberfläche. Meistens versuchen die Gruppen, die solche Proben mittels MBE wachsen, jedoch die Formation von MnAs-Clustern zu verhindern. Sie sind eher interessiert am Ferromagnetismus der (Ga,Mn)As-Mischkristalle.



Abb. 2.3:  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ -Phasendiagramm aus [Heimbrodt02]. Die eingezeichneten Curietemperaturen  $T_C$  stammen aus den Arbeiten von [Van Esch97], [Sadowski00b] und [Matsukura98].

Es ist bekannt, dass Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As-Mischkristalle in Abhängigkeit von der Temperatur und der Mangankonzentration x in verschiedenen magnetischen Phasen auftreten. Abbildung 2.3 zeigt das entsprechende magnetische Phasendiagramm [Heimbrodt02], in welchem Curietemperaturen  $T_C$  aus verschiedenen Arbeiten eingezeichnet sind. Bei hohen Temperaturen und geringen Mangankonzentrationen ist eine paramagnetische Phase und bei kleinen Temperaturen und höheren Mangankonzentrationen eine ferromagnetische Phase erkennbar. Die ferromagnetische Übergangstemperatur  $T_C$  kann mit einer Näherungsformel bestimmt werden:  $T_C=2000Kx \pm 10K$  [Ohno98a]. Jedoch ist diese Formel nur für Mn-Konzentrationen x<5% gültig. Darüber hinaus ist kein lineares Ansteigen der Curietemperatur mit der Konzentration mehr zu beobachten, wie in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Bei zu großen Konzentrationen nimmt die Curietemperatur sogar wieder ab, da die Qualität der Proben unter der starken Dotierung leidet. Größere Konzentrationen als etwa 10% wurden bisher bei (Ga,Mn)As-

Epitaxieschichten nicht erzielt [Ohno01], was im Vergleich zu den (II,Mn)VI-Halbleitern, wo Mn-Konzentrationen bis zu x=86% (für Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te) realisiert wurden [Furdyna88], eher bescheiden ist. Grund für die wesentlich höhere Löslichkeit von Mangan in (II,Mn)VI-Halbleitern im Vergleich zu (III,Mn)V-Halbleitern ist der isoelektronische Einbau. Mangan ist in (II,Mn)VI-Halbleitern eben kein Akzeptor und sorgt somit auch nicht für eine p-Typ Dotierung. Die erzielbaren Mn-Konzentrationen sind bei (In,Mn)As hingegen größer als bei (Ga,Mn)As. Schon in der ersten Arbeit über (In,Mn)As von Munekata et al. [Munekata89] wird von einer Konzentration von 18% berichtet. Allerdings macht (Ga,Mn)As diesen scheinbaren Vorteil wieder wett, da dort die Curietemperaturen wesentlich höher liegen. Auch im Falle von (In,Mn)As kann die Curietemperatur mit einer Faustformel genähert werden:  $T_C = 800 K \cdot x$  [Slupinski02b]. Die maximal beobachtete Curietemperatur von (In,Mn)As liegt mit lediglich 61 Kelvin [Chiba03b, Ohno03] im Vergleich zu (Ga,Mn)As deutlich niedriger. In der Hoffnung, die Vorteile beider Systeme synergetisch miteinander verbinden zu können, haben Slupinski et al. quaternäres (In,Ga,Mn)As gewachsen [Slupinski02a,c]. Die erzielten Curietemperaturen liegen aber auch nur bei etwa 100 Kelvin. Weiterhin beschäftigt sich auch noch eine weitere Gruppe mit diesem quaternären Materialsystem [Ohya01,03a]. Ganz aktuell berichten sie über eine Curietemperatur von 125 bis 130 Kelvin [Ohya03b]. Sie versuchen mit sehr dünnen Schichten und ebenfalls sehr niedrigen Wachstumstemperaturen viel Mangan in die Schicht zu bekommen und somit die Curietemperatur zu steigern. Bei der beschriebenen Probe handelt es sich um eine lediglich 10nm dicke Schicht, die bei nur 190°C mittels LT-MBE gewachsen wurde und deswegen sagenhafte 21% Mangan enthalten soll. Ob diese Curietemperatur allerdings wirklich von einem Mischkristall herrührt, ist eher fraglich, da Schichten, die dicker als 10nm sind, bei den gleichen Wachstumsbedingungen bereits MnAs-Cluster aufweisen, wie Messungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) gezeigt haben. Dass die ferromagnetische Übergangstemperatur  $T_C$  von (In,Mn)As eher gering ist, wird ebenfalls durch Vorhersagen von Tomasz Dietl bestätigt [Dietl01a,d]. Übrigens scheint (Ga,Mn)N laut Dietl für hohe Curietemperaturen der geeignetste (III,Mn)V-Halbleiter zu sein, worauf nun viele Gruppen (Ga,Mn)N wachsen. Sonoda et al. berichten sogar von einer durchaus sagenhaften Curietemperatur von rund 940 Kelvin [Sonoda02a,b, Sasaki02, Hori02]. Allerdings ist dieser Ferromagnetismus jedoch wahrscheinlich nicht vom Mischkristall, sondern von Cluster-artigen Ausscheidungen verursacht, was jedoch kein Nachteil sein muss. Ob (Ga,Mn)N jedoch so vorteilhaft ist, muss sich noch zeigen. Bisher konnten jedenfalls damit keine relevanten Experimente, die das Gebiet der Spintronik einen Schritt weiter bringen könnten, gezeigt werden.

Seit 1998 lag lange Zeit die größte beobachtete Curietemperatur von (Ga,Mn)As bei 110 Kelvin (x=5,3%) [Matsukura98]. Diese Temperatur ist für eine etwaige Anwendung natürlich noch viel zu klein. Der Ferromagnetismus der MnAs-Cluster in unseren Proben besitzt mit ~330 Kelvin eine wesentlich vielversprechendere Curietemperatur, die sogar oberhalb der Raumtemperatur liegt. Wünschenswert wäre, dass ein (Ga,Mn)As-Bauelement nicht gekühlt werden müsste. Deswegen sind besonders in den letzten zwei Jahren einige Gruppen bemüht gewesen, die Curietemperatur von (Ga,Mn)As zu erhöhen, was auch sukzessive kleine Fortschritte gebracht hat:  $T_C = 112K$  [Campion03a] (wurde zur Veröffentlichung eingereicht im April 2002),  $T_C=125K$  [Edmonds02a],  $T_C=127K$  [Kuryliszyn02],  $T_C=140K$  [Edmonds02b, Campion03b],  $T_C=150K$  [Ku03],  $T_C=160K$  [Chiba03a] und schließlich  $T_C=172K$ [Nazmul03]. Der Rekordwert von bisher 172 Kelvin wurde erreicht, indem eine mit Mangan δ-dotierte GaAs-Schicht mittels MBE bei 300°C gewachsen wurde. Anschließend wurde diese Schicht 15 Minuten bei ebenfalls (lediglich) 300°C ausgeheizt, denn es ist bekannt, dass die magnetischen Eigenschaften von (Ga,Mn)As vom Ausheizen bei geringen Temperaturen stark beeinflusst werden u.a. [Katsumoto01]. Das Ausheizen führt zu einer Reduzierung der Defektdichte und gleichzeitig zu einer Erhöhung des magnetischen Moments bei Magnetisierungsmessungen. Etwa 15% der Mangan-Ionen in einer mittels LT-MBE gewachsenen Ga<sub>0.91</sub>Mn<sub>0.09</sub>As Probe sitzen auf einem Zwischengitterplatz [Blinowski03]! Da Mangan auf einem Zwischengitterplatz als doppelter Donator fungiert [Masek01, Máca02, Masek03, Erwin02, Yu02, Blinowski03], ist die Lochdichte in den noch nicht ausgeheizten Proben wesentlich geringer ("Selbstkompensation"), was ebenfalls von Nazmul et al. durch Messung der Löcherkonzentration gezeigt wurde [Nazmul03]. Eine hohe Lochdichte ist hingegen maßgeblich für eine hohe Curietemperatur verantwortlich [Dietl01a], da die Löcher die magnetische Wechselwirkung zwischen den Mangan-Ionen vermitteln, wie noch später beschrieben wird. Von Jungwirth et al. wurde deswegen vorgeschlagen, die (Ga,Mn)As-Schichten zusätzlich mit Kohlenstoff zu dotieren. Modellrechnungen zeigen, dass somit auch bei (Ga,Mn)As Curietemperaturen im Bereich der Raumtemperatur realisiert werden könnten [Jungwirth03]. Auch Ohno et al. haben auf eindrucksvolle Weise gezeigt, dass die Lochdichte einen entscheidenden Einfluss auf den Magnetismus von (III,Mn)V-Halbleitern besitzt. Durch Anlegen einer Spannung, d.h. durch Änderung der Ladungsträgerdichte, in ein und demselben (In,Mn)As-Mischkristall konnten sie entweder antiferromagnetische oder ferromagnetische Ordnung einstellen [Ohno00]! Ein weiterer Grund für die Reduzierung der Curietemperatur durch Mangan-Ionen auf Zwischengitterplatz ist, dass diese Mangan-Ionen bevorzugt Zwischengitterplätze in unmittelbarer Nachbarschaft von Mangan-Ionen auf Gitterplätzen einnehmen [Blinowski03]. Diese koppeln aufgrund einer starken Superaustauschwechselwirkung stark antiferromagnetisch miteinander. Je nach Verteilung der Mn-Ionen auf Gitterplätze oder Zwischengitterplätze und je nach Lochkonzentration in den Proben können somit für eine Mangankonzentration xverschiedene Curietemperaturen beobachtet werden, wie in Abbildung 2.3 zu sehen ist.



Abb. 2.4: Zinkblende-Kristallstruktur von GaAs und (Ga,Mn)As.

Dass die Curietemperatur erst in den letzen beiden Jahren langsam gesteigert wurde, ist darauf zurückzuführen, dass die nachteilige Wirkung eines Mn-Ions auf Zwischengitterplatz noch nicht lange bekannt ist. Deswegen sind vorher auch keine geeigneten Gegenmaßnahmen, wie etwa das Ausheizen der Probe, getroffen worden.

Die Ermittlung der Mangankonzentration von MBE-gewachsenen (Ga,Mn)As-Proben geschieht durch Bestimmung der Gitterkonstante der Zinkblendekristalle (Abbildung 2.4) mittels hochauflösender Röntgenbeugung *(high resolution x-ray diffraction, HRXRD)*. Wie auch im Falle der (II,Mn)VI-Halbleiter [Furdyna88] ändert sich nach Vegard's Gesetz [Vegard21] die Gitterkonstante linear mit der Konzentration. Für Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As hat man folgenden linearen Zusammenhang festgestellt [Ohno96], wie auch in Abbildung 2.5 graphisch dargestellt ist:

$$a=0,566nm \cdot (1-x) + 0,598nm \cdot x$$



*Abb. 2.5: Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Mangankonzentration x im Falle von mittels MBE-gewachsenem Ga*<sub>1-x</sub> $Mn_xAs$  und  $In_{1-x}Mn_xAs$  nach [Ohno98a].

0,598nm steht dabei für die extrapolierte Gitterkonstante von hypothetisch angenommenem MnAs in Zinkblende-Struktur. Da die Gitterkonstante mit steigender Konzentration zunimmt, sind die (Ga,Mn)As-Schichten auf GaAs-Substrat demnach leicht kompressiv verspannt. Interessant ist, dass die leichte Magnetisierungsrichtung von (Ga,Mn)As je nach Art der Verspannung entweder in Schichtrichtung oder senkrecht dazu liegt. Bei kompressiver Verspannung, wie auf GaAs-Substrat, liegt die leichte Magnetisierungsrichtung vierfach entartet in Schichtrichtung [Ohno96]. Wird hingegen ein (In,Ga)As-Substrat verwendet, welches eine geringfügig größere Gitterkonstante als GaAs besitzt, kann eine tensile Verspannung und gleichzeitig eine leichte Magnetisierungsrichtung senkrecht zur Schicht beobachtet werden [Shen97].

Übrigens wächst die Gitterkonstante mit der Mangankonzentration nicht wegen der Mn-Ionen auf Gitterplatz, sondern wegen der Mn-Ionen auf Zwischengitterplatz [Masek03]!

#### Mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE) gewachsenes (Ga,Mn)As

Ein weiteres nichtgleichgewichts-Epitaxieverfahren, mit dem (Ga,Mn)As gewachsen werden kann, ist die MOVPE. Mit diesem Verfahren sind alle Proben der vorliegenden Arbeit gewachsen worden, wobei herauszustellen ist, dass das Wachstum von (Ga,Mn)As mittels MOVPE neu und weltweit einzigartig ist! Es gab sporadische Versuche, die binären Materialien Mn<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub> [Ishii98] und MnAs [Lane94,95; Tilsley97] mittels MOVPE zu wachsen, aber (Ga,Mn)As wird in heutiger Zeit ausschließlich mit MBE hergestellt.

Neuerdings beschäftigt sich auch noch eine weitere Gruppe mit dem MOVPE-Wachstum von (III,Mn)V-Halbleitern. Es handelt sich dabei um die Gruppe von Prof. Bruce W. Wessels (Northwestern University, IL), deren Forschung sich jedoch auf (Ga,Mn)N [Korotkov01a, Korotkov01b, Korotkov02] und (In,Mn)As [Blattner02] beschränkt, welches aufgrund von MnAs-Clusterbildung ebenfalls eine Curietemperatur von etwa 330 Kelvin besitzt.



*Abb.* 2.6: Schematische Darstellung einer MOVPE-Epitaxieanlage nach [Lampalzer99].

MOVPE, auch MOCVD (metalorganic chemical vapour deposition) oder OMVPE (organometallic vapour phase epitaxy) genannt, unterscheidet sich in vielen Punkten zur MBE. So handelt es sich nicht um ein UHV-Verfahren, sondern die Schicht wird in einem Flussreaktor bei etwa 50mbar und einem Volumenstrom von 6800sml/min abgeschieden. Es werden auch keine metallischen Ausgangselemente verwendet, sondern, wie der Name schon sagt, metallorganische Ausgangssubstanzen. Als Quellsubstanzen für Gallium und Arsen wurden die kommerziell erhältlichen flüssigen Quellen Triethylgallium (TEGa) und Tertiärybuthylarsin (TBAs) genutzt. TBAs wird auch als alternative Arsen-Quelle bezeichnet, da normalerweise beim MOVPE-Wachstum von III/As-Halbleitern die giftigere und vor allem auch sehr viel gefährlichere Quelle Arsin (AsH<sub>3</sub>) Anwendung findet. Arsin ist im Vergleich gefährlicher, da es sich gasförmig unter hohem Druck in Gasflaschen befindet. Einige Proben wurden unter Verwendung der Quelle Diethyltellurid mit Tellur dotiert. Die benutzte Mangan-Quelle ist eine Entwicklung des WZMW der Universität Marburg und wurde von Dr. Klaus Megges (Arbeitsgruppe Dr. Lorberth, FB Chemie) synthetisiert. Es handelt sich um *Bis(methylcyclopentadienyl)manganocen*, d.h. (CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mn, welches gegenüber anderen möglichen Mn-Precursormaterialien die besten Eigenschaften aufweist. Es ist thermisch leicht zerlegbar, verhältnismäßig einfach zu synthetisieren, besitzt einen geringen Schmelzpunkt (etwa 60°C) sowie einen hohen Dampfdruck und es besteht kein Risiko einer Kontamination der Schicht mit Sauerstoff [Megges98].



Abb. 2.7: Schematische Darstellung des MOVPE-Wachstums nach [Lampalzer99].

Zum Wachstum der in dieser Arbeit untersuchten Proben wurde der horizontale Reaktor *Aix200* der *Aixtron AG* aus Aachen genutzt, dessen schematische Darstellung, die im Folgenden beschrieben wird, in Abbildung 2.6 zu sehen ist. Das Trägergas H<sub>2</sub>, das vor der Benutzung noch einmal zusätzlich gereinigt wird, um eine hohe Reinheit zu gewährleisten, wird mit einem Druck von etwa 3,5 bar zu den metallorganischen Quellsubstanzen geleitet. Diese befinden sich in Edelstahlzylindern, die üblicherweise *Bubbler (von Blase; engl. bubble)* genannt werden, weil das Trägergas durch die Quellen hindurch blubbert. Je nach Einstellung der Ventile, des Massenflussreglers und der Temperatur der Quelle kann bestimmt werden, ob das Trägergas durch die Quelle geleitet wird und wie viel es von der Quellsubstanz in Dampfform durch die Leitungen mitnimmt zum Reaktor. Im Reaktor befindet sich das GaAs-Substrat auf dem sogenannten Suszeptor, wo es sich während des Wachstums mit 1-2 Hz dreht. Beheizt wird der Reaktor mit einigen Strahlern von außen, wodurch Wachstumstemperaturen von bis zu 900-950°C möglich wären. (Ga,Mn)As-Schichten werden bei etwa 450-600°C gewachsen. Dabei werden die Quellsubstanzen im Reaktor thermisch zerlegt und der Mischkristall wächst, wie in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt ist. Nach dem Reaktor durchfließt der Gasstrom noch Partikelfilter und Abgaswäscher (Scrubber), die dafür sorgen, dass keine giftigen und gefährlichen Stoffe in die Umwelt gelangen.



Abb. 2.8: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der drei möglichen Phasen von MOVPE-(Ga,Mn)As. Von links nach rechts: Whiskerwachstum, (Ga,Mn)As-Mischkristall und Mischkristall mit eingebetteten MnAs-Clustern.

In Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur ist es möglich, verschiedene Arten von Proben zu erhalten. Unterhalb einer Temperatur von etwa 450°C wird Whiskerwachstum (Whisker bedeutet im Englischen soviel wie Barthaar) beobachtet (Abbildung 2.8 links). Deswegen müssen die (Ga,Mn)As-Proben bei einer höheren Temperatur (bis etwa 600°C) gewachsen werden, was leider dazu führt, dass die MBE-Proben etwa ein Mangankonzentration im Vergleich zu bis zwei Größenordnungen kleiner ist. Sie beträgt bei den in dieser Arbeit untersuchten MOVPE-Proben etwa  $2 \cdot 10^{19}$ /cm<sup>3</sup> bis  $4 \cdot 10^{19}$ /cm<sup>3</sup> [Lampalzer03], was 0,1% bis 0,2% entspricht. Werden die Proben mit einer Temperatur oberhalb von 450°C gewachsen, so erhält man (Ga,Mn)As Mischkristalle mit einer glatten Oberfläche (Abbildung 2.8 mittig). Falls allerdings so viel Mangan beim Wachstum angeboten wird, dass eine kritische Mangan-Konzentration an der Oberfläche überschritten ist, so bilden sich Mischkristalle, bei denen sich nahe der Oberfläche in den Mischkristall eingebettete MnAs-Cluster befinden (Abbildung 2.8 rechts und 2.9).



*Abb. 2.9: TEM-Aufnahme einer (Ga,Mn)As-Probe (#12697), bei der sich MnAs-Cluster gebildet haben.* 



Abb. 2.10: TEM-Aufnahmen eines Clusters der Probe #12697. Er ist defektfrei in die (Ga,Mn)As Matrix eingebaut.

Ein wesentlicher Vorteil der in dieser Arbeit untersuchten MOVPE-gewachsenen Proben ist im Vergleich zu den mit LT-MBE gewachsenen Proben, dass sie nicht "optisch tot" sind. Das Tieftemperaturwachstum im Nichtgleichgewicht sorgt bei den LT-MBE-Proben für viele Punktdefekte, wodurch es z.B. noch nicht einmal mehr möglich ist, eine Photolumineszenz zu beobachten. Die mittels MOVPE gewachsenen Proben besitzen hingegen eine hohe strukturelle Qualität, welche es ermöglicht, die Proben mit magnetooptischen Experimenten zu charakterisieren, was im Rahmen dieser Arbeit getan wurde. Selbst die Proben, bei denen sich MnAs-Cluster gebildet haben, sind versetzungsfrei und besitzen ebenso eine hohe strukturelle Qualität, wie in der TEM-Aufnahme eines Clusters in Abbildung 2.10 zu sehen ist. Dies ist umso erstaunlicher, da die Cluster keine Zinkblende-Kristallstruktur (wie die Matrix (Ga,Mn)As) sondern eine hexagonale NiAs-Struktur, die in Abbildung 2.11 dargestellt ist, besitzen.



Abb. 2.11: NiAs-Kristallstruktur ( $B8_1$ ): Die magnetischen Atome befinden sich in hexagonalen Ebenen, die senkrecht zur c-Achse sind und eine Abstand von c/2 zueinander haben [Tebble69].

Interessant ist, dass sich die Cluster meist an der Oberfläche befinden, wie z.B. in Abbildung 2.9 zu sehen ist. Dieses Verhalten wurde von Michael Lampalzer erforscht [Lampalzer03], indem er auf eine schon bestehende Hybridschicht mit MnAs-Clustern eine 500nm-Schicht GaAs mittels MOVPE aufbrachte (Überwachstemperaturen zwischen 500°C und 650°C). Das erstaunliche Ergebnis ist, dass sich hinterher viele der Cluster an der Oberfläche befinden, obwohl kein Mangan mehr beim Wachstum angeboten wurde! Auch bei Überwachs-Experimenten mit (Al,Ga)As waren hinterher Cluster an der Oberfläche vorzufinden. Nur mit AlAs ließen sich die Cluster überwachsen. Aus diesen Ergebnissen folgt die Erkenntnis, dass während des Wachstums ständig Gallium durch den Cluster von oben nach unten und Mangan von unten nach oben diffundiert. Somit befindet sich der Cluster beim Überwachsen mit GaAs bevorzugt an der Oberfläche. Dass sich Gallium im Cluster befindet, wird auch durch TEM-Messungen in Kombination mit einer EDX-Analyse (energy-dispersive Xray analysis) bestätig, nach denen die durchschnittliche Zusammensetzung eines untersuchten Clusters gegeben ist durch 45±5% Mangan, 42±5% Arsen und bis zu 13±4% Gallium [Volz01]. (Annmerkung: Obwohl etwas Gallium in den Clustern enthalten ist, sollen sie trotzdem im Folgenden abkürzend als MnAs-Cluster bezeichnet werden.) Da Indium im Vergleich zu Gallium nicht so gut durch MnAs diffundieren kann, ist es mit InAs möglich, die Cluster zu überwachsen. Diese Option kann für eine spätere Integrierung der ferromagnetischen Cluster in ein Bauelement von entscheidender Wichtigkeit sein.

Wie schon erwähnt wurde, sind die MnAs-Cluster ferromagnetisch. Ihre Curietemperatur beträgt etwa 330 Kelvin wie im Kapitel der Temperaturabhängigkeit der ferromagnetischen Resonanz noch zu sehen sein wird. Die (Ga,Mn)As-Matrix, in der sie eingebettet sind, ist aufgrund der geringen Mangankonzentration (x < 1%) hingegen nicht ferromagnetisch, sondern lediglich paramagnetisch, wie auch aus dem Phasendiagramm von (Ga,Mn)As in Abbildung 2.3 erkennbar ist.

Den Ferromagnetismus von MnAs stellte Dr. Fritz Heusler, der dem Physikalischen Institut der Philipps-Universität Marburg eng verbunden war, schon vor über 100 Jahren fest [Heusler04]. Seit 1876 war man in der Isabellenhütte bei Dillenburg, die sich seit 1827 im Besitz der Familie Heusler befindet, damit beschäftigt, technisch eisenfreies Manganmetall zur Verbesserung des Bronzegusses herzustellen. Zufällig bemerkte Heusler bei einer Manganlegierung den Ferromagnetismus, nachdem sie an einem Magneten hängen blieb. Darüber war er sehr erstaunt, da von vielen Mangan-haltigen Materialien, wie etwa Manganmetall, Ferromangan, Mangankupfer oder dem damals berühmten "Manganstahl aus Hadfields", bekannt war, dass sie unmagnetisch sind. Weitere Forschungen führten ihn u.a. zu der Erkenntnis, dass MnAs, MnSb und MnBi ferromagnetisch sind. Dabei würden Arsen und Antimon schon bei relativ geringen Temperaturen mit Mangan reagieren, worauf ein eindrucksvoller Vorlesungsversuch von ihm basierte. Er ließ Antimonpulver zusammen mit gepulvertem Manganmetall im Reagenzglas soweit erhitzen, bis es glühte. Das anschließend erkaltete Pulver "klebte wie Eisenpulver am Magneten".

### Wachstumsparameter der benutzen Proben

In Tabelle 2.1 sind die Wachstumsparameter der interessantesten Epitaxieschichten aufgelistet. Aus ihr sind die typischen Parameter zum Wachstum von (Ga,Mn)As-Schichten mittels MOVPE ersichtlich. Das Mn/Ga-Verhältis ist ein Maß für die angebotene Mangan-Menge beim Wachstum. Ab einem Mn/Ga-Verhältis von etwa 8% (z.B. Probe #12359) ist ein Clusterwachstum zu beobachten. Darunter bilden sich (Ga,Mn)As-Mischkristalle. Für die üblicherweise untersuchten Clusterproben beträgt das Mn/Ga-Verhältis 24%.

Die Proben #13080, #13077, #13076 und #13072 bilden eine Serie, bei denen die Wachstumsparameter gleich sind. Sie unterscheiden sich lediglich in unterschiedlichen Schichtdicken von 150 bis 1000nm. Je nach Schichtdicke ändert sich die Form und Größe der eingebetteten MnAs-Cluster, wie im Kapitel der ferromagnetischen Resonanz noch detailliert untersucht wird.

Probe	Struktur	Temp.	V/III	Mn/Ga	Dicke [nm]	$V_{growth}[\mu m/h]$	Substrat	Тур
			Verh.	Verh.				
12349	GaAs-bulk	650°C	20	0	6000	2	(001)	
12352	GaAs:Mn - bulk	550°C	10	2 %	1000	1	(001)	р
12357	GaAs:Mn - bulk	550°C	10	0,5 %	1000	2	(001)	р
12359	GaAs:Mn - bulk	550°C	10	8 %	1000	1	(001)	р
12697	GaAs:Mn - bulk	500°C	5	24 %	500	0,5	(001)	n
12699	GaAs:Mn - bulk	500°C	10	4 %	500	0,5	(001)	n
12701	GaAs:Mn - bulk	500°C	5	8 %	500	0,5	(001)	n
12709	GaAs/MnAs SL	550°C	5	16 %	500	1	(001)	
	5Paar, 4ML							
13072	GaAs:Mn - bulk	500°C	5	24 %	1000	0,5	(001)	
13072A	GaAs:Mn – bulk	500°C	5	24 %	1000	0,5	(111)A	
13074A	GaAs:Mn – bulk	600°C	5	24 %	1000	0,5	(111)A	
13076	GaAs:Mn - bulk	500°C	5	24 %	500	0,5	(001)	
13077	GaAs:Mn - bulk	500°C	5	24 %	300	0,5	(001)	
13080	GaAs:Mn - bulk	500°C	5	24 %	150	0,5	(001)	
13090	GaAs:Mn – bulk	600°C		24 %	500		(001)	
	AlAs-Überw.				150			

Tab. 2.1: Liste der Epitaxieschichten ohne Ätzstoppschicht.

Bei optischen Experimenten ist es schwer, die Eigenschaften der (meist) lediglich 0,5µm dünnen (Ga,Mn)As-Schicht von denen des 500µm dicken GaAs-Substrats zu trennen, da im Messsignal oftmals ein Beitrag vom Substrat enthalten ist. Dies liegt sowohl an einer vernachlässigbar kleinen Verschiebung der Bandkante von (Ga,Mn)As gegenüber dem Substrat als auch an den geringen Schichtdicke der untersuchten Proben. Um die optischen Eigenschaften der (Ga,Mn)As-Schichten trotzdem von denen des Substrats unterscheiden zu können, wurden zwei verschiedene Wege verfolgt. Einerseits wurden Proben mit einer Ätzstoppschicht und andererseits Quantenwellstrukturen gewachsen.



Abb. 2.12: Bandlücke als Funktion der Gitterkonstante [Beryll].

Der Clou bei den Proben mit Ätzstoppschicht ist, dass bei ihnen das störende Substrat nach einer Methode der AG Stolz selektiv weggeätzt werden kann. Die verbleibende Probe ist dann so dünn, dass man an ihr Messungen in Transmission (wie z.B. Absorptionsmessungen) durchführen kann. Die Ätzstoppschicht besteht aus Al<sub>0.30</sub>Ga<sub>0.70</sub>As und ist 100nm dick. Sie wird bei einer Wachstumstemperatur von 625°C, einem V/III-Verhältnis von 10 und einer Geschwindigkeit von 2,4µm/h gewachsen. Wie in Abbildung 2.12 erkennbar ist, kann die Ätzstoppschicht quasi verspannungsfrei eingearbeitet werden. In Tabelle 2.2 sind die so gewachsenen Proben, die in dieser Arbeit Verwendung finden, aufgeführt.

Probe	Dicke [nm]	Te/Ga Verh.	Referenz	Substrat	Тур
13084	2000	-	12357	(001)	р
13085	2000	-	12359	(001)	р
13286	500	-	13072	(001)	р
13301	500	5E-5	12357	(001)	р
13305	500	2E-4	12357	(001)	n
13307	500	4E-4	12357	(001)	п

Tab. 2.2: Liste der Proben mit Ätzstoppschicht.



Abb. 2.13: Die Ladungsträgerkonzentration dieser Probenserie ändert sich kontinuierlich von  $1,8\cdot10^{17}$  cm<sup>3</sup> (p-Typ) bei der Probe #13301 bis zu  $2,1\cdot10^{19}$  cm<sup>3</sup> (n-Typ) bei der Probe #13307.

Bevor von der gewachsenen Probe das Substrat weggeätzt werden kann, muss sie zunächst entsprechend präpariert werden. Dazu wird die (Ga,Mn)As-Schicht zuerst mit einer sehr dünnen Schicht UV-Kleber auf ein Saphir-Plättchen geklebt. Dieses soll der letztlich verbleibenden Schicht den nötigen Halt geben, da sie sonst wegen ihrer geringen Dicke von lediglich 500nm natürlich brechen würde. Saphir liefert keine Beiträge zu unseren Messungen und kann somit bedenkenlos verwendet werden. Je nach belieben kann nun schon ein Teil des Substrats durch Abschleifen mechanisch entfernt werden. Vor dem Ätzen wird der Rand der Probe mit Photolack geschützt, so dass die Ätze nicht mit der (Ga,Mn)As-Schicht in Berührung kommen kann. Die Ätze setzt sich zusammen aus 31-prozentigem Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ), dem etwas Ammoniak zugemischt wird. Dabei richtet sich das Mischungsverhältnis nach der gewünschten Ätzrate, die stark vom *pH*-Wert der Ätze abhängig ist. Die Probe wird mit Hilfe einer Düse und einer Stickstoff-Gasflasche mit der Ätze unter Druck besprüht. Während dessen befindet sich die Probe auf einem von hinten beleuchteten rotierenden Probenhalter. Ist das Substrat entfernt, so kann man das Licht durch die dünne Schicht hindurch leuchten sehen und der Ätzvorgang kann abgebrochen werden. Die Ätzstoppschicht wird auch von der Ätze etwas angegriffen. Allerdings ist bei ihr die Ätzrate um Größenordnungen kleiner, so dass das Substrat selektiv weggeätzt werden kann.

Die Proben #13301 bis #13307 sind zusätzlich mit Tellur ko-dotiert. Tellur sorgt als Donator für eine *n*-Typ Dotierung in den Proben. Die Ko-Dotierung nimmt mit steigender Probennummer zu, wie in Tabelle 2.2 anhand des Te/Ga-Verhältnisses zu sehen ist. In Abbildung 2.13 sind Hallmessungen der Proben #13085, #13084, #13301, #13305 und #13307 dargestellt. Diese Proben bilden eine Serie, die in Kapitel 4.3.4 magnetooptisch untersucht wird. Ihre Ladungsträgerkonzentration (*p-n*), die dem in Abbildung 2.13 abgedruckten Term  $1/(R_H \cdot e)$  entspricht, wechselt von *p*-Typ nach *n*-Typ. Warum die Probe #13301 etwas aus der Reihe fällt, ist unklar. Zu bedenken ist dabei allerdings, dass die Tellur-Proben einerseits nicht aus der gleichen Wachstumsreihe stammen und andererseits ist nicht bekannt, was Tellur im Detail in den Proben bewirkt. So kann es sein, dass die Mangankonzentration dieser Proben sich von denen ohne Tellur unterscheidet.

13758	13877		
10*MQW: 100nm	n Al <sub>0.30</sub> Ga <sub>0.70</sub> As Barriere		
10*MQW:	GaAs:Mn QW		
Al <sub>0.30</sub> Ga <sub>0.70</sub> As /GaMnAs			
8nm Wellbreite	15nm Wellbreite		

Tab. 2.3: MQW-Strukturen.

Wie bereits erwähnt, wurden neben den Schichten auch Quantenwellproben untersucht. Die Strukturen der benutzten Multiquantenwellstrukturen (MQW) sind in Tabelle 2.3 aufgeführt. Sie unterscheiden sich lediglich durch die gewählte Wellbreite.

# 3. Ferromagnetische Resonanz (FMR) am (Ga,Mn)As/MnAs – Hybridsystem

Dieses Kapitel widmet sich ausführlich der FMR am (Ga,Mn)As/MnAs-Hybridsystem. Zunächst werden die theoretischen Grundlagen sowie der experimentelle Aufbau der FMR vorgestellt, bevor anschließend Messergebnisse gezeigt und diskutiert werden. Es wird behandelt, welchen Einfluss die magnetokristalline Anisotropie und ebenso die Formanisotropie der MnAs-Cluster dabei haben. Weiterhin wird die Epitaxiebeziehung zwischen Clustern und Matrix sowie die Curietemperatur bestimmt und diskutiert.

## Vorbemerkung zu den Einheiten

In dieser Arbeit wird das Internationale Einheitensystem (SI) benutzt. Lediglich bei der Diskussion der ferromagnetischen Resonanz findet parallel auch das Gauß-System (cgs) Anwendung. Dies ist historisch begründet und wegen besserer Vergleichbarkeit von Ergebnissen (etc.) im Gebiet der Resonanzspektroskopie allgemein üblich.

### 3.1. Theoretische Grundlagen der FMR

Unter ferromagnetischer Resonanz (FMR) versteht man die Resonanzabsorption eingestrahlter elektromagnetischer Wellen (üblicherweise von Mikrowellen) in einem ferromagnetischen Material bei gleichzeitiger Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes  $\vec{H}_{ext}$ . Aufgrund der Austauschwechselwirkung bilden die Spins beim Ferromagneten ein gekoppeltes Ensemble und zeigen innerhalb einer Domäne in eine gemeinsame Richtung. Die folglich große Magnetisierung  $\vec{M}$  präzediert, falls  $\vec{H}_{ext}$ nicht parallel zu  $\vec{M}$  steht, im angelegten äußeren Magnetfeld mit der Präzessionsfrequenz  $\omega$  um das sich in der Probe einstellende effektive Magnetfeld  $\vec{H}_{eff}$ .

Stimmt nun die Präzessionsfrequenz  $\omega$  mit der Frequenz der elektromagnetischen Welle überein, so kommt es zur Resonanzabsorption, d.h. ein Teil der Energie der eingestrahlten elektromagnetischen Welle wird im Ferromagneten absorbiert. Dabei setzt sich das in der Probe wirkende effektive Magnetfeld  $H_{eff}$  zusammen aus dem angelegten äußeren Magnetfeld  $\vec{H}_{ext}$ , dem Feld der eingestrahlten elektromagnetischen Welle. entmagnetisierenden Feldern aufgrund der Probengestalt und aus Anisotropiefeldern, die der Kristallstruktur und gegebenenfalls der Oberfläche der Probe Rechnung tragen. Da dies alles die Messung beeinflusst und bei der theoretischen Beschreibung einer Messung berücksichtigt werden kann, stellt die Methode der ferromagnetischen Resonanz ein sehr hilfreiches Werkzeug zur Charakterisierung von neuen ferromagnetischen Materialien, wie etwa im Falle unseres (Ga,Mn)As/MnAs-Hybridsystems, dar. Weiterhin liefert FMR auch noch Informationen über die Temperaturabhängigkeit dieser Parameter und zeigt gegebenenfalls Phasenübergänge auf. Da die Probe mittels Goniometer gedreht werden kann, können zudem leichte und schwere magnetische Achsen auf einfachem Wege bestimmt werden.

Im Gegensatz zur Elektronenspinresonanz (ESR) schaut man bei der FMR nicht nach den Eigenschaften isolierter Spins, sondern nach den stark gekoppelten magnetischen Momenten der Spins. Da der experimentelle Aufbau bei ESR und FMR der gleiche ist, ist es nicht sonderlich verwunderlich, dass beide Meßmethoden etwa zur gleichen Zeit entdeckt wurden. Zavoisky führte 1945 erstmals ESR-Experimente durch [Zavoisky45]. Er untersuchte in Kazan wässrige, Mangan-haltige Lösungen. Jedoch konnte er seine Arbeit leider nicht fortsetzen, da er einen anderen Forschungsauftrag erhielt [Bleaney97]. Die ferromagnetische Resonanz wurde ein Jahr später von dem Briten James Griffiths (University of Oxford) [Griffiths46] und etwas später auch von Yager und Bozorth (Bell Labs) [Yager47] beobachtet, elf Jahre nachdem bereits 1935 Landau und Lifshitz in einer grundlegenden Veröffentlichung [Landau35] die Existenz von Resonanzeffekten vorhersagten. Charles Kittel (Berkley University) verfeinerte Landau's Theorie und stellte 1947 und 1948 in seinen Veröffentlichungen [Kittel47,Kittel48] den Einfluss der Probengestalt und der magnetokristallinen Anisotropie in heute noch vollkommen gültiger Form auf klassische Weise dar. Die klassische Beschreibung der FMR ist der quantenmechanischen Beschreibung äquivalent, wie Polder 1949 zeigte [Polder49]. Im übrigen stellt man bei der theoretischen Beschreibung eine große Ähnlichkeit zur Kernspinresonanz (NMR) fest, bei der Felix Bloch 1946 Gleichungen der gleichen Form und Notation benutzte [Bloch46a,b]. Bloch (Stanford University) erhielt 1952 für seine Arbeiten im Rahmen der Kernspinresonanz den Nobelpreis.

Auf den folgenden Seiten werden nun die theoretischen Grundlagen der ferromagnetischen Resonanz beschrieben. Meistens sind die Formeln "zweisprachig" dargestellt, d.h. sowohl im SI-System als auch im cgs-System, da insbesondere dieses Einheitensystem bei magnetischer Resonanz üblicherweise Anwendung findet. Zur besseren Unterscheidung sind die Gleichungen im SI-System leicht unterlegt abgedruckt.

Zur Beschreibung des Einflusses eines Magnetfeldes auf Materie definiert man zunächst die sog. Magnetisierung. Sie ist der Quotient aus magnetischem Moment  $\overline{m}$ des Körpers und seinem Volumen V:

$$\bar{M} = \frac{\bar{m}}{V} \tag{3.1.1}$$

Das Verhältnis aus Magnetisierung  $\overline{M}$  und externem Magnetfeld  $\overline{H}$  wird als magnetische Suszeptibilität  $\chi$  bezeichnet, wobei  $\chi$  im allgemeinen ein Tensor ist. Oftmals reicht aber eine Betrachtung als skalare Größe aus:

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \tag{3.1.2}$$

Neben dem externen Magnetfeld  $\overline{H}$  wirkt nun zusätzlich die Magnetisierung, die je nach Vorzeichen von  $\chi$  das Feld stärkt oder schwächt:

$$\vec{H}_{s} = \vec{H} + \vec{M} = (1 + \chi)\vec{H}$$
 (3.1.3)

Materialien verhalten sich im Magnetfeld verschieden. Es wird zwischen folgenden Arten des Magnetismus unterschieden:

Diamagnetismus:
$$\chi < 0; \ \chi \approx 0$$
Paramagnetismus: $\chi > 0; \ \chi \approx 0$ (3.1.4)Ferromagnetismus: $\chi \gg 1$ 

Interessanterweise kommen alle drei Arten des Magnetismus in dem in dieser Arbeit behandelten (Ga,Mn)As/MnAs-Hybridsystem vor. GaAs ist diamagnetisch, die Mangan-Ionen im GaAs-Kristall verhalten sich paramagnetisch und die MnAs-Cluster sind unterhalb ihrer Curietemperatur von etwa  $T_C \approx 330$  Kelvin ferromagnetisch. Bei den theoretischen Grundlagen der FMR wird von der Bewegungsgleichung des magnetischen Moments ausgegangen. In einem äußeren Magnetfeld wirkt auf ein magnetisches Moment  $\overline{m}$  ein Drehmoment ein, welches zu einer Änderung des Drehimpulses führt:

(SI) 
$$\frac{\partial(\hbar \vec{J})}{\partial t} = \vec{m} \times \vec{B}$$
(3.1.5)

Geht man nun von dem magnetischen Moment  $\overline{m}$  zur Magnetisierung  $\overline{M}$  über und nutzt den Zusammenhang zwischen magnetischem Moment  $\overline{m}$  und dem Drehimpuls  $\hbar \overline{J}$ 

$$\bar{m} = -\gamma \cdot \hbar \bar{J} \tag{3.1.6}$$

so folgt als Grundlage für die Beschreibung von Resonanzphänomenen die Bewegungsgleichung der Magnetisierung, die sogenannte "Landau-Lifshitz-Gleichung". Sie stammt von Landau und Lifshitz aus dem Jahre 1935 [Landau35] und lautet

(CGS) 
$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -\gamma \cdot \vec{M} \times \vec{H}_{eff}$$
 (SI)  $\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -\gamma \cdot \vec{M} \times \vec{B}_{eff}$  (3.1.7)

mit

(CGS) 
$$\gamma = \frac{g|e|}{2m_e c}$$
 (SI)  $\gamma = \frac{g|e|}{2m_e} \approx 1,7588 \cdot 10^{11} \frac{1}{T \cdot s}$  (3.1.8)

und

$$g = 2\left(1 + 0.5\frac{\alpha}{\pi} - 0.328478\frac{\alpha^2}{\pi^2} + 1.181241\frac{\alpha^3}{\pi^3}\right) \approx 2.0023.$$
(3.1.9)

Dabei ist  $\gamma$  das "gyromagnetische Verhältnis" des Elektrons. Es verknüpft das magnetische Moment des Elektrons mit seinem Spin. In  $\gamma$  ist der "Landé *g*-Faktor" des Elektrons enthalten, dessen Wert mit Hilfe der Quantenelektrodynamik (QED) bestimmt werden kann (3.1.9). Im Rahmen dieser Arbeit ist natürlich  $g \approx 2$  stets ausreichend.  $\alpha$  aus Gleichung (3.1.9) ist die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante, deren Wert etwa 1/137 beträgt.

Die Landau-Lifshitz-Gleichung (3.1.7) beschreibt die Bewegung der Magnetisierung  $\overline{M}(t)$ . Sie berücksichtigt jedoch noch keine Energieverluste, welche in einem Ferromagneten natürlich vorhanden sind. Aufgrund der Spin-Spin-Wechselwirkung

(Magnon-Magnon) sowie der Spin-Gitter-Wechselwirkung (Magnon-Phonon) wird der Präzession der Magnetisierung ständig Energie entzogen. Formal kann dies durch einen zusätzlichen Dämpfungsterm  $\vec{R}$  in der Bewegungsgleichung, der alle wesentlichen Relaxationsprozesse berücksichtigt [Vonsovskii60], beschrieben werden, wie Landau und Lifshitz erstmals vorschlugen [Landau35]:

(CGS) 
$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -\gamma \cdot \vec{M} \times \vec{H}_{eff} + \vec{R}$$
 (SI)  $\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -\gamma \cdot \vec{M} \times \vec{B}_{eff} + \vec{R}$  (3.1.10)

Mit diesem Dämpfungsterm kann z.B. die Linienform und Linienbreite einer ferromagnetischen Resonanz behandelt werden [Jäger96].

Für den Dämpfungsterm gibt es verschiedene Darstellungen. Wählt man die "Landau-Lifshitz-Form" (3.1.11), so kann man sich die gedämpfte Präzessionsbewegung der Magnetisierung besonders gut vorstellen, wie in Abbildung 3.1.1 zu sehen ist. Da der Dämpfungsterm senkrecht zur Magnetisierung  $\overline{M}$  steht, bleibt der Betrag der Magnetisierung stets erhalten.

(CGS) 
$$\vec{R} = -\frac{\gamma\lambda}{M^2}\vec{M} \times \left(\vec{M} \times \vec{H}_{eff}\right)$$
 (SI)  $\vec{R} = -\frac{\gamma\lambda}{M^2}\vec{M} \times \left(\vec{M} \times \vec{B}_{eff}\right)$  (3.1.11)

Der in Gleichung (3.1.11) enthaltene Parameter  $\lambda$  ist der Dämpfungsparameter. Er besitzt die Einheit einer Magnetisierung. Setzt man Gleichung (3.1.7) in Gleichung (3.1.11) ein und führt man einen Parameter  $\alpha$  ein, so erhält man die "Gilbert-Form" der Dämpfung, die Gilbert im Jahre 1955 alternativ vorschlug [Gilbert55a,b]:

$$\vec{R} = \frac{\alpha}{M} \vec{M} \times \frac{\partial \vec{M}}{\partial t}$$
 mit  $\alpha \equiv \frac{\lambda}{M}$  (3.1.12)

Der dimensionslose Parameter  $\alpha$ , welcher aus der Linienbreite ( $\Delta \omega$ ) von FMR-Spektren bestimmt werden kann ( $\Delta \omega \approx 2\alpha \omega_0$ ) [Jäger96], ist ein Maß für die minimal benötigte Zeit zur Ummagnetisierung eines ferromagnetischen Körpers [Streibl95].



*Abb. 3.1.1: Präzession der Magnetisierung nach [Skrotskii66]. Die Richtungen der Terme aus der Bewegungsgleichung (3.1.10) werden veranschaulicht.* 

Zu beachten ist, dass die Gilbert-Form gegenüber der Landau-Lifshitz-Form oftmals vorzuziehen ist, da sie auch für größere Werte des Dämpfungsparameters  $\alpha$  zu guten Resultaten führt. Denn wie z.B. in [Kikuchi56] zu sehen ist, liefert die Landau-Lifshitz-Form für große Dämpfungsparameter ( $\alpha$  (bzw.  $\lambda$ )  $\rightarrow \infty$ ) keine vernünftigen Lösungen. Für sehr kleine Dämpfungsparameter  $\alpha$  (<<1) sind beide Formen allerdings gleich, so dass man für viele Materialien auch die Landau-Lifshitz-Form verwenden kann [Meckenstock97].

Neben den bisher genannten Darstellungen des Dämpfungsterms gibt es noch eine weitere Variante, die von Bloembergen im Jahre 1950 verwendet wurde [Bloembergen50]. Die Inspiration dazu lieferten die Gleichungen, die Felix Bloch 1946 zur Beschreibung der Kernspinresonanz (NMR) benutzte [Bloch46a,b]. Bloembergens Bewegungsgleichungen, die auch unter dem Namen "Bloch-Bloembergen-Gleichungen" bekannt sind, sehen folgendermaßen aus:

$$\frac{\partial M_{x,y}}{\partial t} = -\gamma \left[ \vec{M} \times \vec{H}_{eff} \right]_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2}$$
(3.1.13)

$$\frac{\partial M_z}{\partial t} = -\gamma \left[ \vec{M} \times \vec{H}_{eff} \right]_z - \frac{M_z - M_0}{T_1}$$
(3.1.14)

Im Vergleich zu den vorher genannten Darstellungen kann sich hier die z-Komponente der Magnetisierung sehr wohl ändern. Die Zeitkonstanten  $T_1$  und  $T_2$ repräsentieren dabei die exponentielle Änderung von  $M_z$  zur Sättigungsmagnetisierung  $M_0$  beziehungsweise die exponentiell angenommene Abnahme der transversalen Komponenten  $M_{x,y}$  zur Null.  $T_1$  und  $T_2$  werden deshalb longitudinale bzw. transversale Relaxationszeit [Kittel73] genannt. Nach [Bloembergen50, Kneller62] beschreibt  $T_1$  die Spin-Gitter-Relaxation, die maßgeblich auf die z-Komponente der Magnetisierung Einfluss nimmt.  $T'_2$  hingegen steht für die Spin-Spin-Relaxation. Zwischen den Relaxationszeiten gilt folgender Zusammenhang:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2'} \tag{3.1.15}$$

Man erkennt, dass sich die transversale Relaxationszeit  $T_2$  nicht nur aus der Spin-Spin Wechselwirkung, wie es in vielen Veröffentlichungen beschrieben wird [Bloch46a,b;Kittel73], zusammensetzt, sondern auch die Spin-Gitter Wechselwirkung nimmt auf sie Einfluss.

 $T_2$  kann im Experiment direkt aus der Linienbreite eines FMR-Signals bestimmt werden:

$$\frac{1}{T_2} = \gamma \frac{\Delta H}{2} \tag{3.1.16}$$

Wegen der physikalischen Bedeutung der im Bloch-Bloembergen-Formalismus enthaltenen Zeitkonstanten, findet dieser meist Anwendung [Hurben98].

Alle aufgeführten Bewegungsgleichungen haben eine Gemeinsamkeit: Beim treibenden Element handelt es sich um das effektiv auf die Magnetisierung  $\vec{M}$  einwirkende Magnetfeld  $\vec{H}_{eff}$ . Dieses setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen. Neben dem äußeren angelegten Magnetfeld  $\vec{H}_{ext}$  des Elektromagneten gibt es noch ein kleines Wechselfeld  $\vec{h}_{\sim} \exp(i\omega t)$  der einwirkenden elektromagnetischen Welle der Frequenz  $\omega$ . Das Mikrowellenfeld sei klein gegenüber dem externen Magnetfeld  $(\vec{h}_{\sim} \ll \vec{H}_{ext})$ . Weiterhin gibt es auch noch die Beiträge  $\vec{H}_{dem}$  und  $\vec{H}_{an}$ , welche der Gestalt (Entmagnetisierung) bzw. der Kristallstruktur (magnetokristalline Anisotropie)

der Probe Rechnung tragen. In den folgenden Kapiteln werden diese Beiträge ausführlich diskutiert. Es gilt:

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_{ext} + \vec{h}_{\sim} \exp(i\omega t) + \vec{H}_{dem} + \vec{H}_{an}$$
(3.1.17)

Dieses effektive Magnetfeld kann dann in die allgemeinste Form der Resonanzbedingung der FMR eingefügt werden. Sie lautet:

(CGS) 
$$\omega_0 = \gamma \cdot H_{eff}$$
 (SI)  $\omega_0 = \gamma \cdot B_{eff}$  (3.1.18)

Oftmals ist es jedoch nicht so einfach, das effektive Magnetfeld  $H_{eff}$  nach Gleichung (3.1.17) zu bestimmen. In diesen Fällen kann eine alternative Möglichkeit, die in [Vonsovskii60] beschrieben ist, genutzt werden. Dabei wird  $H_{eff}$  aus dem Magnetisierungsgradienten der freien Energiedichte U gewonnen [Pechan02]:

$$H_{eff} = -\nabla_M U(\theta, \varphi) \tag{3.1.19}$$

mit 
$$U = U_{Zee} + U_{an} + U_{dem}$$
 (3.1.20)

Die freie Energiedichte U des Kristalls setzt sich zusammen aus einem Zeeman-Term  $U_{Zee}$ , sowie aus Termen, welche die magnetokristalline Anisotropie ( $U_{an}$ ) und die Formanisotropie ( $U_{dem}$ ) berücksichtigen.

Falls Kugelkoordinaten genutzt werden, so lautet die Resonanzbedingung (3.1.18) nun:

$$(\text{CGS})\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1+\alpha^2}{M^2 \sin^2 \theta} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \theta \partial \varphi}\right)^2\right]$$
(3.1.21)

Diese Resonanzbedingung ist bekannt als "*Smith-Suhl Formel*". Die rechte Seite der Gleichung entspricht  $(H_{eff})^2$ . Der enthaltene Dämpfungsparameter  $\alpha$ , bekannt aus der Bewegungsgleichung der Magnetisierung in Gilbert-Form (3.1.12), ist oftmals so klein, dass er vernachlässigt werden kann.

### 3.1.1. Formanisotropie

Schon kurz nach den ersten FMR-Messungen stellte man fest, dass es für die Erklärung der experimentellen Ergebnisse notwendig ist, die Form bzw. Gestalt der Probe zu berücksichtigen. Charles Kittel (Bell Labs) erkannte dies und veröffentlichte 1948 eine Pionierarbeit zu diesem Thema [Kittel48]. Darin stellt er den Einfluss der Probengestalt detailliert dar und zeigt, wie man ihn bei der theoretischen Beschreibung zu berücksichtigen hat. Ursache für diesen Einfluss ist die langreichweitige (~  $1/r^3$ ) Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die zur Präsenz eines Entmagnetisierungsfeldes ( $\vec{H}_{dem}$  aus Gleichung (3.1.17)) führt. Es gilt

(CGS) 
$$\vec{H}_{dem} = -\vec{N}\vec{M}$$
 (SI)  $\vec{B}_{dem} = -\mu_0 \vec{N}\vec{M}$  (3.1.22)

wobei  $\vec{N}$  der "Entmagnetisierungstensor" ist. Für Ellipsoide, bei denen die Hauptachsen parallel zu den Richtungen der Achsen des Koordinatensystems sind, lässt sich der Tensor  $\vec{N}$  diagonalisieren:

$$\ddot{N}_{xx} = N_x, \quad \ddot{N}_{yy} = N_y, \quad \ddot{N}_{zz} = N_z$$
 (3.1.23)

 $N_x, N_y, N_z$  sind die "Entmagnetisierungsfaktoren". Sie hängen nur von der Form der Probe ab. Ihre Summe beträgt

(CGS) 
$$N_x + N_y + N_z = 4\pi$$
 (SI)  $N_x + N_y + N_z = 1$  (3.1.24)

Unter der Voraussetzung, dass das externe Magnetfeld stets parallel zur z-Achse gewählt sei (3.1.40), hat Charles Kittel 1947/48 die berühmte und nach ihm benannte "Kittel-Formel" (3.1.39) auf klassischem Wege hergeleitet [Kittel48]. Sie liefert den Zusammenhang zwischen Entmagnetisierungsfaktoren, Magnetfeld, Magnetisierung der Probe und Resonanzfrequenz der FMR. John van Vleck (Nobelpreis 1977), der mit Kittel (so wörtlich) "stimulierende Diskussionen" führte, zeigte 1950, dass die klassische "Kittel-Formel" auch quantenmechanisch hergeleitet werden kann [vanVleck50]. Sie verliert also, auch im Hinblick auf eine quantenmechanische Betrachtung, nicht ihre Gültigkeit.
Bei der Herleitung der Kittel-Formel, die hier im cgs-System gezeigt wird, geht man von der Bewegungsgleichung der Magnetisierung in Gilbert-Form ((3.1.10) mit (3.1.12)) aus:

$$\frac{\partial \bar{M}}{\partial t} = -\gamma \cdot \bar{M} \times \bar{H} + \frac{\alpha}{M} \bar{M} \times \frac{\partial \bar{M}}{\partial t}$$
(3.1.25)

Das Magnetfeld und die Magnetisierung setzten sich zusammen aus einem statischen und einem dynamischen Teil:

$$\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{h}_{\sim}$$
  $\vec{M} = \vec{M}_0 + \vec{m}_{\sim}$  (3.1.26)

Diese werden nun in die Bewegungsgleichung (3.1.25) eingesetzt. Es folgt:

$$\frac{\partial \bar{m}_{\sim}}{\partial t} = -\gamma \cdot \left( \bar{M}_0 + \bar{m}_{\sim} \right) \times \left( \bar{H}_0 + \bar{h}_{\sim} \right) + \frac{\alpha}{M} \left( \bar{M}_0 + \bar{m}_{\sim} \right) \times \frac{\partial \bar{m}_{\sim}}{\partial t}$$
(3.1.27)

Die dynamischen Anteile seien klein:

$$h_{\sim} \ll \bar{H}_0 \qquad \qquad \vec{m}_{\sim} \ll \bar{M}_0 \qquad (3.1.28)$$

Berücksichtigt man in der Landau-Lifshitz-Gleichung (3.1.7) nur statische Anteile, so erhält man:

$$\bar{M}_0 \times \bar{H}_0 = 0$$
 (3.1.29)

Somit folgt aus (3.1.27):

$$\frac{\partial \bar{m}_{\sim}}{\partial t} = -\gamma \cdot \bar{M}_{0} \times \bar{h}_{\sim} - \gamma \cdot \bar{m}_{\sim} \times \bar{H}_{0} + \frac{\alpha}{M} \left( \bar{M}_{0} + \bar{m}_{\sim} \right) \times \frac{\partial \bar{m}_{\sim}}{\partial t}$$
(3.1.30)

Um diese Bewegungsgleichung zu lösen, führt man laut [Gurevich96] die komplexen Variablen  $\hat{h}$  und  $\hat{m}$  ein:

$$\hat{h} = \vec{h} \exp(i\omega t)$$
  $\hat{m} = \vec{m} \exp(i\omega t)$  (3.1.31)

 $\vec{h}$  und  $\vec{m}$  seien die komplexen Amplituden von  $\vec{h}_{\sim}$  und  $\vec{m}_{\sim}$ . Weiterhin seien  $\vec{h}_{\sim}$  und  $\vec{m}_{\sim}$  die Realteile von  $\hat{h}$  und  $\hat{m}$ . Somit wird aus (3.1.30):

$$i\omega\bar{m} + \gamma \cdot \bar{m} \times \bar{H}_0 + \frac{i\omega\alpha}{M_0} \bar{m} \times \bar{M}_0 = -\gamma \cdot \bar{M}_0 \times \bar{h}$$
(3.1.32)

Aufgrund der entmagnetisierenden Felder gilt für  $\vec{H}_0$  und  $\vec{h}$ :

$$\bar{H}_{0} = \bar{H}_{ext} - \ddot{N}\bar{M}_{0} \tag{3.1.33}$$

$$\vec{h} = \vec{h}_{ext} - \vec{N}\vec{m}_0 \tag{3.1.34}$$

Es folgt aus (3.1.32):

$$i\omega\vec{m} + \gamma \cdot \vec{m} \times \left(\vec{H}_{ext} - \vec{N}\vec{M}_{0}\right) + \frac{i\omega\alpha}{M_{0}}\vec{m} \times \vec{M}_{0} = -\gamma \cdot \vec{M}_{0} \times \left(\vec{h}_{ext} - \vec{N}\vec{m}_{0}\right) \quad (3.1.35)$$

Nun wird die Eigenfrequenz  $\omega_0$  des Systems bestimmt, d.h. die Frequenz der Präzession der ungedämpften ( $\alpha = 0$ ), freien Bewegung ( $\bar{h}_{ext} = 0$ ). Weiterhin sei das externe Magnetfeld  $\bar{H}_{ext}$  und folglich auch die Magnetisierung  $\bar{M}_0$  parallel zur z-Richtung ( $\bar{M}_0 || \bar{z}; m_z \approx 0$ ), also entlang einer Hauptachse des Ellipsoids. Der Entmagnetisierungstensor ist somit diagonal. Aus Gleichung (3.1.35) erhalten wir nun folgende Komponentengleichungen:

$$0 = (i\omega_0)m_x + (\gamma H_{ext} - \gamma N_{33}M_0 + \gamma N_{22}M_0)m_y$$
(3.1.36)

$$0 = \left(-\gamma H_{ext} + \gamma N_{33}M_0 - \gamma N_{11}M_0\right)m_x + (i\omega_0)m_y$$
(3.1.37)

Damit dieses Gleichungssystem für alle  $m_x$  und  $m_y$  erfüllt ist, muss die Determinante verschwinden:

$$0 = -\omega_0^2 - (\gamma H_{ext} - \gamma N_{33}M_0 + \gamma N_{22}M_0) (-\gamma H_{ext} + \gamma N_{33}M_0 - \gamma N_{11}M_0) \quad (3.1.38)$$

Abschließendes Umformen führt zur "Kittel-Formel":

$$(CGS)\left(\frac{\omega_{0}}{\gamma}\right)^{2} = \left[H_{ext} + \left(N_{x} - N_{z}\right)M_{0}\right] \cdot \left[H_{ext} + \left(N_{y} - N_{z}\right)M_{0}\right] \qquad (3.1.39)$$

$$(SI)\left(\frac{\omega_{0}}{\gamma}\right)^{2} = \left[B_{ext} + \left(N_{x} - N_{z}\right)\mu_{0}M_{0}\right] \cdot \left[B_{ext} + \left(N_{y} - N_{z}\right)\mu_{0}M_{0}\right]$$

$$mit \quad \vec{H}_{ext} \parallel \vec{z} \qquad (3.1.40)$$

Je nach Gestalt der Probe müssen die entsprechenden Entmagnetisierungsfaktoren in die Kittelformel eingesetzt werden.

In Tabelle 3.1.1 sind die Entmagnetisierungsfaktoren für die Grenzfälle (Abbildung 3.1.2) aufgeführt. Ein Fall ist dabei besonders erwähnenswert. Bei der Kugel ist  $N_x = N_y = N_z$  und somit

(CGS) 
$$\omega_0 = \gamma \cdot H_{ext}$$
 (SI)  $\omega_0 = \gamma \cdot B_{ext}$ , (3.1.41)

was klassisch der Lamorfrequenz entspricht. Bei diesem Spezialfall hängt die Resonanzfrequenz also nicht von der Magnetisierung der Probe ab. Auch das effektiv auf die Magnetisierung wirkende Magnetfeld (3.1.17) enthält bei einer Kugel keinen Beitrag  $\bar{H}_{dem}$  der Entmagnetisierung. Deswegen werden bei FMR-Experimenten gerne kugelförmige Proben verwendet.



Abb. 3.1.2: Grenzfälle der Gestalt der Probe [Gurevich96].

Gestalt	Magnetisierungsrichtung	Abb. 3.1.2	N <sub>x</sub>	Ny	Nz
Unendlich dünne Scheibe	Tangential	a)	0	4π	0
	Normal	b)	0	0	4π
Unendlich dünner Zylinder	Tangential	c)	2π	2π	0
	Normal	d)	2π	0	2π
Kugel		e)	4π/3	4π/3	4π/3

Tabelle 3.1.1: Entmagnetisierungsfaktoren für die Grenzfälle der Probenform im cgs-System. Die korrespondierenden Entmagnetisierungsfaktoren im SI-System erhält man nach Division durch  $4\pi$ .

Der Beitrag der Entmagnetisierung zur freien Energiedichte U aus Gleichung (3.1.20) ist gegeben durch:

(CGS) 
$$U_{dem} = \frac{E_{dem}}{V} = \frac{1}{2}\vec{M}(\vec{N}\vec{M})$$
 (SI)  $U_{dem} = \frac{E_{dem}}{V} = \frac{1}{2}\mu_0\vec{M}(\vec{N}\vec{M})$  (3.1.42)

Es handelt sich dabei um eine Zeeman-Energie (3.1.48), die dadurch zustande kommt, dass sich die Magnetisierung  $\overline{M}$  im von ihr selbst erzeugten Entmagnetisierungsfeld  $\overline{H}_{dem}$  (vergleiche (3.1.22)) aufhält.

Zeigt die Magnetisierung  $\overline{M}$  in eine beliebige Richtung mit den Richtungskosinus  $\alpha_x$ ,  $\alpha_y$  und  $\alpha_z$  bezüglich der Hauptachsen des Ellipsoids, so vereinfacht sich Gleichung (3.1.42) zu

(CGS) 
$$U_{dem} = \frac{E_{dem}}{V} = \frac{1}{2}NM^2$$
 (SI)  $U_{dem} = \frac{E_{dem}}{V} = \frac{1}{2}\mu_0 NM^2$  (3.1.43)  
mit  $N = N_x \alpha_x^2 + N_y \alpha_y^2 + N_z \alpha_z^2$ . (3.1.44)

Für den Fall einer unendlich ausgedehnten dünnen Schicht in der *x-y*-Ebene, die in Kapitel 3.3 Anwendung findet, gilt demnach:

$$\Rightarrow (\text{CGS}) \ U_{dem} = 2\pi M^2 \cos^2 \theta \qquad (\text{SI}) \ U_{dem} = \frac{\mu_0 M^2}{2} \cos^2 \theta \qquad (3.1.45)$$

 $\theta$  ist dabei der Winkel zwischen Magnetisierungsvektor und z-Achse.

### 3.1.2. Kristallanisotropie

Neben der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Formanisotropie tragen auch noch andere Anisotropien zum effektiven Magnetfeld aus Gleichung (3.1.17) bei. Die in diesem Kapitel behandelte Kristallanisotropie liefert bei den hier behandelten ferromagnetischen MnAs-Kristallen sogar den größten Beitrag. Sie wird in der vorliegenden Arbeit jedoch erst an dieser Stelle vorgestellt, da zu ihrer phänomenologischen Beschreibung dargestellte Formalismen einige der Formanisotropie wiederholt Anwendung finden.

Die "Kristallanisotropie" oder auch "magnetokristalline Anisotropie" trägt der Tatsache Rechnung, dass die magnetischen Ionen auf festen Gitterplätzen im Kristall sitzen. Deswegen werden bestimmte Kristallrichtungen von der spontanen Magnetisierung M der Probe gern angenommen, andere hingegen gar nicht. Man spricht von leichten und schweren Magnetisierungsachsen oder auch einfach von leichten bzw. schweren Achsen. Dabei sind die leichten Magnetisierungsachsen die Achsen, bei denen die freie Kristallenergie am kleinsten ist. Es sind niedrig indizierte schweren Kristallachsen. Auch die Achsen, d.h. die Achsen größter Magnetisierungsarbeit und freier Kristallenergie, sind im allgemeinen niedrig indizierte Kristallachsen. Die Orientierungen der Kristallachsen spielen beim Verständnis der FMR-Messungen also eine immens wichtige Rolle, denn bei einem Einkristall ist die Resonanzfrequenz der ferromagnetischen Resonanz stark von der Lage der Kristallachsen zum äußeren angelegten Magnetfeld abhängig. Für polykristalline Proben erhält man deswegen stark verbreiterte Spektren.

Physikalisch ist die magnetokristalline Anisotropie wie folgt zu erklären: Ohne Orbitaleinfluss ist die Austauschwechselwirkung der Spins isotrop. Über die Spin-Bahn-Kopplung koppelt der Spin mit der Bahnbewegung der Elektronen und indirekt an die Kristallstruktur, da die Ladungsdichteverteilung der Elektronen an die Kristallstruktur gebunden ist. Die Isotropie geht somit verloren.

Beschrieben wird die magnetokristalline Anisotropie mit Hilfe der freien Kristallenergie, die in diesem Rahmen auch Energie der Anisotropie  $U_{an}$  genannt wird. Eigentlich handelt es sich dabei um eine Energiedichte (siehe (3.1.46)), aber es ist in diesem Zusammenhang üblich, von einer Energie zu sprechen. Sie wird mathematisch durch eine Potenzreihenentwicklung dargestellt, die der jeweiligen Symmetrie des Kristallgitters natürlich genügen muss, d.h. die Energie der Anisotropie muss gegenüber einer Drehung, die den Kristall in sich selbst überführt, invariant sein. Die ferromagnetischen MnAs-Cluster aus den hier untersuchten Schichten besitzen unterhalb der Curietemperatur eine hexagonale NiAs-Struktur (siehe dazu Abbildung 2.11). Für hexagonale Kristalle wird die Energie der Anisotropie nach Mason [Mason54], der sich 1954 mit der Erklärung von anisotropen Messungen an hexagonalen Kobalt-Kristallen beschäftigte, folgendermaßen beschrieben:

(CGS & SI)  
$$U_{an} = \frac{E_{K}^{hex}}{V} = K_{0} + K_{1} \sin^{2} \theta + K_{2} \sin^{4} \theta + K_{3} \sin^{6} \theta + K_{3}' \sin^{6} \theta \cos 6 \phi \qquad (3.1.46)$$

Diese Darstellung weicht im letzten Term von anderen Darstellungen, die man in der Literatur finden kann [Jäger96, De Blois63], ab. Dort steht " $\cos^6 \varphi^{\circ}$  anstatt " $\cos^6 \varphi^{\circ}$ , was natürlich keinen Sinn macht, da ein hexagonaler Kristall eine 6-Zähligkeit in der hexagonalen Ebene, in der sich der Winkel  $\varphi$  befindet, aufweist. In den genannten Veröffentlichungen hat sich offenbar ein Druckfehler eingeschlichen!

Mason wählte ein Polarkoordinatensystem, bei dem  $\theta$  und  $\varphi$  die Kugelkoordinaten der Magnetisierung  $\overline{M}$  sind. Für  $\theta = 0^{\circ}$  ist  $\overline{M}$  parallel zur *c*-Achse des hexagonalen Kristalls, wie in Abbildung 3.1.3 zu sehen ist. Die Koeffizienten  $K_i$ , die in der freien Kristallenergie  $U_{an}$  (Gleichung (3.1.46)) enthalten sind, werden "(Kristall-) Anisotropiekonstanten" genannt. Sie sind temperaturabhängige Materialparameter. Ihre Größe, Vorzeichen und ihr Verhältnis zueinander bestimmen die Lagen der leichten und schweren Magnetisierungsachsen im Kristall, wobei Gleichung (3.1.46) minimal beziehungsweise maximal wird. Fast immer reichen die ersten beiden Anisotropiekonstanten  $K_1$  und  $K_2$  zur Beschreibung der Kristallanisotropie völlig aus, und oftmals führt sogar lediglich  $K_1$  zu hinreichenden Ergebnissen. Vernachlässigt man den Term mit  $K'_3$ , d.h. die Anisotropie in der hexagonalen Kristallebene, so kann man Gleichung (3.1.46) für alle Kristalle mit uniaxialer Symmetrie verwenden. Dazu zählen alle Kristalle mit *einer* ausgezeichneten Richtung.



Abb. 3.1.3: Gewählte Lage des hexagonalen Kristalls im Koordinatensystem in Anlehnung an [Mason54]. Die Magnetisierung  $\overline{M}$  wird mittels Kugelkoordinaten dargestellt.

Bevor man sich mit einer Resonanzbedingung der FMR beschäftigt, die neben der Formanisotropie (Kittelformel (3.1.39)) auch noch die magnetokristalline Anisotropie berücksichtigt, ist es zunächst sinnvoll, die Gleichgewichtsorientierung der Magnetisierung  $\overline{M}_0$  zu ermitteln. Für diese Orientierung ist die freie Energie minimal. Es gelten also die Gleichgewichtsbedingungen (3.1.47), nach denen man die Polarkoordinaten  $\theta_0$  und  $\varphi_0$  (Abbildung 3.1.3 rechts) der Magnetisierung  $\overline{M}_0$  im Gleichgewicht gewinnen kann:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_{\theta=\theta_0, \varphi=\varphi_0} = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2}\right)_{\theta=\theta_0, \varphi=\varphi_0} > 0 \qquad (3.1.47a)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \varphi}\right)_{\theta=\theta_0,\varphi=\varphi_0} = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2}\right)_{\theta=\theta_0,\varphi=\varphi_0} > 0 \qquad (3.1.47b)$$

Bestandteil der freien Kristallenergie U (3.1.20) ist neben der magnetokristallinen Anisotropie  $U_{an}$  und der Formanisotropie  $U_{dem}$  (3.1.42) auch noch ein Zeeman-Term  $U_{Zee}$  (3.1.48). Dieser berücksichtigt als einziger ein extern angelegtes Magnetfeld  $\vec{H}_0$ . Seine Darstellung in Kugelkoordinaten ist in Gleichung (3.1.49) gegeben, wobei  $\theta_H$  und  $\varphi_H$  die Richtung von  $\vec{H}_0$  im Koordinatensystem festlegen.

(CGS) 
$$U_{Zee} = \frac{E_{Zee}}{V} = -\vec{M} \cdot \vec{H}_0$$
 (SI)  $U_{Zee} = \frac{E_{Zee}}{V} = -\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}_0$  (3.1.48)

(CGS) 
$$U_{Zee} = -M \cdot H_0 \cdot \left[\cos(\varphi - \varphi_H)\sin\theta\sin\theta_H + \cos\theta\cos\theta_H\right]$$
 (3.1.49)  
(SI)  $U_{Zee} = -\mu_0 M \cdot H_0 \cdot \left[\cos(\varphi - \varphi_H)\sin\theta\sin\theta_H + \cos\theta\cos\theta_H\right]$ 

Mit den Annahmen, es handele sich um eine kugelförmige Probe, so dass die Formanisotropie keine Rolle spiele, und die Anisotropiekonstanten der ersten drei Ordnungen  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  seien hinreichend zur Beschreibung der magnetokristallinen Anisotropie, kann mittels der Gleichgewichtsbedingungen in (3.1.47) die Gleichgewichtsorientierung der Magnetisierung  $\overline{M}_0$  bestimmt werden. Demnach gilt:

$$\varphi_{0:} \varphi_{0} = \varphi_{H} \tag{3.1.50}$$

$$\theta_{0}: \left[H_{A1} + 2H_{A2}\sin^{2}\theta_{0} + 3H_{A3}\sin^{4}\theta_{0}\right]\sin(2\theta_{0}) = H_{0}\sin(\theta_{H} - \theta_{0}) \quad (3.1.51)$$

mit 
$$H_{Ai} = \frac{K_i}{M}$$
 (3.1.52)

 $H_{Ai}$  wird "Anisotropiefeld *i*-ter Ordnung" genannt. Es besitzt die Einheit des Magnetfeldes und seine Größe ist ein Maß für die Stärke der magnetokristallinen Anisotropie.

Berücksichtigt man auch noch die Anisotropiekonstante  $K'_3$ , so sehen die Gleichungen zur Bestimmung der Gleichgewichtsorientierung der Magnetisierung  $\overline{M}$  ungleich komplizierter aus:

$$\varphi_{\theta} \colon H_{0} \cdot \sin(\varphi_{0} - \varphi_{H}) \sin \theta_{0} \sin \theta_{H} = 6H'_{A3} \sin^{6} \theta_{0} \sin 6\varphi_{0}$$

$$(3.1.53)$$

$$\theta_{\theta} \colon H_{0} \cdot \left[\cos(\varphi_{0} - \varphi_{H}) \cos \theta_{0} \sin \theta_{H} - \sin \theta_{0} \cos \theta_{H}\right] = \sin 2\theta_{0} \left(H_{A1} + 2H_{A2} \sin^{2} \theta_{0} + 3H_{A3} \sin^{4} \theta_{0} + 3H'_{A3} \cos 6\varphi_{0} \sin^{4} \theta_{0}\right)$$

$$(3.1.54)$$

An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass sich Gleichung (3.1.51) im Vergleich zur Literatur [Gurevich96] um einen Faktor 2 im Argument der rechten Sinusfunktion unterscheidet. Im beschriebenen Buch handelt es sich um einen bedauerlichen Druckfehler, der auch im Rahmen dieser Arbeit einige Zeit gekostet hat. Die hier dargestellte Gleichung ist jedoch korrekt.



*Abb.* 3.1.4: Zusammenhang zwischen den Winkeln  $\theta_H$  und  $\theta_0$ . Der Kurvenparameter ist die Stärke des externen Magnetfelds  $H_0$  in Einheiten von  $H_{A1}$ .

Berücksichtigt man nur das Anisotropiefeld erster Ordnung  $H_{A1}$ , so vereinfacht sich Gleichung (3.1.51) und es kann für ein gegebenes externes Magnetfeld  $\overline{H}_0$  der Winkel  $\theta_0$  der Gleichgewichtsorientierung der Magnetisierung  $\overline{M}$  bestimmt oder auch graphisch dargestellt werden, wie in Abbildung 3.1.4 zu sehen ist. Anhand dieser Abbildung können einige Aussagen getroffen werden:

- 1) Ist das externe Magnetfeld hinreichend groß ( $H_0 >> |H_{AI}|$ ), so richtet sich die Magnetisierung in dessen Richtung aus ( $\theta_0 = \theta_H$ ).
- 2) Bei positiven  $H_{A1}$  bzw.  $K_1$  ist die *c*-Achse "leichte" Magnetisierungsachse, d.h. die Magnetisierung  $\overline{M}$  zeigt in deren Richtung ( $\theta_0 = 0^\circ$ ), falls das externe Magnetfeld hinreichend klein ist ( $H_0 \ll |H_{A1}|$ ).

- 3) Für negative  $H_{A1}$  bzw.  $K_1$  ist die *c*-Achse "schwere" Magnetisierungsachse, wie auch im Falle von MnAs. Hier hält sich die Magnetisierung  $\vec{M}$  gerne senkrecht zur *c*-Achse auf ( $\theta_0 = 90^\circ$ ), d.h. in der hexagonalen Gitterebene.
- 4) Das Feld, welches mindestens benötigt wird, um eine Probe in Richtung der schweren Magnetisierungsrichtung zu magnetisieren, ist  $H_{min} = -2H_{A1}$ .

Der Beitrag der Kristallanisotropie zum effektiv wirkenden Magnetfeld aus Gleichung (3.1.17) wird mittels Gleichung (3.1.55) aus der freien Kristallenergie gewonnen. Um eine Resonanzbedingung der ferromagnetischen Resonanz für beliebige Parameter zu erhalten, wird die in Kapitel 3.1.1 schon für die Formanisotropie eingeführte Beschreibung der Anisotropie mittels Entmagnetisierungstensor auch für diese Art der Anisotropie wieder trickreich verwendet, wie im Folgenden beschrieben wird.



*Abb. 3.1.5: Darstellung des gewählten Koordinatensystems in Anlehnung an [Gurevich96].* 

Diese Methode ist ebenfalls auf Charles Kittel zurückzuführen [Kittel48]. Man stellt sich dabei vor, man könne die Kristallanisotropie mittels eines Tensors  $\vec{N}^{an}$ beschreiben. Der Tensor ist durch die Kombination der Gleichungen (3.1.55) und (3.1.56) definiert. Sofern ein Koordinatensystem mit  $\vec{z} \parallel \vec{M}_0$  gewählt ist (Abbildung 3.1.5), sind nur die Tensorkomponenten  $N_{ii}^{an}$  (*i*=1,2,3) von Bedeutung. Indem sie zusätzlich zu den Tensorkomponenten der Formanisotropie in die Kittelformel (3.1.39) addiert werden, erhält man die gesuchte Resonanzbedingung.

$$\vec{H}_{an} = -\frac{\partial U_{an}}{\partial \vec{M}} \tag{3.1.55}$$

$$\bar{H}_{an} = -\bar{N}^{an}\bar{M} \tag{3.1.56}$$

Für eine Kristallanisotropie zweiter Ordnung sind die Tensorkomponenten  $N_{ii}^{an}$  mit (3.1.63) bis (3.1.65) gegeben und in (3.1.66) sind sie bereits in die Kittelformel eingesetzt. Dabei ist der Einfluss der Gestalt vernachlässigt worden. Mit Hilfe dieser Gleichung können winkelabhängige FMR-Messungen beschrieben werden, wobei die enthaltenen Winkel  $\theta_0$  und  $\varphi_0$  der Gleichgewichtsmagnetisierung  $\overline{M}_0$  jeweils aus den Gleichungen (3.1.50) und (3.1.51) bestimmt werden.

Die Herleitung der Tensorkomponenten  $N_{ii}^{an}$  aus (3.1.63) bis (3.1.65) wird hier nun kurz gezeigt. Sie gilt sowohl im cgs- als auch im SI-System. Ausgegangen wird dabei von der freien Energie der magnetokristallinen Anisotropie zweiter Ordnung (3.1.46):

$$U_{an} = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \tag{3.1.57}$$

In Verbindung mit der Wahl zweier Koordinatensysteme (siehe auch Abbildung 3.1.5), nach denen die  $\bar{x}$ -Richtung entlang der  $\bar{x}'$ -Richtung und  $\bar{z} \parallel \bar{M}_0$  gewählt wird, gilt:

$$U_{an} = K_0 + K_1 \left( 1 - \frac{M_{z'}^2}{M_0^2} \right) + K_2 \left( 1 - \frac{M_{z'}^2}{M_0^2} \right)^2$$
(3.1.58)

Nach (3.1.55) folgt für die z'-Komponenten des Anisotropiefeldes  $\vec{H}_{an}$ :

$$H_{an,z'} = -\frac{\partial U_{an}}{\partial M_{z'}} = \frac{2H_{A1}}{M_0} M_{z'} - \frac{4H_{A2}}{M_0^3} M_{z'}^3 + \frac{4H_{A2}}{M_0} M_{z'}$$
(3.1.59)

Die Transformation in das ungestrichene Koordinatensystem (Abb. 3.1.5) ergibt:

$$H_{an,z} = +\cos(\theta_0) \left( \frac{2H_{A1}}{M_0} M_{z'} - \frac{4H_{A2}}{M_0^3} M_{z'}^3 + \frac{4H_{A2}}{M_0} M_{z'} \right)$$
(3.1.60)

mit

$$M_{z'} = \cos(\theta_0) M_z - \sin(\theta_0) M_y \approx \cos(\theta_0) M_z$$
(3.1.61)

und

$$\frac{M_{z'}}{M_0^2} = \cos^2(\theta_0) \cdot \left(\cos(\theta_0)M_z - \sin(\theta_0)M_y\right) \approx \cos^3(\theta_0)M_z.$$
(3.1.62)

Die z-Komponente des Tensors  $\ddot{N}^{an}$  wird nun mittels (3.1.56) berechnet:

$$N_{z}^{an} = -\frac{2H_{A1}}{M_{0}}\cos^{2}\theta_{0} - \frac{4H_{A2}}{M_{0}}\left(\cos^{2}\theta_{0} - \cos^{4}\theta_{0}\right)$$
(3.1.63)

Auf analogem Wege werden die x- und y-Komponenten des Tensors  $N^{an}$  gewonnen. Sie lauten [Macdonald51]:

$$N_x^{an} = 0 (3.1.64)$$

$$N_{y}^{an} = -\frac{2H_{A1}}{M_{0}}\sin^{2}\theta_{0} + \frac{4H_{A2}}{M_{0}}\left(2\sin^{2}\theta_{0} - 3\sin^{4}\theta_{0}\right)$$
(3.1.65)

Durch Einsetzen dieser Tensorkomponenten in die Kittelformel (3.1.39) erhält man eine Resonanzbedingung der FMR, die im Falle einer kugelförmigen Probe mit uniaxialer magnetokristalliner Anisotropie Gültigkeit hat:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^{2} = \left[H_{0}\cos(\theta_{0} - \theta_{H}) + 2H_{A1}\cos^{2}\theta_{0} + 4H_{A2}\left(\cos^{2}\theta_{0} - \cos^{4}\theta_{0}\right)\right] \times \left[H_{0}\cos(\theta_{0} - \theta_{H}) + 2H_{A1}\left(\cos^{2}\theta_{0} - \sin^{2}\theta_{0}\right) + 4H_{A2}\left(1 + \sin^{2}\theta_{0} - \cos^{4}\theta_{0} - 3\sin^{4}\theta_{0}\right)\right]$$

$$(3.1.66)$$

Alternativ zu dieser Resonanzbedingung kann es manchmal einfacher sein, die äquivalente Smith-Suhl Formel (3.1.21) zu benutzen. Insbesondere, wenn die ausgezeichneten Achsen der magnetokristallinen Anisotropie nicht mit denen der Formanisotropie übereinstimmen. Setzt man die freie Kristallenergie U in die Resonanzbedingung (3.1.21) ein, so können winkelabhängige FMR-Messungen damit beschrieben werden. Auf diesem Wege können die Anisotropiekonstanten und Anisotropiefelder  $K_i$  bzw.  $H_{Ai}$  der Probe bestimmt werden. Auch diese Resonanzbedingung gilt in Verbindung mit den Gleichgewichtsbedingungen (3.1.53) und (3.1.54) der Magnetisierung  $\overline{M}$ , d.h. alle drei Gleichungen müssen gleichzeitig erfüllt sein.

Für die freie Kristallenergie U (3.1.20) seien hier nur die magnetokristalline Anisotropie  $U_{an}$  und der Zeeman-Term  $U_{Zee}$  (3.1.48) berücksichtigt. Somit gilt:

(CGS) 
$$U = -M \cdot H_0 \cdot \left[\cos(\varphi - \varphi_H)\sin\theta\sin\theta_H + \cos\theta\cos\theta_H\right] + K_0 + K_1\sin^2\theta + K_2\sin^4\theta + K_3\sin^6\theta + K_3'\sin^6\theta\cos6\varphi$$
(3.1.67)

Die einzelnen Terme der Smith-Suhl Formel (3.1.21) lauten dann (im cgs-System):

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} = M \cdot H_0 \cdot \left[ \cos(\varphi - \varphi_H) \sin \theta \sin \theta_H + \cos \theta \cos \theta_H \right]$$

$$+ 2 \cos 2\theta \cdot \left( K_1 + 2K_2 \sin^2 \theta + 3K_3 \sin^4 \theta + 3K'_3 \cos 6\varphi \sin^4 \theta \right)$$

$$+ 2 \sin^2 2\theta \cdot \left( K_2 + 3K_3 \sin^2 \theta + 3K'_3 \cos 6\varphi \sin^2 \theta \right)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} = M \cdot H_0 \cdot \cos(\varphi - \varphi_H) \sin \theta \sin \theta_H - 36K'_3 \sin^6 \theta \cos 6\varphi$$

$$(3.1.69)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \theta \partial \varphi} = M \cdot H_0 \cdot \sin(\varphi - \varphi_H) \cos \theta \sin \theta_H - 36K'_3 \sin 6\varphi \cos \theta \sin^5 \theta$$

$$(3.1.70)$$

Die Smith-Suhl Formel (3.1.21) ist somit recht umfangreich und es kann nicht so ohne Weiteres abgesehen werden, wie etwa winkelabhängige FMR-Messungen aussehen werden. In Abbildung 3.1.6 sind deswegen die Informationen, die man aus der Smith-Suhl Formel (3.1.21) (oder auch aus der Resonanzbedingung in Kittel-Form (3.1.66)) in Verbindung mit den Gleichgewichtsbedingungen der Magnetisierung (3.1.50) und (3.1.51) erhält, für einen einfachen Fall dargestellt. Es wird dabei angenommen, die magnetokristalline Anisotropie könne durch die Anisotropiekonstante erster Ordnung beschrieben werden.

In Abbildung 3.1.6 ist in dem oberen Graph die Resonanzfeldstärke  $H_{Res}$  der FMR als Funktion des Winkels  $\theta_H$  zwischen der Richtung des externen Magnetfeldes und der *c*-Achse des hexagonalen Kristalls dargestellt. Kurvenparameter der Kurvenschar ist, wie auch in der unteren Abbildung, die Anisotropiekonstante  $H_{AI}$ . Es sind lediglich negative Anisotropiekonstanten eingezeichnet, da auch der MnAs-Kristall eine negative Anisotropiekonstante besitzt. Bei einem negativen  $H_{AI}$  ist die *c*-Achse schwere Magnetisierungsachse ( $\theta_H = 0^\circ$ ) und die leichte Magnetisierungsachse steht senkrecht dazu ( $\theta_H = 90^\circ$ ).



Abb. 3.1.6. Oben: Resonanzmagnetfeld  $H_{Res}$  der FMR als Funktion des Winkels  $\theta_H$ (siehe Abb. 3.1.4) für den Fall, dass die magnetokristalline Anisotropie der Probe mit der Anisotropiekonstanten erster Ordnung  $H_{A1}$  beschrieben werden kann. Unten: Der dazugehörige Winkel  $\theta_0$  zwischen Magnetisierung  $\overline{M}$  und c-Achse. Kurvenparameter ist in beiden Abbildungen die Anisotropiekonstante  $H_{A1}$ .

In der Abbildung ist zu erkennen, dass diese markanten Richtungseinstellungen des externen Magnetfeldes auch mit besonderen Resonanzfeldern  $H_{Res}$  gekennzeichnet sind. Steht das externe Magnetfeld parallel zur *c*-Achse, so ist das Resonanzmagnetfeld der FMR maximal. Für Magnetfelder in Richtung der leichten Magnetisierungsrichtung nimmt es einen Minimalwert an. Der anisotrope Charakter nimmt mit steigendem Betrag der Anisotropiekonstante zu. Für den isotropen Fall ( $H_{AI} = 0$ ) würden die FMR-Messungen ein konstantes Resonanzmagnetfeld von  $H_{Res} = 0,334$  T liefern. Dies liegt daran, dass bei den FMR-Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, *X*-Band Mikrowellenstrahlung mit einer Frequenz von v = 9,35 GHz genutzt wurde. Somit ist die linke Seite der Resonanzbedingung:  $(\omega/\gamma)^2 = (0,334 \text{ T})^2 = H_{Res}^2$ .

Im unteren Graph der Abbildung 3.1.6 ist der korrespondierende Winkel  $\theta_0$ zwischen Magnetisierung  $\vec{M}$  und *c*-Achse, der sich einstellt, falls das angelegte externe Magnetfeld dem Resonanzfeld aus der oberen Abbildung entspricht, ebenfalls als Funktion vom Winkel  $\theta_H$  für verschiedene Anisotropiekonstanten  $H_{AI}$  dargestellt.

Auch aus dieser Abbildung sind einige wichtige Informationen ablesbar. Gibt es z.B. keine magnetokristalline Anisotropie ( $H_{AI} = 0$ ), so richtet sich die Magnetisierung  $\overline{M}$ entlang des angelegten Magnetfeldes aus. Es gilt dann  $\theta_0 = \theta_H$  und nach Gleichung (3.1.50) ist  $\varphi_0 = \varphi_H$ . Wird die magnetokristalline Anisotropie der Probe allerdings durch eine negative Anisotropiekonstante  $H_{AI}$  beschrieben, so richtet sich  $\overline{M}$  gerne entlang der leichten Magnetisierungsrichtung aus.  $\theta_0$  ist dann für fast alle Winkel  $\theta_H$  nahe 90°. Nur wenn das externe Magnetfeld eher in Richtung der schweren Magnetisierungsachse zeigt ( $\theta_H$  klein), so nimmt  $\overline{M}$  eine von der leichten Magnetisierungsachse deutlich verschiedene Richtung an.

### 3.1.3. Oberflächenanisotropie

Im letzten Kapitel wurde die freie Kristallenergie, die aufgrund der Symmetrie des Kristallgitters gegeben ist, beschrieben. Aber nicht alle Atome des Kristalls spüren die gleiche freie Kristallenergie, denn Atome bzw. Spins an der Kristalloberfläche befinden sich in einer deutlich reduzierten Symmetrie und spüren somit eine andere freie Energie. Dies ist auch der Fall, wenn ein ferromagnetisches Material auf ein unmagnetisches aufgebracht oder darin eingebettet ist. Auch dort spüren die Atome am Rand des ferromagnetischen Materials eine andere Symmetrie.

Louis Néel, der 1970 für seine fundamentalen Arbeiten und Entdeckungen im Bereich des Ferromagnetismus und des Antiferromagnetismus den Nobelpreis erhielt, wies auf diese Tatsache hin, und zeigte [Néel53, Néel54] einen Weg, wie man die sogenannte Oberflächenanisotropie beschreiben kann. Dabei findet das gleiche Modell Verwendung, dass 1937 schon John van Vleck zur Beschreibung der Anisotropie ferromagnetischer Kristalle [vanVleck37] benutzte. Betrachtet werden paarweise Wechselwirkungen benachbarter magnetischer Momente.

Der Oberflächenanisotropie wird letztlich Rechnung getragen durch einen zusätzlichen Beitrag  $U_{sur}$  zur freien Energie. In erster Näherung kann  $U_{sur}$  wie in Gleichung (3.1.71) beschrieben werden, wobei  $K_{sur}$  die Anisotropiekonstante und  $\theta$  der Winkel zwischen Oberflächennormale und Magnetisierung ist. Im Gegensatz zu den bisher eingeführten freien Energien handelt es sich hier um eine Energie pro Oberfläche und nicht pro Volumen.

$$U_{sur} = \frac{E_{sur}}{F} = -K_{sur} \cos^2 \theta \qquad (3.1.71)$$

Die Oberflächenanisotropie muss natürlich nur berücksichtigt werden, falls die Bereiche nahe der Oberfläche eines Ferromagneten nicht verschwindend klein gegenüber seinem Volumen sind. Sie spielt also lediglich bei kleinen ferromagnetischen Teilchen oder Clustern, sowie bei dünnen ferromagnetischen Schichten eine Rolle. Nach [Kneller62] erreicht die Oberflächenenergie  $U_{sur}$  üblicherweise für etwa 10nm große Teilchen die Größenordnung der magnetokristallinen Anisotropie  $U_{an}$  und ist somit nicht mehr zu vernachlässigen. Im Falle von Nickel ist dies für eine 10nm dicke Schicht erreicht [Jäger96]. Experimentell wurde die Oberflächenanisotropie erstmals von Gradmann aus Marburg genauer untersucht [Gradmann74]. Er schreibt, dass eine Untersuchung der Oberflächenanisotropie nur für einfache Strukturen, wie etwa an dünnen ebenen Kristallfilmen, möglich ist. Und in der Tat war die Herstellung eben dieser nur einige Monolagen dünner Filme das größte Problem dabei.

Für Cluster, die keine regelmäßige Oberfläche besitzen, stellt die Berücksichtigung der Oberflächenanisotropie also ein Problem dar, da bei ihnen der Winkel  $\theta$  (d.h. der Winkel zwischen Oberflächennormale und Magnetisierung) aus Gleichung (3.1.71) nicht konstant ist.

## 3.2. Experimenteller Aufbau der FMR

Die ferromagnetischen Resonanzen wurden mit einem Dauerstrich X-Band ESR-Spektrometer der Fa. Bruker (Typ *ELEXSYS E500 CW*) untersucht. Abbildung 3.2.1 zeigt den experimentellen Aufbau in Reflexionsanordnung mit allen wesentlichen Bestandteilen.



Abb. 3.2.1: Experimenteller Aufbau der FMR

Die Funktionsweise eines solchen Aufbaus soll in den folgenden Absätzen kurz beschrieben werden:

Mikrowellenstrahlung wird in einer X-Band (~9,35 GHz) Gunn-Diode erzeugt. Ihre Leistung beträgt bis zu 200 mW. Sie wird mittels Hohlleiter über einen Zirkulator in den quaderförmigen TE102-Resonator, der sich zwischen den Polschuhen eines wassergekühlten 1,6 Tesla Elektromagneten befindet, geleitet. Dort wird ein Teil der Mikrowellenleistung von der sich im Zentrum des Resonators befindlichen Probe absorbiert. Der Rest gelangt zurück über den Zirkulator zur Detektionsdiode. Mit Hilfe des Referenzzweigs kann sichergestellt werden, dass die Diode am optimalen Arbeitspunkt (200 µA) betrieben wird. In ihm befinden sich ein Phasenregler, der die Phase der Mikrowelle im Phasenzweig an die Phase im Resonatorzweig anpasst, und ein Abschwächer, der die Mikrowellenleistung im Referenzzweig regelt. Weiterhin kann mit einer Einkoppelschraube die in den Resonator eingekoppelte Leistung, welche meistens um 10 mW beträgt, eingestellt werden. Zur Verbesserung des "Signal zu Rausch" – Verhältnisses benutzt man einen Lock-In Verstärker. Deswegen wird dem statischen Feld mittels Modulationsspulen am Resonator ein Wechselfeld (100 kHz) kleiner Amplitude überlagert. Die Modulationsstärke kann für die jeweilige Messung angepasst werden. Man bedenke, dass die Modulationsstärke bei sehr schmalen Messlinien natürlich nicht zu groß gewählt werden darf, da sonst die Linienbreite des Signals verfälscht würde. Üblich sind höchstens einige Millitesla.



Abb. 3.2.2: Lorentzkurve der Mikrowellenleistung und deren Ableitung

Um ein FMR-Spektrum aufzunehmen, wird nicht die Mikrowellenfrequenz verändert, sondern man fährt einfach das Magnetfeld. So kann man die Mikrowellenfrequenz konstant bei einem Wert belassen, bei dem der Resonator einen hohen Gütefaktor *Q* aufweist. Ist bei einem Magnetfeld die Resonanzbedingung erfüllt, so kommt es zur Resonanzabsorption, wobei die Absorptionskurve eine Lorentzkurve ist (Abb. 3.2.2a). Der zugrunde liegende Formalismus wurde bereits im vorhergehenden Kapitel diskutiert. Bei einer Messung wird der Lock-In Verstärker für 1024 bzw. 2048 äquidistante Magnetfelder von der Workstation ausgelesen und man erhält eine abgeleitete Lorentzkurve (Abb. 3.2.2b). Die Start- und Endmagnetfelder, die Messrichtung, sowie die Messgeschwindigkeit können gewählt werden.

Zwei verschiedene Standartmessungen können durchgeführt werden:

- <u>Orientierungsabhängigkeit:</u> Das ESR-Spektrometer ist mit einem Computergesteuerten Goniometer ausgestattet. Es erlaubt die Messung von Orientierungsabhängigkeiten in hoher Auflösung (0,125°). Dies ist besonders wichtig bei der Untersuchung von Proben, die, wie in unserem Falle, Anisotropien aufweisen.
- 2) <u>Temperaturabhängigkeit:</u> Für temperaturabhängige Experimente stehen zwei Kryostaten zur Verfügung: Ein Oxford Instuments ESR 900 Durchflußkryostat für flüssiges Helium, mit dem man zwischen 1,9 und 300 Kelvin messen kann, und ein Bruker VT3000 Stickstoffkryostat für Temperaturen zwischen 100 und 700 Kelvin. Diese Art von Messung liefert Aussagen über Phasenübergänge und bei welchen Temperaturen sie auftauchen. So kann man z.B. problemlos die Curietemperatur einer Probe bestimmen.

Bei allen Abläufen steuert eine Workstation die Parameter. Sie regelt auch die Mikrowellenfrequenz von Messung zu Messung automatisch nach, damit die Güte Q des Resonators optimal bleibt und nicht mit der Temperatur (oder wegen anderer Einflüsse) driftet.



Abb. 3.2.3: Die benutzten Probenhalter

Leider ist diese Messmethode sehr empfindlich gegen Verunreinigungen. Sie können zu unerwünschten Messsignalen führen, die nicht von der Probe her stammen. Deshalb war es notwendig, sehr sauber zu arbeiten. Die Probe, sowie der Probenhalter mussten vor jeder Messung jeweils mit Lösungsmitteln gereinigt werden, bevor die Probe mit einem geeignetem Tieftemperaturkleber auf den Probenhalter geklebt werden konnte. Um zu vermeiden, dass die Probe während einer Messung in den Resonator fallen würde, wurde sie meistens zusätzlich mit Teflonband umwickelt. Die Probenhalter sind aus Suprasil gefertigt, das wie auch das verwendete Teflon keinen Beitrag zum Signal liefert. Um die Anisotropien einer Probe auszumessen, standen drei Probenhalter verschiedener Geometrien zur Verfügung (Abbildung 3.2.3), die in Verbindung mit winkelabhängigen Messungen detaillierte Aussagen über leichte und schwere Magnetisierungsachsen ermöglichten. Die maximal verwendbare Probengröße betrug etwa 3mm x 10mm bei Probenhalter A und 3mm x 3mm bei Probenhalter B, was für die FMR-Messungen völlig ausreichend war.

Neben der hier benutzten X-Band Mikrowelle (9,35 GHz) gibt es auch noch andere Mikrowellenfrequenzen, die aus historischen Gründen allesamt mit Abkürzungen bezeichnet werden: S-Band (4 GHz), Q-Band (34 GHz) und W-Band (95 GHz). Das X-Band ist im Vergleich jedoch recht vorteilhaft. Der Resonator wird nicht gekühlt, sondern nur die Probe in ihm. Dies führt zu einer großen Frequenzstabilität. Außerdem sind die Resonanzfelder normalerweise nicht sonderlich groß, so dass für die meisten Anwendungen wassergekühlte Elektromagneten ausreichen. Weiterhin wird nur die verbreitete Hohlleitertechnik benötigt und es muss nicht auf "Eigenbauten" zurückgegriffen werden.

# 3.3. FMR am (Ga,Mn)As/MnAs-Hybridsystem

Je nach Wahl der Wachstumsparameter der metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE) können, wie schon beschrieben wurde, zwei Klassen von Proben unterschieden bzw. gewachsen werden. Bei der einen Klasse handelt es sich um paramagnetische (Ga,Mn)As Mischkristalle, deren Mn-Konzentration im Bereich von etwa 0,1% bis 0,2% liegt. Der Versuch, Mischkristalle mit einer größeren Mn-Konzentration zu wachsen, führte zu einer anderen Probenklasse. Proben dieser Art zeichnen sich durch eine Präsenz von ferromagnetischen MnAs-Clustern an ihrer Oberfläche aus. Diese Cluster besitzen im Vergleich zur Zinkblendestruktur der (Ga,Mn)As-Matrix eine andere Kristallstruktur. Unterhalb der Curietemperatur  $T_C$  handelt es sich dabei um eine hexagonale NiAs-Struktur.

Um einerseits die Epitaxiebeziehung der MnAs-Cluster bezüglich der (Ga,Mn)As-Matrix und andererseits die magnetischen Eigenschaften dieser ferromagnetischen Proben zu bestimmen, wurden sie mittels ferromagnetischer Resonanz orientierungsabhängig und temperaturabhängig untersucht. Die theoretischen und experimentellen Hintergründe der FMR sind in Kapitel 3.1 und 3.2 bereits detailliert beschrieben worden. Mit Hilfe dieser Meßmethode ist es möglich, den Einfluss und die jeweilige Relevanz von magnetokristalliner Anisotropie, Formanisotropie, Clustergröße, Dicke der Mischkristallschicht, sowie der Temperatur im Detail zu untersuchen und zu klären, wie in diesem Kapitel beschieben wird.

## 3.3.1. Orientierungsabhängigkeit der FMR

An allen untersuchten Proben, die MnAs-Cluster enthalten, konnte ferromagnetische Resonanz gemessen werden. In diesem Kapitel werden nun die orientierungsabhängigen Messungen vorgestellt und ausgewertet. Aus ihnen werden Informationen über die verschiedenen Arten der vorkommenden Anisotropien und über die Epitaxiebeziehung der hexagonalen Cluster im Bezug zur Zinkblende-Matrix gewonnen. Da sich die FMR über fast den ganzen Temperaturbereich bis hin zur Raumtemperatur, wie im folgenden Kapitel noch genau erörtert wird, kaum ändert, sind die hier gezeigten orientierungsabhängigen Messungen bei mittleren Temperaturen, die bequem mit dem Stickstoffkryostaten zu realisieren sind, aufgenommen worden. Es handelt sich dabei typischerweise um 150 oder 200 Kelvin, d.h. weit genug unterhalb der Curietemperatur. Die Magnetisierung ist dort nahezu unabhängig von der Temperatur.

Zunächst werden die Messungen an den Schichten auf GaAs(001)-Substrat und hinterher die Messungen an einer (Ga,Mn)As/MnAs-Hybridschicht auf GaAs(111)A-Substrat behandelt.

### a) Orientierungsabhängigkeit der Probe #13072

Bei dieser Probe handelt es sich um eine 1µm dicke (Ga,Mn)As/MnAs-Hybridschicht, die auf GaAs(001)-Substrat gewachsen wurde. Ihre Wachstumsparameter, die in Kapitel 2 nachgelesen werden können, sind typisch für solche Hybridschichten.



Abb. 3.3.1: Orientierungsabhängige FMR-Messung der Probe #13072 bei einer Temperatur von 200 Kelvin. Die Probe war wie in Abbildung 3.3.2 eingebaut und wurde von Messung zu Messung um jeweils 5° gedreht.

Abbildung 3.3.1 zeigt eine orientierungsabhängige FMR-Messung dieser Probe bei einer Temperatur von 200 Kelvin. Die dazugehörige Probenorientierung bezüglich des

Magnetfelds ist in Abbildung 3.3.2 dargestellt. Sie ist so gewählt, dass eine der Spaltrichtungen (GaAs[110]) parallel zur Drehachse und zum einwirkenden Mikrowellenfeld  $h_{-}$  liegt. Weiterhin ist die [001]-Richtung der Probe zu allen Zeiten der Messung senkrecht zur Drehachse. Während der Messung wurde für jeden Winkel  $\theta_H$ des äußeren Magnetfelds zur Probe das Magnetfeld einmal von 0,006 Tesla bis 1,206 Tesla gefahren. Dabei wurden währenddessen 1024 Messpunkte aufgenommen, bevor der Probenstab für die nächste Winkeleinstellung von  $\theta_H$  um 5° weiter gedreht wurde. Eine Messung besteht also aus vielen einzelnen Spektren. Um diese in einer Abbildung so darzustellen, dass alle wichtigen Charakteristika deutlich werden, wurden die Messwerte in zweidimensionalen Graustufenplots dargestellt. Bei ihnen wird die Amplitude des Signals durch 256 verschiedene Helligkeiten repräsentiert, wie in Abbildung 3.3.3 zu sehen ist. Diese Abbildungen sind Bitmap-Dateien, die mittels selbstgeschriebener *Pascal*-Software direkt aus den Messdaten, die als *ASCII*-Dateien vorlagen, erzeugt wurden.



dP/dH [willk. Einh.]

*Abb. 3.3.2: Orientierung der Probe im externen Magnetfeld. Die Drehachse ist parallel zum Probenhalter.* 

Abb. 3.3.3: Graustufenskala zu den in dieser Arbeit abgebildeten Graustufenplots. Die Skala ist in 256 Helligkeiten unterteilt.

Die beschriebene Messung zeigt in Abbildung 3.3.1 sehr deutlich, dass die Probe eine starke Anisotropie aufweist. Ferromagnetische Resonanzen können bei allen Winkeln  $\theta_H$  deutlich gesehen werden. Beim Betrachten einer Resonanz sollte bedacht werden, dass das aufgenommene Signal der Messung die Ableitung der absorbierten Mikrowellenstrahlung in der Probe nach dem angelegten Magnetfeld ist, da ein Lock-In Verstärker mit Feldmodulation genutzt wurde. Die genaue Position der Resonanz liegt also nicht dort, wo der Graph ganz weiß oder schwarz ist, sondern genau dazwischen (vergleiche Abbildung 3.2.2).

Die Resonanzfelder  $H_{Res}$  werden bestimmt durch Anpassen der gemessenen Spektren mit der ersten Ableitung einer Lorentzlinie. Da bei unseren Messungen die Resonanzfelder teilweise recht klein sind, und zudem die Linienbreiten in der gleichen Größenordnung liegen, muss auch die Resonanz bei negativem Resonanzfeld  $-H_{Res}$ berücksichtigt werden. Weiterhin besitzt MnAs metallische Leitfähigkeit [Gmelin, Bärner71], so dass der Skin-Effekt eine, wenn auch untergeordnete, Rolle spielt. Er führt zu einer Phasenverschiebung von magnetischen und elektrischen Komponenten der Mikrowelle innerhalb der Probe. Der Absorption ( $\chi''$ ) wird also ein Dispersionsanteil ( $\chi'$ ) beigemischt.

Die Fitfunktion ist gegeben durch eine asymmetrische Lorentzlinie [Ivanshin00]:

$$\frac{dP}{dH} \propto \frac{d}{dH} \left( \frac{\Delta H + \alpha \left( H - H_{\text{Res}} \right)}{\left( H - H_{\text{Res}} \right)^2 + \Delta H^2} + \frac{\Delta H + \alpha \left( H + H_{\text{Res}} \right)}{\left( H + H_{\text{Res}} \right)^2 + \Delta H^2} \right)$$
(3.3.1)

Dabei beschreibt  $\alpha$  das Verhältnis von Dispersion zu Absorption (das sogenannte "*D* zu A Verhältnis") und nimmt bei metallischen Proben Werte zwischen Null und Eins an, je nach Eindringtiefe des Skin-Effekts. Bei den hier untersuchten Proben hat sich aus der Anpassung einer Messkurve mittels Gleichung (3.3.1) stets ein kleiner Wert für  $\alpha$  ergeben.

Grund für die starke Anisotropie der FMR ist die magnetokristalline Anisotropie, die der Tatsache Rechnung trägt, dass die magnetischen Atome auf festen Gitterplätzen im Kristall sitzen. Sie wurde in Kapitel 3.1.2 schon im Detail eingeführt und theoretisch beschrieben. Zu jedem eingestellten Winkel des Goniometers sind bei dieser Probe gleich mehrere Resonanzen sichtbar. Sie stammen von MnAs-Clustern, deren Orientierungen der *c*-Achsen sich voneinander unterscheiden. Die Messung in Abbildung 3.3.1 kann beschrieben werden, indem man für die Epitaxiebeziehung zwischen den MnAs-Clustern in NiAs-Struktur und der (Ga,Mn)As-Matrix in Zinkblendestruktur annimmt, dass die *c*-Achsen der hexagonalen MnAs-Cluster entlang der GaAs[111]-Richtung oder entlang einer äquivalenten Richtung ([-1,1,1], [1,-1,1] oder [-1,-1,1]) zeigen. Dies sind die Raumdiagonalen der würfelförmigen Zinkblende-

Einheitszelle des GaAs-Kristalls. Es gibt also vier verschiedene Richtungen, von denen die *c*-Achse eines Clusters der (001)-Probe eine annehmen kann. Die vier Richtungen unterscheiden sich zwar durch zwei unterschiedliche Stapelfolgen der Kristallebenen des GaAs-Kristalls, allerdings werden alle Richtungen von den *c*-Achsen verschiedener Cluster angenommen, wie aufgrund der vielen verschiedenen durchgeführten orientierungsabhängigen FMR-Messungen gefolgert werden kann. Jede der Richtungen weist einen Winkel von etwa 35,3° zur Probenoberfläche auf, wie in Abbildung 3.3.4 anschaulich dargestellt ist.



Abb. 3.3.4: Darstellung der vier möglichen Richtungen der c-Achsen des hexagonalen MnAs-Kristalls (Raumdiagonalen des Würfels) im Bezug zum kubischen Koordinatensystem von GaAs für den Fall einer Probe, die auf (001)-Substrat gewachsen wurde. Ist die Probenorientierung wie in Abbildung 3.3.2 gewählt, so befindet sich das extern angelegte Magnetfeld zu allen Zeiten in der grau dargestellten Ebene.

Abbildung 3.3.5 zeigt die Epitaxiebeziehung zwischen den MnAs-Clustern und der (Ga,Mn)As-Matrix. Schön zu sehen ist, wie die hexagonale GaAs(111)-Oberfläche an die hexagonale Gitterebene des MnAs-Kristalls passt. Sinnvollerweise ist in dieser Abbildung GaAs in Form einer pseudohexagonalen Einheitszelle dargestellt. Die so bestimmte Epitaxiebeziehung ist die gleiche, die auch schon von einer anderen Gruppe im Falle von MnAs-Nanoclustern in GaAs gefunden wurde [Wellmann97]. Diese

Epitaxiebeziehung unterscheidet sich jedoch zu MnAs-Filmen, die auf GaAs(001)-Substrat gewachsen werden, wie noch detailliert in Kapitel 3.3.1 f) beschrieben wird.



Abb. 3.3.5: Epitaxiebeziehung zwischen MnAs in hexagonaler NiAs-Struktur (oben) und GaAs (unten) [Kästner02]. Dabei ist GaAs in Form einer pseudohexagonalen Einheitszelle dargestellt.

Mit Hilfe von Abbildung 3.3.4 kann gut nachvollzogen werden, in welcher Ebene sich das externe Magnetfeld während der orientierungsabhängigen Messung aus Abbildung 3.3.1 stets befindet. In dieser Ebene befinden sich eine Spaltachse von GaAs,

zwei sich gegenüberliegende mögliche Orientierungen der *c*-Achse sowie die GaAs[001]-Richtung, d.h. die Wachstumsrichtung der Hybridschicht. In Abbildung 3.3.6 sind die charakteristischen Winkel der orientierungsabhängigen Messung (aus Abbildung 3.3.1) dargestellt. 180° (oder auch 360°) in der Messung bedeutet, dass das externe Magnetfeld in Schichtrichtung liegt. Bei dieser Winkelstellung besitzt jede mögliche Orientierung der *c*-Achsen den gleichen Winkel zum extern angelegten Magnetfeld (~35,3°). In der Darstellung der Messung (Abbildung 3.3.1) äußert sich dies dadurch, dass sich alle Resonanzbögen der ferromagnetischen Resonanzen schneiden, denn sie besitzen bei diesem Winkel alle das gleiche Resonanzfeld. Deswegen ist beim Schnittpunkt der Resonanzbögen die Intensität des Signals größer als beim Rest der Resonanzbögen, was sich durch besonders dunkle und helle Bereiche im Graustufenplot bemerkbar macht.



Abb. 3.3.6: In dieser Abbildung ist die Ebene dargestellt, in der sich das extern angelegte Magnetfeld während der orientierungsabhängigen FMR-Messung von Abbildung 3.3.1 zu allen Zeiten befindet. Zu sehen sind die fett dargestellten möglichen Orientierungen der c-Achsen der MnAs-Cluster (schwere Magnetisierungsrichtungen) sowie die senkrecht dazu liegenden leichten Magnetisierungsrichtungen der ferromagnetischen Cluster.

Gleiches gilt für die Winkel 90° bzw. 270°, bei denen das externe Magnetfeld senkrecht zur Probenoberfläche steht. Auch hier besitzen alle *c*-Achsen den gleichen

Winkel zum Magnetfeld. Jedoch beträgt er diesmal nicht ~35,3° sondern ~54,7°, weswegen sich das Resonanzfeld  $H_{Res}$  für diese Winkel im Vergleich zu den vorher genannten unterscheidet, wie in Abbildung 3.3.1 zu sehen ist. Die Resonanzfeld ist maximal, falls das externe Magnetfeld parallel zur *c*-Achse des Clusters ist, und minimal, falls es senkrecht dazu steht. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die *c*-Achse schwere Magnetisierungsrichtung ist und die leichte Magnetisierungsrichtung senkrecht dazu steht. Auch für MnAs-Einkristalle [Gmelin] sowie für dünne MnAs-Filme [Däweritz00] ist dies eine bekannte Tatsache. Anhand einer Reihe von polykristallinen MnAs-Proben, die mittels Neutronenbeugung untersucht wurden, wurde bereits 1955 von Bacon diese Vermutung geäußert [Bacon55].

Falls die Cluster derart geformt sind, dass die Entmagnetisierungsfaktoren  $N_x$ ,  $N_y$  und  $N_z$  gleich sind, kann die Formanisotropie der Cluster (Kapitel 3.1.1) vernachlässigt werden. In diesem Falle muss bei der Beschreibung des Experiments nur die magnetokristalline Anisotropie hexagonaler Kristalle (Kapitel 3.1.2) berücksichtigt werden. Es müssen gleichzeitig die Resonanzbedingung der FMR (3.1.66) (oder die äquivalente Smith-Suhl Formel (3.1.21)) und die Gleichgewichtsbedingungen (3.1.50) und (3.1.51) der Magnetisierung  $\overline{M}_0$  erfüllt sein.

Oftmals kann man die FMR-Experimente mit einer magnetokristallinen Anisotropie erster Ordnung beschreiben. Dann vereinfachen sich die angegebenen Gleichungen zu:

$$H_{A1}\sin(2\theta_0) = H_{\text{Res}}\sin(\theta_H - \theta_0)$$
(3.3.2)

$$\frac{\omega_0^2}{\gamma^2} = [H_{\text{Res}} \cdot \cos(\theta_0 - \theta_H) + 2H_{A1}\cos(2\theta_0)] \cdot H_{\text{Res}} \cdot \frac{\sin\theta_H}{\sin\theta_0}$$
(3.3.3)

Die Variablen gelten dabei weiterhin so, wie sie in Kapitel 3.1 eingeführt wurden. Es gilt also, dass  $\theta_H$  und  $\theta_0$  die Winkel zwischen *c*-Achse des hexagonalen Kristalls und dem extern angelegten Magnetfeld bzw. Richtung der Magnetisierung  $\overline{M}_0$  sind und  $\omega_0$ die Kreisfrequenz der eingestrahlten *X*-Band Mikrowelle ( $\omega_0/2\pi \approx 9,35$ GHz) ist.

Die aus der Messung aus Abbildung 3.3.1 resultierenden angefitteten Resonanzfeldstärken  $H_{Res}$  sind in den Abbildungen 3.3.7 und 3.3.8 als offene Kreise dargestellt. Sie ergeben sich durch Anpassen der Messkurven mit der asymmetrischen Lorentzkurve aus Gleichung (3.3.1).



Abb. 3.3.7: Anpassung der experimentell erhaltenen Resonanzfelder unter Berücksichtigung der magnetokristallinen Anisotropie. Die Anisotropieparameter entsprechen denen aus [DeBlois63a].



*Abb.* 3.3.8: Anpassung der experimentell erhaltenen Resonanzfelder unter Berücksichtigung der magnetokristallinen Anisotropie erster Ordnung. Der Anisotropieparameter  $H_{A1}$  beträgt –0,575 Tesla.

Die durchgezogenen Linien in den Abbildungen 3.3.7 und 3.3.8 beschreiben die Messung gut. Sie ergeben sich unter folgenden Annahmen:

- Es handele sich um Cluster, für deren Entmagnetisierungsfaktoren gilt:  $N_x = N_y = N_z$ . Die Formanisotropie kann demnach vernachlässigt werden.
- Die Messung kann alleine durch die Berücksichtigung der magnetokristallinen Anisotropie beschrieben werden.
- Es werden nur die GaAs[111]-Richtung sowie dazu äquivalente Richtungen von den *c*-Achsen der hexagonalen MnAs-Kristalle angenommen.
- Es gibt also vier mögliche Ausrichtungen der Cluster.
- Dies sind die schweren Magnetisierungsachsen (Resonanzfeld maximal).
- Alle Richtungen senkrecht dazu seien leichte Magnetisierungsrichtungen (Resonanzfeld minimal).
- In Abbildung 3.3.7 sind die Anisotropiekonstanten aus [DeBlois63a] gewählt:  $H_{A1} = -0.575 T$ ,  $H_{A2} = +0.15 T$ ,  $H_{A3} = -0.115 T$ .
- In Abbildung 3.3.8 sind die Anisotropiekonstanten so gewählt, dass die magnetokristalline Anisotropie lediglich mit der ersten Ordnung beschrieben wird: H<sub>A1</sub>= -0,575 T (H<sub>A2</sub> = H<sub>A3</sub> = 0). Bei einem solchen Anisotropiefeld reichen bereits H<sub>min</sub> = -2·H<sub>A1</sub> = 1,15 Tesla aus, um die Magnetisierung eines Clusters in Richtung der schweren Magnetisierungsrichtung auszurichten, was aus Gleichung (3.1.51) folgt.

Die Abbildungen 3.3.7 und 3.3.8 unterscheiden sich lediglich in der Wahl der benutzen Anisotropieparameter. In Abbildung 3.3.7 sind die Parameter von *De Blois* und *Rodbell* aus dem Jahre 1963 verwendet worden [DeBlois63a]. Sie untersuchten mit Hilfe von Drehmoment-Magnetometermessungen einen 266µg schweren MnAs-Einkristall, der 1,47mm lang (entlang der *c*-Achse), 0,37mm breit und 0,08mm dick war. Bei ihren Auswertungen wurde diese Form unter der Annahme, es handele sich um ein Ellipsoid mit entsprechenden Achsenverhältnissen, berücksichtigt. Als Ergebnis ihrer Messungen erhielten sie bei einer Temperatur von 308 Kelvin, d.h. noch deutlich unterhalb der Curietemperatur, folgende Anisotropiekonstanten:

$$H_{A1}$$
 = -0,575 T,  $H_{A2}$  = +0,15 T,  $H_{A3}$  = -0,115 T

Diese Anisotropieparameter beschreiben die orientierungsabhängige FMR-Messung aus Abbildung 3.3.1 recht gut, wie in Abbildung 3.3.7 zu sehen ist. Dies liegt daran, dass die Anisotropieparameter bei tiefen Temperaturen fast keine Temperaturabhängigkeit aufweisen, wie in einem späteren Kapitel noch gezeigt wird. Abbildung 3.3.8 zeigt, dass jedoch eine Anisotropiekonstante erster Ordnung zur Beschreibung der winkelabhängigen Messung völlig ausreicht. In dieser Abbildung sind auch die Winkel zwischen den leichten Magnetisierungsrichtungen eingezeichnet (70,5° und 109,5°). Sie spiegeln die Winkel zwischen den Raumdiagonalen im kubischen Zinkblendekristall wieder, wie in Abbildung 3.3.6 zu sehen ist. Die Annahme, dass die c-Achsen der hexagonalen MnAs-Cluster gerade in Richtung der Raumdiagonalen von GaAs zeigen, wird somit eindrucksvoll bestätigt.



Abb. 3.3.9: Der Winkel  $\theta_0$  zwischen Magnetisierung und c-Achse des MnAs Clusters in Abhängigkeit vom Winkel  $\theta_H$  des extern angelegten Magnetfelds zur c-Achse für die Anisotropiekonstanten aus [DeBlois63a] bzw. für  $H_{AI} = -0,575T$ .

Die sich einstellende Gleichgewichtsorientierung der Magnetisierung ist in Abbildung 3.3.9 in Abhängigkeit des Winkels des äußeren angelegten Magnetfelds zur *c*-Achse des Clusters ( $\theta_H$ ) dargestellt. Die Magnetisierung hält sich am liebsten senkrecht zur *c*-Achse (schwere Magnetisierungsrichtung) auf, denn  $\theta_0$  ist für fast alle Winkel  $\theta_H$  nahe 90° (genauer: Für  $\theta_H$  zwischen 20° und 90° ist  $\theta_0$  zwischen 80° und 90°!). In diesem Bereich liegen die beiden dargestellten Kurven quasi direkt übereinander. Lediglich für den Fall, dass das angelegte Magnetfeld eher in Richtung der schweren Magnetisierungsrichtung zeigt ( $\theta_H$  nahe 0°), unterscheiden sich die Gleichgewichtsorientierungen der Magnetisierung für die beiden Sätze von Anisotropiekonstanten leicht.

Auf den folgenden Seiten sind exemplarisch noch zwei weitere orientierungsabhängige FMR-Messungen in verschiedensten Messgeometrien an der Probe #13072, die alle bei einer Temperatur von 200 Kelvin aufgenommen wurden, dargestellt. Dabei sind in den oberen Abbildungen jeweils die FMR-Messungen und in den unteren Abbildungen die Berechnung der Resonanzfelder, die für die jeweilige Geometrie mittels eines selbstgeschriebenen Pascal-Programms erstellt wurde, dargestellt. Die Berechnung berücksichtigt alle vier möglichen Clusterorientierungen, wobei die magnetokristalline Anisotropie in erster Ordnung mit einem Wert der Anisotropiekonstante  $H_{A1}$  von -0,575 Tesla eingegangen ist. Es ist nicht immer leicht nachzuvollziehen, dass Messung und Berechnung übereinstimmen. Dies liegt einerseits daran, dass sich die Intensität der ferromagnetischen Resonanz stark vergrößert, falls sich zwei oder mehr Resonanzbögen schneiden. In der Messung äußert sich dies durch sehr helle oder sehr dunkle Bereiche. Außerdem erscheint deswegen die Linienbreite scheinbar größer zu sein. Andererseits werden zwar alle möglichen Orientierungen von den MnAs-Clustern angenommen, jedoch kann es sein, dass nicht alle gleich häufig vorkommen. Weiterhin kann es sein, dass die absoluten Winkel von Messung und Berechnung zueinander etwas verschoben sind.

Abbildung 3.3.10 zeigt eine Messung, bei der die Probe von unten auf den Probenhalter aufgeklebt ist. Während der Messung wird keine schwere Magnetisierungsrichtung vom externen Magnetfeld überfahren. Der Winkel zwischen den einzelnen *c*-Achsen und dem Magnetfeld liegt immer zwischen ~35° und 90°. Diese Messung belegt, dass die *c*-Achsen nicht (wie bei MnAs-Filmen) entlang GaAs[-1,1,0] bzw. [1,1,0] orientiert sind.

Auch wenn die Probe auf einem schrägen Probenhalter aufgeklebt ist, wie in Abbildung 3.3.11 dargestellt ist, werden die orientierungsabhängigen Messungen gut durch die Berechnungen wiedergegeben, wodurch die bisher zu dieser Probe (#13072) getroffenen Aussagen bekräftigt werden.



Abb. 3.3.10: Während dieser Messung, bei der die Probe von unten auf dem Probenhalter aufgeklebt ist, wird keine schwere Magnetisierungsrichtung vom externen Magnetfeld überfahren und zwei Orientierungen der c-Achsen haben jeweils den gleichen Winkel (zwischen ~35° und 90°) zum Magnetfeld. Diese Messung belegt, dass die c-Achsen nicht (wie bei MnAs-Filmen) entlang den Richtungen GaAs [-1,1,0] bzw. [1,1,0] orientiert sind.





Abb. 3.3.11 Auch wenn die Probe auf einem schrägen Probenhalter in dieser Orientierung aufgeklebt ist, werden die orientierungsabhängigen Messungen gut durch die Berechnungen wiedergegeben.



#### b) Einfluss der Clusterform

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Winkelabhängigkeit der FMR für eine 1µm dicke (Ga,Mn)As / MnAs – Hybridschicht, die auf GaAs(001)-Substrat gewachsen wurde, untersucht. Es zeigte sich, dass zur vollständigen Beschreibung dieser Messungen alleine die Berücksichtigung der magnetokristallinen Anisotropie im Zusammenspiel mit der Zeemanenergie ausreicht. Die Gestalt der MnAs-Cluster musste nicht beachtet werden, d.h. die Entmagnetisierungstensoren  $N_x$ ,  $N_y$ , und  $N_z$  konnten für die Cluster in dieser Probe als gleich angenommen werden.

Doch welchen Einfluss auf die Messergebnisse nimmt die Form der Cluster in den (Ga,Mn)As / MnAs – Hybridschichten? Um diese Frage zu klären, wurde eine Serie von Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken untersucht, denn die Clusterform hängt von

der Schichtdicke ab. Die restlichten Wachstumsparameter sind die gleichen wie bei der Probe aus dem letzten Abschnitt. Die Serie besteht aus vier Proben: Einer 150nm (#13080), 300nm (#13077), 500nm (#13076) und der schon bekannten 1000nm (#13072) dicken Hybridschicht. Sie wurden alle auf GaAs (001)-Substrat gewachsen.

Die FMR-Messungen an den verschiedenen Proben wurden alle unter den gleichen Bedingungen bei einer Temperatur von T=150 K durchgeführt, so dass die Ergebnisse direkt miteinander verglichen werden können. Die



*Abb.* 3.3.12: Orientierung der Probe im externen Magnetfeld. Die Drehachse ist parallel zum Probenstab.

Geometrie, in der die winkelabhängigen Messungen durchgeführt wurden, ist in Abbildung 3.3.12 illustriert.

Abb. 3.3.13 (nächste Seite): Winkelabhängige FMR-Messungen an der Probenserie mit unterschiedlicher Schichtdicke bei einer Temperatur von 150 Kelvin. Die Proben sind von 0-200° in 5°-Schritten gedreht worden, wobei die Drehachse jeweils parallel zu einer Spaltkante war. Das externe Magnetfeld ist senkrecht zur Drehachse (siehe Abb. 3.3.12).



Dabei ist die Drehachse parallel zur [110]-Richtung der Probe und das extern angelegte Magnetfeld des Elektromagneten stets senkrecht zur Drehachse. Zu jeder Messung wurde das Goniometer im Bereich von 200° in 5°-Schritten gedreht. Die FMR-Messungen sind in Abbildung 3.3.13 für alle vier Proben vergleichend dargestellt. Bei der Darstellung handelt es sich wieder um zwei-dimensionale Graustufenplots, denn anhand von ihnen sind die Charakteristika der einzelnen Messungen und insbesondere die Unterschiede zwischen den Proben besonders gut erkennbar.

Es ist deutlich zu sehen, dass es zwischen den FMR-Messungen der Proben Unterschiede gibt. Die Schichtdicke nimmt also, wie noch genauer diskutiert wird, Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der (Ga,Mn)As/MnAs – Hybridschichten. Im Falle der 150nm dünnen Schicht sind lediglich ein bis zwei Resonanzbögen bei hohen Magnetfeldern vorhanden. Mit wachsender Schichtdicke wandern diese Bögen zu niedrigeren Magnetfeldern, bis sie schließlich so aussehen wie die Resonanzbögen, die bereits aus dem vorhergehenden Kapitel bekannt sind. Dort waren die Cluster so geformt, dass die Entmagnetisierungsfaktoren  $N_x, N_y$  und  $N_z$  in etwa gleich sind. Die Resonanzbögen konnten alleine mit Hilfe von magnetokristalliner Anisotropie und Zeemanenergie, d.h. ohne eine Berücksichtigung der Formanisotropie der Cluster, beschrieben werden. Weiterhin sieht man, dass die Anzahl der sichtbaren Resonanzbögen mit wachsender Schichtdicke zunimmt. Zudem fällt auf, dass es dabei allerdings keine Bögen gibt, die bei höheren Magnetfeldern als die Bögen der 150nm dünnen Probe liegen.

Neben den Unterschieden gibt es aber auch Gemeinsamkeiten zwischen den Proben. Die FMR-Messungen zeigen bei allen Proben, dass weiterhin die *c*-Achsen der hexagonalen MnAs-Cluster entlang der [111]-Richtungen von GaAs orientiert sind. Welche Rolle dabei die zwei unterschiedlichen Stapelfolgen der vier [111]-Richtungen spielen, wird noch genauer in Kapitel 3.3.1 d) diskutiert.

Es stellt sich die Frage, wie die Unterschiede der FMR-Messungen erklärt werden können. Bei der Klärung dieser Frage helfen AFM-Aufnahmen der Proben. Zu den Proben #13080 (150nm), #13077 (300nm) und #13076 (500nm) gibt es Aufnahmen der Größe 2,5µm x 2,5µm. Auf ihnen ist sichtbar, dass der durchschnittliche Durchmesser der Cluster mit der Schichtdicke zunimmt (siehe Abbildung 3.3.14). Insbesondere gibt es bei dickeren Schichten auch größere Cluster, die hingegen bei den dünneren Schichten fehlen. An dieser Stelle sollte hier angemerkt werden, dass diese für die FMR-Bögen bei niedrigen Magnetfeldern verantwortlich sind. Verursacht wird das Ver-


Abb. 3.3.14: AFM-Aufnahmen der Proben #13080 (150nm), #13077 (300nm) und #13076 (500nm). Es sind jeweils (2,5  $\mu$ m)<sup>2</sup> große Ausschnitte dargestellt.

schieben der Bögen durch die Gestalt bzw. Form der magnetischen Cluster. Die Resonanzfeldstärke hängt stark von ihr ab, wie bereits in Kapitel 3.1.1 (Formanisotropie) gezeigt wurde. Im Vergleich zu einer Kugel, bei der die Formanisotropie keine Rolle spielt, ist das Resonanzfeld bei einem dünnen und unendlich ausgedehntem Stab größer und für eine dünne und unendlich ausgedehnte Scheibe kleiner, wenn die *c*-Achse parallel zur Symmetrieachse liegt, wie es in Abbildung 3.3.15 dargestellt ist. Für diesen Fall würde man also erwarten, dass sich die Gestalt der magnetischen Cluster von "kugelförmig" in Richtung "stäbchenförmig" mit abnehmender Schichtdicke ändert. Um diese Erwartungen zu überprüfen, wurden von

den 150nm und 1000nm dicken Hybridproben Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) gemacht. Exemplarisch sei in dieser Arbeit eine Aufnahme (Abbildung 3.3.16) abgedruckt. Aus diesen TEM-Aufnahmen resultierend, können folgende Aussagen getroffen werden: Die Cluster der 150nm dünnen Schicht sind viel kleiner als die der anderen Proben. Sie sind linsenförmig (!) und ihr Durchmesser in der Wachstumsebene beträgt 30-40 nm (einzelne sind 60 nm groß) und in Wachstumsrichtung 12-14 nm (einzelne 16 nm).



Abb. 3.3.15: Clusterform bezüglich der c-Achse des hexagonalen MnAs-Kristalls.

Die Cluster der 150nm dicken Probe sind laut TEM-Aufnahme also linsenförmig. Dass die Resonanzbögen im Vergleich zu kugelförmigen Clustern trotzdem zu höheren Magnetfeldern schieben, liegt an der Orientierung der *c*-Achse des hexagonalen Kristalls bezüglich der Clusterform. Die *c*-Achse liegt mit einem Winkel von 54,7° zur Wachstumsrichtung nämlich schief im linsenförmigen Cluster, wie in Abbildung 3.3.17 dargestellt ist.

Doch reicht der Einfluss der Formanisotropie für die bei der FMR gemessene starke Verschiebung der Resonanzbögen zu höheren Magnetfeldern auch aus? Diese Frage soll nun durch eine Berechnung geklärt werden. Dabei wird das cgs-System genutzt.



Abb. 3.3.16: TEM-Aufnahme der Probe #13080 (150nm). Zu sehen sind die linsenförmigen Cluster an der Schichtoberfläche. Die Größe der Cluster beträgt meistens etwa 35x13nm. Das Verhältnis von Höhe zu Breite wird mit 0,4 gut beschrieben.



Abb. 3.3.17: Darstellung des gewählten Koordinatensystems: Ein typischer MnAs-Cluster misst bei der Probe #13080 laut TEM-Aufnahmen in etwa 35x13nm. Die z-Achse sei entlang der Wachstumsrichtung, d.h. parallel zu GaAs[001]. Die x-Achse hingegen sei entlang einer Spaltrichtung von GaAs, d.h. parallel zu GaAs[110].

Zunächst werden sowohl die Magnetisierung  $\overline{M}$  als auch die  $\overline{c}$ -Achse eines zu betrachtenden Clusters in Polarkoordinaten dargestellt (vgl. Abb. 3.3.17):

$$M_{x} = M \sin \theta \cos \varphi$$

$$M_{y} = M \sin \theta \sin \varphi$$

$$M_{z} = M \cos \theta$$

$$M_{z} = M \cos \theta$$

$$M_{z} = 0 \text{ sowie } \theta_{c} = 90^{\circ} - 35,26^{\circ}$$

$$(3.3.19)$$

Dabei sind  $\mathcal{P}$  und  $\varphi$  die Polarkoordinaten der Magnetisierung  $\overline{M}$  und  $\mathcal{P}_c$  sowie  $\varphi_c$ die Polarkoordinaten der  $\overline{c}$ -Achse. Auch die Richtungen der Gleichgewichtsorientierung der Magnetisierung  $\overline{M}_0$  und des extern angelegten Magnetfelds werden in diesem Koordinatensystem definiert:  $\mathcal{P}_0$  sowie  $\varphi_0$  sind die Polarkoordinaten der Gleichgewichtsorientierung und  $\mathcal{P}_H$  sowie  $\varphi_H$  die Polarkoordinaten des extern angelegten Magnetfelds. Alle Polarkoordinaten gelten im Koordinatensystem aus Abbildung 3.3.17. Der Winkel  $\mathcal{P}_i$  ist jeweils der Winkel zwischen Vektor und z-Achse, welche parallel zu GaAs[001] ist.

Zur Berechnung der FMR-Resonanzbögen wird als Resonanzbedingung die "*Smith-Suhl Formel*" (3.1.21) benutzt:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^{2} = \frac{1+\alpha^{2}}{M^{2}\sin^{2}\theta} \left[\frac{\partial^{2}U}{\partial\theta^{2}} \cdot \frac{\partial^{2}U}{\partial\varphi^{2}} - \left(\frac{\partial^{2}U}{\partial\theta\partial\phi}\right)^{2}\right]$$
(3.3.20)

Außerdem gelten die Gleichgewichtsbedingungen der Magnetisierung  $\overline{M}$ :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{P}}\right)_{\mathcal{P}=\mathcal{P}_0, \varphi=\varphi_0} = 0 \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial \varphi}\right)_{\mathcal{P}=\mathcal{P}_0, \varphi=\varphi_0} = 0 \qquad (3.3.21)$$

Dabei sei die freie Energie U natürlich minimal:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial g^2}\right)_{g=g_0, \varphi=\varphi_0} > 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2}\right)_{g=g_0, \varphi=\varphi_0} > 0 \qquad (3.3.22)$$

U setzt sich aus den folgenden Beiträgen zusammen (3.1.20):

$$U = U_{Zee} + U_{an} + U_{dem}$$
(3.3.23)

Die drei einzelnen Beiträge müssen nun in Polarkoordinaten dargestellt werden, wobei die Symmetrieachsen der magnetokristallinen Anisotropie und der Formanisotropie leider nicht übereinstimmen, was die Beschreibung etwas komplizierter gestaltet:

1) Die freie Energie  $U_{Zee}$  (3.1.49) der Magnetisierung im Magnetfeld:

$$U_{Zee} = -M \cdot H_0 \cdot \left[\cos(\varphi - \varphi_H)\sin\vartheta \sin\vartheta_H + \cos\vartheta\cos\vartheta_H\right]$$
(3.3.24)

2) Die freie Energie  $U_{an}$  (3.1.46) der magnetokristallinen Anisotropie:

$$U_{an} = K_0 + K_1 \sin^2 \theta = K_0 + K_1 (1 - \cos^2 \theta)$$
(3.3.25)

mit 
$$\overline{M} \cdot \overline{c} = M \cdot c \cdot \cos(\theta)$$
 folgt: (3.3.26)

$$U_{an} = K_0 + K_1 \left[ 1 - \left( \frac{\vec{M} \cdot \vec{c}}{M \cdot c} \right)^2 \right]$$
(3.3.27)

$$U_{an} = K_0 + K_1 \Big[ 1 - \big( \cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C + \cos \vartheta \cos \vartheta_C \big)^2 \Big]$$
(3.3.28)

3) Die freie Energie  $U_{dem}$  (3.1.42) der Entmagnetisierung:

$$U_{dem} = \frac{1}{2} \vec{M} \left( \vec{N} \vec{M} \right) \tag{3.3.29}$$

$$=\frac{1}{2}\left(M_{x}^{2}N_{x}+M_{y}^{2}N_{y}+M_{z}^{2}N_{z}\right),$$
(3.3.30)

falls der Entmagnetisierungstensor  $\ddot{N}$  diagonal ist.

$$U_{dem} = \frac{1}{2} M^2 \left( N_x \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + N_y \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi + N_z \cos^2 \vartheta \right) \quad (3.3.31)$$

Die einzelnen Beiträge zu den Termen aus der "*Smith-Suhl Formel*" (3.3.20) sind nun hier kurz aufgeführt:

$$\frac{\partial U_{Zee}}{\partial \mathcal{P}} = -M \cdot H_0 \cdot \left[\cos(\varphi - \varphi_H)\cos\vartheta \sin\vartheta_H - \sin\vartheta \cos\vartheta_H\right]$$
$$\frac{\partial^2 U_{Zee}}{\partial \mathcal{P}^2} = +M \cdot H_0 \cdot \left[\cos(\varphi - \varphi_H)\sin\vartheta \sin\vartheta_H + \cos\vartheta \cos\vartheta_H\right]$$
$$\frac{\partial U_{Zee}}{\partial \varphi} = +M \cdot H_0 \cdot \sin(\varphi - \varphi_H)\sin\vartheta \sin\vartheta_H$$

$$\begin{split} \frac{\partial^2 U_{zee}}{\partial \varphi^2} &= +M \cdot H_0 \cdot \cos(\varphi - \varphi_H) \sin \vartheta \sin \vartheta_H \\ \frac{\partial^2 U_{zee}}{\partial \vartheta \partial \varphi} &= +M \cdot H_0 \cdot \sin(\varphi - \varphi_H) \cos \vartheta \sin \vartheta_H \\ U_{an} &= K_0 + K_1 \Big[ 1 - (\cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C + \cos \vartheta \cos \vartheta_C)^2 \Big] \\ \frac{\partial U_{an}}{\partial \vartheta} &= -2K_1 (\cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C + \cos \vartheta \cos \vartheta_C) \cdot (\cos(\varphi - \varphi_C) \cos \vartheta \sin \vartheta_C - \sin \vartheta \cos \vartheta_C) \\ \frac{\partial^2 U_{an}}{\partial \vartheta^2} &= -2K_1 (\cos(\varphi - \varphi_C) \cos \vartheta \sin \vartheta_C - \sin \vartheta \cos \vartheta_C)^2 \\ + 2K_1 (\cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C + \cos \vartheta \cos \vartheta_C)^2 \\ \frac{\partial U_{an}}{\partial \varphi} &= +2K_1 (\cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C + \cos \vartheta \cos \vartheta_C) \cdot \sin(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C \\ \frac{\partial^2 U_{an}}{\partial \varphi^2} &= -2K_1 [\sin(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C + \cos \vartheta \cos \vartheta_C) \cdot \sin(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C \\ \frac{\partial^2 U_{an}}{\partial \varphi^2} &= -2K_1 [\sin(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C + \cos \vartheta \cos \vartheta_C) \cdot \cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C \\ \frac{\partial^2 U_{an}}{\partial \varphi^2} &= -2K_1 [\sin(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C + \cos \vartheta \cos \vartheta_C) \cdot \cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C \\ \frac{\partial^2 U_{an}}{\partial \varphi \varphi} &= +2K_1 (\cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C + \cos \vartheta \cos \vartheta_C) \cdot \cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C \\ \frac{\partial^2 U_{an}}{\partial \varphi \varphi} &= +2K_1 \sin(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C + \cos \vartheta \cos \vartheta_C \cdot \sin(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C \\ \frac{\partial^2 U_{an}}{\partial \vartheta \varphi \varphi} &= +2K_1 \sin(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C + \cos \vartheta \cos \vartheta_C \cdot \sin(\varphi - \varphi_C) \cos \vartheta \sin \vartheta_C \\ \frac{\partial^2 U_{an}}{\partial \vartheta \varphi \varphi} &= +2K_1 \sin(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C + \cos \vartheta \cos \vartheta_C \cdot \sin(\varphi - \varphi_C) \cos \vartheta \sin \vartheta_C \\ \frac{\partial^2 U_{an}}{\partial \vartheta \varphi \varphi} &= +2K_1 \sin(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C + \cos \vartheta \cos \vartheta_C \cdot \sin(\varphi - \varphi_C) \cos \vartheta \sin \vartheta_C \\ \frac{\partial^2 U_{an}}{\partial \vartheta \varphi \varphi} &= +2K_1 \sin(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C + \cos \vartheta \cos \vartheta_C \cdot \sin(\varphi - \varphi_C) \cos \vartheta \sin \vartheta_C \\ \frac{\partial^2 U_{an}}{\partial \vartheta \varphi \varphi} &= +2K_1 \sin \vartheta - \xi_C + \cos \vartheta \cos \vartheta_C \cdot \sin \vartheta - \xi_C + 2K_1 (\cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C + \cos \vartheta \cos \vartheta_C) \cdot \sin(\varphi - \varphi_C) \cos \vartheta \sin \vartheta_C \\ \frac{\partial^2 U_{an}}{\partial \vartheta \varphi \varphi} &= +2K_1 \sin(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta \sin \vartheta_C + \cos \vartheta \cos \vartheta_C \cdot \sin(\varphi - \varphi_C) \cos \vartheta \sin \vartheta_C \\ \frac{\partial^2 U_{an}}{\partial \vartheta \varphi \varphi} &= +2K_1 \sin \vartheta - \xi_C + \cos \vartheta \cos \vartheta_C \cdot \sin \vartheta - \xi_C + 2K_1 (\cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta - \xi_C + \xi_C - \xi_C) \cos \vartheta - \xi_C + 2K_1 (\cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta - \xi_C + 2K_1 (\cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta - \xi_C + 2K_1 (\cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta - \xi_C + 2K_1 (\cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta - \xi_C + 2K_1 (\cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta - \xi_C + 2K_1 (\cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta - \xi_C + 2K_1 (\cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta - \xi_C + 2K_1 (\cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta - \xi_C + 2K_1 (\cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta - \xi_C + 2K_1 (\cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta - \xi_C + 2K_1 (\cos(\varphi - \varphi_C) \sin \vartheta - \xi_C + 2K_1 (\cos(\varphi - \varphi_C) - \xi_C + 2K_1 (\cos(\varphi - \varphi_C) - \xi_C + 2K_1 (\cos(\varphi - \varphi_C) - \xi_C + 2K_1 (\cos$$

$$U_{dem} = \frac{1}{2} M^2 \left( N_x \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + N_y \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi + N_z \cos^2 \vartheta \right)$$
  

$$\frac{\partial U_{dem}}{\partial \vartheta} = \frac{1}{2} M^2 \left( N_x \cos^2 \varphi + N_y \sin^2 \varphi - N_z \right) \sin(2\vartheta)$$
  

$$\frac{\partial^2 U_{dem}}{\partial \vartheta^2} = M^2 \left( N_x \cos^2 \varphi + N_y \sin^2 \varphi - N_z \right) \cos(2\vartheta)$$
  

$$\frac{\partial U_{dem}}{\partial \varphi} = \frac{1}{2} M^2 \left( N_y - N_x \right) \sin^2(\vartheta) \sin(2\varphi)$$
  

$$\frac{\partial^2 U_{dem}}{\partial \varphi^2} = M^2 \left( N_y - N_x \right) \sin^2(\vartheta) \cos(2\varphi)$$
  

$$\frac{\partial^2 U_{dem}}{\partial \vartheta \partial \varphi} = \frac{1}{2} M^2 \left( N_y - N_x \right) \sin(2\vartheta) \sin(2\varphi)$$

Zur Berechnung einer FMR-Messung müssen die **drei** Gleichungen (3.3.20) bis (3.3.21) und zudem noch die **beiden** Ungleichungen (3.3.22) **gleichzeitig** erfüllt sein.

Für folgende Parameter ist die Berechnung einer FMR-Messung vom Autor mittels selbstgeschriebenem Programm namens *FMR-Master* durchgeführt worden:

 $H_{A1}$  = -0,575 Tesla  $\rightarrow$  Dieser Wert entspricht der Anisotropiekonstante der Probe #13072 (1000nm), die ohne Formanisotropie beschrieben werden kann.

$$m_{Mn} = 3, 4 \cdot \mu_B$$
  $\rightarrow$  Das magnetische Moment pro Mn-Atom wird in Anlehn-  
ung an [Akinaga98], [Adachi98] und [Shimada99] als  
 $3, 4 \cdot \mu_B$  angenommen. Um die Magnetisierung zu erhalten,  
muss man  $m_{Mn}$  mit der Mn-Teilchendichte  $n_{Mn}$   
multiplizieren, welche sich ausgehend von den  
Gitterkonstanten des hexagonalen MnAs-Kristalls ( $a=3,7$   
Å und  $c=5,7$  Å [Gmelin]) zu  $n_{Mn}=2,96\cdot10^{28}$ m<sup>-3</sup> ergibt.  
Diese Magnetisierung entspricht einem Feld von  
 $B = \mu_0 \cdot (n_{Mn} \cdot 3, 4 \cdot \mu_B) = 1,17$  Tesla. Die Magnetisierung in  
cgs-Einheiten ist also M= $(1,17/4\pi)$  Tesla.

$N_x = 2,6781$	$\rightarrow$	Die Cluster besitzen laut TEM-Aufnahmen eine Größe
$N_y = 2,6781$		von 35nm in x und y-Richtung sowie 13nm in z-Richtung.
$N_z = 7,21$		Die Entmagnetisierungsfaktoren $N_i$ sind proportional zu
		den reziproken Hauptachsenausdehnungen des Ellipsoids,
		d.h. $N_z/N_{x,y} = 35$ nm/13 nm. Außerdem gilt die Normierung
		$(3.1.24) N_x + N_y + N_z = 4\pi.$

Die Berechnung mit Hilfe dieser Parameter gibt einerseits Auskunft über die Resonanzfelder  $H_{Res}$  der FMR in Abhängigkeit vom Winkel  $\mathcal{G}_H$  des äußeren angelegten Magnetfelds, andererseits über die Richtung der Magnetisierung  $\overline{M}$  im Gleichgewicht, sowie über die zugehörige freie Energie U. Die Ergebnisse werden nun dargestellt:

Abbildung 3.3.18 zeigt die aus der Berechnung resultierenden Resonanzfelder  $H_{Res}$ im Vergleich zur Messung an der 150nm dünnen Hybridschicht #13080 (Abbildung 3.3.13 oben).  $\mathcal{P}_H$  und  $\varphi_H$  sind die Winkel des angelegten Magnetfelds in sphärischen Polarkoordinaten, wobei  $\varphi_H$  bei der Messung in dieser Geometrie identisch Null ist. Die Resonanzbögen "1" und "2" aus Abbildung 3.3.18 (unten) stammen von Clustern, deren *c*-Achsen Koordinaten wie in (3.3.19) besitzen. Bei den Bögen "3" und "4" hingegen gilt abweichend:  $\varphi_c = 180^\circ$ . Sie stammen also von Clustern, deren Orientierung gerade der gegenüberliegenden Raumdiagonalen der Zinkblende-Einheitszelle von GaAs entspricht. Die FMR-Bögen "1" und "3" stimmen sehr gut mit den experimentell beobachteten Bögen überein. Sie werden somit von den linsenförmigen Clustern mit einer Ausdehnung von etwa 35nm x 35nm x 13nm verursacht. Von TEM-Aufnahmen ist bekannt, dass Cluster dieser Art in den meisten untersuchten Proben (wie z.B. der 150nm, der 500nm und der 1000nm Hybridschicht) an der Oberfläche anzutreffen sind. Aus diesem Grunde werden die beschriebenen Resonanzbögen bei vielen Proben angetroffen, wie man in Abbildung 3.3.13 erkennen kann.



Abb. 3.3.18: Vergleich zwischen Messung und Berechnung: In der oberen Abbildung ist die winkelabhängige FMR-Messung der 150nm dicken Probe (#13080) zum Vergleich noch einmal dargestellt (siehe Abb. 3.3.13). Die untere Abbildung zeigt die von FMR-Master errechneten Resonanzfelder  $H_{Res}$ . Kurven 1 und 3 stimmen mit dem Experiment überein.

Aber warum sind die Resonanzbögen "2" und "4" (Abbildung 3.3.18), die auch von der Berechnung als Lösungen der zu Grunde liegenden Gleichungen und Ungleichungen berechnet wurden, im Experiment nicht sichtbar? Die Antwort zu dieser Frage liefert eine Betrachtung der dazugehörigen freien Energie U (Gleichung (3.3.23)). In Abbildung 3.3.19 ist die freie Energie der Bögen "1" und "2" dargestellt. Sie wurde mit Hilfe von *FMR-Master* unter Berücksichtigung der genannten Parameter berechnet. Es ist deutlich sichtbar, dass Bogen "1" gegenüber Bogen "2" energetisch deutlich niedriger liegt. Die Magnetisierung  $\overline{M}$  nimmt also bevorzugt die Orientierung, die aus Bogen "1" resultiert, an. Analoges gilt natürlich für Bogen "3" im Vergleich zu Bogen "4". Aus diesem Grunde sind im FMR-Experiment (Abbildung 3.3.18 oben) ausschließlich die Resonanzbögen "1" und "3" sichtbar.



Abb. 3.3.19: Freie Energie U der Kurven 1 und 2 aus Abbildung 3.3.18.

Die jeweils dazugehörigen Gleichgewichtsorientierungen, die von der Magnetisierung  $\overline{M}$  im Falle der magnetischen Resonanz angenommen werden, sind in Abbildungen 3.3.20 und 3.3.21 dargestellt. Kurvenparameter ist dabei der Winkel  $\mathcal{G}_H$ des externen Magnetfeldes. Für den energetisch günstigeren Fall "1" gilt  $\varphi_0 \sim 0^\circ$  (bzw. 180°, falls  $\mathcal{G}_H$  hinreichend klein ist). Die Magnetisierung hält sich also in der Ebene auf, die von der Richtung des äußeren Magnetfeldes, der *c*-Achse des hexagonalen MnAs-Clusters und der GaAs[001]-Richtung aufgespannt wird.



Abb. 3.3.20: Abhängigkeit des Winkels  $\varphi_0$  der Gleichgewichtsorientierung der Magnetisierung  $\overline{M}$  vom Winkel  $\mathcal{G}_H$  des externen Magnetfeldes im Resonanzfall  $(H_{ext}=H_{Res})$ .



Abb. 3.3.21: Abhängigkeit des Winkels  $\mathcal{P}_0$  der Magnetisierung  $\overline{M}$  vom Winkel  $\mathcal{P}_H$  des externen Magnetfeldes im Resonanzfall. Die eingezeichnete Linie ist die schwere Magnetisierungsrichtung (|| c-Achse).

Aus Abbildung 3.3.21 kann man erkennen, dass sich die Magnetisierung gerne senkrecht zur schweren Magnetisierungsrichtung, die bei einem MnAs-Kristall mit der *c*-Achse zusammen fällt, aufhält. Zur besseren Sichtbarkeit ist der Winkel  $\mathcal{P}_C$  der *c*-Achse in Abbildung 3.3.21 zusätzlich eingezeichnet. Kurve "1" macht in der Nähe von  $\mathcal{P}_H=30^\circ$  einen Nulldurchgang, da  $\varphi_0$  an dieser Stelle um 180° springt.



*Abb.* 3.3.22: Resonanzfeld  $H_{Res}$ , wie es die Berechnung für verschiedene Clusterformen liefert. Weitere Informationen zu dieser Abbildung stehen im Text.

Um den Einfluss der Clusterform auf die ferromagnetische Resonanz zu verdeutlichen, wurde mit Hilfe von *FMR-Master* das Resonanzfeld  $H_{Res}$  der FMR für verschiedene Clusterformen berechnet. Dazu wurden wieder die gleichen Bedingungen wie zuvor gewählt:  $m_{Mn}=3,4\cdot\mu_B$ ; *c*-Achse || GaAs[111] und Symmetrieachse der Clustergestalt || GaAs[001].

In Abbildung 3.3.22 ist das Ergebnis dargestellt. Die beiden Kurven "B" in dieser Abbildung sind die bereits aus Abbildung 3.3.18 bekannten Resonanzbögen "1" und "2", die bei linsenförmigen Clustern mit einem Höhe zu Breite-Verhältnis von 0,4 (d.h. bei einer Ausdehnung von z.B. 35nm x 35nm x 13nm) zu erwarten sind. Wären die Cluster in der Probe noch flacher, so würden die experimentellen FMR-Bögen eher den beiden Bögen "C" ähneln. Sie ergeben sich aus der Berechnung für den angenommenen Grenzfall, dass die Ausdehnung der Cluster in Wachstumsrichtung gegen Null gehe. Die Entmagnetisierungstensoren sind dann:  $N_x=N_y=0$  und  $N_z=4\pi$ . Bogen "A" folgt aus der Annahme, es handele sich um kugelförmige Cluster, d.h.  $N_x=N_y=N_z=4\pi/3$ . Bei kugelförmigen Clustern gibt es für jeden vorgegebenen Winkel  $\mathcal{G}_H$  des externen Magnetfeldes zur Probe nur eine Resonanzfeldstärke  $H_{Res}$ , die alle zu erfüllenden Gleichungen und Ungleichungen erfüllt.

Aus dieser Berechnung können einige Schlüsse gezogen werden. Zunächst einmal ist deutlich erkennbar, dass das Minimum der Resonanzfeldstärke für kugelförmige Cluster im Vergleich zu linsenförmigen oder gar scheibenförmigen Clustern niedriger ist. Allerdings sollte dabei beachtet werden, dass weiterhin die in Abbildung 3.3.17 dargestellte Orientierung der Hauptachsen des Ellipsoids bezüglich der *c*-Achse des Kristalls angenommen wurde, also wie es in unseren Proben der Fall ist. Für andere Orientierungen, die in diesen Proben aber nicht auftreten, könnte dieses Verhalten auch genau umgekehrt erscheinen. Alle gezeigten Kurven wären mit dem experimentellen Aufbau prinzipiell messbar, da der wassergekühlte Elektromagnet ein Magnetfeld von 1,6 Tesla erzeugen kann. Somit würde man im Experiment auch scheibenförmige Cluster sehen können, falls sie in der Probe vorhanden wären.

Zudem fällt in Abbildung 3.3.22 auf, dass auch die Lage der minimalen und maximalen Resonanzfeldstärken  $H_{Res}$  von der Clusterform abhängt. Wie bereits erörtert wurde, ist das Resonanzfeld im Falle kugelförmiger Cluster einerseits minimal, falls das extern angelegte Magnetfeld parallel zu einer leichten Magnetisierungsachse des magnetischen Kristalls orientiert ist, und andererseits maximal, falls es entlang der schweren Magnetisierungsrichtung zeigt. Dies ist anhand der Kurve "A", die bei einem Winkel  $\mathcal{G}_H$  von 54,74° (=90°-35,26°; siehe dazu Abbildung 3.3.17) ein Maximum aufweist, einfach nachzuvollziehen. Im Falle der linsenförmigen Cluster ist dieses Maximum bereits gut 10° zu kleineren Winkeln  $\mathcal{G}_H$  verschoben, was experimentell ebenfalls beobachtet wurde. Scheibenförmige Cluster würden gegenüber den kugelförmigen sogar eine Verschiebung um knapp 30° besitzen. Ursache der dass Verschiebung ist die Tatsache. die ausgezeichneten Achsen der magnetokristallinen Anisotropie nicht mit denen der Formanisotropie übereinstimmen. Die Hauptachsen des Ellipsoids werden mit zunehmender Abweichung von der Kugelgestalt immer bedeutender.

Sowohl die Größe als auch die Lage der Minima und Maxima der Resonanzfeldstärke der FMR wird also durch die Gestalt der Cluster beeinflusst. Sie muss berücksichtigt werden, um die FMR der 150nm und 300nm dünnen Schichten zu beschreiben, da man sonst keine FMR-Bögen mit einem Minimum oberhalb von 0,334 Tesla erhält, wie aus Abbildung 3.1.6 ersichtlich ist.



Abb. 3.3.23: Vergleich von Experiment und Berechnung. Die Resonanzfeldstärken  $H_{Res}$  sind für verschiedene Verhältnisse von Höhe zu Breite (HzB) der Cluster mit FMR-Master berechnet worden. Dabei wurde das magnetische Moment pro Mn-Atom als  $m_{Mn}=3,4\cdot\mu_B$  und die magnetokristalline Anisotropie als  $H_{A1}=-0,575T$  angenommen.

Bisher wurde für die größeren Cluster, welche sich in der 1000nm dicken Schicht sie befinden. die Formanisotropie vernachlässigt, d.h. für wurden die Entmagnetisierungstensoren  $N_x$ ,  $N_y$ , und  $N_z$  als gleich angenommen. Aber entspricht diese Annahme auch der Realität? In Abbildung 3.3.24 ist eine TEM-Aufnahme der 1000nm dicken Hybridschicht #13072 dargestellt. An der Probenoberfläche sind deutlich kleine und auch größere linsenförmige Cluster, deren Verhältnis von Höhe zu Breite etwa 0,4 beträgt, zu sehen. Die vergrabenen Cluster in der Schicht sind hingegen nicht linsenförmig. Ihr Verhältnis von Höhe zu Breite ist meistens mit einem Wert von 1,2 gegeben. Es gibt allerdings auch kugelförmige Cluster, die ein Verhältnis von 1,0 haben.

Abbildung 3.3.23 zeigt einen Vergleich aus berechneten Resonanzfeldern und den experimentellen Ergebnissen. Falls die Parameter der Berechnung gleich gewählt werden, wie in den Berechnungen zuvor, so lassen sich die experimentellen Kurven der 150nm, 300nm und 500nm dicken Proben sehr gut mit Höhe zu Breite-Verhältnissen der Cluster von 0,4, 0,6 und 1,0 anpassen. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den beschriebenen TEM-Aufnahmen. Ein Vergleich der berechneten Spektren mit den tatsächlich gemessenen FMR-Spektren aus Abbildung 3.3.13 zeigt außerdem, dass die im Experiment beobachtete unterschiedliche Lage der FMR-Bögen alleine auf die Form der Cluster zurückzuführen ist.



*Abb. 3.3.24: TEM-Aufnahme der Probe* #13072 (1000nm). Deutlich sind vergrabene Cluster erkennbar.

# c) Orientierungsabhängigkeit der Probe #12359

Die bisher behandelten Hybridschichten, die ferromagnetische MnAs-Cluster beinhalten, wurden alle mit einem Mn/Ga-Verhältnis von 24% gewachsen. (Das

bedeutet allerdings nicht, dass der Mn-Gehalt *x* eines  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ -Mischkristalls 24% beträgt.) Clusterbildung in den Proben wird allerdings schon bei kleineren Mn/Ga-Verhältnissen beobachtet. Schon ab einem Verhältnis von etwa 8% kann es zu Clusterbildung kommen, wie die 1000nm dicke Hybridschicht der Probe *#12359* zeigt. Deren Wachstumsparameter sind, wie auch die Parameter der anderen Proben, in Kapitel 2 in Tabelle 2.1 beschrieben.

FMR-Messungen an dieser Probe beweisen, dass die Schicht MnAs-Cluster beinhaltet. Die Lage der Resonanzfelder deutet darauf hin, dass es sich um kleine linsenförmige Cluster handelt, wie sie auch in der 150nm dünnen Hybridschicht #13080 enthalten sind. Die Intensität der ferromagnetischen Resonanz ist relativ gering. Gut erkennbar sind die Resonanzen nur dort, wo sich die Resonanzbögen verschiedener Clusterorientierungen kreuzen, wie in Abbildung 3.3.25 zu sehen ist. Dort sind die angefitteten Resonanzfelder  $H_{Res}$  einer orientierungsabhängigen FMR-Messung, die bei einer Temperatur von 4 Kelvin aufgenommen wurde, abgebildet.



Abb. 3.3.25: Orientierungsabhängigkeit der Resonanzfeldstärke der Probe #12359. Die Messgeometrie ist so gewählt, dass für alle eingestellten Winkel des Goniometers die Drehachse parallel zu einer Spaltrichtung der Probe und das extern angelegte Magnetfeld senkrecht zur Drehachse ist (vergleiche Abbildung 3.3.26 unten). Die Messung ist bei einer Temperatur von 4 Kelvin aufgenommen worden.

### d) Bevorzugte Clusterorientierungen

Bisher wurde festgestellt, dass die hexagonalen MnAs-Cluster der Hybridschicht so orientiert sind, dass ihre *c*-Achsen in Richtung einer der vier Raumdiagonalen der Einheitszelle des GaAs-Substrats zeigen.

In Abbildung 3.3.26 sind orientierungsabhängige FMR-Messungen der 1000nm dicken Probe #13072 für zwei verschiedene Messgeometrien dargestellt. Die obere Abbildung zeigt eine Messung für den Fall, dass die Probenrichtung  $\vec{S} = [1,1,0]$  parallel zur Drehachse ist. In ihr kann man die Resonanzbögen für Cluster der Orientierungen  $\vec{c} \parallel [1,-1,1]$  oder  $\vec{c} \parallel [-1,1,1]$  besonders gut sehen. Die ferromagnetischen Resonanzen der anderen beiden möglichen Clusterorientierungen ( $\vec{c} \parallel [1,1,1]$  und  $\vec{c} \parallel [-1,-1,1]$ ) können hingegen besser in der unteren Abbildung, bei der  $\vec{S} = [1,-1,0]$  Drehachse ist, angeschaut werden. Die Clusterorientierungen, die in der einen Messung beobachtet werden, unterscheiden sich von denen der anderen Messung durch unterschiedliche Stapelfolgen der Gitterebenen des GaAs-Zinkblendekristalls in den jeweiligen Richtungen (siehe Abbildung 3.3.28). Sie sind also nicht äquivalent.

Aus den beiden Abbildungen ist erkennbar, dass alle vier Orientierungen von den MnAs-Clustern angenommen werden. Kommen sie aber auch gleich häufig vor? Wenn es so wäre, so müssten allerdings die beiden Messungen auch identische Resultate liefern, was sie jedoch nicht tun. In der oberen Messung sind die kleinen linsenförmigen Cluster im Vergleich zu den großen Clustern fast nicht zu sehen. Im Gegensatz dazu zeigt die untere Abbildung für die beiden dominierenden Clusterformen ähnlich starke ferromagnetische Resonanzen. Die Richtungen [1,-1,1] und [-1,1,1] werden demnach eher von den *c*-Achsen der großen Cluster und nicht von denen der kleinen linsenförmigen angenommen, wo hingegen die anderen beiden Orientierungen ([1,1,1] und [-1,-1,1]) bei beiden Clusterarten vorkommen.

Diese Beobachtung, dass die *c*-Achsen der linsenförmigen Cluster nur zwei der vier Raumdiagonalen der GaAs-Einheitszelle annehmen, wird zudem von den entsprechenden Messungen an der 300nm dicken Probe #13077, welche in Abbildung 3.3.27 dargestellt sind, eindrucksvoll bestätigt. Auch TEM-Aufnahmen an der 150nm dicken Probe #13080 liefern das gleiche Ergebnis. Wahrscheinlich ist dies auch der Grund dafür, dass bei SQUID-Magnetisierungsmessungen an der Probe #13159, die gegenüber der Probe #13072 jedoch bei deutlich höheren Temperaturen gewachsen wurde, festgestellt wurde [Lampalzer02], dass die [1,1,0]- und [1,-1,0]-Richtung nicht äquivalent sind.





Abb. 3.3.26: Orientierungsabhängige FMR-Messung der Probe #13072. Die Messgeometrie ist in der Abbildung rechts dargestellt. Bei der oben gezeigten Messung ist die Spaltrichtung  $\vec{S} = [1,1,0]$ und bei der unten gezeigten die Richtung  $\vec{S} = [1,-1,0]$ parallel zur Drehachse.





Abb. 3.3.27: Orientierungsabhängige FMR-Messung der 300nm dicken Probe #13077. Die Messgeometrie ist in der Abbildung rechts dargestellt. Bei der oben gezeigten Messung ist die Spaltrichtung  $\overline{S}$  =[1,1,0] und bei der unten gezeigten die Richtung  $\overline{S}$  =[1,-1,0] parallel zum Probenstab.





Abb. 3.3.28: Stapelfolge der hexagonalen Ga- und As-Ebenen im GaAs-Kristall entlang der GaAs[1,1,1]-Richtung (vergleiche Zinkblendestruktur in Abbildung 2.4). Sie ist identisch der Stapelfolge in Richtung von GaAs[-1,-1,1]. Allerdings sind die Stapelfolgen in den Richtungen GaAs[1,-1,1] und GaAs[-1,1,1] genau umgekehrt! Der Abstand zweier benachbarter Ga- und As-Ebenen ist vier mal kleiner als der Abstand zwischen den zwei nächsten gleichatomigen Ebenen.

### e) Orientierungsabhängigkeit der Probe #13072A

Diese 1µm dicke (Ga,Mn)As/MnAs-Hybridschicht ist mit den gleichen Wachstumsparametern gewachsen worden wie die in Kapitel 3.3.1 a) beschriebene Probe #13072. Sie beinhaltet ebenfalls Cluster. Allerdings unterscheidet sie sich in ihrer Substratorientierung, denn in diesem Fall ist ein ehre unübliches GaAs(111)A-Substrat verwendet worden. Es stellt sich die Frage, ob die aus den FMR-Experimenten an den Proben auf GaAs(001)-Substrat gewonnenen Erkenntnisse auch für diese Probe, die auf GaAs(111)A-Substrat gewachsen wurde, gelten, und falls ja, ob gegebenenfalls Ergänzungen oder Einschränkungen zu treffen sind.

Abbildung 3.3.29 zeigt eine orientierungsabhängige FMR-Messung der Probe #13072A bei 200 Kelvin. Die dazugehörige Probenorientierung ist in Abbildung 3.3.30 dargestellt. Sie ist so gewählt, dass eine der Spaltrichtungen, welche bei Proben auf (111)-Substrat einen Winkel von 60° zueinander haben, parallel zur Drehachse und zum einwirkenden Mikrowellenfeld  $h_{\sim}$  liegt. Weiterhin ist die [111]-Richtung der Probe (Wachstumsrichtung) zu allen Zeiten der Messung senkrecht zur Drehachse.



Abb. 3.3.29: Orientierungsabhängige FMR-Messung der Probe #13072A bei einer Temperatur von 200 Kelvin. Die Probe war wie in Abbildung 3.3.30 eingebaut und wurde von Messung zu Messung um 5° gedreht.



Abb. 3.3.30: Orientierung der Probe im externen Magnetfeld. Die Drehachse ist parallel zum Probenhalter.

Deutlich zu erkennen ist eine starke Resonanz, die bei einem Winkel von 0° ein maximales und 90° verschoben ein minimales Resonanzfeld  $H_{Res}$  aufweist. Dabei bedeutet 0°, dass das extern angelegte Magnetfeld in Richtung der Wachstumsrichtung zeigt. Wie auch schon bei den Proben auf GaAs(001)-Substrat stammt diese Resonanz von Clustern, die eine uniaxiale magnetokristalline Anisotropie mit einer schweren Magnetisierungsrichtung parallel zu GaAs[111] besitzen. Abbildung 3.3.31 zeigt eine

TEM-Aufnahme dieser (111)-Probe. Darin sind mehrere verschiedene Arten von Clustern zu erkennen. Anhand von weiteren TEM-Aufnahmen an dieser Probe ist bekannt, dass die großen Cluster mit einer geraden Unterseite, die parallel zur Oberfläche ist, verantwortlich für dieses starke FMR-Signal sind. Sie besitzen eine Kristallstruktur mit einer ausgezeichneten Richtung in Wachstumsrichtung.



*Abb. 3.3.31: TEM-Aufnahme der Probe #13072A, welche auf GaAs(111)A-Substrat gewachsen wurde.* 

In Abbildung 3.3.32a sind die aus der beschriebenen Messung resultierenden Resonanzfelder  $H_{Res}$  der FMR, die sich aus einer Anpassung mit der Funktion (3.3.1) ergeben, gegen den Winkel  $\theta_H$  des angelegten Magnetfelds aufgetragen. Unter Berücksichtigung der gleichen Parameter für magnetokristalline Anisotropie und Formanisotropie wie im Falle der Proben auf (001)-Substrat können die Messwerte beschrieben werden, falls die Entmagnetisierungsfaktoren der Cluster der einer Scheibe ähneln ( $N_x=N_y=0$ ;  $N_z=4\pi$ ). Eine derart mittels *FMR-Master* berechnete Kurve ist in Abbildung 3.3.32 mit guter Übereinstimmung mit dem Experiment eingezeichnet.

Beim Betrachten der TEM-Aufnahme in Abbildung 3.3.31 wird jedoch deutlich, dass die für diese ferromagnetische Resonanz verantwortlichen Cluster nicht scheibenförmig sind! Demnach muss gefolgert werden, dass die Anisotropiekonstante  $H_{A1}$  der Cluster sich von denen der Proben auf GaAs(001)-Substrat unterscheiden. Grund dafür kann sein, dass diese Cluster, die eine gerade Unterseite aufweisen, laut TEM-Messungen gegenüber den anderen Clustern in dieser Probe eine Besonderheit besitzen. Ihre Kristallstruktur ist nämlich vermutlich keine NiAs-Struktur [Volz03], denn das TEM-Muster unterscheidet sich etwas von dem der anderen Cluster.



Abb. 3.3.32a: Abbildung Diese zeigt die Resonanzfelder der orientierungsabhängigen FMR-Messung aus Abbildung 3.3.29 (offene Kreise). Zusätzlich sind zwei von FMR-Master berechnete Kurven eingezeichnet. Die Anisotropiekonstante erster Ordnung ist in beiden Fällen wieder als  $H_{A1}$ =-0,575T angenommen worden [DeBlois63a]. Die Kurven unterscheiden sich jedoch in der Wahl der Entmagnetisierungstensoren, wobei die obere Kurve keine Formanisotropie berücksichtigt ( $N_x = N_y = N_z$ ) und die untere Kurve für eine dünne Schicht steht  $(N_x=N_y=0; N_z=4\pi)$ , deren magnetisches Moment pro Mangan-Ion mit 3,4 $\mu_B$  gegeben ist.

Da diese Cluster ein Höhe zu Breite Verhältnis von etwa 1 aufweisen, ist in Abbildung 3.3.32b zusammen mit den Resonanzfeldstärken aus der Messung eine Kurvenschar für verschiedene Anisotropiefelder  $H_{A1}$  eingezeichnet. Diese Kurven erfüllen die Resonanzbedingung der FMR (3.1.66) (oder die äquivalente Smith-Suhl Formel (3.1.21)) und gleichzeitig die Gleichgewichtsbedingungen (3.1.50) und (3.1.51) der Magnetisierung  $\overline{M}_0$ . Dabei ist lediglich das Anisotropiefeld erster Ordnung  $H_{A1}$ , welches, neben der Wahl der schweren Magnetisierungsrichtung, zugleich der <u>einzige</u> Parameter zur Anpassung der Messwerte ist, berücksichtigt worden. Die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment liefert für diese Art der Cluster ein Anisotropiefeld  $H_{AI}$  von -1,3 Tesla und eine schwere Magnetisierungsrichtung entlang der GaAs[111]-Richtung. Dabei liegen alle Messwerte auf der angepassten Kurve.



Abb. 3.3.32b: In dieser Abbildung ist eine Kurvenschar von Fitkurven sowie die Resonanzfelder der orientierungsabhängigen FMR-Messung aus Abbildung 3.3.29 eingezeichnet. Parameter der Kurvenschar ist das Anisotropiefeld H<sub>A1</sub>.

Bei genauerem Hinsehen sind in Abbildung 3.3.29 aber auch noch weitere ferromagnetische Resonanzen sichtbar. So z.B. bei einem Winkel um 0° und einem Magnetfeld kleiner als 0,2 Tesla. Abbildung 3.3.33 zeigt die einzelnen Spektren der Messung. Dort sind diese Resonanzen noch besser zu sehen. Ihre Intensität ist kleiner als bei der vorher beschriebenen starken Resonanz. Außerdem stammen sie offensichtlich von Clustern mit einer anderen Orientierung. TEM-Aufnahmen belegen, dass in der Probe auch noch Cluster mit anderen Orientierungen vorkommen. Sie besitzen hexagonale NiAs-Struktur und die vorkommenden Ausrichtungen ihrer c-Achsen können in zwei Klassen unterteilt werden:

- 1) c-Achse zeigt in Richtung einer anderen Raumdiagonalen der GaAs-Einheitszelle (GaAs[ $\pm 1, \pm 1, 1$ ]).
- 2)  $\vec{c} \perp \text{GaAs}[-1,1,0] \text{ und } \angle (\vec{c},\text{GaAs}[1,1,1]) \approx 62^{\circ}.$

Beide Klassen liefern ferromagnetische Resonanzen im beschriebenen Bereich. Wegen ihrer vergleichbar kleinen FMR-Signale sind sie jedoch nicht so relevant wie die Cluster, deren *c*-Achsen in Richtung von GaAs[111] zeigen. Die unter 2) beschriebene Art von Epitaxiebeziehung zwischen GaAs und MnAs ist eine merkwürdige Besonderheit dieser Probe auf GaAs(111)A-Substrat.



*Abb. 3.3.33: Einzelne Spektren der orientierungsabhängigen FMR-Messung aus Abbildung 3.3.29.* 

Weitere Informationen zu dieser Probe, die auf GaAs(111)A-Substrat gewachsen wurde, gewinnt man durch eine orientierungsabhängige FMR-Messung in einer anderen Geometrie. Dazu wurde die Probe, wie Abbildung 3.3.34 zeigt, von unten auf den drehbaren Probenstab geklebt. Die GaAs[111]-Orientierung war somit bei allen eingestellten verschiedenen Winkeln  $\alpha_H$  parallel zur Drehachse. Ansonsten sind die Messparameter gleich zu denen, der zuvor vorgestellten Messung. Bei einer Temperatur von 200 Kelvin sind einzelne FMR-Spektren für 40 verschiede Winkeleinstellungen des Goniometers im Bereich von 0° bis 195° aufgenommen worden. In Abbildung 3.3.35 ist die Messung dargestellt.



*Abb.* 3.3.35: Orientierungsabhängige FMR-Messung der Probe #13072A bei einer Temperatur von 200 Kelvin. Die Probe war wie in Abbildung 3.3.34 eingebaut und der Winkel  $\alpha_{\rm H}$  des Magnetfelds zur Probe wurde von Messung zu Messung um 5° gedreht.

In dieser Geometrie sind ferromagnetische Resonanzen nur bei relativ kleinen Magnetfeldern zu beobachten, da keine schwere Magnetisierungsrichtung mit dem extern angelegten Magnetfeld überfahren wird. Abbildung 3.3.36 zeigt die Resonanzfeldstärke  $H_{Res}$  in Abhängigkeit vom Winkel  $\alpha_{H}$ , wie sie sich aus der Anpassung einer abgeleiteten asymmetrischen Lorentzlinie (Gleichung (3.3.1)) ergibt.



Abb. 3.3.36: Zur Messung aus Abbildung 3.3.35 korrespondierendes Resonanzfeld  $H_{Res}$  in Abhängigkeit des Winkels  $\alpha_H$  des angelegten äußeren Magnetfelds, wie es durch Anpassung einer asymmetrischen Lorentzlinie (3.3.1) resultiert.

Man sieht, dass sich in dieser Messung eine 60°-Periodizität, d.h. die 6-Zähligkeit der hexagonalen GaAs(111)-Ebene im Kristall, wiederspiegelt. Diese taucht auch bei der Lage der c-Achsen von Clustern auf, die jedoch nicht in Richtung von GaAs[111] zeigen. Sowohl die Cluster, deren c-Achsen entlang einer Raumdiagonalen von GaAs orientiert sind, als auch die Cluster, deren c-Achsen der anderen beschriebenen Epitaxierelation gehorchen, führen bei dieser Messgeometrie zu 6 äquidistanten Minima von Resonanzbögen, was bei dieser Messung jeweils zu einer kleinen Verschiebung des Resonanzfelds zu kleineren Feldstärken führt, wie es auch beobachtet wird. Die Verschiebung ist klein, da das Signal sich aus der Summe vieler verschiedener Clusterorientierungen zusammensetzt. Der größte Anteil des Signals stammt jedoch von Clustern, deren ausgezeichnete kristallographische Achse entlang GaAs[111] zeigt. In dieser Geometrie befindet sich das Magnetfeld für diese Cluster also immer in der leichten Magnetisierungsebene. Natürlich ist es durchaus möglich, dass die leichte Magnetisierungsebene nicht isotrop ist, sondern auch eine 6-Zähligkeit aufweist. Dann wäre die Anisotropiekonstante  $K_{3}'$  (3.1.46) von Null verschieden. Da in den zur Verfügung stehenden Proben aber immer mehrere Clusterorientierungen gleichzeitig auftreten, ist es nicht möglich, die Anisotropiekonstante  $K_3$ ' zu bestimmen.

Zusammengefasst können aus den FMR-Messungen also folgende Schlussfolgerungen für die Hybridschicht #13072A, die auf GaAs(111)A-Substrat gewachsen wurde, gezogen werden:

- Die Probe enthält Cluster mit verschiedenen Orientierungen.
- Das größte FMR-Signal liefern Cluster, deren schwere Magnetisierungsrichtung entlang GaAs[111] zeigt.
- Dieses Signal kann unter alleiniger Berücksichtigung der magnetokristallinen Anisotropie für uniaxiale Kristalle beschrieben werden. Die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment liefert ein Anisotropiefeld H<sub>AI</sub> von -1,3 Tesla.
- Der Unterschied des Anisotropiefelds im Vergleich zu Proben auf GaAs(001)-Substrat kann entweder daran liegen, dass die Form der Cluster nicht berücksichtigt wurde, oder an der etwas anderen Kristallstruktur im Vergleich zu den anderen Clustern.
- Für die anderen Cluster in dieser Probe gelten nach TEM-Aufnahmen folgende Epitaxierelationen:
  - c-Achse zeigt in Richtung einer anderen Raumdiagonalen der GaAs-Einheitszelle (GaAs[±1,±1,1]), was schon von den Proben auf GaAs(001)-Substrat her bekannt ist.
  - $\vec{c} \perp \text{GaAs}[-1,1,0] \text{ und } \angle (\vec{c},\text{GaAs}[1,1,1]) \approx 62^{\circ}.$
- FMR-Signale dieser Cluster werden in Messungen beobachtet, jedoch mit reduzierter Intensität.
- Bei orientierungsabhängigen Messungen in Schichtrichtung wird die Symmetrie der hexagonalen GaAs(111)-Ebene beobachtet.

## f) Vergleich mit aus der Literatur bekannten Epitaxiebeziehungen zwischen MnAs und (Ga,Mn)As

Messungen mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops (TEM) zeigten: Die MnAs-Clustern besitzen eine hexagonale Kristallstruktur. Diese Aussage ist nicht selbstverständlich, denn eine japanische Gruppe berichtete im Jahre 2002 über erfolgreiches Wachstum von MnAs-Clustern in Zinkblendestruktur [On002]! Sie sind auf eine Schwefel-passivierte GaAs(001)-Oberfäche mittels MBE gewachsen worden. Durch TEM und Elektronenbeugungsexperimente wurde gezeigt, dass es sich dabei wirklich um die Zinkblendestruktur handelt. Die so gewachsenen Cluster besitzen einen Durchmesser von 10-25nm, eine Höhe von 2-5nm und sind ferromagnetisch mit einer Curietemperatur von 280 Kelvin. Sie sind nahezu komplett relaxiert, denn der Unterschied der Gitterkonstanten zwischen GaAs und der Extrapolation [Ohn096] von Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As für den Grenzfall von x=1 (MnAs) beträgt 5,8%. Dies ist das erste Mal, dass MnAs tatsächlich in Zinkblendestruktur vorlag. Vorher wurde von MnAs in Zinkblendestruktur nur hypothetisch berichtet [Shirai98, Sanvito00a, Sanvito00b]. Die Cluster in den hier dargestellten Proben besitzen jedoch keine Zinkblendestruktur, sondern unterhalb der Curietemperatur eine hexagonale NiAs-Struktur.

Aufgrund der FMR-Messungen wurde in Kapitel 3.3.1 gezeigt, dass die Epitaxiebeziehung zwischen den MnAs-Clustern und der (Ga,Mn)As-Matrix für Proben auf GaAs(001)-Substrat gegeben ist durch:

#### **Typ A:** $MnAs(0001) \parallel GaAs(111)$

Diese Epitaxierelation ist aus der Literatur bereits bekannt. Die japanischen Gruppe um Prof. Masaaki Tanaka (Universität von Tokyo) hat bei MnAs-Schichten, die mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) auf GaAs(111)B-Substrat [Ono00a, Sugahara01, Sugahara02a, Sugahara02b, Tanaka99b, Tanaka99c, Takahashi00] oder auch auf Si(111)-Substrat [Nazmul01] gewachsen wurden, gezeigt, dass sie die gleiche Epitaxiebeziehung besitzen. Auch Narita et al. [Narita01] sowie Sato et al. [Sato98], Van Roy et al. [VanRoy01], Etgens et al. [Etgens02] und Sadowski et al. [Sadowski00] haben bei MnAs/GaAs-Heterostrukturen auf GaAs(111)-Substrat bzw. bei MnAs-Schichten auf GaAs(111)-Substrat diese Epitaxierelation gefunden.

Auch bei Proben auf GaAs(001)-Substrat wurde diese Epitaxierelation gefunden: Bereits 1997 berichtete Wellmann et al. [Wellmann97] von einer Probe, bei der die darin enthaltenen MnAs-Clustern eine Epitaxiebeziehung von MnAs[0001] parallel zu GaAs[1,-1,1] aufwiesen. Die Probe beinhaltete etwa 50nm große MnAs-Cluster, welche nach Ausheizen bei 750°C einer mittels MBE gewachsenen (Ga,Mn)As-Schicht entstanden sind. Auch Moreno et al. [Moreno02] haben die gleiche Epitaxierelation bei einer Probe gefunden, die auf ähnlichem Wege (Ausheiztemperatur war 700°C) hergestellt wurde. Die Cluster in dieser Probe waren 10-50nm groß. Doch dies ist nicht die einzige Epitaxierelation zwischen MnAs und GaAs, von der in der Literatur berichtet wird. Im Falle von (001)-orientierten Substraten sind meistens sogar andere Relationen anzutreffen. Beim Wachstum von MnAs-Filmen auf GaAs(001) berichtet die Gruppe von Prof. Tanaka [Huang96, Park96, Shimada98, Tanaka94a, Tanaka94b, Tanaka94c, Tanaka96a, Tanaka98] sowie Chun et al. [Chun01a, Chun01b] und auch Morishita et al. [Morishita97, Morishita98, Morishita00] von zwei verschiedenen Relationen, die je nach Wachstumsbedingungen vorzufinden sind:

Typ B:
$$MnAs(\overline{1}\ 100) \parallel GaAs(001)$$
  
 $MnAs[0001] \parallel GaAs[\overline{1}\ 10]$  und  $MnAs[\overline{1}\ \overline{1}\ 20] \parallel GaAs[110]$ Typ C: $MnAs(\overline{1}\ 101) \parallel GaAs(001)$   
 $MnAs[1\ \overline{1}\ 02] \parallel GaAs[110]$  und  $MnAs[\overline{1}\ \overline{1}\ 20] \parallel GaAs[\overline{1}\ 10]$ 



*Abb.* 3.3.37: Übliche Epitaxiebeziehungen von MnAs-Filmen auf GaAs(001)-Substrat nach [Tanaka02].

Diese Epitaxierelationen sind beide in Abbildung 3.3.37 dargestellt. Typ B wurde bei Proben beobachtet, die vor dem Wachstum der MnAs-Schicht ein bis zwei Minuten einem As<sub>2</sub>–Fluss ausgesetzt wurden, und Typ C bei solchen, bei denen zunächst eine Monolage Mn aufgebracht wurde. Außer MnAs-Filmen hat diese japanische Gruppe auch (Ga,Mn)As-Filme untersucht, in denen sich mittels Ausheizen MnAs-Cluster gebildet haben [Shimizu01b]. Die Orientierung dieser Cluster ist mit Typ B gegeben, d.h. die *c*-Achse der Cluster ist entlang einer Spaltrichtung von MnAs und nicht parallel zu einer Raumdiagonalen der GaAs-Einheitszelle, wie es Wellmann et al. beobachtet hatten. Auch Ando et al. haben diese Orientierung bei 100-500nm großen MnAs-Clustern, die durch Ausheizen bei 920°C entstanden sind, gefunden [Ando98a].

Typ D:
$$MnAs(\overline{1}101) \parallel GaAs(001)$$
 $MnAs[\overline{1}\overline{1}20] \parallel GaAs[110]$  (90° gedreht gegenüber Typ C!)

Außerdem hat die Gruppe um Prof. Tanaka neben GaAs-Substraten auch Si(001)-Substrate zum Wachstum von MnAs-Filmen genutzt [Akeura95, Akeura96, Nakamura98]. Je nach Wachstumsparametern bestehen diese Filme entweder aus einer Domäne (im Sinne der kristallographischen Orientierung), die anlog zu Typ C orientiert ist, oder aus mehreren Domänen, die entweder wie Typ C oder wie Typ D orientiert sind.

Die Gruppe von Dr. Däweritz vom Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik in Berlin hat ebenfalls MnAs-Filme untersucht, die auf GaAs(001)-Substrat mittels MBE gewachsen wurden. Dies geschah bei 250°C mit einer Wachstumsrate von 9-21nm/h [Schippan99b, Trampert01, Däweritz00], nachdem zunächst eine 100nm dicke GaAs-Schicht (bei 550°C [Däweritz00]) aufgebracht wurde. Zwei Epitaxiebeziehungen, die auch von Etgens et al. gefunden wurden [Etgens01], konnten dabei beobachtet werden [Schippan00, Däweritz00, Däweritz01], wobei die zuerst genannte dem schon beschriebenen Typ B entspricht:

 Typ B:
  $MnAs(\overline{1}\ 100) \parallel GaAs(001) \text{ und } MnAs[0001] \parallel GaAs[\overline{1}\ 10]$  

 Typ E:
  $MnAs(\overline{1}\ 100) \parallel GaAs(001) \text{ und } MnAs[0001] \parallel GaAs[110]$ 

Bei beiden Orientierungen ist die *c*-Achse des MnAs-Kristalls (MnAs[0001]) entlang einer Spaltrichtung von GaAs ([1,1,0] und [-1,1,0]). Diese sind beide senkrecht zueinander und befinden sich in der Schicht, wie in Abbildung 3.3.4 zu sehen ist.

Während des Wachstums der MnAs-Schicht wurde die Probenoberfläche mittels RHEED (*reflection high-energy electron diffraction*) kontrolliert. Diese Messung zeigt, dass Typ E nur eine untergeordnete Rolle spielt. Diese Orientierung dominiert bis zu einer Schichtdicke von etwa 2nm [Däweritz00]. Für dickere Schichten gilt Typ B, der in Abbildung 3.3.38 gezeigt ist, als Epitaxiebeziehung. Dabei ist eine Besonderheit, dass die Einheitszellen von MnAs und GaAs (in Richtung der *c*-Achse von MnAs) eine Gitterfehlanpassung von etwa 30% zueinander haben! Dass diese Epitaxiebeziehung trotzdem von diesem Materialsystem bevorzugt wird, liegt daran, dass jede vierte {0001}MnAs-Ebene mit jeder dritten {-1,1,0}GaAs-Ebene mit lediglich 5% Gitterfehlanpassung zusammenfällt [Schippan99a, Trampert98]. Die Gitterfehlanpassung entlang der GaAs[110]-Richtung beträgt etwa 8%. Typ B wird auch von Wójcik et al. als Orientierung von MnAs-Filmen auf GaAs(001)-Substrat angenommen [Wójcik01].



*Abb.* 3.3.38: Übliche Epitaxiebeziehungen von MnAs-Filmen auf GaAs(001)-Substrat nach [Kästner00].

Neben den GaAs(001)-Substraten hat die Gruppe von Dr. Däweritz auch GaAs(311)A Substrate zum Wachstum von MnAs-Filmen genutzt. Bei ihnen tritt wiederum eine andere Epitaxiebeziehung auf [Trampert00, Däweritz01]:

### **Typ F:** $MnAs(\overline{1}100) \parallel GaAs(311) \text{ und } MnAs[0001] \parallel GaAs[\overline{2}33]$

Aus der Literatur sind also sechs verschiedene Epitaxierelationen zwischen MnAs und GaAs bekannt, wobei alle dargestellten Proben mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) bei relativ niedrigen Temperaturen gewachsen wurden. Die in den letzten Kapiteln beschriebenen orientierungsabhängigen FMR-Messungen deuten darauf hin, dass es sich bei den in dieser Arbeit untersuchten MOVPE-Proben um eine Epitaxierelation des Typs A handelt, d.h. die c-Achse des hexagonalen MnAs-Kristalls ist parallel zu einer Raumdiagonalen der GaAs-Einheitszelle. Allerdings haben TEM-Aufnahmen der Probe #12697 ergeben [Volz01], dass nicht eine Epitaxierelation gemäß Typ A, sondern gemäß Typ C in dieser Probe anzutreffen ist. Interessant ist, dass Typ C bei MnAs-Schichten vorzufinden ist, bei denen zunächst eine Mn-Schicht abgeschieden wurde. Vom Wachstum her ist dies durchaus vergleichbar mit dem Wachstum unserer Cluster, die sich nur deswegen bilden, da sich Mangan nicht gerne in den GaAs-Mischkristall einbaut. Es befinden sich während des Wachstums demnach viele Mangan-Atome an der Oberfläche, als ob eine Mn-Schicht abgeschieden wurde. Der Unterschied zwischen den beiden Epitaxierelationen A und C ist jedoch gering: Bei Typ A ist der Winkel zwischen Probenoberfläche und c-Achse des MnAs-Kristalls etwa 35° und bei Typ C etwa 6° größer. Dennoch ist anzumerken, dass die Probe #12697 wohl eine Ausnahme darstellt, denn sie ist im Gegensatz zu allen anderen in dieser Arbeit behandelten Proben (bis auf #12709) nicht auf exakt orientiertem Substrat, sondern auf 2°-fehlorientiertem Substrat gewachsen worden. Auch TEM-Messungen stärken diese Ausnahmestellung. Sie zeigen, dass der Winkel zwischen c-Achse und GaAs[111] mit 6° bei dieser Probe deutlich größer ist als bei den anderen Proben.

## 3.3.2. Temperaturabhängigkeit der FMR

Die im vorhergehenden Kapitel 3.3.1 beschriebenen Orientierungsabhängigkeiten der ferromagnetischen Resonanzen sind alle bei Temperaturen aufgenommen worden, bei denen sich die in den Hybridschichten enthaltenen MnAs-Cluster in einer ferromagnetischen Phase befanden. Von MnAs-Einkristallen ist jedoch bereits bekannt, dass sowohl die magnetischen als auch die strukturellen Eigenschaften von MnAs Phasenübergänge aufweisen [Gmelin]. Unterhalb von  $T_1 \approx 45^{\circ}$ C (318 K) und oberhalb von  $T_2 \approx 125^{\circ}$ C (398 K) besitzen sie eine hexagonale NiAs-Struktur (Typ *B81*, siehe Abbildung 2.11) und dazwischen eine orthorhombische MnP-Struktur (Typ *B31*). Sie unterscheiden sich lediglich in einer leicht modifizierten Anordnung der Atome in der Basisebene des Kristallgitters. Die Orientierung der *c*-Achse hingegen bleibt erhalten. Die drei Phasen von MnAs werden in Reihenfolge steigender Temperatur auch als  $\alpha$ MnAs,  $\beta$ MnAs und  $\gamma$ MnAs bezeichnet [Kagner02].

Der strukturelle Phasenübergang bei  $T_1$  ist erster Ordnung [Bean62, DeBlois63b] und fällt mit einem magnetischen Phasenübergang zusammen, denn  $T_1$  ist gleichzeitig auch die Curietemperatur ( $T_C=T_1$ ). Die beiden Phasen oberhalb der Curietemperatur sind paramagnetisch. Mit Hilfe der ferromagnetischen Resonanz kann untersucht werden, ob sich die Curietemperatur der magnetischen MnAs-Cluster im Vergleich zu MnAs-Einkristallen oder Schichten unterscheidet. Der Phasenübergang bei  $T_2$  hingegen konnte mit dieser Messmethode nicht untersucht werden, da die paramagnetische Resonanz für  $T>T_C$  ein zu schwaches Signal lieferte, um detektiert werden zu können. Bei ihm handelt es sich um einen Übergang zweiter Ordnung, der bereits von Grazhdankina und Burkhanov 1966 mit einer Vielzahl von Messmethoden im Detail untersucht worden ist [Grazhdankina66].

Doch die Curietemperatur ist nicht alles, was durch temperaturabhängige FMR-Messungen untersucht werden kann, denn die im letzten Kapitel bestimmten Anisotropieparameter der magnetokristallinen Anisotropie weisen eine Temperaturabhängigkeit auf, die in diesem Kapitel ebenfalls genauer untersucht wird.

## a) Temperaturabhängigkeit der Probe #13072A

Bei dieser (Ga,Mn)As/MnAs-Hybridschicht, die auf GaAs(111)A-Substrat gewachsen wurde, sind die ferromagnetischen Resonanzen der Cluster, die eine schwere Magnetisierungsrichtung parallel zu GaAs[111] besitzen, besonders stark und weisen



Abb. 3.3.39: Temperaturabhängigkeit des FMR-Signals der Probe #13072A auf GaAs(111)A-Substrat als Graustufendarstellung. Die Messung wurde in 2-Kelvin-Schritten mit steigender Temperatur aufgenommen, wobei das extern angelegte Magnetfeld in Schichtrichtung lag.



Abb. 3.3.40: Darstellung einzelner FMR-Spektren aus der temperaturabhängigen Messung von Abbildung 3.3.39. Der Temperaturunterschied von Kurve zu Kurve beträgt 4 Kelvin.

eine ausgeprägte Orientierungsabhängigkeit auf (vergleiche Abbildung 3.3.29). Abbildung 3.3.39 zeigt eine temperaturabhängige FMR-Messung dieser Probe in Form einer Graustufendarstellung und in Abbildung 3.3.40 ist jede zweite der darin enthaltenen Messungen als Kurven dargestellt. Die Messgeometrie wurde wie in Abbildung 3.3.12 gewählt. Dabei war zu allen Zeiten der Messung das extern angelegte Magnetfeld des Elektromagneten  $H_{ext}$  in Schichtrichtung, d.h. parallel zur leichten Magnetisierungsrichtung dieser Cluster, und die einwirkende Mikrowellenstrahlung senkrecht zur Schicht. Gemessen wurde mit steigender Temperatur von 265 bis 325 Kelvin, wobei der Temperaturunterschied zwischen den einzelnen Messungen jeweils 2 Kelvin betrug. Abbildung 3.3.40 zeigt deutlich, dass die Spektren bei tiefen Temperaturen fast keine Temperaturabhängigkeit aufweisen. Oberhalb der Raumtemperatur nimmt die Intensität der FMR jedoch ab und ihr Resonanzfeld  $H_{Res}$ schiebt gleichzeitig zu höheren Magnetfeldern.



Abb. 3.3.41: Abbildung (a) zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Resonanzfeldstärken  $H_{Res}$  zu der Messung aus Abbildung 3.3.39. In Abbildung (b) ist das dazugehörige Anisotropiefeld erster Ordnung der magnetokristallinen Anisotropie dargestellt.

Durch Anpassen einer asymmetrischen Lorentzlinie [Ivanshin00] als Fitfunktion (Gleichung (3.3.1)) wurde das Resonanzfeld  $H_{Res}$  als Funktion der Temperatur bestimmt. Es ist in Abbildung 3.3.41(a) dargestellt. Da die Werte automatisch mit einem Computerprogramm ermittelt wurden, sind lediglich die ferromagnetischen Resonanzen mit nicht zu kleiner Intensität berücksichtigt worden. Deswegen wurden die Resonanzfelder nur bis etwa 320 Kelvin bestimmt, obwohl die Curietemperatur dieser Probe noch etwas höher liegt. Unter den Annahmen, die magnetokristalline Anisotropie der in der Probe enthaltenen Cluster könne mit einem Anisotropieparameter erster Ordnung beschrieben werden und eine Formanisotropie der Cluster oder der Probe spiele keine Rolle, kann mit Hilfe der FMR-Resonanzbedingung aus Gleichung (3.1.66) das Anisotropiefeld erster Ordnung  $H_{A1}$  der magnetokristallinen Anisotropie direkt aus dem Resonanzfeld  $H_{Res}$  der FMR gewonnen werden. Die auf diesem Wege ermittelte Temperaturabhängigkeit des Anisotropiefelds  $H_{A1}$  ist in Abbildung 3.3.41(b) zu sehen. Mit steigender Temperatur und gleichzeitig abnehmendem Ferromagnetismus nimmt sein Betrag ab und verschwindet schließlich völlig bei der Curietemperatur  $T_C$ , die bei dieser Probe etwa 330 Kelvin beträgt. Sie ist also gegenüber den 318 Kelvin von MnAs-Einkristallen [Gmelin] oder -Filmen [Däweritz00, Plake02] leicht erhöht, wie in einem späteren Kapitel noch genauer erörtert wird. Für eine etwaige spätere Anwendungen dieses Materials im Bereich der "Spintronik" ist eine Curietemperatur oberhalb der Raumtemperatur wünschenswert.

## b) Typische Temperaturabhängigkeit einer Probe auf GaAs(001)-Substrat

Es gilt, wie bereits gezeigt wurde, dass die MnAs-Cluster mit ihrer *c*-Achse entlang der GaAs[111]-Richtung oder einer der anderen drei äquivalenten Richtungen orientiert sind. Da bei einer FMR-Messung diese unterschiedlichen Clusterorientierungen meist auch unterschiedliche Winkel zu dem angelegten Magnetfeld haben, sind während einer Messung mehrere ferromagnetische Resonanzen sichtbar.

In Abbildung 3.3.42 ist eine typische temperaturabhängige FMR-Messung einer (Ga,Mn)As/MnAs-Hybridschicht, die auf GaAs(001)-Substrat gewachsen wurde, dargestellt. Es handelt sich dabei um die 500nm dicke Probe #12697, die mit den gleichen Wachstumsparametern wie die in dieser Arbeit schon vorgestellten Proben #13072A, #13072, #13080, #13077 und #13076, welche allesamt Cluster beinhalten,
gewachsen wurde. Besonderheit dieser Probe ist, dass ihr Substrat nicht exakt sondern  $2^{\circ}$ -fehlorientiert ist, was jedoch an der Gültigkeit der bisher getroffenen Aussagen auch im Bezug auf diese Probe nichts ändert. Die Messung aus Abbildung 3.3.42, deren einzelne Spektren in Abbildung 3.3.43 zu sehen sind, wurde aufgenommen mit abnehmender Temperatur von 335 bis 265 Kelvin mit einer Schrittweite von einem Kelvin oberhalb bzw. von zwei Kelvin unterhalb von 285 Kelvin. Dabei war das extern angelegte Magnetfeld stets in Richtung einer leichten Magnetisierungsrichtung einer der vier möglichen Clusterorientierungen. Bei den Clustern, die anders orientiert sind, sind die *c*-Achsen nicht senkrecht zum angelegten Feld, wodurch ihre ferromagnetischen Resonanzen bei höheren Magnetfeldern liegen.



Abb. 3.3.42: Temperaturabhängigkeit der FMR der Probe #12697 auf GaAs(001)-Substrat als Graustufendarstellung. Die Messung wurde mit fallender Temperatur in Schritten von einem Kelvin oberhalb und von zwei Kelvin unterhalb von 285 Kelvin aufgenommen.



*Abb. 3.3.43: Einzelne Spektren der temperaturabhängigen FMR-Messung aus Abbildung 3.3.42. Dargestellt ist wegen der besseren Übersichtlichkeit jedoch nur jede vierte Messkurve.* 



*Abb.* 3.3.44: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Resonanzfeldstärken  $H_{Res}$  zu der Messung aus Abbildung 3.3.42.

Die Resonanzfelder  $H_{Res}$  der temperaturabhängigen FMR sind in Abbildung 3.3.44 zu sehen. Drei starke Resonanzen sind sichtbar. Die Resonanz bei kleinen Feldern stammt von größeren Clustern, deren *c*-Achse senkrecht zum angelegten Feld steht. Sie sind gleich orientiert, wie kleine linsenförmige Cluster, die für die mittlere Resonanz verantwortlich sind. Ihre Intensität ist, wie aus Abbildung 3.3.42 erkenntlich ist, am größten. Die Resonanz bei hohen Feldern stammt von ebenfalls kleinen linsenförmigen Clustern, die allerdings anders orientiert sind. Ihre *c*-Achse hat lediglich einen Winkel von 19,5° (= 90°-70,5°) zum Magnetfeld (siehe Abb. 3.3.6).

Wie auch schon bei der (111)-Probe, beträgt die Curietemperatur  $T_C$  dieser (001)-Probe ebenfalls etwa 330 Kelvin. Bei rund 290 Kelvin hingegen unterscheiden sich die beiden Proben dramatisch. Während bei der (111)-Probe bei dieser Temperatur nichts passiert, taucht bei der (001)-Probe ein abrupter Sprung der ferromagnetischen Resonanzen zu kleineren Magnetfeldstärken auf, wie in Abbildung 3.3.44 zu sehen ist. Doch was passiert bei dieser Temperatur? Aus der Literatur ist bekannt, dass dieser Temperaturbereich bei MnAs für zwei Besonderheiten steht, die jedoch beide wohl kaum als Erklärung dieses beobachteten Sprungs der Resonanzfeldstärken in Betracht kommen:



Abb. 3.3.45: Phasendiagramm von MnAs nach [Menyuk69].

Eine Besonderheit, die den beschriebenen Temperaturbereich auszeichnet, ist, dass das magnetische Verhalten der MnAs-Hochtemperaturphase  $(T>T_2)$ , d.h. der paramagnetischen hexagonalen NiAs-Phase  $(B\mathcal{B}_I)$ , durch ein Curie-Weiss-Gesetz mit einer paramagnetischen Curie-Weiss-Temperatur  $\mathcal{G}(B\mathcal{B}_I)$  aus gerade diesem Bereich beschrieben werden kann [Gmelin]. Diese Temperatur  $\mathcal{G}(B\mathcal{B}_I)$  ist im Druck-Temperatur-Phasendiagramm von Abbildung 3.3.45 eingezeichnet.



*Abb. 3.3.46: Temperaturabhängigkeit des Einheitszellenvolumens von MnAs nach [Bean62].* 

Die zweite Besonderheit ist, dass das Einheitsvolumen des MnAs-Kristalls nach [Bean62] unterhalb der Curietemperatur  $T_C$  ein Maximum bei 277 Kelvin besitzt. Hier sollte gleichzeitig bedacht werden, dass dies direkten Einfluss auf die magnetische Austauschwechselwirkung nimmt, denn diese hängt sehr stark von den Abständen der magnetischen Atome zueinander und somit auch vom Volumen der Einheitszelle ab. Die Cluster der Hybridproben können natürlich nicht ihr Volumen ändern, da sie von einem (Ga,Mn)As-Mischkristall umgeben sind. Bei ihnen führt dieser Effekt zu einer Änderung der Verspannungsverhältnisse, die allerdings auch die magnetischen Eigenschaften, wie z.B. die Curietemperatur, beeinflussen kann, worauf später noch eingegangen wird.

Auffällig ist, dass der Sprung der Resonanzfeldstärken  $H_{Res}$  nur bei der (001)-Probe und nicht bei der (111)-Probe auftaucht. Signifikantester Unterschied zwischen ihnen ist, dass bei der (111)-Probe das mit Abstand stärkste FMR-Signal von einer Art Cluster stammt, die alle gleich orientiert sind. Die Magnetisierung in diesen Clustern ist auch

einheitlich ausgerichtet. Die Proben auf GaAs(001)-Substrat hingegen liefern im Experiment mehrere ferromagnetische Resonanzen, die von verschiedenen Clusterorientierungen her resultieren. Deren Magnetisierungen sind aufgrund der starken magnetokristallinen Anisotropie nicht alle parallel zueinander. Wie Abbildung 3.3.41(b) zeigt, nimmt aber die magnetokristalline Anisotropie mit steigender Temperatur ab. Es könnte also sein, dass oberhalb von 290 Kelvin die Temperatur so hoch ist, dass der Einfluss der magnetischen Dipolwechselwirkung zwischen den Clustern gegenüber der magnetokristallinen Anisotropie überwiegt. Die Ausrichtungen der Magnetisierungen der Cluster würden sich spontan im angelegten Feld umordnen und durch die resultierenden Winkeländerungen der Magnetisierungen gegenüber dem angelegten Magnetfeld würden sich natürlich auch die Resonanzfeldstärken der FMR zu kleineren Magnetfeldern hin verschieben. Dies würde auch erklären, dass der Sprung der Resonanz bei kleinen Feldern sehr klein ausfällt (Abbildung 3.3.44), denn sowohl unterhalb als auch oberhalb von 290 Kelvin ist bei den für diese Resonanz verantwortlichen Clustern die Magnetisierung in leichter Magnetisierungsrichtung, d.h. parallel zum angelegten Feld. Ein sehr kleiner Sprung ist allerdings auch bei ihnen sichtbar, was daran liegt, dass das effektiv auf die Cluster wirkende Magnetfeld Heff sich durch die Umordnung der magnetischen Dipole der Cluster geringfügig geändert hat.

Diese Erklärung für den Sprung bei 290 Kelvin scheint am plausibelsten zu sein. Hinzu kommt, dass es in der Probe neben den großen, ferromagnetischen Clustern auch kleine Cluster gibt, die superparamagnetisch sind, wie aus der Literatur bekannt ist [Akinaga98]. Superparamagnetismus (SPM) bedeutet, dass oberhalb einer gewissen Temperatur, der sogenannten "Blockingtemperatur"  $T_B$ , das Hystereseverhalten der Cluster verschwindet und sie stattdessen ein paramagnetisches Verhalten zeigen [Chen99]. Grund dafür ist, dass oberhalb der Blockingtemperatur  $T_B$  die thermische Aktivierung größer ist als die Energie der magnetokristallinen Anisotropie. Die Magnetisierung des Clusters richtet sich entlang des angelegten Magnetfeldes aus, so wie es magnetische Momente in einem Paramagneten tun. Allerdings bleibt die magnetische Ordnung innerhalb der Cluster auch jenseits der Blockingtemperatur  $T_B$  bis hin zur Curietemperatur T<sub>C</sub> erhalten. Unterhalb der für den Superparamagneten so wichtigen Blockingtemperatur  $T_B$  überwiegt hingegen die magnetokristalline Anisotropie gegenüber der thermischen Energie und die Magnetisierung der Cluster orientiert sich in eine Richtung, die aufgrund der magnetokristallinen Anisotropie durch Gleichung (3.1.51) gegeben ist.

Die Blockingtemperatur  $T_B$  hängt stark vom Volumen der Cluster ab, denn die Energie der magnetokristallinen Anisotropie ist proportional zum Volumen V (vergleiche auch Gleichung (3.1.46)):

$$E_{K}^{hex} = U_{an} \cdot V = V \cdot \left(K_{0} + K_{1} \sin^{2} \theta + K_{2} \sin^{4} \theta + K_{3} \sin^{6} \theta + K_{3}' \sin^{6} \theta \cos 6\varphi\right) \quad (3.3.35)$$

Von einer Gruppe aus Belgien wurden 1998 einige (Ga,Mn)As/MnAs-Hybridproben untersucht [Akinaga98], die sich durch unterschiedlich große MnAs-Nanocluster unterschieden. Eine Probe mit 13,3nm großen Clustern besaß eine Blockingtemperatur T<sub>B</sub> von 270 Kelvin. Dies bedeutet übertragen auf die temperaturabhängige FMR-Messung der Probe #12697 (Abbildung 3.3.42), dass es in dieser Probe viele kleine Cluster mit einer Blockingtemperatur T<sub>B</sub> von 290 Kelvin gibt. Diese Cluster geben bis zu dieser Temperatur ihre eigentlich bevorzugte Orientierung ihrer magnetischen Momente zugunsten einer Ausrichtung entlang des angelegten Magnetfeldes auf, wodurch sich das magnetische Dipolfeld innerhalb der Schicht dramatisch ändert. Die Resonanzfelder der FMR springen demnach bei dieser Temperatur. Die Resonanzen Kelvin oberhalb von 290 größeren Clustern, die stammen von nicht superparamagnetisch werden.



Abb. 3.3.47: Temperaturabhängigkeit der FMR der Probe #12697 auf GaAs(001)-Substrat. Diese Messung ist im Vergleich zu der Messung aus Abbildung 3.3.42 über einen deutlich größeren Temperaturbereich aufgenommen worden.

Dass dies so abrupt geschieht, wird zudem durch Abbildung 3.3.9 unterstrichen. Darin ist ersichtlich, dass sich die Orientierung der Magnetisierung am liebsten in Richtung der leichten Magnetisierungsebene aufhält und der Bereich, in dem sich dies ändert, nur sehr schmal ist.

In Abbildung 3.3.47 ist die Temperaturabhängigkeit der Probe #12697 für einen größeren Temperaturbereich als in Abbildung 3.3.42 dargestellt. Darin ist erkennbar, dass unterhalb dieser Sprungtemperatur von 290 Kelvin quasi keine Temperaturabhängigkeit zu beobachten ist. Es macht also keinen Unterschied, ob die gezeigten Messungen bei 150 oder 200 Kelvin aufgenommen wurden.

## c) Temperaturabhängigkeiten weiterer Proben



Abb. 3.3.48: Temperaturabhängige FMR-Messung der 150nm dünnen Probe #13080 auf GaAs(001)-Substrat. Die schwarz sichtbare ferromagnetische Resonanz verschwindet bei ~300 Kelvin und das kleinere Signal links daneben bei ~318 Kelvin.

In Kapitel 3.3.1 b) wurden die orientierungsabhängigen FMR-Spektren der lediglich 150nm dünnen Hybridschicht #13080 mittels Berechnung gut reproduziert. Abbildung 3.3.48 zeigt die Temperaturabhängigkeit der FMR dieser Probe. Bei kleinen Magnetfeldern sind zwei dicht beieinanderliegende Resonanzen sichtbar. Eine von ihnen verschwindet bei ~300 Kelvin. Sie stammt von den schon erwähnten linsenförmigen Clustern, deren Durchmesser 30-40nm betragen. Oberhalb von ihrer Blockingtemperatur  $T_B$ =300 Kelvin sind sie superparamagnetisch (SPM), d.h. die thermische Aktivierung ist groß genug, dass ihre Magnetisierung sich nicht mehr gemäß den Gesetzmäßigkeiten der magnetokristallinen Anisotropie ausrichtet, sondern entlang des extern angelegten Magnetfeldes. Ihre ferromagnetische Resonanz verschwindet. Die andere ferromagnetische Resonanz hingegen verschwindet erst bei der Curietemperatur von ~318 Kelvin. Sie stammt von Clustern, die etwas größer sind, denn von TEM-Aufnahmen ist bekannt, dass es neben den kleinen linsenförmigen Clustern auch noch etwas größere mit etwa 60nm Durchmesser in dieser Probe gibt. Diese sind schon so groß, dass die thermische Aktivierung unterhalb der Curietemperatur nicht ausreicht, sie superparamagnetisch werden zu lassen. Ihre ferromagnetische Resonanz verschwindet also erst bei der Curietemperatur.



Abb. 3.3.49: Temperaturabhängige FMR-Messung der Probe #12359, die lediglich mit einem Mn/Ga-Verhältnis von 8% auf GaAs(001)-Substrat gewachsen wurde. Die FMR-Spektren sind in Temperaturschritten von 5 Kelvin aufgenommen worden. Bei 330 Kelvin ist das Signal noch gut zu erkennen und selbst bei 335 Kelvin ist das Signal noch nicht ganz verschwunden. Die Form der Spektren ändert sich zwischen 300 und 305 Kelvin.

Auch alle anderen untersuchten Hybridschichten, die auf GaAs(001)-Substrat gewachsen wurden, zeigen diesen Sprung bei einer Temperatur von etwa 290 bis 300 Kelvin. Sie alle enthalten kleine linsenförmige Cluster, deren Blockingtemperatur  $T_B$ 



Abb. 3.3.50: Temperaturabhängige FMR-Messung der Probe #12709 über einen großen Temperaturbereich von 110 bis 336 Kelvin. Das Signal bei hohem Magnetfeld verschwindet bei ~300 Kelvin. Das verbleibende Signal ist bei 336 Kelvin immer noch nicht ganz verschwunden!



Abb. 3.3.51 (Seite zuvor unten): Temperaturabhängige FMR-Messung der mit 150nm AlAs überwachsenen Probe #13090, die bei einer Temperatur von 600°C gewachsen wurde.

gerade bei dieser Sprungtemperatur der ferromagnetischen Resonanz liegt. Aufgrund des Superparamagnetismus dieser Cluster ändert sich oberhalb dieser Temperatur das magnetische Dipolfeld innerhalb der Probe und somit auch die Resonanzfelder  $H_{Res}$  der ferromagnetischen Resonanzen.

Exemplarisch sind hier die temperaturabhängigen FMR-Messungen der Proben #12359, #12709 und der mit 150nm AlAs überwachsenen Probe #13090 dargestellt (Abbildungen 3.3.49 - 3.3.51). Die Curietemperatur ist bei allen Proben nahe 330 Kelvin.

### d) Die Curietemperatur

Für etwaige Anwendungen von magnetischen Halbleitern im Bereich der Spintronik ist eine Curietemperatur oberhalb der Raumtemperatur wünschenswert. Die in dieser Arbeit dargestellten (Ga,Mn)As/MnAs-Hybridschichten besitzen eine Curietemperatur von etwa 330 Kelvin – also rund 30 Grad oberhalb der Raumtemperatur. Dieser Wert ist, insbesondere im Vergleich zu der maximal erreichten Curietemperatur von 172 Kelvin bei (Ga,Mn)As-Mischkristallen [Nazmul03], recht gut. Allerdings scheint er im Hinblick auf Anwendungen, die ohne zusätzliche Kühlung auskommen könnten, verbesserungswürdig.

Die Curietemperatur  $T_C$  von MnAs ist stark abhängig vom Abstand der magnetischen Mangan-Atome im Kristall, da die Austauschwechselwirkung vom Überlapp der Elektronenorbitale resultiert. MnAs, MnSb und MnBi besitzen alle die gleiche hexagonale NiAs-Kristallstruktur (B8<sub>1</sub>) (siehe Abbildung 2.11). Lediglich die Abstände zwischen den Atomen sind verschieden. Die Curietemperatur  $T_C$  steigt mit dem Abstand *a* (Abb. 2.11) an und gerade im Bereich der Gitterkonstante von MnAs ist die Abhängigkeit besonders groß [Bozorth51]. MnSb, mit einer Gitterkonstante *a* von 4,128 Å, zeigt schon eine Übergangstemperatur  $T_C$  von 600 K auf und im Falle von MnBi (a = 4,286 Å) beträgt  $T_C$  sogar 725 K [Tebble69]. Zudem ist beobachtbar, dass beim Phasenübergang von der ferromagnetischen B8<sub>1</sub> Phase zur paramagnetischen B31 Phase der Gitterparameter *a* sich sprungartig verkleinert [Gmelin]. Ein Zusammenhang zwischen der Curietemperatur  $T_C$  und *a* ist also gegeben. Unsere MnAs-Cluster sind im Zinkblende-Gitter von (Ga,Mn)As eingebettet. Sie besitzen demnach nicht die Gitterkonstanten von MnAs-Einkristallen (a = 3,7 Å), sondern sie sind verspannt. Ausgehend von einer Gitterkonstante von 5,65325 Å [Landolt87] bei GaAs erhält man einen Abstand *a* der Atome in der hexagonalen GaAs(111)-Ebene von 3,99 Å (= $\sqrt{\frac{1}{2}} \cdot 5,65$ Å). Die MnAs-Cluster besitzen somit eine größere Gitterkonstante *a* als ein MnAs-Einkristall und erfahren eine tensile Verspannung. Aus diesem Grunde liegt ihre Curietemperatur im Vergleich zu Einkristallen über 10 Kelvin höher.

Die tensile Verspannung der MnAs-Cluster in der (Ga,Mn)As Matrix wirkt ähnlich wie ein "negativer" Druck. Das Druck-Temperatur-Phasendiagramm von MnAs (Abbildung 3.3.45) zeigt, dass die Curietemperatur im Bereich des atmosphärische Drucks mit abnehmendem Druck zunimmt [DeBlois63b]. Ein negativer Druck kann auch durch den Einbau manch anderer chemischer Elemente in MnAs realisiert werden, wie mit Titan gezeigt wurde [Gmelin].

Dass die Erhöhung der Übergangstemperatur nicht stärker ausfällt, liegt vermutlich am c/a-Verhältnis (Abb. 2.11). Bei MnSb und MnBi liegt es bei etwa 1,42 [Tebble69], und somit unterhalb des Wertes von MnAs-Einkristallen (c/a = 1,53). Der doppelte Abstand zweier benachbarter GaAs(111)-Ebenen beträgt c = 6,53 Å ( $=\frac{2}{3} \cdot \sqrt{3} \cdot 5,65$ Å). Das c/a-Verhältnis der verspannt in die (Ga,Mn)As-Matrix eingebetteten MnAs-Cluster beträgt somit  $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,63$ . Durch den verspannten Einbau der Cluster hat sich dieses Verhältnis von den Werten für MnSb und MnBi, die im Vergleich zu MnAs beide eine deutlich höhere Curietemperatur aufweisen, also entfernt.

Aus EDX-Messungen (<u>,energy-dispersive X</u>-ray analysis") ist bekannt, dass sich die Cluster nicht nur aus Mangan und Arsen zusammensetzen, sondern auch Gallium ist in ihnen vorhanden. Das Ergebnis der EDX-Messungen lautet ( $45\pm5$ )% Mn, ( $42\pm5$ )% As und ( $13\pm4$ )% Ga [Volz01, Lampalzer02, Lampalzer03]. Diese Anwesenheit von Gallium in den MnAs-Clustern kann natürlich auch die Curietemperatur beeinflussen.

Ein Einfluss der Verspannung auf die Curietemperatur ist nicht ungewöhnlich und wird auch in anderen Materialien, wie z.B. SrRuO<sub>3</sub> [Gan98], beobachtet. Dort ändert sich die Curietemperatur um 10 K bei einer Verspannung von lediglich 0,64%. Eventuell kann man  $T_C$  beim (Ga,Mn)As/MnAs–Hybridsystem durch größere Verspannung, etwa durch Aufwachsen auf (Ga,In)As, noch weiter erhöhen.

Weitere Informationen zur Curietemperatur von MnAs sind aus der Literatur bekannt: Beim Phasenübergang ändert sich nicht nur die Kristallstruktur von MnAs, sondern auch der Gitterparameter a macht einen Sprung von 3,73 Å auf 3,67 Å bei steigender Temperatur. Zudem weist die Übergangstemperatur eine Anisotropie gegenüber der c-Achse auf. Es gibt einen Unterschied von bis zu 2,5 Kelvin, je nach Richtung des angelegten Magnetfelds.



*Abb.* 3.3.52: *Ausschnitt aus einem Magnetfeld-Temperatur Phasendiagramm* [*Bean62*]. *Die Curietemperatur unterscheidet sich für steigende und fallende Temperatur.* 

Abbildung 3.3.52 zeigt einen Ausschnitt aus einem Magnetfeld-Temperatur Phasendiagramm, welches aus [Bean62] entnommen ist. Im Nullfeld weist die Curietemperatur  $T_C$  eine Temperaturhysterese von 10 Kelvin auf.

## 3.3.3. Sonstige Erkenntnisse aus den FMR-Messungen

## a) Größenverteilung der Cluster

Im Kapitel 3.3.1 wurden die Charakteristika der winkelabhängigen FMR-Messungen an Hybridschichten mit unterschiedlichen Schichtdicken mit Hilfe von Berechnungen sehr gut beschrieben. Beim Betrachten der winkelabhängigen FMR-Messungen (Abbildung 3.3.13) fällt neben den bisher behandelten Eigenschaften jedoch noch eine weitere Besonderheit auf, der hier Beachtung geschenkt werden soll. Es ist erkennbar, dass die Größenverteilung der Cluster nicht kontinuierlich ist. Es sind deutlich einzelne Resonanzbögen zu sehen. Auch in den einzelnen Spektren, aus denen sich die Graustufendarstellungen in Abbildung 3.3.13 zusammensetzen, ist dies deutlich erkennbar, wie Abbildung 3.3.53 zeigt.



Abb. 3.3.53: FMR-Spektren der Proben #13080 (150nm), #13076 (500nm) und #13072 (1000nm). Die Spektren stammen aus den Messungen von Abbildung 3.3.13 und wurden bei einer Temperatur von 150 Kelvin aufgenommen. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass das extern angelegte Magnetfeld jeweils senkrecht zur c-Achse einer vorkommenden Clusterorientierung steht.

Dort ist für die vier unterschiedlich dicken Hybridschichten jeweils ein Spektrum dargestellt, wobei der Winkel des äußeren angelegten Magnetfelds senkrecht zu den c-Achsen der Cluster steht, deren Resonanzen in der Abbildung sichtbar sind. Wie bereits gezeigt wurde, sind die unterschiedlichen Resonanzfeldstärken  $H_{Res}$  auf unterschiedliche Formen der Cluster zurückzuführen. Um dies zu belegen, wurden einige Proben mit Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Abbildung 3.3.54 dem zeigt vergleichend TEM-Aufnahmen der 150nm, 500nm und 1000nm dicken Hybridschichten. Darin ist deutlich zu sehen, dass es verschiedene Typen von Clusterformen gibt.



Abb. 3.3.54: Vergleichende TEM-Aufnahmen der Proben #13080 (150nm), #13076 (500nm) und #13072 (1000nm). Verschiedene Typen von Clustern können unterschieden werden.

Die vier ansteigenden Schichtdicken können als verschiedene Wachstumsstadien einer dicken Schicht betrachtet werden. Die 150nm-Schicht (*#13080*) besitzt, wie in der TEM-Aufnahme in Abbildung 3.3.54 sichtbar ist, nur linsenförmige Cluster mit einem Höhe zu Breite-Verhältnis von etwa 0,4. Deswegen ist bei der FMR-Messung auch nur ein Resonanzbogen vorhanden, wobei das Minimum bei einem relativ hohen Magnetfeld von knapp 0,4 Tesla liegt (Abbildung 3.3.53). Weiteres Wachstum führt zu größeren Clustern, bei denen die Formanisotropie immer weniger zum Tragen kommt, denn das Höhe zu Breite-Verhältnis wächst und gleichzeitig werden die Resonanzfeldstärken kleiner. Dies ist im Falle der 300nm-Schicht (*#13077*), bei der das Resonanzfeld in Abbildung 3.3.53 schon rund 0,1 Tesla kleiner ist als bei der 150nm-Schicht, erkennbar. Je größer die Cluster werden, um so interessanter scheint es für sie zu sein, ein größeres Höhe zu Breite-Verhältnis zu besitzen. Die Bildung von neuen kleinen linsenförmigen Clustern ist während des Wachstums natürlich immer möglich. In den TEM-Aufnahmen der Proben #13076 (500nm) und #13072 (1000nm) ist zu sehen (Abbildung 3.3.54), dass sie an der Probenoberfläche anzufinden sind. Demnach finden sich in diesen Proben auch ferromagnetische Resonanzen von linsenförmigen Clustern (Abbildung 3.3.53).

Bei dickeren Schichten können sich Cluster nahe kommen, da einerseits ihre Durchmesser größer werden und sie sich andererseits wegen der Dynamik des Wachstumsprozesses bei hoher Temperatur ständig in Bewegung befinden. Sie können sich wie Wassertropfen zusammenschließen, wie etwa in der AFM-Aufnahme in Abbildung 3.3.55 zu sehen ist. Dort sind Cluster erkennbar, die so aussehen, als ob sie sich schon mehrfach aus kleineren Clustern zusammengeschlossen haben. Diese Cluster sind nicht mehr so linsenförmig und ihr Resonanzbogen bei der winkelabhängigen FMR-Messung ist zu kleineren Magnetfeldern hin verschoben.



*Abb.* 3.3.55: *AFM-Aufnahme der Probe* #13076 (500nm).

Erwähnenswert ist ebenfalls, dass schon bei der lediglich 150nm dicken Schicht Clusterwachstum auftritt. Die Oberfläche ist übersät mit Clustern und bei FMR-Messungen ist die Resonanzabsorption deutlich und rauschfrei messbar, wie auf den vorhergehenden Seiten zu sehen war. Für mögliche spätere Anwendungen ist dies, besonders im Hinblick auf eine Miniaturisierung des Bauelements, eine wichtige Information. Dennoch kann die Schicht für Bauelemente nicht beliebig dünn gewählt werden, da sowohl die Gesamtmagnetisierung als auch die Curietemperatur mit der Schichtdicke abnehmen. Je kleiner die Cluster sind, desto kleiner ist ihre ferromagnetische Übergangstemperatur. Im Vergleich zu dickeren Schichten ist sie bei der 150nm-Schicht schon um 10 Kelvin gesunken, wie temperaturabhängige FMR-Messungen zeigen. Da Bauelemente möglichst ohne zusätzliche Kühlung arbeiten sollten, ist dies zu bedenken.

## b) Einfluss der magnetischen Dipol-Wechselwirkung

Die Tatsache, dass die ferromagnetischen Cluster sich alle in der gewachsenen Schicht und somit in einer Ebene befinden, wurde bisher noch nicht berücksichtigt. Natürlich "spüren" sich die magnetischen Cluster aufgrund der magnetischen Dipol-Wechselwirkung gegenseitig. Doch hätte dies bei der Beschreibung der FMR berücksichtigt werden müssen?

Die ferromagnetischen MnAs-Cluster sind magnetische Dipole und besitzen ein magnetisches Dipolmoment  $\overline{m}$ . Dabei ist jeder dieser magnetischen Dipole von einem Magnetfeld  $\overline{H}$  umgeben, dass von ihm selbst verursacht wird. Dieses Magnetfeld  $\overline{H}$  kann an einem Ort mit dem Abstandsvektor  $\overline{r}$  beschrieben werden durch:

(SI) 
$$\vec{H} = \frac{1}{4\pi} \left( \frac{3(\vec{m} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{m}}{r^3} \right)$$
 (3.3.32)

Es nimmt demnach mit  $r^{-3}$  ab. Für die potentielle Energie eines magnetischen Dipols in einem Magnetfeld gilt:

(SI) 
$$E = -\overline{m} \cdot \overline{B}$$
 (3.3.33)

Die Energie ist somit am kleinsten, wenn der magnetische Dipol entlang des wirkenden Magnetfelds orientiert ist.

Im Folgenden soll die magnetische Dipol-Wechselwirkung anhand der Cluster der 150nm dicken (Ga,Mn)As/MnAs-Hybridschicht (#13080) betrachtet werden. Diese Cluster sind laut TEM-Untersuchungen linsenförmig und besitzen eine Ausdehnung von etwa (35x35x14)nm. Ihr Volumen beträgt demnach etwa  $9,0\cdot10^{-24}$ m<sup>3</sup>. Wird das magnetische Moment pro Mn-Atom als  $3,4\cdot\mu_B$  angenommen [Akinaga98, Adachi98, Shimada99] und die Teilchendichte  $n_{Mn}$  der magnetischen Mn-Atome im Cluster als  $2,9595\cdot10^{28}$ m<sup>-3</sup>, so folgt für das magnetische Moment eines Clusters:

(SI) 
$$m = V \cdot n_{Mn} \cdot 3.4 \mu_B$$
 (3.3.34)  
= 9,0 \cdot 10^{-24} m^3 \cdot 2.9595 \cdot 10^{28} m^{-3} \cdot 3.4 \cdot 9.274 \cdot 10^{-24} Am^2  
= 8.38 \cdot 10^{-18} Am^2



Abb. 3.3.56: Logarithmische Darstellung des Magnetfelds eines Clusters in der Ebene senkrecht zum magnetischen Dipolmoment  $\overline{m}$ , welches als  $m=8,38\cdot10^{-18}Am^2$  angenommen wird (siehe Text).

In Abbildung 3.3.56 ist die Stärke des von diesem Cluster hervorgerufenen Magnetfelds in der Ebene senkrecht zum magnetischen Dipolmoment gegen den Abstand r zum Cluster logarithmisch aufgetragen. Ist der Abstand größer als 40nm, so ist das Magnetfeld bereits kleiner als 10mT.

Jedoch ist der Abstand der Cluster in Wirklichkeit sogar etwa 90nm, was aus der AFM-Aufnahme in Abbildung 3.3.14 erkennbar ist, da die Clusterdichte der 150nm dicken Probe etwa 130 Cluster/µm<sup>2</sup> beträgt. Demnach erfährt ein Cluster vom nächsten Nachbarn lediglich ein Magnetfeld von etwa 1mT!

Unter der Annahme, alle Cluster würden auf kartesischen Gitterplätzen in der *x-y* Ebene mit einem Abstand zum nächsten Nachbarn von 90nm sitzen und ihre magnetischen Dipolmomente wären alle entlang der *x*-Richtung orientiert, folgt, dass am Ort eines Clusters ein Magnetfeld von 5,2mT aufgrund aller anderen Cluster herrscht. Dieses Magnetfeld ist so klein, dass es bei der Auswertung von FMR-Messungen nicht berücksichtigt werden muss. Allerdings sind die Cluster dieser 150nm dünnen Schicht auch sehr klein im Vergleich zu dickeren Schichten. Jedoch ist zu bedenken, dass dieses Magnetfeld bei Proben mit einer größeren gesamten Magnetisierung nicht zwangsläufig größer ist, was aus folgendem Modell deutlich wird:



*Abb. 3.3.57: Schematische Darstellung im Text behandelten unterschiedlichen Clusterverteilungen* 

Angenommen, die Summe der magnetischen Momente aller Cluster sei  $m_{ges}$ . Falls dieses gesamte magnetische Moment auf viele kleine Cluster verteilt ist (kleine geschlossene Kreise in Abbildung 3.3.57), so ist das Magnetfeld, welches aufgrund der anderen Cluster auf einen Cluster wirkt, im Vergleich zu einer Verteilung auf wenigere und größere Cluster (große offene Kreise in Abbildung 3.3.57) größer. Für den in Abbildung 3.3.57 dargestellten Fall, dass der Abstand der kleinen Cluster zueinander *halb so groß* ist wie bei den dargestellten großen Clustern, ist das wirkende Magnetfeld schon *doppelt so groß*! Dies liegt daran, dass das Dipolfeld eines magnetischen Dipols laut Gleichung (3.3.32) zwar einerseits mit dem magnetischen Moment linear zunimmt, andererseits jedoch mit dem Abstand kubisch abnimmt. Dies ist zu bedenken, denn während des dynamischen Wachstumsprozesses einer Schicht schließen sich hin und wieder benachbarte Cluster zusammen, wodurch das interne Feld der Probe geschwächt wird.

Doch wie muss eine (Ga,Mn)As/MnAs-Hybridschicht aussehen, damit dieses Magnetfeld, welches natürlich auch auf den (Ga,Mn)As-Mischkristall wirkt, größer ist? Denn wenn es möglich wäre, Proben zu wachsen, die ein hinreichend großes inneres Magnetfeld aufweisen, so könnte der Ferromagnetismus der Cluster auch in optischen Experimenten direkt nachgewiesen werden. Am vielversprechendsten sind Schichten, die auf (111)-Substrat gewachsen sind, denn bei ihnen ist die Schicht gleichzeitig leichte Magnetisierungsebene der Cluster, die bei FMR-Experimenten den größten Beitrag liefern. Die magnetischen Momente der einzelnen Cluster können sich kollektiv parallel zueinander ausrichten. Weiterhelfen könnten auch Übergitterproben, denn bei dicken (Ga,Mn)As/MnAs-Hybridschichten befinden sich die magnetischen Cluster üblicherweise an der Oberfläche, wodurch der größte Teil der Hybridschicht von den magnetischen Dipolfeldern der Cluster nichts spürt. Übergitterproben, bei denen sich eine magnetische Schicht und eine dünne AlAs-Schicht abwechseln, wie sie von der japanischen Gruppe um Prof. Masaaki Tanaka gewachsen werden [Shimizu01, Shimizu02a, Shimizu02b, Tanaka01], könnten eine Alternative sein.

# 4. Optische und magnetooptische Untersuchungen

Nachdem sich das letzte Kapitel ausführlich den magnetischen und strukturellen Eigenschaften der MnAs-Cluster widmete, werden in diesem Kapitel die magnetooptischen Eigenschaften des (Ga,Mn)As-Mischkristalls behandelt. Dazu werden zunächst die theoretischen Grundlagen und die experimentellen Methoden vorgestellt. Anschließend werden die Ergebnisse gezeigt, die von verschiedenen Messmethoden resultieren, und letztlich werden sie diskutiert.

# 4.1. Theoretische Grundlagen

Die Situation in einem semimagnetischen Halbleiter wie (Ga,Mn)As ist recht komplex und es ist nicht möglich, das Vielteilchenproblem exakt zu lösen. Um die magnetooptischen Eigenschaften dennoch ordentlich beschreiben zu können, betrachtet man die einzelnen vorkommenden Wechselwirkungen separat und fügt sie hinterher zu einem harmonischen Ganzen zusammen.



Abb. 4.1.1: Schematische Darstellung der magnetischen Wechselwirkungen eines verdünnten magnetischen Halbleiters im externen Magnetfeld nach [Klar96].

In Abbildung 4.1.1. sind die magnetischen Wechselwirkungen eines verdünnten magnetischen Halbleiters im externen Magnetfeld nach [Klar96] schematisch dargestellt. Auf den folgenden Seiten werden ihre theoretischen Grundlagen im Detail behandelt.

Einerseits handelt es sich dabei um Wechselwirkungen (WW), die auch bei nichtmagnetischen Halbleitern vorhanden sind:

a) WW zwischen den Bandzuständen und dem Magnetfeld

Andererseits sind es Wechselwirkungen, die aufgrund des Mangans auf Anionenplatz zusätzlich eine wichtige Rolle spielen:

b) WW zwischen den Mn-Ionen und dem Magnetfeld

c) WW zwischen den Mn-Ionen und den Bandzuständen (sp-d Austausch-WW)

d) d-d Austausch-WW

## a) WW zwischen den Bandzuständen und dem Magnetfeld

In diesem Unterkapitel werden die Themen beschrieben, die zum Verständnis der optischen Eigenschaften eines nicht-magnetischen Halbleiters (wie GaAs) im Magnetfeld notwendig sind. Dazu gehören die Bandstruktur des Halbleiters, der Zeeman-Effekt, optischen Auswahlregeln und diamagnetische Effekte.

#### **Bandstruktur**

Im Falle eines Kristalls muss beim Hamiltonoperator ein gitterperiodisches Potential  $V(\bar{r})$  berücksichtigt werden. Es besitzt die gleiche Symmetrie, wie das Kristallgitter und ist gegenüber einer Translation um den Gittervektor  $\bar{R}$  invariant:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \tag{4.1.1}$$

Im Einelektronenbild ist die Bewegungsgleichung eines Teilchens im Kristall ohne Magnetfeld gegeben durch:

$$\left\{\frac{\vec{p}^{2}}{2m}+eV(\vec{r})-\frac{\mu_{B}}{\hbar mc}\left[\nabla V(\vec{r})\times\vec{p}\right]\cdot\vec{\sigma}\right\}\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$$
(4.1.2)

In der geschweiften Klammer steht der Hamiltonoperator. Er setzt sich aus drei Bestandteilen zusammen: Der kinetischen Energie des Teilchens mit seinem Impuls  $\bar{p}$ und seiner Masse *m*, der potentiellen Energie des Teilchens im periodischen Kristallgitter und aus der Spin-Bahn-Wechselwirkung, bei der Spin und Bahndrehimpuls des Teilchens miteinander wechselwirken.  $\bar{\sigma}$  sind die Pauli'schen<sup>\*</sup> Spinmatrizen. Für periodische Potentiale besitzen die Lösungen der Schrödingergleichung laut Bloch'schem<sup>+</sup> Theorem [Bloch28] folgende Form:

$$\psi(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$
(4.1.3)

Dies sind Bloch-Wellen. Sie setzten sich aus einem gitterperiodischen Teil und einer Einhüllenden in Form einer ebenen Welle zusammen. Der gitterperiodische Teil ist ebenfalls gegenüber Translation um einen Gittervektor  $\overline{R}$  invariant:

$$u_{n,\bar{k}}(\bar{r}) = u_{n,\bar{k}}(\bar{r} + \bar{R})$$
(4.1.4)

Um die Bandstruktur zu berechnen, wurden in der Vergangenheit verschiedene *ab initio*-Methoden entwickelt ("*Pseudopotentialverfahren"*, "*Tight binding"*), auf die in dieser Arbeit jedoch nicht eingegangen werden soll.

Abbildung 4.1.2 zeigt die Bandstruktur von GaAs (berechnet mit Hilfe des Pseudopotentialverfahrens). Die Abszisse zeigt verschiedene Wellenvektoren  $\vec{k}$  aus der ersten Brillouinzone. L,  $\Gamma$ , X und K sind Punkte hoher Symmetrie und  $\Delta$ ,  $\Lambda$  sowohl  $\Sigma$  sind Wege von einem dieser Punkte zu einem anderen, wie in Abbildung 4.1.3 zu sehen ist:

- $\Gamma$  ist das Zentrum der Brillouinzone ( $\bar{k} = 0$ ). Es ist der Punkt mit der höchsten Symmetrie.
- [100] ist die Richtung von  $\Gamma$  nach X und wird mit  $\Delta$  bezeichnet.
- [110] ist die Richtung von  $\Gamma$  nach K und wird mit  $\Sigma$  bezeichnet.
- [111] ist die Richtung von  $\Gamma$  nach L und wird mit  $\Lambda$  bezeichnet.

<sup>\*</sup> Wolfgang Pauli, geb. 1900 in Wien, gest. 1958 in Zürich, Nobelpreis 1945

<sup>&</sup>lt;sup>+</sup> Felix Bloch, geb. 23.10.1905 in Zürich, gest. 10.9.1983; Wegbereiter im Gebiet der kernmagnetischen Resonanz (NMR); Nobelpreis 1952



Abb. 4.1.2: Bandstruktur von GaAs aus [Yu99].



Abb. 4.1.3: Reziprokes Gitter mit der erste Brillouinzone eines Zinkblende-Kristalls aus [Yu99]. Punkte und Achsen hoher Symmetrie sind darin eingezeichnet. Es werden griechische Buchstaben innerhalb der Brillouinzone und lateinische Buchstaben auf der Oberfläche der Brillouinzone benutzt.

Auf der Ordinate in Abbildung 4.1.2 ist die Energie aufgetragen. Unterhalb von 0eV befinden sich die gefüllten Valenzbänder und oberhalb die leeren Leitungsbänder. Für die wichtigsten Übergänge von GaAs sind in Tabelle 4.1.1 die Übergangsenergien bei tiefen Temperaturen zusammen mit ihrer Nomenklatur aufgelistet. Außerdem ist dort angegeben, wo man den Übergang in der Bandstruktur finden kann.

		E [eV]	λ [nm]
E <sub>0</sub>	$\Gamma_{8V} - \Gamma_{6C}$	1,5192	816,1
$E_0 + \Delta_0$	$\Gamma_{7V} - \Gamma_{6C}$	1,859	666,9
E <sub>1</sub>	$L_{4,5V}-L_{6C}$	3,017	411,0
$E_1 + \Delta_1$	$L_{6V} - L_{6C}$	3,245	382,1
E´o	$\Gamma_{8V} - \Gamma_{7C}$	4,488	276,3
$E'_0 + \Delta'_0$	$\Gamma_{8V} - \Gamma_{8C}$	4,659	266,1
E <sub>2</sub>	$X_{7V} - X_{6C}$	4,937	251,1

Tabelle 4.1.1: Die wichtigsten Übergangsenergien von GaAs bei tiefen Temperaturen nach [Landolt87].



Abb. 4.1.4: Schematische Darstellung der Bandstruktur von GaAs am  $\Gamma$ -Punkt.

Zu den wichtigsten charakteristischen Größen eines Halbleiters zählt die Bandlücke. Sie wird mit  $E_g$  oder auch  $E_0$  bezeichnet und ist die energetisch kleinste Lücke zwischen dem am höchsten besetzten Valenzband (VB) und dem am niedrigsten besetzten Leitungsband (LB). Durch Absorption von Photonen, deren Energie größer als die Bandlücke  $E_g$  ist, kann der Kristall Elektron-Loch-Paare erzeugen. Elektron und Loch können sich unabhängig voneinander durch den Kristall bewegen. Allerdings wirkt zwischen ihnen eine anziehende Coulomb-Wechselwirkung. Deswegen können sie in einen gebundenen Zustand übergehen, der als *Exziton* bezeichnet wird. Um ausgehend vom gefüllten Valenzband mittels Photonenabsorption ein Exziton zu bilden, reicht eine etwas kleinere Energie als  $E_g$  aus, denn die Bildung von Exzitonen ist energetisch begünstigt (Exzitonenbindungsenergie).

Da GaAs ein direkter Halbleiter ist, befindet sich dort die Bandlücke am  $\Gamma$ -Punkt. Da fast alle wichtigen optischen Experimente dieser Arbeit an der Bandlücke durchgeführt wurden, ist dieser Bereich, der in Abbildung 4.1.2 mit einer Linie eingerahmt ist, schematisch in Abbildung 4.1.4 noch einmal vergrößert dargestellt.

Mit Hilfe von k·p-Störungsrechnung kann die Bandstruktur in der Nähe des Γ-Punktes beschrieben werden. Dabei werden für einen Zinkblende-Kristall üblicherweise die Basisfunktionen aus dem Pidgeon-Brown Modell [Pidgeon66, Leung73] verwandt. Die Basisvektoren in der gebräuchlichen Notation lauten dann nach Luttinger und Kohn [Luttinger55]:

Für das  $\Gamma_6$  Leitungsband:

$$\Psi_{\Gamma_{6}} \left\{ \begin{array}{c} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle_{\Gamma_{6}-LB} = |S^{\uparrow}\rangle \\ | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle_{\Gamma_{6}-LB} = |iS^{\downarrow}\rangle \end{array} \right.$$

Für das  $\Gamma_8$  Valenzband:

(4.1.6)

(4.1.5)

$$\Psi_{\Gamma_{8}} \begin{cases} |\overset{3}{}_{2}, \overset{3}{}_{2}\rangle_{\Gamma_{8}-VB} = \frac{1}{\sqrt{2}} | (X+iY) \uparrow \rangle \\ |\overset{3}{}_{2}, \overset{1}{}_{2}\rangle_{\Gamma_{8}-VB} = \frac{i}{\sqrt{6}} | [ (X+iY) \downarrow -2Z \uparrow ] \rangle \\ |\overset{3}{}_{2}, -\overset{1}{}_{2}\rangle_{\Gamma_{8}-VB} = \frac{1}{\sqrt{6}} | [ (X-iY) \uparrow +2Z \downarrow ] \rangle \\ |\overset{3}{}_{2}, -\overset{3}{}_{2}\rangle_{\Gamma_{8}-VB} = \frac{i}{\sqrt{2}} | (X-iY) \downarrow \rangle \end{cases}$$

Für das  $\Gamma_7$  Valenzband:

$$| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle_{\Gamma_7 - VB} = \frac{1}{\sqrt{3}} | \left[ (X - iY) \downarrow + Z \uparrow \right] \rangle$$
$$| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle_{\Gamma_7 - VB} = \frac{i}{\sqrt{3}} | \left[ -(X - iY) \uparrow + Z \downarrow \right] \rangle$$

(4.1.7)

Dabei stehen  $\uparrow$  und  $\downarrow$  für die korrespondierenden Spinfunktionen von "*Spin up"* und "*Spin down"*. *S*, *X*, *Y* und *Z* sind die Kohn-Luttinger-Amplituden [Luttinger55]. Sie besitzen *s*, *p<sub>x</sub>*, *p<sub>y</sub>* und *p<sub>z</sub>*-Symmetrie.

Am  $\Gamma$ -Punkt ist das Leitungsband (LB) *s*-artig und seine Bahndrehimpulsquantenzahl entspricht L=0. Der Gesamtdrehimpuls ist somit gleich dem Elektronenspin (J=S=1/2) und seine *z*-Komponente kann zwei Werte annehmen ( $m_J=\pm 1/2$ ).

Das Valenzband (VB) hingegen ist *p*-artig (L=1). In Kombination mit dem Elektronenspin sind sechs Zustände im VB beobachtbar:

J=1/2 und  $m_J=\pm 1/2$ , sowie J=3/2 und  $m_I=\pm 3/2$  oder  $\pm 1/2$ .

Aufgrund der Spin-Bahn Wechselwirkung ist die Energieentartung der J=1/2 und J=3/2-Bänder aufgehoben. Deshalb liegt das J=1/2-Band (engl. splitt-off band "so") für GaAs am  $\Gamma$ -Punkt um 0,34eV niedriger.

Das J=3/2-Band ist für die Quantenzahlen  $m_J=\pm 3/2$  sowie  $\pm 1/2$  am Γ-Punkt entartet. Jedoch besitzen die Bänder  $m_J=\pm 3/2$  und  $\pm 1/2$  nicht die gleichen Krümmungen. Sie sind umgekehrt proportional zu den effektiven Massen ihrer Ladungsträger. Dementsprechend werden die Bänder "Leichtlochband" (light hole, "lh";  $m_J=\pm 1/2$ ) und "Schwerlochband" (heavy hole, "hh";  $m_J=\pm 3/2$ ) genannt. Bei Quantenwellstrukturen oder auch durch Verspannung kann die Entartung am Γ-Punkt aufgehoben werden.

#### Zeeman-Effekt<sup>\*</sup>

Wirkt ein Magnetfeld auf die Probe ein, so wird sowohl die Entartung des *s*-artigen Leitungsbandes als auch des *p*-artigen Valenzbandes am  $\Gamma$ -Punkt aufgehoben.

Bereits 1895 sagte Prof. Hendrik Antoon Lorentz<sup>\*</sup> (Leiden University) voraus, dass sowohl Emissionslinien als auch Absorptionslinien in einem Magnetfeld aufspalten müssten. Und tatsächlich bestätigte ein Jahr später sein Mitarbeiter Pieter Zeeman experimentell diese Vorhersage. Heute ist dieses Verhalten unter dem Namen "Zeeman-Effekt" bekannt.

<sup>\*</sup> Pieter Zeeman (Niederlande), geb. 1865, gest. 1943, Nobelpreis 1902

<sup>\*</sup> Hendrik Antoon Lorentz, geb. 1853, gest. 1928; erhielt im Jahre 1902 zusammen mit Pieter Zeeman den Nobelpreis der Physik für ihre Arbeiten über den Einfluss von Magnetismus auf Strahlung.

Physikalisch wird dieser Effekt deutlich beim Betrachten der magnetischen Energie, welche durch ein magnetisches Moment  $\bar{\mu}^J$  eines Drehimpulses  $\bar{J}$  im Magnetfeld  $\bar{B}$  ( $\bar{B}$  sei parallel zu  $\bar{z}$ ) hervorgerufen wird:

$$E_{Zee} = -\vec{\mu}^{J} \cdot \vec{B}$$

$$= -\mu_{z}^{J} \cdot \mu_{0} \cdot H$$

$$E_{Zee}(m_{J}) = g \cdot \mu_{B} \cdot m_{J} \cdot \mu_{0} \cdot H$$

$$(4.1.9)$$

Dabei ist  $\vec{\mu}^J$  das zum Spin  $\vec{J}$  dazugehörige magnetische Moment,  $\mu_z^J$  dessen *z*-Komponente,  $\mu_0$  ist die magnetische Feldkonstante (siehe Fundamentalkonstanten im Anhang) und  $\mu_B$  ist das Bohrsche<sup>#</sup> Magneton.

Es gilt:  $\mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{2 \cdot m_e} = 9,2741 \cdot 10^{-24} Am^2$ Sowie:  $m_J = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J \quad (2J + 1 \text{ Werte})$ Und:  $\mu_z^J = -g \cdot \mu_B \cdot m_J$ 

Der *g*-Faktor wird aus der Bandstruktur bestimmt und unterscheidet sich für Elektronen und Löcher. Während er bei Elektronen eher isotrop ist, ist er für Löcher in der Regel anisotrop. Der Elektron *g*-Faktor von GaAs besitzt nach [Oestreich95, Oestreich96] einen Wert von  $g_e = -0.44$ .



Abb. 4.1.5: Zeeman-Effekt am Beispiel von GaAs. Die nach Dipol-Auswahlregeln erlaubten Übergänge vom  $\Gamma_6$ -Leitungsband zum  $\Gamma_8$ -Valenzband sind eingezeichnet. Für zirkular polarisiertes Licht ist zudem noch die relative Intensität der Übergänge notiert. Schwerlochübergänge sind drei mal wahrscheinlicher als Leichtlochübergänge.

<sup>&</sup>lt;sup>#</sup> Niels Bohr (Dänemark), geb. 1885, gest. 1962, Nobelpreis 1922

Der Zeeman-Effekt wird am  $\Gamma$ -Punkt durch Gleichung (4.1.9) beschrieben. Er führt dazu, dass Valenzband und Leitungsband gemäß der Quantenzahl  $m_J$  in (2*J*+1) äquidistante Niveaus aufspalten, wie in Abbildung 4.1.5 zu sehen ist. Die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Niveaus ist proportional zum angelegten Magnetfeld.

#### Optische Auswahlregeln und Übergangswahrscheinlichkeiten

Auch bei Halbleitern können für *k*=0 die Dipol-Auswahlregeln benutzt werden:

$$\Delta l = \pm 1.$$
 (4.1.10a)  
 $\Delta m_J = 0, \pm 1.$  (4.1.10b)

In Abbildung 4.1.5 sind für GaAs die Übergänge vom *p*-artigen Valenzband zum *s*artigen Leitungsband eingezeichnet, die nach diesen Auswahlregeln erlaubt sind. Da ein Lichtquant immer einen Drehimpuls vom Betrag 1 $\hbar$  mitnimmt, finden Übergänge immer nur zwischen Zuständen statt, deren Drehimpulsquantenzahl *l* sich um eins unterscheiden. Für  $\Delta m_J = \pm 1$  besitzt das Lichtquant in *z*-Richtung (d.h. in Richtung des Magnetfeldes) eine Drehimpulskomponente von  $\pm \hbar$ . Das Licht ist dann zirkular polarisiert und es kann in Faraday<sup>+</sup>-Geometrie, bei der die Ausbreitungsrichtung des Lichts parallel zum Magnetfeld ist, detektiert werden. Hingegen wird im Falle von  $\Delta m_J$ = 0 kein Licht in *z*-Richtung emittiert. Es handelt sich dann um  $\pi$ -polarisiertes Licht. Dies ist nicht zirkular, sondern linear polarisiert und wird senkrecht zur *z*-Richtung abgestrahlt, d.h. es kann in Voigt<sup>+</sup>-Geometrie, bei der die Ausbreitungsrichtung des Lichts senkrecht zum Magnetfeld ist, detektiert werden. In folgender Tabelle sind die verschiedenen Fälle noch einmal übersichtlich dargestellt:

$\Delta m_J = +1$	$\sigma^{+}$	rechts zirkular polarisiert
$\Delta m_J = -1$	σ	links zirkular polarisiert
$\Delta m_J = 0$	π	wird nicht in z-Richtung emittiert

Tabelle 4.1.2: Auflistung der möglichen Polarisationen von Lichtquanten, die bei Übergängen in einem GaAs-Volumenhalbleiter beobachtet werden können. Der Wert von  $\Delta m_J$  bezieht sich dabei auf den Fall der Anregung.

<sup>&</sup>lt;sup>+</sup> Michael Faraday (England), geb. 1791, gest. 1867, Entdecker der elektromagnetischen Induktion, der elektromagnetischen Rotation, des magneto-optischen Effekts, des Diamagnetismus, der Feldtheorie und vielem mehr

<sup>&</sup>lt;sup>+</sup> Woldemar Voigt, geb. 2.9.1850 in Leipzig, gest. 1919; ab 1883 in Leiter der mathematischen Physik in Göttingen; lieferte wichtige Arbeiten zur Magnetooptik

Durch Einstrahlung von zirkular polarisiertem Licht ( $\sigma^+$  oder  $\sigma^-$ ), dessen Energie gleich der Bandlücke  $E_0$  ist, ist es möglich, eine Spinpolarisierung der Elektronen im Leitungsband zu erzeugen. Mit Hilfe von Fermis<sup>\*</sup> Goldener Regel können die Übergangswahrscheinlichkeiten für die einzelnen Übergänge vom Valenzband zum Leitungsband, die in Abbildung 4.1.5 eingezeichnet sind, berechnet werden. Demnach sind die Übergänge, bei denen das Schwerloch ( $m_J=\pm 3/2$ ) beteiligt ist, drei mal wahrscheinlicher als Übergänge mit dem Leichtloch ( $m_J=\pm 1/2$ ). Wird z.B.  $\sigma^+$ polarisiertes Licht eingestrahlt, so ist das  $m_J=+1/2$ -Niveau drei mal stärker besetzt als das  $m_J=-1/2$ -Niveau. Die Spinpolarisation P im Leitungsband, die sich mit Hilfe der Besetzungszahlen für Spin up ( $N_T$ ) und Spin down-Zustände ( $N_d$ ) berechnet, ergibt:

$$P = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) / (N_{\uparrow} + N_{\downarrow}) = (3-1) / (3+1) = 0,5$$
(4.1.11)

Im Experiment wird dieser theoretische Grenzwert von 50% Polarisation (für Zinkblende-Kristalle) allerdings nicht beobachtet, da die Elektronen bis zur ihrer Detektion im Experiment ständigen Streumechanismen ausgesetzt sind und somit ihre Polarisation verlieren. Pierce et al. haben 1976 eine Spinpolarisation von 40% bei GaAs gemessen [Pierce76].

#### **Diamagnetische Effekte**

Die Bandlückenenergie von GaAs oder (Ga,Mn)As erfährt im Magnetfeld eine Blauverschiebung, wie Messungen zeigen (Abbildung 4.3.21). Dies liegt an diamagnetischen Effekten.

Eine quantenmechanische Behandlung führt zum Ergebnis, dass im Falle von Exzitonen (Coulomb-WW überwiegt) die zusätzliche Energie aufgrund diamagnetischer Effekte proportional zum Quadrat des angelegten Magnetfeldes ist [Klingshirn95, Blundell01]:

$$\Delta E = \gamma \cdot B^2 \tag{4.1.12}$$

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Enrico Fermi, geb. 29.9.1901 in Rom, gest. 28.11.1954 in Chicago; erhielt 1938 den Nobelpreis, aber ausgerechnet für den größten Irrtum seiner Karriere; baute den ersten in Betrieb gesetzten Kernreaktor der Geschichte (2. Dezember 1942); 1943 ging er nach Los Alamos und beteiligte sich dort am Atombombenprojekt, dem "Manhattan-Projekt" (!)

 $\gamma$  ist der "Diamagnetische Koeffizient". Er hängt ab von der reduzierten Masse des Exzitons und von dessen Radius [Bryant96, Miura02, Akahane01, Wang96].

Für Materialien, bei denen die Coulomb-WW keine so große Rolle spielt, d.h. im Falle freier Ladungsträger, kommt es hingegen zur Landau-Quantisierung, deren Energie nur linear zum Magnetfeld *B* ist [Klingshirn95, Landau30].

Diamagnetische Effekte treten bei allen Materialien auf. Jedoch fallen sie nicht immer auf, da sie oftmals von weitaus stärkerem Paramagnetismus oder Ferromagnetismus überlagert werden. Reinen Diamagnetismus findet man nur bei Materialien, die kein permanentes magnetisches Moment besitzen.

So ist z.B. GaAs diamagnetisch, und obwohl die hier untersuchten (Ga,Mn)As-Proben paramagnetisch sind, findet man bei ihnen eine Blauverschiebung im Magnetfeld gemäß Gleichung (4.1.12).

Übrigens wurde der Diamagnetismus ebenfalls von Michael Faraday, dessen Name ebenso mit vielen anderen Dingen in Verbindung gebracht wird, entdeckt. Am 4. November 1845 hängte er ein Stück Glas zwischen die Pole eines Elektromagneten und entdeckte eine Art des Magnetismus, die er Diamagnetismus nannte.

## b) WW zwischen den Mn-Ionen und dem Magnetfeld

Falls ein Magnetfeld auf die Mangan-Ionen der in dieser Arbeit untersuchten (Ga,Mn)As-Mischkristalle einwirkt, so verhalten sich diese paramagnetisch, da die Mangan-Konzentrationen der Proben aufgrund des Wachstums mittels MOVPE klein sind (vgl. magnetisches Phasendiagramm in Abbildung 2.3). In diesem Unterkapitel wird nun beschrieben, was das bedeutet und welche Konsequenzen daraus resultieren.

#### Beschreibung von (III,Mn)V in der paramagnetischen Phase

Ursache für die interessanten magnetischen Eigenschaften von Mangan-haltigen verdünnten magnetischen Halbleitern ist die mit fünf Elektronen exakt halb gefüllte 3d-Schale des Mangans (Anmerkung: Da Mangan in (III,Mn)V-Halbleitern ein Akzeptor ist, muss zunächst die Frage geklärt werden, ob es sich dabei um eine  $3d^4$ - oder um eine  $3d^5$  plus Loch-Konfiguration handelt. In Kapitel 4.3.2 wird gezeigt werden, dass die zuletzt genannte Möglichkeit der Realität entspricht.). Nach dem Pauli-Prinzip (auch Pauli'sches Ausschließungsprinzip genannt) können sich die Fermionen eines Systems nicht gleichzeitig im gleichen Quantenzustand befinden. Unter Berücksichtigung dieses Prinzips, sowie unter Beachtung der Hund'schen<sup>\*</sup> Regel, nach der sich der Gesamtspin eines Atoms aus den Spins einer nicht abgeschlossenen Schale so zusammensetzt, dass die Spinquantenzahl *S* größtmöglich wird, ergibt sich, dass die fünf in der 3d-Schale enthaltenen Spins alle parallel zueinander ausgerichtet sind und der Gesamtspin S=5/2 beträgt. Diese Anordnung ist energetisch sehr günstig. Es würde 6 bis 7eV Energie kosten [Haas88], ein Elektron mit entgegengesetztem Spin in diese Schale hinzuzufügen. Faktisch kann diese Schale also als abgeschlossen angesehen werden.

3d-Schale:



Für die folgende Behandlung des Paramagnetismus in verdünnten magnetischen Halbleitern werden nun diese Annahmen getroffen:

 Wegen der kleinen Mangankonzentration der hier untersuchten Proben (x<1%), kann die Wechselwirkung zwischen den Mangan-Spins untereinander vernachlässigt werden.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Friedrich Hund, geb. 1896 in Karlsruhe, gest. 1997 in Göttingen im Alter von 101 Jahren; studierte nach seinem Militärdienst im ersten Weltkrieg auch an der Philipps-Universität Marburg

- Das angelegte Magnetfeld sei entlang der z-Achse orientiert ( $\vec{H} = (0,0,H_z)$ ).
- Die Russel-Saunders Kopplung<sup>o</sup> (auch bekannt unter *L-S* Kopplung) sei anwendbar auf die 3*d*-Schale des Mangans
- *L* sei 0

Die im Material enthaltenen Spins versuchen sich parallel zum angelegten Magnetfeld  $\vec{H}$  auszurichten. Allerdings werden sie mit steigender Temperatur immer mehr daran gehindert. Die sich in einem paramagnetischen Material einstellende Magnetisierung  $\vec{M}$  wird also proportional zum Quotienten H/T sein. Im Nullfeld richten sich die Spins zufällig aus.

Nach der im Anhang beschriebenen "*Herleitung der Brillouinfunktion"* folgt für die mittlere Magnetisierung:

$$\langle M_z \rangle = N_K \cdot x \cdot g_L \cdot S \cdot \mu_B \cdot B_S(a)$$
 (4.1.13)

Darin enthalten ist die Brillouinfunktion<sup>\*</sup>  $B_S(a)$ :

$$B_{S}(a) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{coth}\left(a \cdot \frac{2S+1}{2S}\right) - \frac{1}{2S} \operatorname{coth}\left(a \cdot \frac{1}{2S}\right)$$
(4.1.14)

mit: 
$$\operatorname{coth}(x) = \frac{\exp(x) + \exp(-x)}{\exp(x) - \exp(-x)}$$
 (4.1.15)

und: 
$$a \equiv \frac{g_L \cdot S \cdot \mu_B \cdot \mu_0 \cdot H}{k_B T}$$
 (4.1.16)

Sowohl die mittlere Magnetisierung  $\langle M_z \rangle$  als auch der mittlere Spin pro Manganatom  $\langle S_z \rangle$  ist proportional zur Brillouinfunktion  $B_S(a)$ , denn aus den Gleichungen (A.8) und (4.1.13) folgt:

$$\left\langle S_{z}\right\rangle = -S \cdot B_{S}(a) \tag{4.1.17}$$

<sup>&</sup>lt;sup>o</sup> Henry Norris Russell (USA), geb. 1877, gest. 1957

Frederick Albert Saunders (USA), geb 1875, gest. 1963

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Léon Brillouin (1889-1969), modifizierte u.a. die Theorie des Paramagnetismus und führte 1927 die nach ihm benannte Funktion ein.



Abb. 4.1.6: Brillouinfunktion  $B_S(a)$  für S=5/2 und  $g_L=2$  in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld. Die Funktion ist für Temperaturen von 1,8; 4 und 10 Kelvin abgebildet.

Abbildung 4.1.6 zeigt die Magnetfeldabhängigkeit der Brillouinfunktion  $B_S(a)$  mit typischen Parametern von Mangan-haltigen verdünnten magnetischen Halbleitern  $(S=5/2 \text{ und } g_L=2)$  bei Temperaturen von 1,8; 4 und 10 Kelvin. Bei hohen Magnetfeldern bzw. niedrigen Temperaturen geht die Brillouinfunktion gegen  $B_S(a)=1$ bzw. die Magnetisierung gegen die Sättigungsmagnetisierung  $M_0$ . Alle Spins sind dann im Magnetfeld ausgerichtet und es gibt keine Abhängigkeit mehr vom Magnetfeld. Die Sättigungsmagnetisierung  $M_0$  folgt aus Gleichung (4.1.13):

$$M_0 = N_K \cdot x \cdot g_L \cdot S \cdot \mu_B \tag{4.1.18}$$

Wie aus den Gleichungen (4.1.16) und (4.1.13) hervorgeht, ist die Magnetisierung abhängig vom Quotienten aus Magnetfeld zu Temperatur H/T.

Bei kleinen Feldern bzw. bei hohen Temperaturen ist die Magnetisierung linear zum Magnetfeld und die Suszeptibilität (3.1.2) erscheint in Form des Curieschen<sup>\*</sup>-Gesetzes:

$$\chi = C_0 x / T \tag{4.1.19}$$

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Pierre Curie (Frankreich), geb. 1859, gest. 1906 bei einem Verkehrsunfall, erhielt 1903 gemeinsam mit seiner Frau Marie und Antoine Henri Becquerel den Nobelpreis für Physik für Forschungen zur Radioaktivität

mit:

$$C_0 = \frac{N_K (g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k_B}$$
(4.1.20)

Für den Fall, dass die Magnetisierung aufgrund einer Mn-Mn-Wechselwirkung, die später noch genauer behandelt wird, nicht mehr mit einer einfachen Brillouinfunktion beschrieben werden kann, haben Gaj, Planel und Fishman im Jahre 1979 eine modifizierte Brillouinfunktion eingeführt [Gaj79]. Dabei werden x und T durch "effektive" Größen  $x_{eff}$  und  $T_{eff}$  ersetzt:

$$M = x_{eff} N_K g_{Mn} \mu_B S \cdot B_S \left( \frac{g_{Mn} \mu_B S H}{k_B T_{eff}} \right)$$
(4.1.21)

Einerseits können die im Experiment beobachteten Sättigungswerte für  $\langle S_z \rangle$  kleiner sein als 5/2, denn ein Teil der Mangan-Ionen formt Paare oder Komplexe (Cluster), die wegen des antiferromagnetischen Anderson-Superaustauschs der Mangan-Ionen antiferromagnetisch geordnet sind [Gaj79, Furdyna82, Goede88]. Dieser Anteil trägt nicht in vollem Maße zum magnetischen Moment bei, so dass die effektive Magnetisierung  $x_{eff}$  kleiner als x ist. Die verbleibenden Mangan-Ionen orientieren sich im Magnetfeld gemäß der Brillouinfunktion, jedoch mit einer größeren Temperatur  $T_{eff}$ als der echten Temperatur T. Diese Paare oder Komplexe können oberhalb von 10 Tesla aufbrechen. Wird dann die Magnetisierung gegen das angelegte Magnetfeld aufgetragen, so ist die beobachtete Kurve stufenförmig [Furdyna88, Shapira84, Shapira90]. Aus den Magnetfeldern, bei denen eine Stufe beobachtet wird, kann die Größe der Austauschwechselwirkung zwischen den nächsten Nachbarn berechnet werden.

Andererseits ist es auch möglich, dass Mangan-Ionen aufgrund einer *RKKY*-Austauschwechselwirkung ferromagnetisch miteinander koppeln. In diesem Fall wird die Temperatur  $T_{eff}$  kleiner als die echte Temperatur T sein.

## c) WW zwischen den Mn-Ionen und den Bandzuständen

Bisher wurde beschrieben, wie das extern angelegte Magnetfeld auf die Spins der Ladungsträger der *s*- und *p*-Bänder, sowie auf die magnetischen Momente der lokalisierten Mangan-Ionen wirkt. Allein damit kann das magnetooptische Verhalten von verdünnten magnetischen Halbleitern (VMH) jedoch noch nicht beschrieben werden. Die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Mangan-Ionen und den Spins der Ladungsträger (*sp-d* Austauschwechselwirkung) spielt die Schlüsselrolle beim Verständnis der optischen Eigenschaften der VMH und muss deswegen unbedingt in Betracht gezogen werden.

#### sp-d Austauschwechselwirkung

Verdünnte magnetische Halbleiter besitzen im Vergleich zu normalen Halbleitern besondere magnetooptische Eigenschaften, die in diesem Abschnitt behandelt werden sollen. Verantwortlich dafür zeichnet sich die *sp-d* Austauschwechselwirkung, d.h. die Wechselwirkung der Mangan-Ionen mit den Ladungsträgern des *s*-artigen Leitungsbandes und des *p*-artigen Valenzbandes. Sie ist die Ursache für eine zur Zeeman-Aufspaltung zusätzlichen Aufspaltung von Leitungsband und Valenzband im Magnetfeld. Deswegen spricht man von einer "riesigen Zeeman-Aufspaltung", die zum ersten Mal im Jahre 1977 von Komarov et al. an (Cd,Mn)Te beobachtet wurde [Komarov77]. Es sind einige Veröffentlichungen erschienen, die sich (mehr oder weniger) der Beschreibung der *sp-d* Austauschwechselwirkung widmen, von denen an dieser Stelle einige wichtige erwähnt seien: [Gaj79], [Gaj88], [Furdyna82], [Furdyna88], [Goede88] und [Heimbrodt02]. Wie man sich die Wechselwirkung der Mangan-Ionen mit den Ladungsträgern des *s*-artigen Leitungsbandes und des *p*-artigen Valenzbandes in (Ga,Mn)As vorstellen kann, wird im Detail bei der Diskussion der Messergebnisse in den Kapiteln 4.3.3 und 4.3.4 behandelt.

Im Folgenden nehmen wir nun an, dass sich die Eigenschaften eines nichtmagnetischen Halbleiters mit dem Hamiltonoperator  $H_0$  beschreiben lassen. Dieser enthalte alle Beiträge, bis auf die *sp-d* Austauschwechselwirkung, die nach Kossut [Kossut76] sowie Bastard et al. [Bastard78] formal durch Addition eines weiteren Beitrags in Form eines Heisenberg-Hamiltonians zum Hamiltonoperator  $H_0$  berücksichtigt wird. Für Leitungsbandelektronen sieht das dann so aus:

$$H = H_0 + H_{ex} (4.1.22)$$

$$H_{ex} = -\sum_{R_i} J(\vec{r} - \vec{R}_i) S_i \cdot s \tag{4.1.23}$$

Dabei ist  $J^*$  die vom Ort  $(\vec{r} - \vec{R}_i)$  abhängige *s*-*d* Austauschkonstante,  $S_i$  und *s* sind die Spinoperatoren der Mangan-Ionen am Ort  $\vec{R}_i$  und der Elektronen im Leitungsband am Ort  $\vec{r}$ . Summiert wird über alle Mangan-Ionen. Leider besitzt  $H_{ex}$  nicht die Symmetrie eines perfekten Zinkblende-Kristalls. Deswegen ist es üblich, folgende Näherungen durchzuführen:

 Da die Elektron-Wellenfunktion stark ausgedehnt ist und gleichzeitig mehrere Mangan-Ionen überdeckt, kann der Spin des Mangans S<sub>i</sub> gemäß der *Molekularfeldnäherung (engl.: molecular field approximation, MFA)* durch seinen thermischen Mittelwert <S> über alle Mangan-Ionen ersetzt werden. Falls ein Magnetfeld in z-Richtung angelegt ist, so entspricht dies <S<sub>z</sub>> aus Gleichung (4.1.17), und ist somit proportional zu einer Brillouinfunktion.

$$S_i \rightarrow \langle S_z \rangle = -S \cdot B_S(a)$$
 (4.1.24)

• Ebenfalls wegen der ausgedehnten Elektron-Wellenfunktion kann die *virtuelle Kristallnäherung (engl.: virtual crystal approximation, VCA)* angewandt werden, nach der  $J(\bar{r} - \bar{R}_i)$  durch  $x \cdot J(\bar{r} - \bar{R})$  ersetzt wird, wobei die Summation nun alle Orte  $\bar{R}$  des Kationen-Untergitters durchläuft. x ist auch hier wiederum die Mangankonzentration.

Mit diesen beiden Näherungen vereinfacht sich der Hamiltonoperator zu:

$$H_{ex} = -s_z \langle S_z \rangle x \sum_R J(\vec{r} - \vec{R})$$
(4.1.25)

Da er die gleiche Periodizität und Symmetrie wie das Kristallgitter besitzt, können die gleichen Wellenfunktionen genutzt werden, die auch zur Diagonalisierung von  $H_0$  geeignet sind (Gleichungen (4.1.5) bis (4.1.7)).

Für das  $\Gamma_6$  Leitungsband von breitlückigen Halbleitern folgt, da die Übergänge in (Ga,Mn)As vornehmlich nahe des  $\Gamma$ -Punktes stattfinden:

<sup>\*</sup> Ist J positiv, so spricht man von "ferromagnetischer Kopplung". Anderenfalls ist die Kopplung antiferromagnetisch.
$$\left\langle \Psi_{\Gamma_{6}} \left| H_{ex} \right| \Psi_{\Gamma_{6}} \right\rangle = \begin{vmatrix} a & 0 \\ 0 & -a \end{vmatrix}$$
(4.1.26)

Und für das  $\Gamma_8$  Valenzband:

$$\left\langle \Psi_{\Gamma_{8}} \left| H_{ex} \right| \Psi_{\Gamma_{8}} \right\rangle = \begin{vmatrix} b & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{3}b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -b \end{vmatrix}$$
(4.1.27)

Mit:

$$a = \frac{1}{2} x N_0 \alpha \left\langle S_z \right\rangle \tag{4.1.28}$$

$$b = \frac{1}{2} x N_0 \beta \langle S_z \rangle \tag{4.1.29}$$

Wobei:

$$\alpha = \langle S | J | S \rangle \tag{4.1.30}$$

$$\boldsymbol{\beta} = \left\langle \boldsymbol{X} \left| \boldsymbol{J} \right| \boldsymbol{X} \right\rangle \tag{4.1.31}$$

 $N_0$  = Kationenzahl pro cm<sup>3</sup>.

Die zusätzliche Energie, die jedes Zeeman-Niveau aufgrund der *sp-d* Austauschwechselwirkung erfährt, ist für das Leitungsband (LB) bzw. für das Valenzband (VB) gegeben durch [Furdyna82, Furdyna88, Goede88, Heimbrodt02]:

$$E_{LB,sp-d}(m_J) = -xN_0 \alpha \langle S_z \rangle m_J, \qquad m_J = \pm 1/2 \qquad (4.1.32)$$
$$= +xN_0 \alpha SB_S(a)m_J$$
$$E_{VB,sp-d}(m_J) = -\frac{1}{3}xN_0 \beta \langle S_z \rangle m_J, \qquad m_J = \pm 1/2, \ \pm 3/2 \qquad (4.1.33)$$
$$= +\frac{1}{3}xN_0 \beta SB_S(a)m_J$$

Abbildung 4.1.7 zeigt eine schematische Darstellung der Energieniveauaufspaltung im Magnetfeld. Qualitativ ist die Aufspaltung gleich einer normalen Zeeman-Aufspaltung, ja sogar die Auswahlregeln sind gleich. Da die Schwerlochübergänge drei mal wahrscheinlicher als die Leichtlochübergänge sind, werden im Experiment hauptsächlich nur Schwerlochübergänge beobachtet. Dabei kann die Energiedifferenz zwischen  $\sigma^+$ -polarisiertem und  $\sigma^-$ -polarisiertem Licht mit Hilfe der Gleichungen (4.1.32) und (4.1.33) berechnet werden:

$$\Delta E_{hh} = E(\sigma^{+}) - E(\sigma^{-})$$

$$= g_{exc} \mu_{B} B + [E_{LB,sp-d}(-1/2) - E_{VB,sp-d}(-3/2)] - [E_{LB,sp-d}(+1/2) - E_{VB,sp-d}(+3/2)]$$
(4.1.34)

$$= g_{exc} \mu_B B + x N_0 (\alpha - \beta) \langle S_z \rangle$$
(4.1.35)

$$=g_{exc}\mu_B B - xN_0(\alpha - \beta)SB_S(a)$$
(4.1.36)

$$=g_{eff}\mu_B B \tag{4.1.37}$$

Der in den obigen Gleichungen enthaltene *g*-Faktor  $g_{exc}$  ist der exzitonische *g*-Faktor. Im Falle von (Ga,Mn)As wird an dieser Stelle der exzitonische *g*-Faktor von GaAs benutzt. Sein Wert wurde vom Autor aus der Schwerloch-Zeemanaufspaltung einer undotierten GaAs-Schicht (#12349) bestimmt. Er beträgt:  $g_{exc}=+0,84$ .



Abb. 4.1.7: Schematische Darstellung der Energieniveauaufspaltung eines semimagnetischen Halbleiters, wie z.B. (Ga,Mn)As, im Magnetfeld. Da die eingezeichneten Schwerlochübergänge drei mal wahrscheinlicher als die Leichtlochübergänge sind, werden sie im Experiment hauptsächlich beobachtet. Die Abbildung zeigt ein Beispiel, bei dem das pd-Austauschintegral  $N_0\beta$ «0 ist, denn das Niveau des  $m_J$ =-3/2 Zustandes ist aufgrund Gleichung (4.1.33) energetisch der höchsten Valenzbandzustand. Bei GaAs war dies noch der  $m_J$ =+3/2 Zustand (vgl. Abbildung 4.1.5).

In Gleichung (4.1.37) wird sichtbar, dass der *sp-d* Austausch auch dadurch beschrieben werden kann, dass ein neuer effektiver *g*-Faktor  $g_{eff}$  eingeführt wird, der zugleich die Zeeman-Aufspaltung und den *sp-d* Austausch berücksichtigt. Für ihn gilt:

$$g_{eff} = g_{exc} - \frac{xN_0(\alpha - \beta)SB_s(a)}{\mu_B \cdot B}$$
(4.1.38)

Im Falle von (II,Mn)VI oder (III,Mn)V ist S=+5/2. Je nach Vorzeichen und Größe von  $N_{\theta}(\alpha-\beta)$  kann sich das Vorzeichen von  $g_{eff}$  gegenüber  $g_{exc}$  geändert haben, wie es einerseits in Abbildung 4.1.7 schon dargestellt ist und andererseits auch bei der späteren Diskussion der Messergebnisse noch zu sehen sein wird.

## d) WW zwischen den Mn-Ionen untereinander

Mangan-Spins können auch mit anderen Mangan-Spins wechselwirken. Man spricht dann von einer *d-d* Austauschwechselwirkung. Eine solche Wechselwirkung kann entweder aufgrund eines Anderson-Superaustauschs, einer *RKKY*-Wechselwirkung oder aufgrund eines direkten Austauschs erfolgen. Bevor diese im Detail behandelt werden, soll zuvor noch der Begriff der *Austauschwechselwirkung* eingeführt werden.

### Austauschwechselwirkung

Einige berühmte Wissenschaftler haben sich mit der Austauschwechselwirkung beschäftigt. Genannt seien Persönlichkeiten wie Heisenberg<sup>1</sup>, Dirac<sup>2</sup>, van Vleck<sup>3</sup> und Frenkel<sup>4</sup>, auf deren Verdienste in diesem Zusammenhang noch genauer eingegangen wird.

Physikalisch nähert man sich der Austauschwechselwirkung auf rein quantenmechanischem Wege. Dabei schaut man sich die gesamte Wellenfunktion eines Systems an, welche sich aus dem Produkt der Ortsfunktion und der Spinfunktion zusammensetzt. Dabei muss das Pauli-Prinzip gelten und gesucht werden (wie immer)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Werner Heisenberg, geb. 5.12.1901 in Würzburg, gest. 1.2.1976 in München; hat die Physik des 20. Jahrhunderts wesentlich mitbestimmt (Heisenbergsche Unschärferelation, etc.), Nobelpreis 1932 für seine Arbeiten zur Quantenmechanik

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Paul Adrien Maurice Dirac, geb. 8.8.1902 in Bristol, gest. 21.10.1984; Nobelpreis 1933

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> John Hasbrouck van Vleck (Harvard University, USA) geb. 1899, gest. 1980, Nobelpreis 1977

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Yakov Il'ich Frenkel, geb. 10.2.1894, gest. 23.1.1952.

die energetisch günstigsten Anordnungen. Die Austauschenergie zweier Spinvektoren  $\vec{S}_i$  und  $\vec{S}_i$  beträgt:

$$E = -2J_{i,j}\bar{S}_i \cdot \bar{S}_j \tag{4.1.39}$$

Dabei wird  $J_{i,j}$  "Austauschintegral" (oder auch "Austausch-" oder "Kopplungskonstante") zwischen dem *i*-ten und *j*-ten Spin genannt. Ist  $J_{i,j}$  positiv, so koppeln die beiden Spins im Grundzustand parallel zueinander ("ferromagnetische Kopplung"). Anderenfalls ist die Kopplung antiferromagnetisch und die Spins sind antiparallel zueinander. Da sich die Kopplungskonstante  $J_{i,j}$  schlecht theoretisch bestimmen lässt, ist es sinnvoll, sie als Parameter zu verwenden, der dem experimentellen Ergebnis angepasst wird.

Im Hamiltonoperator muss diese Austauschenergie der Spins natürlich auch enthalten sein. Dem bisher benutzen Hamiltonoperator wird deswegen noch ein Austauschterm, der sogenannte Heisenberg-Hamiltonian, zugefügt und man erhält den Hamiltonoperator des Heisenberg-Modells:

$$H = H_0 + H_{ex} (4.1.40)$$

mit: 
$$H_{ex} = -2\sum_{i>j} J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$
 (4.1.41)

Oftmals werden nur die nächsten Nachbarn in Betracht gezogen. Dann setzt man  $J_{i,j}$  gleich der Austauschkonstante J und für alle anderen Paarungen ist  $J_{i,j}$  identisch Null.

Das Heisenberg-Modell ist benannt nach Werner Heisenberg, der 1928 eine Arbeit mit dem Titel "Zur Theorie des Ferromagnetismus" veröffentlichte, in der er den Ferromagnetismus auf eine Austauschwechselwirkung zwischen Elektronenspins zurückführt [Heisenberg28]. Dies geschah unabhängig von der Beschreibung der Herkunft des Ferromagnetismus, die Yakov Frenkel im gleichen Jahr gab. Der Spinoperator (4.1.41) wurde erstmals in einer Arbeit von Paul Dirac aus dem Jahre 1929 veröffentlicht [Dirac29]. Van Vleck war es, der dann den Spinoperator ausgiebig in einer Theorie des Magnetismus benutzte [vanVleck32]. Somit sind viele berühmte Wissenschaftler mit dem Heisenberg-Modell in Verbindung zu bringen. Dass es nach Heisenberg benannt wurde, liegt wahrscheinlich daran, dass dieser als erster den Begriff Austauschintegral geprägt hatte [Heisenberg26].

#### Anderson-Superaustausch

Diese Art von indirektem Austausch wurde von Hendrik Kramers<sup>+</sup> im Jahre 1934 vorgeschlagen nach [Kramers34]. Er suchte einer Möglichkeit, den Antiferromagnetismus von ionischen Festkörpern zu erklären. Direkter Austausch kommt dafür nicht in Frage, da der Abstand der magnetischen Ionen in solchen Materialien zu groß ist, und die Reichweite des direkten Austauschs sich nur auf überlappende Elektronenhüllen beschränkt. Der Austausch muss also in gewissem Sinne "super" sein und wurde deswegen von Kramers Superaustausch genannt. Er schlug vor, dass jeweils ein Anion<sup>\*</sup> den Austausch zwischen den magnetischen Momenten zweier Kationen vermittelt. Anderson formulierte dann 1950 die Theorie dazu [Anderson50a,b] und verbesserte sie weiterhin im Jahre 1959 [Anderson59].



Abb. 4.1.8: Superaustausch zweier  $Mn^{2+}$ -Ionen über ein  $O^{2-}$ -Ion. Der indirekte Austausch ist antiferromagnetisch.

Ein Beispiel für den Superaustausch ist Manganoxid. Dabei befindet sich zwischen zwei  $Mn^{2+}$  mit halb gefüllter *3d*-Schale ein  $O^{2-}$  mit abgeschlossener *2p*-Schale. Von den beiden Mangan-Ionen tritt je ein Elektron der *3d*-Schale mit einem Elektron der *p*-Schale des Sauerstoffs in Wechselwirkung. Auf diese Weise vermittelt der Sauerstoff indirekt den Superaustausch zwischen den beiden Mangan-Ionen. Dieser Austausch ist antiferromagnetisch, wie in Abbildung 4.1.8 dargestellt ist. Andere Beispiele für Materialien, bei denen der Superaustausch auftaucht, sind: FeO, CoO, NiO, NiF<sub>2</sub>, CoF<sub>2</sub>, NiSO<sub>4</sub>, u.s.w.

Auch bei (II,Mn)VI-Halbleitern ist ein Superaustausch zwischen den Mangan-Ionen beobachtbar (" $Mn^{2+}-Mn^{2+}$  Superaustausch"). Dabei nimmt das Valenzband die Rolle eines *p*-Orbitals ein. Die Mangan-Ionen koppeln antiferromagnetisch miteinander, denn

<sup>&</sup>lt;sup>+</sup> Hendrik Anton Kramers, geb. 17.12.1894 in Rotterdam, gest. 24.4.1952 in Oegstgesst (Holland)

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Der Begriff "Ionen", was griechisch "die Wandernden" bedeutet, wurde 1834 von Michael Faraday geprägt. Positiv geladene Ionen bezeichnete Faraday als "Kationen", da sie zur negativ geladenen Kathode wandern, und negativ geladene Ionen als "Anionen", da sie sich zur positiv geladenen Anode bewegen.

Larson et al. [Larson88] sowie Spalek et al. [Spalek86] haben berechnet, dass die Wechselwirkung zum nächsten Nachbarn (Austauschintegral *J*) und zum übernächsten Nachbarn (Austauschintegral  $J_{NNN}$ ) antiferromagnetisch sei. Dies ist in völliger Übereinstimmung mit den Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln (GKA-Regeln) [Goodenough55, Kanamori59, Anderson63], nach denen ein 180°-Austausch zwischen halb gefüllten Orbitalen stark antiferromagnetisch ist. Weiterhin wurde von Larson et al. theoretisch vorhergesagt, dass die Wechselwirkung zum nächsten Nachbarn etwa fünf mal größer ist, als zum übernächsten Nachbarn.

Die antiferromagnetische Wechselwirkung, und die damit verbundene Bildung antiferromagnetischer Cluster, ist dafür verantwortlich, dass in der Brillouinfunktion, mit deren Hilfe die Magnetisierung einer (II,Mn)VI-Probe beschrieben werden kann, die Mangankonzentration und die Temperatur durch effektive Größen ersetzt werden müssen (Gleichung (4.1.21)).

Bei (III,Mn)V-Halbleitern sind jedoch nur so wenige Mangan-Ionen in den Proben vorhanden, dass der antiferromagnetische Mn–Mn Superaustausch nicht beachtet werden muss. Selbst bei ferromagnetischen (III,Mn)V-Proben kann er vernachlässigt werden [Dietl01a].

### d-d Austauschwechselwirkung bei ferromagnetischen VMH

In ferromagnetischen VMH koppeln die Mangan-Ionen ferromagnetisch miteinander. Beschrieben werden kann diese Kopplung mit Hilfe der sogenannte *RKKY*-Wechselwirkung, die nach den Initialen der Physiker Ruderman, Kittel, Kasuya und Yosida benannt ist.

Ursprünglich wurde sie von Ruderman und Kittel eingeführt als langreichweitige Wechselwirkung zwischen Kernspins [Ruderman54]. Kasuya und Yosida erweiterten die Theorie jedoch auf lokalisierte Spins in Metallen [Kasuya56, Yosida57]. Inspiriert wurden sie dabei von dem von Clarence Zener vorgeschlagenen Mechanismus, bei dem Leitungselektronen durch die Austauschwechselwirkung mit den *d*-Elektronen eines paramagnetischen Ions polarisiert werden. Zener veröffentlichte sein Modell in vier Teilen in der Zeitschrift *Physical Review* [Zener51/52].

In Metallen kann die Austauschwechselwirkung zwischen magnetischen Ionen durch Leitungselektronen vermittelt werden. Man stellt sich bei der *RKKY*-Wechselwirkung vor, dass das magnetische Moment eines Ions die Spins der umliegenden Leitungselektronen polarisiert. Die Kopplung kann ferromagnetisch oder auch antiferromagnetisch sein, je nach dem, wie weit die Leitungselektronen vom magnetischen Ion entfernt sind, denn die Kopplungskonstante  $J_{RKKY}$  ist stark abhängig vom Abstand r, wie in Abbildung 4.1.9 zu sehen ist. Die Spin-polarisierten Leitungselektronen wechselwirken wiederum mit anderen umliegenden magnetischen Ionen. Auf diese Weise koppeln die Momente der magnetischen Ionen indirekt miteinander. Bei der *RKKY*-Wechselwirkung handelt es sich um eine langreichweitige Wechselwirkung.

Das *RKKY*-Modell ist aber nicht nur bei Metallen anwendbar. Auch bei Halbleitern mit hohen Ladungsträgerkonzentrationen ist es sehr hilfreich. So kann mit ihm z.B. der Magnetismus ferromagnetischer (II,Mn)VI-Halbleiter beschrieben werden. 1997 war es erstmals gelungen, Ferromagnetismus bei einem (II,Mn)VI-Halbleiter zu beobachten, und zwar bei (Cd,Mn)Te [Haury97, Cibert99]. Seitdem sind auch noch zwei weitere (II,Mn)VI-Halbleiter mit ferromagnetischer Ordnung bekannt, nämlich (Zn,Mn)Te [Ferrand00, Ferrand01, Cibert02] und (Be,Mn)Te [Hansen01]. Allerdings sind die Curietemperaturen dieser Materialien lediglich sehr klein und liegen bei nur wenigen Kelvin ( $T_C < 2$  Kelvin). Ursache für den Ferromagnetismus in diesen Materialien ist die hohe *p*-Typ Dotierung, die bei etwa  $10^{20}$ /cm<sup>3</sup> liegt. Über diese Löcher im Valenzband koppeln die magnetischen Momente der Mangan-Ionen indirekt miteinander (*RKKY*-Wechselwirkung) und überkompensieren auf diesem Wege den antiferromagnetischen Superaustausch der Mangan-Ionen.



Abb. 4.1.9: Schematische Darstellung der Kopplungskonstante  $J_{RKKY}$  in Abhängigkeit vom Abstand r. Je nach Abstand ist die Wechselwirkung ferromagnetisch  $(J_{RKKY}>0)$  oder antiferromagnetisch  $(J_{RKKY}<0)$ .

Auch bei (III,Mn)V-Halbleitern kann der Ferromagnetismus, der bei den mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) gewachsenen Proben beobachtet wird, qualitativ mit Hilfe des *RKKY*-Modells verstanden werden. Auch hier beruht die ferromagnetische Ordnung auf der indirekten Kopplung der magnetischen Momente der Mangan-Ionen über die freien Löcher im *p*-artigen Valenzband. Der Wettbewerb zwischen ferromagnetischer Kopplung durch diese *RKKY*-Wechselwirkung und antiferromagnetischer Kopplung aufgrund des Superaustauschs der Mn-Ionen fällt hier jedoch sehr einseitig aus, da der Superaustausch bei den (III,Mn)V-Halbleitern vernachlässigt werden kann.

Bei Ferromagnetismus in diesen Proben spielen insbesondere sowohl die Mn-Konzentration als auch die Lochkonzentration eine Schlüsselrolle. Nur wenn genug Ladungsträger vorhanden sind, kann sich der Ferromagnetismus gegenüber dem antiferromagnetischen Superaustausch durchsetzten. So ist z.B. vom quaternären VMH (Pb,Sn,Mn)Te bekannt, dass er je nach Ladungsträgerkonzentration entweder ferromagnetisch oder antiferromagnetisch koppelt [Story86, Story93]. Die Kopplungskonstante  $J_{RKKY}$  aus Abbildung 4.1.9 hängt eben nicht nur vom Abstand ab, sondern ebenso von Mn-Konzentration und Lochkonzentration.

Zur Theorie der ferromagnetischen (III,Mn)V-Halbleiter sei auf die Artikel von Tomasz Dietl [Dietl01a] oder Jürgen König [König01] verwiesen.

# 4.2. Experimentelle Messmethoden

In diesem Kapitel werden die magnetooptischen Messmethoden, die in den folgenden Kapiteln Anwendung finden, kurz erläutert. Dies sind allerdings bei weitem nicht alle Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung der Proben herangezogen wurden. Sie lieferten jedoch die aussagekräftigsten Ergebnisse.

#### Photolumineszenz (PL) und Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie (PLE)

PL und PLE gehören zu den Standardmethoden der optischen Spektroskopie. Bei der PL absorbiert der Halbleiter Photonen, deren Energie größer ist, als die Bandlücke des Halbleiters. Die absorbierte Energie nutzt ein Valenzband-Elektron dazu, ins Leitungsband zu gelangen. Im Valenzband bleibt ein Loch zurück. Je nachdem wie groß die Photonenenergie im Vergleich zur Bandlücke war, besitzt das Elektron im verschiedener Leitungsband etwas Überschussenergie, die es aufgrund Wechselwirkungsprozesse jedoch sehr schnell wieder verliert. Durch die sogenannte "Rekombination" von Elektron und Loch gelangt das Elektron aus dem Leitungsband wieder zurück ins Valenzband. Dieser Vorgang kann unter Abstrahlung von Energie in Form eines Photons stattfinden. Man spricht dann von strahlender Rekombination. Die Energie des Lichtquants entspricht je nach Rekombinationsprozess in etwa der Bandlückenenergie des Halbleiters.



Abb. 4.2.1: Schematische Darstellung von Band-Band-Rekombination und DAP.

In Abbildung 4.2.1 ist links eine Band-Band-Rekombination (e,h) schematisch dargestellt. Außerdem gibt es noch Rekombinationen von freien Exzitonen (FX), donatorgebundenen Exzitonen  $(D^0X)$  und akzeptorgebundenen Exzitonen  $(A^0X)$  sowie Donator-Loch Übergänge  $(D^0,h)$ , Elektron-Akzeptor Übergänge  $(e,A^0)$  und Donator-Akzeptor-Paarübergänge  $(D^0,A^0)$ , auch "DAP" genannt. Auf diese verschiedenen Arten soll hier jedoch nicht einzeln eingegangen werden. Lediglich das DAP ist rechts in Abbildung 4.2.1 eingezeichnet, da es bei den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen an (Ga,Mn)As eine wichtige Rolle spielt.

Mit PL kann z.B. die Bandlückenenergie  $E_g$  oder die tiefe eines Akzeptorniveaus  $E_A$  direkt gemessen werden.



Abb. 4.2.2: Experimenteller Aufbau der PLE.

Die Messmethode der PLE basiert auf der PL. Sie unterscheiden sich lediglich dadurch, dass bei der PL die Anregungsenergie während einer Messung konstant bleibt und die PL der Probe für verschiedene Detektionsenergien gemessen wird, währenddessen bei der PLE zu einer konstanten Detektionsenergie die Intensität der PL für verschiedene Anregungsenergien aufgenommen wird. Es wird also untersucht, welche Energien die absorbierten Photonen besitzen, die den gerade detektierten PL-Übergang "speisen". Die PLE ist demnach eine Art von Absorptionsmessung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Messmethode der PLE genutzt, um die magnetfeldabhängigen energetischen Lagen der  $\sigma^+$  und  $\sigma^-$ -Bandkanten von den meist nur 0,5µm dicken (Ga,Mn)As-Filmen auszumessen, obwohl diese sich auf 500µm dickem GaAs-Substrat befinden, dessen Bandkante im gleichen Energiebereich liegt. Während man sich bei anderen Messmethoden meist nicht sicher sein kann, ob die gemessene Bandkantenenergie von der Schicht oder vom Substrat stammt, so sind diese Signale definitiv von der Schicht, da bei den Messungen auf der DAP-Bande der Schicht detektiert wurde. Die entsprechenden Messungen sind im Kapitel 4.3.4 beschrieben.

Abbildung 4.2.2 zeigt den experimentellen Aufbau der PLE, wie er zur vorliegenden Arbeit genutzt wurde: Mit einem Argon-Ionenlaser (Coherent Innova Sabre DBW 15/3) wird ein Titan-Saphir-Laser (Coherent 899 Ring Laser) im sichtbaren Multilinienbetrieb mit etwa 10 Watt gepumpt. Der Titan-Saphir-Laser ist für die Messungen bestens geeignet, da er im Bereich der (Ga,Mn)As-Bandlücke durchstimmbar ist. Er besitzt einen vertikal orientierten Resonator, dessen Laserlicht folglich senkrecht polarisiert ist ( $\sigma$ -polarisiertes Licht). Dies wird anschließend mittels  $\lambda/4$ -Plättchen zirkular polarisiert und gelangt über eine Linse und einen kleinen Umlenkspiegel auf die Probe. Um die Probe nicht zu sehr aufzuheizen, ist die Laserleistung dabei so gewählt, dass sie auf der Probe nicht mehr als 50mW beträgt. Die Probe befindet sich in einem supraleitendem Magneten (Oxford Instruments) bei einer Temperatur von 1,8 Kelvin im Heliumbad. Vier Fenster im optischen Magneten ermöglichen Messungen in Faraday-Geometrie (Magnetfeld ist parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichts) oder in Voigt-Geometrie (Magnetfeld ist senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts) bei Magnetfeldern von bis zu 7,5 Tesla. Da der Probenstab im Magneten nach oben und unten beweglich ist, können mehrere Proben gleichzeitig auf ihn mit Leitsilber aufgeklebt werden. Die Photolumineszenz der Probe wird mittels Linsen aufgesammelt und auf den Eingangsspalt eines kleinen Gitterspektrometers (Acton Research Corporation SpectraPro 500) abgebildet. Detektiert wird sie von einem mittels flüssigem Stickstoff gekühltem Germanium-Detektor (Edinburgh Instruments Ltd. Model EI-A). Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses findet Lock-In-Technik (EG&G Model 5210) Verwendung. Gesteuert wird die Messung durch einen Messrechner, dessen Messprogramm "PLE-Master" vom Autor selbst geschrieben wurde. Mit dem Rechner kann einerseits über ein Schrittmotorsteuergerät (gebaut in der hiesigen Elektronik-Werkstatt) die Wellenlänge des Titan-Saphir-Lasers eingestellt werden und andererseits wird mit ihm die Detektionswellenlänge des Gitterspektrometers gewählt und der Lock-In-Verstärker ausgelesen.

Zur Aufnahme von PL-Spektren wurde im Prinzip der gleiche experimentelle Aufbau verwendet. Da sich während einer PL-Messung jedoch nicht die Anregungsenergie sondern die Detektionsenergie ändert, konnten zur Anregung und Detektion meist geeignetere Geräte benutzt werden. Zur Anregung reicht ein Laser mit fester Wellenlänge aus. Zum Einsatz kamen entweder der schon genannte Argon-Ionenlaser, ein HeCd-Laser (442nm oder 325nm) oder ein HeNe-Laser (632nm). Die PL wurde anstatt mit dem Germanium-Detektor mit einer mittels flüssigem Stickstoff gekühlten CCD *(charge coupled device)* des Modells *Spex Spectrum One CCD 2000* aufgenommen, da man Messungen mit ihr sehr schnell durchführen kann. Sie nimmt einen Spektralbereich von etwa 16nm in einem Fenster mit 578 Messpunkten auf.

## Spin-Flip Ramanspektroskopie (SFRS)\*

Mit Hilfe des experimentellen Aufbaus der SFRS ist es möglich, eine Reihe von wichtigen Informationen über das neue Materialsystem (Ga,Mn)As zu gewinnen. Dabei geht es einerseits um die Rolle des Mangan-Akzeptors und andererseits um die Größe des Leitungsband-Austauschintegrals  $N_0\alpha$ . Die somit gewonnenen Ergebnisse sind in den Kapiteln 4.3.2. und 4.3.3. dargestellt.



Abb. 4.2.3: Experimenteller Aufbau der SFRS.

<sup>\*</sup> Sir Chandrasekhara Venkata Raman, Calcutta University, Indien, geb. 1888, gest. 1970, Nobelpreis der Physik in 1930 "für seine Arbeit an der Streuung von Licht und für den nach ihm benannten Effekt"

Bei der Messmethode der SFRS wird monochromatisches Laserlicht an der zu untersuchenden Probe gestreut. Das SFRS-Signal liegt dabei nur wenige Wellenzahlen von der Laserlinie entfernt und der Ramanstreuquerschnitt ist zudem klein. Deswegen werden an das zum Einsatz kommende Spektrometersystem große Anforderungen gestellt: Es muss einerseits eine sehr gute Streulichtunterdrückung und Auflösung sowie andererseits eine hohe Effizienz aufweisen. Meist kommen, wie auch in unserem Fall, eine Kombination aus einem subtraktivem Doppelmonochromator, der als Bandpass arbeitet und das Streulicht unterdrückt, sowie einem dahintergeschaltetem hochauflösendem Monochromator zum Einsatz. Ein Spektralbereich von etwa 16nm kann mit der angeschlossenen CCD-Kamera (*Spex Spectrum One CCD 3500v*), die durch flüssigen Stickstoff gekühlt wird, auf einem Bild aufgenommen werden. Für genauere Messungen wird eine Kombination aus Photomultiplier und Single-Photon-Counting genutzt. Diese Messungen dauern allerdings wesentlich länger, da sie Punkt für Punkt aufgenommen werden.

In Abbildung 4.2.3 ist der experimentelle Aufbau der SFRS dargestellt, der sich nur in einigen Details vom experimentellen Aufbau der PLE unterscheidet. Da für diese Messmethode monochromatisches Licht erforderlich ist, kommt ein Laser als Lichtquelle zum Einsatz. Aufgrund einer starken Resonanzüberhöhung des SFRS-Signals im Bereich der Bandlücke [Yafet66] ist der durchstimmbare Titan-Saphir-Laser die wieder Wahl. Neben dem erste Spektrometersystem wird zur Streulichtunterdrückung bei dieser sensitiven Messmethode eine "M"-förmige Anordnung von kleinen Spiegeln auf dem Probenhalter verwendet, die den von der Probe reflektierten Laserstrahl wieder aus dem Kryostaten hinaus leitet, wie in Abbildung 4.2.3 zu sehen ist. Das von der Probe gestreute Licht wird über eine Kombination zweier Sammellinsen aufgesammelt und auf den Eingangsspalt des Spektrometersystems abgebildet. Mit einem Polarisator kann die Polarisation des detektierten Lichts ausgewählt werden. Üblicherweise wird eine Messung in Voigt-Geometrie durchgeführt, wobei die Polarisatoren vor und nach der Probe senkrecht zueinander stehen (gekreuzt). Wie in Kapitel 4.3.2. noch gezeigt wird, sind somit die Raman-Auswahlregeln erfüllt und das Streulicht wird durch die gekreuzten Polarisatoren nochmals zusätzlich unterdrückt. Das subtraktive Doppelspektrometer (Spex 1680B 0,22m Double Spectrometer) ist während einer Messung so eingestellt, dass nur ein etwa 10nm breiter Bereich neben der Laserlinie von ihm in den anschließenden hochauflösenden Monochromator (Spex 1250M) durchgelassen wird. Der Laser selbst wird nur sehr stark abgeschwächt durchgelassen. Die spektrale Breite des Bereichs kann mit Hilfe der Breite eines Spalts am subtraktive Doppelspektrometer gewählt werden. Auf diese Weise wird die Intensität des Lasers wiederum um einige

Größenordnungen reduziert. Mit Hilfe der beschriebenen Messmethode SFRS ist es möglich, sehr sensitiv und dicht an der Laserlinie gestreute Ramansignale (bis etwa 1,2cm<sup>-1</sup>, d.h. etwa 0,08nm) zu detektieren.

### Magnetischer Zirkulardichroismus ("magnetic circular dichroism", MCD)

Bei Proben, welche schwache und eventuell sogar stark verbreiterte PL-Übergänge aufweisen, liefern PLE-Messung oftmals kein hinreichendes Ergebnis. In diesem Fall wird eine empfindlichere Messmethode, wie es die MCD ist, benötigt. MCD ist eine polarisationsabhängige Messung und liefert ein Signal, welches proportional zur Differenz zwischen den  $\sigma^+$  und  $\sigma^-$ -polarisierten Anteilen des detektieren Lichts ist.



Abb. 4.2.4: Experimenteller Aufbau der MCD in Transmissionsgeometrie.

In Abbildung 4.2.4 ist der experimentelle Aufbau der **MCD** in Transmissionsgeometrie dargestellt. Viele darin enthaltenen Bestandteile, wie der supraleitende Magnet, der Gittermonochromator, der Detektor, der Lock-In Verstärker und der Messrechner, sind die gleichen, die schon aus dem experimentellen Aufbau der PLE bekannt sind. Doch dieser Aufbau unterscheidet sich doch in einigen interessanten Punkten. Als Lichtquelle für dieses optische Experiment dient eine 100 Watt (12 Volt) Halogenlampe. Ihr Weißlicht wird durch das hintere Kryostatenfenster auf die Probe abgebildet. Ein Teil des Lichts wird gemäß der Absorptionskonstante  $\alpha(\lambda)$  in der Probe absorbiert. Damit nicht das ganze Licht absorbiert wird, ist diese Messung in Transmission nur sinnvoll bei Proben, deren Substrat zuvor entfernt wurde. Der nicht absorbierte Teil des Lichts scheint durch die Probe hindurch und wird auf den Eingangsspalt des Spektormeters abgebildet. Bis zu dieser Stelle ist der experimentelle Aufbau gleich dem Aufbau einer Transmissions- oder Absorptionsmessung. Das Prinzip der MCD-Messung besteht darin, dass mit einer vorgegebenen Frequenz abwechselnd  $\sigma^+$  und  $\sigma^-$ -polarisiertes Licht ins Spektrometer und folglich zum Detektor gelangt. Das dazu nötige Gerät (siehe Abbildung 4.2.5) ist in Zusammenarbeit mit der feinmechanischen Werkstatt und der Elektronik-Werkstatt eigens für dieses Experiment gebaut worden.

Im Strahlengang befindet sich ein  $\lambda/4$ -Plättchen, welches so eingestellt ist, dass  $\sigma^+$ polarisiertes Licht nach dem Plättchen horizontal linear polarisiert ist. Gleichzeitig wird aus  $\sigma^-$ -polarisiertem Licht vertikal linear polarisiertes Licht. Nachfolgend durchläuft das Licht einen linearen Polarisator, der sich mit einer vorgegebenen Frequenz dreht. Die Kombination aus  $\lambda/4$ -Plättchen und rotierendem linearen Polarisator sorgt dafür, dass abwechselnd  $\sigma^+$  und  $\sigma^-$ -polarisiertes Licht detektiert wird. Das auf diese Weise modulierte Signal wird mittels Lock-In Verstärker gemessen. Im Praxisbetrieb hat sich eine Modulationsfrequenz von 63Hz als vernünftig herausgestellt. Andere Modulationsfrequenzen (zwischen 50Hz und 120Hz) wären auch möglich.



Abb. 4.2.5: Photographie des MCD-Aufbaus, der in Zusammenarbeit mit der Feinmechanischen Werkstatt und der Elektronik-Werkstatt entstanden ist.



Abb. 4.2.6 (links): Abb. a zeigt die Transmissionsspektren der Probe #13084 bei einer Temperatur von 1,8 Kelvin und einem Magnetfeld von 7 Tesla in Faraday-Geometrie. Sowohl Schwerloch-(hh) als auch Leichtloch-übergänge (lh) sind sichtbar. Abb. b zeigt die Differenz der beiden Spektren aus Abb. a. In Abb. c ist die korrespondierende MCD-Messung dargestellt. Sie zeigt die gleichen Charakteristika wie Abb. b. Die  $\sigma^{+}$ -Übergänge liegen für lh und hh energetisch höher.

Das zusätzliche  $\lambda/4$ -Plättchen vor dem Spektrometer soll die unterschiedlichen Kennlinien des Gitterspektrometers für senkrecht und horizontal polarisiertes Licht ausgleichen. Neben der hier vorgestellten Anordnung von  $\lambda/4$ -Plättchen und Polarisator wäre es auch denkbar, das erste  $\lambda/4$ -Plättchen anstatt des linearen Polarisators rotieren zu lassen. Damit wurden aber keine guten Erfahrungen gemacht, da das  $\lambda/4$ -Plättchen einen zu großen Strahlversatz mit sich bringt.

Die Phase des Lock-In Verstärkers wird vor einer Messung so eingestellt, dass  $\sigma^+$ polarisiertes Licht, welches durch die Probe gelangt, ein positives Signal und  $\sigma^-$ polarisiertes Licht ein negatives Signal liefert. D.h. gleichzeitig, dass das Signal positiv ist, falls mehr  $\sigma^-$ -polarisiertes als  $\sigma^+$ -polarisiertes Licht von der Probe absorbiert wird.

MCD misst also die Differenz zwischen  $\sigma^+$  und  $\sigma^-$ -polarisiertem Licht und man kann mit dieser Messmethode herausfinden, ob  $\sigma^+$  oder  $\sigma^-$ -Übergänge energetisch höher liegen, was im noch folgenden Kapitel über das Valenzbandaustauschintegral  $N_0\beta$ sehr hilfreich sein wird. In Abbildung 4.2.6 ist anhand der (auch ohne MCD) gut messbaren Probe #13084 zu sehen, dass diese Messmethode sehr gut funktioniert.

# 4.3. Ergebnisse

# 4.3.1. Grundlegende optische Eigenschaften

Ein Vorteil der MOVPE-gewachsenen (Ga,Mn)As-Proben gegenüber den hoch dotierten MBE-gewachsenen Proben ist, dass sie aufgrund ihrer hohen strukturellen Qualität auch für optische und magnetooptische Spektroskopie sehr gut geeignet sind. Abbildung 4.3.1 zeigt exemplarisch ein PL-Spektrum der Probe *#12359*, welches mit einem Argon-Ionenlaser im Nullfeld bei einer Temperatur von 7 Kelvin aufgenommen wurde. Es ist vergleichbar mit Spektren, die schon seit langer Zeit in der Literatur für schwach Mn-dotierte GaAs-Kristalle zu finden sind [Lee64, Chapman67, Schairer74, Ashen75, Ilegems75, Klein80, DeSimone82, Mohammed83, Blaauw85, van de Ven86, Pistol88, Montelius88, Montelius89, Fabre89, Shen93, Kikkawa94].



Abb. 4.3.1: PL-Spektrum der Probe #12359, aufgenommen bei 7 Kelvin mit einem  $Ar^+$ -Ionenlaser.

Im abgebildeten PL-Spektrum sind folgende charakteristische Übergänge beobachtbar:

- *E*=1,514eV: Donatorgebundenes Exziton des (Ga,Mn)As-Mischkristalls. Allerdings liegt die PL des GaAs-Substrats auch in diesem Bereich!
- *E*=1,495eV: FB-Übergang (free-to-bound transition) unter Einbeziehung eines Kohlenstoff-Akzeptors (C<sub>As</sub>) [Roth83, Swaminathan85, Hamilton93, Brozel].
- *E*=1,459eV: FB(C<sub>As</sub>) 1LO [Blaauw85]. Die GaAs LO-Phononenergie beträgt 35,6meV [Madelung82].
- *E*≈1.41eV und weniger: Der Donator-Akzeptor-Paarübergang (DAP) ist der interessanteste Unterschied zwischen einer PL von (Ga,Mn)As und GaAs. Verantwortlich dafür zeichnet sich das Mangan, welches aufgrund seiner elektronischen Struktur als Akzeptor in GaAs eingebaut ist. Dessen Tiefe hat L.J. Vieland bereits 1962 aus Hallmessungen bestimmt zu etwa 0,1eV [Vieland62], wobei die meisten anderen Arbeiten einen etwas größeren Wert angeben. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da Blakemore et al. herausgefunden haben, dass die Tiefe des Mangan-Akzeptors von der Mn-Konzentration abhängt [Blakemore73]. In Abbildung 4.3.1 sind zwei Serien zu sehen. Die sog. Hochenergieserie (HES) und die Niederenergieserie (NES), wobei die erste ein Band zu Mangan-Akzeptor Übergang und die letzte ein Donator zu Akzeptor Übergang ist [Schairer74]. Weiterhin sind in der Abbildung auch noch deutlich Phononenreplika mit ein und zwei LO-Phononen zu sehen. Auch hier entspricht die Phononenenergie wieder der von GaAs. Typischerweise besitzen DAP immer ein breites Lumineszenzspektrum, das zu kleinen Energien hin abfällt. Dies liegt daran, dass sowohl Intensität der (Rekombinationswahrscheinlichkeit) als auch die Energie PL der Rekombination vom Abstand zwischen Donator und Akzeptor abhängen. So beinhaltet die Energie des DAPs beispielsweise einen Coulombterm, dessen Betrag umgekehrt proportional zu diesem Abstand ist [Brousseau].

Abbildung 4.3.2 zeigt Reflexionsspektren von zwei (Ga,Mn)As-Proben mit unterschiedlicher Mn-Konzentration im Vergleich zu einer GaAs-Schicht. Es handelt sich dabei um die Proben #12357, #12359 und #12349. Die Spektren, die im Nullfeld bei tiefen Temperaturen aufgenommen wurden, zeigen deutlich, dass im Falle von (Ga,Mn)As sowohl die Übergangsenergie am  $\Gamma$ -Punkt ( $E_0$ ) als auch am L-Punkt ( $E_1$ ) eine Rotverschiebung gegenüber GaAs erfahren hat. Bei näherem Hinsehen ist in dem Reflexionsspektrum am  $\Gamma$ -Punkt der Probe #12359 sogar noch ein Beitrag vom GaAs-Substrat erkennbar, welches durch die (Ga,Mn)As-Schicht hindurch beobachtet wird. Die Rotverschiebung am  $\Gamma$ -Punkt beträgt 1,5meV im Falle der Probe #12357 und 2,0meV bei der Probe #12359. Zurückzuführen ist die gefundene Verschiebung auf die Formation des Mischkristalls. In Tabelle 4.3.1 sind die gefundenen Ergebnisse zusammengefasst dargestellt.



*Abb. 4.3.2: Reflexionsspektren der Proben #12357 (a), #12359 (b) im Vergleich zu einer 6mm dicken GaAs-Schicht (#12349) auf GaAs-Substrat. Die linke Abbildung zeigt die Reflexion in der Nähe des L-Punktes, während in der rechten Abbildung die Reflexion in der Nähe des Γ-Punktes dargestellt ist.* 

	$E_0(eV)$ T=2K	E <sub>1</sub> (eV) T=20K	$E_1 + \Delta_1 (eV)$ T=20K
GaAs #12349	1,5155	3,015	3,236
$Ga_{1-x}Mn_xAs$ (a) #12357	1,5140	3,010	3,227
$Ga_{1-x}Mn_xAs$ (b) #12359	1,5135	2,999	3,212

Tab. 4.3.1: Überblick über die mittels Reflexion gewonnenen Übergangsenergien der Proben #12357 und #12359 im Vergleich zu GaAs (#12349).

# 4.3.2. Der elektronische Zustand des Mangan-Akzeptors

Mangan besitzt die folgende Elektronenstruktur:

 $[Ar] (4s)^2 (3d)^5$ 

In (II,Mn)VI verdünnten magnetischen Halbleitern wird es wegen der zwei 4s-Elektronen isoelektronisch eingebaut und die verbleibenden fünf 3d-Elektronen sorgen aufgrund der Hund'schen Regel für einen großen Spin von S=+5/2, der gleichzeitig für die riesigen Zeeman-Aufspaltungen verantwortlich ist. Jedoch stellt sich beim Einbau von Mangan in den hier verwendeten III/V-Halbleiter GaAs die lange diskutierte Frage, in welchem elektronischen Zustand es dort vorliegt. Tragen die 3d-Elektronen zur Bindung bei? Handelt es sich um einen neutralen oder ionisierten Mangan-Akzeptor? Diese Fragen können mit Hilfe der paramagnetischen Resonanz, die an dieser Stelle zunächst kurz eingeführt wird, geklärt werden. Die Kenntnis des elektronischen Zustandes des Mangan-Akzeptors ist darüber hinaus auch in den folgenden Kapiteln bei der Diskussion der Austauschintegrale  $N_0\alpha$  und  $N_0\beta$  von elementarem Interesse.



Abb. 4.3.3: Energieschema eines Spin=5/2 Ions (z.B.  $Mn^{2+}$ ) in Abhängigkeit des magnetischen Feldes [Blundell01].

Befindet sich ein paramagnetisches Ion (wie etwa  $Mn^{2+}$ ), welches einen Gesamtspin *J* besitzt, in einem statischen Magnetfeld *B*, so spaltet aufgrund des Zeeman-Effekts dessen Energie in 2*J*+1 äquidistante Niveaus auf. Die jeweilige Energie ist gegeben durch:

$$E = g \cdot \mu_B \cdot B \cdot m_J \tag{4.3.1}$$

Abbildung 4.3.3. zeigt diese Energieniveaus in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Benachbarten Niveaus besitzen eine Energiedifferenz von

$$\Delta E = g \cdot \mu_B \cdot B \tag{4.3.2}$$

In der Regel werden diese Zeeman-Niveaus mit Hilfe eines ESR-Spektrometers ausgemessen. Dabei handelt es sich um exakt den gleichen Aufbau, mit dem in dieser Arbeit die ferromagnetischen Resonanzen (FMR) an den (Ga,Mn)As/MnAs-Hybridschichten untersucht wurden (siehe dazu Kapitel 3.2 und insbesondere Abbildung 3.2.1). Bei dieser Messmethode gilt folgende Auswahlregel:

$$\Delta m_J = \pm 1 \tag{4.3.3}$$

Aufgrund der Gleichungen (4.3.1) und (4.3.2) sind die möglichen Übergangsenergien  $\Delta E$ , die in Abbildung 4.3.3. zur Veranschaulichung mit Pfeilen eingezeichnet sind, allesamt entartet, und bei einer Messung mit dem ESR-Spektrometer kommt es zu einer Resonanzabsorption (vgl. FMR) der eingestrahlten Mikrowellenstrahlung der Frequenz v, falls die Resonanzbedingung aus Gleichung (4.3.4) erfüllt ist. Der *g*-Faktor kann somit bestimmt werden.

$$\Delta E = g \cdot \mu_B \cdot B = h \cdot \nu \tag{4.3.4}$$

Jedoch wird im Experiment manchmal beobachtet, dass die gemessenen Übergänge nicht entartet sind, sondern sich aus einem Sextett gut aufgelöster Linien zusammensetzen. Interessanterweise handelt es sich um ein Sextett, und nicht um ein Quintett, wie Abbildung 4.3.3 vermuten ließe! Für diese Aufhebung der Entartung gibt es zweierlei Gründe:

Einerseits wird jede der 2*J*+1 Energieniveaus aus Abbildung 4.3.3 aufgrund der Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem Atomkern (mit einem Kernspin *I*) und den Elektronen in 2*I*+1 äquidistante Hyperfeinniveaus gespalten, je nach Kernspinquantenzahl  $m_I$ . In Abbildung 4.3.4 ist die Hyperfeinstruktur eines freien Mn<sup>2+</sup>-Ions (*J*=5/2 und *I*=5/2) im Magnetfeld dargestellt. Jedes der sechs  $m_J$ -Energieniveaus spaltet in 2*I*+1 äquidistante Hyperfeinniveaus auf. Für die erlaubten Übergänge gilt nun neben der Auswahlregel aus Gleichung (4.3.3) noch eine zusätzliche Auswahlregel:

$$\Delta m_I = 0 \tag{4.3.5}$$

Die möglichen Übergänge sind als Pfeile in Abbildung 4.3.4 eingezeichnet. Dabei besitzen alle Pfeile, die sich senkrecht übereinander befinden, die gleiche Übergangsenergie. Sie sind entartet und werden im Experiment lediglich als ein Signal beobachtet. Hingegen unterscheiden sich die Übergangsenergien der sechs nebeneinander befindlichen Pfeile geringfügig. Im Experiment werden sie als Hyperfeinstruktur wahrgenommen.



Abb. 4.3.4: Hyperfeinstruktur eines freien  $Mn^{2+}$ -Ions im Magnetfeld nach [Blundell01]. Es gilt: J=5/2 und I=5/2. Somit spaltet jedes der sechs  $m_J$ -Energieniveaus in sechs Hyperfeinniveaus auf.

Andererseits spielt neben der Wechselwirkung der Elektronenspins mit dem Kernspin des Mangan-Ions auch noch deren Wechselwirkung mit dem kubischen Kristallfeld eine Rolle. Der Spin-Hamilton-Operator, der dies alles beschreibt, ist gegeben durch [Goldstein66, Schneider63]:

$$H = g\mu_{\scriptscriptstyle B}\vec{B}\cdot\vec{S} + A\vec{S}\cdot\vec{I} + V(\vec{S})$$
(4.3.6)

Dabei ist der erste Term die Zeeman-Energie der fünf ungepaarten 3d-Elektronen von Mn<sup>2+</sup> im statischen Magnetfeld. Der zweite Term beschreibt die Wechselwirkung der Elektronenspins der fünf ungepaarten 3d-Elektronen mit dem Kernspin des Mn<sup>55</sup>-Kerns. Die Stärke dieser Wechselwirkung wird durch die isotrope Hyperfeinstruktur-Wechselwirkungskonstante A beschrieben. Der letzte Term repräsentiert die Wechselwirkung der Elektronenspins mit dem Kristallfeld.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten (Ga,Mn)As-Proben konnte mit dem ESR-Spektrometer jedoch keine paramagnetische Resonanz gemessen werden. Grund hierfür ist, dass es sich bei den Proben nicht um große Einkristalle handelt, sondern um dünne Epitaxieschichten. Diese besitzen einfach zu wenige Mangan-Spins, denn um in einem ESR-Experiment eine Linie detektieren zu können, benötigt man mindestens ~ $10^{13}$ Spins pro Oersted Linienbreite (Detektionsschwelle).

Dennoch war es mit einer anderen Messmethode, der Spin-flip Ramanspektroskopie (SFRS), möglich, die paramagnetischen Resonanzen sogar bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten dünnen Schichten zu beobachten. Bereits 1982 hat eine Gruppe aus Indiana diese magnetooptische Methode erfolgreich genutzt, um den *g*-Faktor des  $Mn^{2+}$ -Ions im verdünnten magnetischen Halbleiter (Cd,Mn)Te zu bestimmen [Petrou83, Peterson85].

Abbildung 4.3.5 zeigt die SFRS-Spektren der 2µm dicken Proben #13084 und #13085, von denen zuvor das störende Substrat entfernt wurde. Aufgenommen wurden sie bei einer Temperatur von 1,8 Kelvin mit dem experimentellen Aufbau, der in Kapitel 3.7 beschrieben ist. Die Leistung des Lasers auf der Probe war nicht größer als 50mW, um die Probe nicht zu stark aufzuheizen. Gemessen wurde in Voigt-Geometrie, wobei die Polarisatoren vor und hinter der Probe gekreuzt waren, um das Streulicht des Lasers bestmöglich zu unterdrücken. Diese Kombination aus Voigt-Geometrie mit gekreuzten Polarisatoren ist möglich wegen der geltenden Auswahlregeln für Ramanstreuung an paramagnetischen Proben isotroper oder kubischer Symmetrie im Magnetfeld [Stühler94]:

$$\frac{d\sigma}{d\omega} \propto \left| \vec{e}_{B} \times \left( \vec{e}_{i} \times \vec{e}_{s} \right) \right|^{2}$$
(4.3.7)

Dabei ist  $\sigma$  der Ramanstreuquerschnitt und  $\vec{e}_B$ ,  $\vec{e}_i$  sowie  $\vec{e}_s$  sind die Einheitsvektoren des statischen Magnetfelds und der Polarisation der eingestrahlten und gestreuten Strahlung. Nach Gleichung (4.3.7) ist der Streuquerschnitt also einerseits maximal für



gekreuzte Polarisatoren ( $\vec{e}_i \mid \vec{e}_s$ , d.h. ( $\sigma\pi$ )), was der Streulichtunterdrückung förderlich ist, und andererseits für ein Magnetfeld in Voigt-Geometrie.

Abb. 4.3.5: SFRS-Spektren der 2µm dicken Proben #13084 (links) und #13085 (rechts), von denen zuvor das GaAs-Substrat entfernt wurde.

In Abbildung 4.3.5 können sowohl für die Probe #13084 als auch für die Probe #13085 deutlich zwei PMR-Signale beobachtet werden. Mit Hilfe von Gleichung (4.3.4) werden ihnen g-Faktoren von 2,77 bzw. 5,54 (=2.2,77) zugeordnet, die in diesem Zusammenhang bereits aus der Literatur bekannt sind. 1987 beschäftigten sich Schneider et al. vom Frauenhofer-Institut für angewandte Festkörperphysik in Freiburg mit dem elektronischen Zustand von Mangan in GaAs [Schneider87]. Ihre ESR-Messung ist in Abbildung 4.3.6 dargestellt. Darin zu sehen sind paramagnetische Resonanzen bei g-Faktoren von 2,00 sowie bei 2,77 und 5,72.

Die Resonanz bei g=2,00 stammt vom Mangan-Akzeptor, bei dem sich 5 Elektronen in der 3*d*-Schale befinden (3 $d^5$ ). Dieser ist in (Ga,Mn)As bereits seit längerer Zeit mittels ESR identifiziert, denn die Untersuchung der paramagnetischen Resonanz von Mangan in GaAs datiert zurück in das Jahr 1962. Damals beschäftigten sich zwei Forschungsgruppen unabhängig voneinander mit ihr [Bleekrode62, Almeleh62]. Die untersuchten Einkristalle besaßen Mangankonzentrationen zwischen  $1\cdot10^{17}$ /cm<sup>3</sup> und  $3\cdot10^{18}$ /cm<sup>3</sup> (zum Vergleich: 2,214 $\cdot10^{20}$ /cm<sup>3</sup>  $\approx 1\%$  Mangan). Ihre Spektren, die bei 77 K aufgenommen wurden, sind in den Abbildungen 4.3.7 und 4.3.8 dargestellt. Aus ihnen wurde ein *g*-Faktor von 2,003±0,001 [Bleekrode62] bzw. 2,004±0,003 [Almeleh62] abgeleitet. Doch auch in neuerer Zeit wurden Mn-dotierte GaAs-Kristalle, bei denen man einen *g*-Faktor von 2,0 fand, mittels ESR untersucht. Zu Beginn der 90'er-Jahre entstand z.B. das Spektrum aus Abbildung 4.3.9. Die untersuchte Probe hatte ein Mn-Konzentration von 1,1 $\cdot10^{17}$ /cm<sup>3</sup>. Das Resonanzfeld ist im Vergleich zu anderen Messungen deutlich geringer, da anstatt einer *X*-Band Mikrowelle (v  $\approx$  9,5GHz) eine *K*-Band Mikrowelle (v  $\approx$  23GHz) genutzt wurde. Die Messung aus Abbildung 4.3.16 stammt aus dem Jahr 2002 und wurde an einer Probe mit 0,04% Mangan aufgenommen.

(Anmerkung: Neben dem *g*-Faktor von Mangan in GaAs wurde aus den beschriebenen Messungen aus der Literatur auch noch die isotrope Hyperfeinstruktur-Wechselwirkungskonstante *A* aus Gleichung (4.3.6) bestimmt zu  $A=(52,4\pm0,5)\cdot10^{-4}$ /cm [Bleekrode62],  $A=(56\pm2)\cdot10^{-4}$ /cm [Almeleh62] bzw.  $A=51,6\cdot10^{-4}$ /cm [Fedorych02].)



Abb. 4.3.6: ESR-Spektrum einer p-Typ GaAs:Mn-Probe aus [Schneider87]. Die Mn-Konzentration beträgt  $1,1\cdot 10^{17}$ /cm3. Das Spektrum zeigt Signale vom neutralen ( $A^0$ ) und vom ionisierten ( $A^-$ ) Mn-Akzeptor.



Abb. 4.3.7: ESR-Spektren eines GaAs:Mn-Einkristalls nach [Bleekrode62]. Dabei ist  $\theta$  der Winkel zwischen dem statisch angelegten Magnetfeld und einer Kristallachse des kubischen Kristalls.



*Abb.* 4.3.8: ESR-Spektren eines GaAs:Mn-Einkristalls für verschiedene Orientierungen des extern angelegten Magnetfelds nach [Almeleh62].

Ein *g*-Faktor von 2,0 ist auch bei ESR-Messungen an (II,Mn)VI-verdünnten magnetischen Halbleitern vorzufinden und schon lange bekannt (siehe z.B. [Keller58] oder [Lambe60]). Auch dort besitzt Mangan eine  $3d^5$ -Struktur.



Abb. 4.3.9: ESR-Spektrum eines GaAs:Mn-Einkristalls bei einer Temperatur von 4,2 Kelvin [Gisbergen91a, Gisbergen91b, Gisbergen94].

Für die beiden anderen Signale bei g=2,77 und g=5,72 ( $\approx 2.2,77$ ) stellt sich die Frage, ob sie von einem (Mangan-) Akzeptor in  $3d^4$ -Konfiguration, wie er im Falle von Chrom in GaAs beobachtet wird [Krebs77], oder von einem Akzeptor in  $3d^5$ -Konfiguration in Verbindung mit einem leicht gebundenen Loch stammen. Mit der Beantwortung dieser Fragestellung beschäftigen sich Schneider et al. detailliert:

Die Beobachtung, dass sich die beiden *g*-Faktoren in etwa um eine Faktor Zwei unterscheiden, deutet darauf hin, dass es sich um Übergänge mit  $\Delta m_j=\pm 1$  bzw.  $\pm 2$ handelt. Da eine Hyperfeinstruktur bei *g*=5,72 zu sehen ist, wird weiterhin die Annahme bestätigt, es handele sich um Signale vom Mangan-Akzeptor.

Die Möglichkeit, es handele sich um einen Mangan-Akzeptor in  $3d^4$ -Konfiguration wird von Schneider et al. ausgeschlossen. Als Begründung wird aufgeführt, dass nach einer Abschätzung einerseits die relevanten Zustände bei einer Temperatur von 4,2 Kelvin nicht besetzt seien und andererseits der zu erwartende *g*-Faktor sich deutlich von dem beobachteten unterscheiden würde. Stattdessen gehen sie davon aus, dass es sich um einen Mangan-Akzeptor in  $3d^5$ -Konfiguration handelt, an dem ein Loch leicht gebunden ist. Für ihn erwartet man nach ihren Abschätzungen einen *g*-Faktor in der Größenordnung von 3, der nicht so weit von dem beobachteten Wert entfernt ist.

Diese Sicht der Dinge wird durch Rechnungen von Prof. Harald Overhof (Universität Paderborn) bestätigt [Overhof02]. Auch er kommt zu dem Ergebnis, dass die  $3d^5$ -Konfiguration mit leicht gebundenem Loch energetisch stark favorisiert ist.

<i>g</i> =2,00	ionisierten (A <sup>-</sup> ) Mn-Akzeptor	$\Delta m_J = \pm 1$
g=2,77	neutraler (A <sup>0</sup> ) Mn-Akzeptor	$\Delta m_J = \pm 1$
<i>g</i> =5,72	neutraler (A <sup>0</sup> ) Mn-Akzeptor	$\Delta m_J = \pm 2$

Es kann also in Form einer Tabelle zusammengefasst werden:

In älteren ESR-Arbeiten wurden diese A<sup>0</sup>-Signale jedoch nicht beobachtet. Dies liegt daran, dass sie mit steigender Temperatur bei etwa 10 Kelvin verschwinden [Schneider87, Baran92], denn aufgrund der thermischen Anregung ionisiert der neutrale Mn-Akzeptor und ist somit bei 77 Kelvin nicht mehr messbar. Dies wurde auch durch die Messungen von Baran et al. bestätigt [Baran92], die in Abbildung 4.3.10 zu sehen sind. Dabei zeigen Messungen an einer Probe bei einer Temperatur von 4,2 Kelvin relativ starke Signale vom neutralen Mn-Akzeptor A<sup>0</sup>, wo hingegen Messungen an einer anderen Probe bei 20 Kelvin nur noch Signale vom ionisierten Mn-Akzeptor A<sup>-</sup> zeigen.



Abb. 4.3.10: Spin-Absorptionsmessungen an Mn-dotierten GaAs-Proben aus [Baran92]. a) T=4,2 Kelvin,  $N_{Mn}=5\cdot10^{17}/\text{cm}^3$ ,  $\theta=0^\circ$ . b) T=20 Kelvin,  $N_{Mn}=5\cdot10^{16}/\text{cm}^3$ ,  $\theta=35^\circ$ .

In der Gruppe von Szczytko et al. wurde der Einfluss der Mn-Konzentration auf den Zustand des Mn-Akzeptors untersucht [Szczytko99b, Szczytko01, Twardowski99]. Dazu sind ESR-Spektren von fünf Proben mit unterschiedlicher Konzentration x (5·10<sup>-6</sup>  $< x < 8.10^{-3}$ ) bei einer Temperatur von knapp 4 Kelvin aufgenommen worden, wie in Abbildung 4.3.11 zu sehen ist. Bei den Proben #1 und #2 handelt es sich um paramagnetische Einkristalle. Allerdings ist aus nicht geklärten Gründen neben dem ionisierten Mn-Akzeptor A<sup>-</sup> nur bei Probe #2 auch der neutrale Akzeptor A<sup>0</sup> beobachtet bis #5 sind Epitaxieschichten, worden. Die Proben #3 die mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) hergestellt wurden. Wegen ihrer hohen Mn-Konzentration sind sie bei niedrigen Temperaturen ferromagnetisch. Somit müssen bei der Auswertung der Spektren zusätzlich entmagnetisierende Felder aufgrund einer nicht zu vernachlässigenden Magnetisierung und die magnetokristalline Anisotropie, die bereits in Kapitel 3.1.2 behandelt wurde, berücksichtigt werden. Auch bei diesen Proben ist ebenso wie bei Messungen von Nojiri et al. an ebenfalls ferromagnetischen (Ga,Mn)As-Proben [Nojiri98] kein neutraler Mn-Akzeptor A<sup>0</sup> gemessen worden, was an einer starken Selbstkompensation in den strukturell schlechten MBE-Proben liegt. Denn Masek und Máca haben 2001 durch Kalkulation gezeigt, dass Mangan in GaAs auf einem Zwischengitterplatz als doppelter Donator agiert und somit die von zwei auf Kation-Gitterplätzen sitzenden Mangan-Atomen kreierten Löcher kompensiert [Masek01, Máca02, Masek03, Blinowski03]. Deswegen ist in MBE-gewachsenem (Ga,Mn)As, in dem viele Mangan-Atome auf Zwischengitterplätzen eingebaut sind, die Lochdichte viel kleiner als die Mangankonzentration *x*.



Abb. 4.3.11: ESR-Messungen von Szczytko et al. an  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ -Proben mit verschienen Mn-Konzentrationen x [Szczytko99b]. Die Temperatur liegt knapp unterhalb von 4 Kelvin. Aufgrund der relativ hohen Mn-Konzentration sind bei dieser Temperatur die Proben #3 bis #5 ferromagnetisch.

Die in den Proben #13084 und #13085 gefundenen g-Faktoren von 2,77 bzw. 5,54 stammen demnach vom neutralen ( $A^0$ ) Mn-Akzeptor mit  $\Delta m_J = \pm 1$  bzw.  $\pm 2$ . Die Ramanlinie für  $\Delta m_J = \pm 2$  wurde bereits zuvor mittels SFRS von der Gruppe aus Indiana bei (Cd,Mn)Te für g=2,0 [Petrou83, Peterson85] und von Victor Sapega et al. bei

(Ga,Mn)As für g=2,0 und 2,74 [Sapega00, Sapega01] beobachtet. Die g-Faktoren für  $\Delta m_j=\pm 2$ , die in der Literatur angegeben werden, weisen jedoch meist eine kleine Abweichung zu dem doppelten Wert des g-Faktors von  $\Delta m_j=\pm 1$  auf, wie in den Abbildungen 4.3.6 und 4.3.11 zu sehen ist. Der mittels SFRS anhand der Proben #13084 und #13085 (Abbildung 4.3.5) ermittelte g-Faktor für  $\Delta m_j=\pm 2$  ist hingegen exakt doppelt so groß wie für  $\Delta m_j=\pm 1$ .

Ein ionisierter Mn-Akzeptor (A<sup>-</sup>) mit einem *g*-Faktor von 2,0 wurde bei den Proben #13084 und #13085 nicht gesehen.



Abb. 4.3.12: SFRS an der 10-fach  $Al_{0.30}Ga_{0.70}As/GaMnAs$  MQW-Probe #13758 (8nm Wellbreite). Gemessen wurde zu verschiedenen Magnetfeldern in Voigt-Geometrie bei einer Temperatur unterhalb 2 Kelvin in ( $\sigma\pi$ )-Polarisation. Die beiden Abbildungen zeigen Messungen zu unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Die PMR ist nur ein Bruchteil eines meV's von der Laserlinie entfernt.

Neben der erfolgreichen Messung von PMR-Signalen an Schichten, von denen zuvor das störende Substrat entfernt wurde, war es ebenso möglich, diese Signale an (Ga,Mn)As MQW-Strukturen zu messen. Im Falle von (Ga,Mn)As eignen sich MQW-Proben für die SFRS besonders gut, denn die PMR tritt nur bei einer resonanten Anregung mit der Bandlücke auf, wie auch die bereits zitierten Arbeiten zu diesem Thema zeigen. Nur dann ist der Ramanstreuquerschnitt hinreichend groß [Yafet66]. Bei MQW's ist sichergestellt, dass die PMR wie gewünscht von (Ga,Mn)As stammt, und nicht vom GaAs-Substrat, welches ansonsten eine quasi identische Bandlücke im Vergleich zu (Ga,Mn)As aufweist.

Abbildung 4.3.12 zeigt SFRS-Messungen an der 10-fach Al<sub>0.30</sub>Ga<sub>0.70</sub>As/(Ga,Mn)As MQW-Probe #13758, deren Wellbreite 8nm beträgt. Auch bei dieser Probe ist ein PMR-Signal mit einem g-Faktor von 2,77 ist deutlich erkennbar.



Abb. 4.3.13: SFRS an der 10-fach  $Al_{0.30}Ga_{0.70}As/GaMnAs MQW$ -Probe #13877 (15nm Wellbreite). Auch in der nach Auswahlregel eigentlich verbotenen ( $\sigma\sigma$ )-Polarisation war eine Messung der PMR möglich. Niederenergetisch ist die Photolumineszenz des GaAs-Substrats zu erkennen.

Obwohl die ( $\sigma\sigma$ )-Polarisation laut Auswahlregeln (Gleichung (4.3.7)) eigentlich verboten ist, konnte in dieser Polarisatorkonfiguration trotzdem eine PMR gemessen werden, wie in Abbildung 4.3.13 anhand der 10-fach Al<sub>0.30</sub>Ga<sub>0.70</sub>As/(Ga,Mn)As MQW-

Probe #13877 (15nm Wellbreite) zu sehen ist. Der *g*-Faktor beträgt bei diesem MQW ebenfalls 2,77. Auch Stühler et al. haben in dieser "verbotenen" Polarisation die PMR an ihrer Probe messen können [Stühler94].



*Abb. 4.3.14: Orientierungsabhängigkeit der PMR anhand der Probe #13758 bei einem Magnetfeld von 6 Tesla. Der Kurvenparameter ist der Winkel, um den die Probe im Kryostaten gegenüber der Messung aus Abb. 4.3.12 (rechts) gedreht wurde.* 

Weiterhin wurde die Orientierungsabhängigkeit der PMR untersucht, wobei, wie Abbildung 4.3.14 zeigt, keine Anisotropie festgestellt wurde. Dieses Ergebnis ist für g=2,77 neu und nicht selbstverständlich. Offensichtlich verhält sich die Anisotropie des Signals bei g=2,77 ähnlich wie bei g=2,00. Dort zeigen ESR-Messungen (siehe Abbildungen 4.3.15 und 4.3.16), dass die Hyperfeinstruktur eine Anisotropie aufweist (Abb. 4.3.7 und 4.3.8), welche durch eine Anisotropie des Kristallfeldes (letzter Term aus Gleichung (4.3.6)) begründet ist. Bei orientierungsabhängigen Messungen verdrehen sich die Linien des Hyperfeinstruktur-Sextetts wie ein Zopf ineinander (Abb. 4.3.15 und 4.3.16). Aber die absolute Lage der PMR bei diesen Messungen ist hingegen isotrop, wie auch bei der SFRS-Messung in Abbildung 4.3.14. Eine Hyperfeinstruktur kann mit unseren SFRS-Messungen nicht aufgelöst werden.



*Abb. 4.3.15: Orientierungsabhängigkeit der Hyperfeinstruktur [Almeleh62].* 

Abb. 4.3.16: Orientierungsabhängigkeit der Hyperfeinstruktur [Fedorych02].

Für die untersuchten MQW's ist die Ramanverschiebung des gemessenen PMR-Signals in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld in Abbildung 4.3.17 dargestellt. Die Messwerte beider Proben mit 8nm und 15nm Wellbreite liegen auf der gleichen Ursprungsgeraden, deren Steigung gemäß Gleichung (4.3.2) einem *g*-Faktor von 2,77 entspricht. Die PMR-Signale der untersuchten MQW's stammen wegen des g-Faktors also ebenso wie die an den Proben #13084 und #13085 gemessenen Linien vom neutralen Mangan-Akzeptor Mn<sup>0</sup> ((3*d*)<sup>5</sup> plus Loch). Bei tiefen Temperaturen sind demnach in den gezeigten *p*-Typ Proben so gut wie keine ionisierten Akzeptoren (Mn<sup>-</sup>), die einen g-Faktor von 2,0 besitzen würden, enthalten.

Allerdings wurden auch SFRS-Messungen an den *n*-Typ Proben durchgeführt. Dazu zählen einerseits die Proben #12697, #12699 und #12701 sowie andererseits die mit Tellur dotierten (Ga,Mn)As Proben, von denen zuvor das Substrat entfernt wurde. Bei allen *n*-Typ Proben war leider weder bei einem g-Faktor von 2,77 noch bei g=2,0 ein

PMR-Signal zu sehen. Dies liegt daran, dass wegen der Tellur Ko-Dotierung die Photolumineszenz dieser Proben schwächer und breiter geworden ist, woran die Raman-Resonanzüberhöhung sehr stark leidet. Auch die Photolumineszenz der *n*-Typ Proben ohne Tellur Ko-Dotierung ist vergleichbar schwach. Dennoch gehen wir davon aus, dass in diesen *n*-Typ Proben ionisierte Mn-Akzeptoren (Mn<sup>-</sup>) mit einem *g*-Faktor von 2,0 enthalten sind.



Abb. 4.3.17: Magnetfeldabhängigkeit der Ramanverschiebung des PMR-Signals. Dargestellt sind die Messwerte zweier MQW's mit 8 bzw. 15nm Wellbreite. Sie liegen auf einer Ursprungsgeraden, deren Steigung einem g-Faktor von 2,77 entspricht.

# 4.3.3. Das Leitungsband-Austauschintegral $N_0 \alpha$

Das Leitungsband-Austauschintegral  $N_0\alpha$ , dass bereits in Kapitel 4.1 eingeführt wurde, kann ebenfalls mir Hilfe der Spin-Flip Ramanspektroskopie bestimmt werden. Dabei wird Licht auf die Probe eingestrahlt und gestreut, wobei es passieren kann, dass ein Elektron im Leitungsband die entgegengesetzte Spinausrichtung annimmt ( $m_j$ =+ $\frac{1}{2}$ anstatt  $m_j$ =- $\frac{1}{2}$  in Abbildung 4.1.7). Die dazu notwendige Energie bekommt es von dem an ihm gestreuten Lichtquant. Bei der SFRS wird die Energie der auf diese Weise gestreuten Lichtquanten in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld gemessen.

Abbildung 4.3.18 zeigt links einzelne Spektren von SFR-Messungen zu verschiedenen Magnetfeldern an der Probe *#12697*. Die Probe wurde resonant mit der Exzitonenenergie angeregt, da in diesem Fall der Ramanstreuquerschnitt am größten ist. Wegen der Magnetfeldabhängigkeit der Exzitonenenergie musste die Wellenlänge am Titan-Saphir Laser im Magnetfeld nachgefahren werden. Gemessen wurde in Voigt-Geometrie bei einer Temperatur von 4,4 Kelvin mit gekreuzten Polarisatoren (V/H) für Anregung und Detektion. Die Laserleistung betrug etwa 10mW auf der Probe. Da sich das Spin-Flip Signal sehr dicht an der Laserposition befindet, ist es nur für große Magnetfelder vom Laser getrennt zu beobachten, wie in Abbildung 4.3.18 zu sehen ist. Zu bedenken ist, dass eine Wellenzahl (1cm<sup>-1</sup>) lediglich etwa einem Unterschied von 0,067nm (bei 818nm) oder 0,124meV entspricht!

In Abbildung 4.3.18 sind rechts die Ramanverschiebungen des Spin-Flip Signals in Abhängigkeit vom Magnetfeld für die Proben #12357 (Kreise) und #12697 (Quadrate) aufgetragen. Die Messwerte beider Proben können durch die gleiche Kurve angepasst werden. In Anlehnung an Gleichung (4.1.36) ist die Aufspaltung des Leitungsbandes gegeben durch die Summe aus einem Zeeman-Term und einem Term, der die *s-d* Austauschwechselwirkung berücksichtigt. Für die Aufspaltung gilt:

$$\Delta E_{LB} = g_e \cdot \mu_B \cdot B + x \cdot N_0 \alpha \cdot S \cdot B_S(a) \tag{4.3.8}$$

Dabei ist  $g_e$  der Elektron g-Faktor. Nach [Oestreich95] beträgt sein Wert für GaAs  $g_e = -0,44$  und aufgrund der nicht-Parabolizität des Leitungsbandes muss für ihn zudem noch eine Magnetfeldabhängigkeit berücksichtigt werden [Sapega00]:

$$g^*(B) = g_e + g_B B$$
 mit  $g_B = 0,0035 \text{ T}^{-1}$  (4.3.9)

Dieser Zeeman-Term von GaAs ist in Abbildung 4.3.18 (rechts) als gestrichelte Linie eingezeichnet. Die Abweichung der Messewerte von dieser Linie werden aufgrund der *s-d* Austauschwechselwirkung, d.h. wegen der Wirkung der paramagnetisch ausgerichteten Mangan-Spins auf die Elektronen im Leitungsband, beobachtet.



Abb. 4.3.18: In der linken Abbildung sind SFR-Messungen an der Probe #12697 gezeigt. Zur Messung der Laserposition wurden Graufilter verwendet. In der rechten Abbildung sind die Ramanverschiebungen des Spin-Flip Signals in Abhängigkeit vom Magnetfeld für die Proben #12357 (Kreise) und #12697 (Quadrate) aufgetragen. Die Verschiebungen der beiden Proben sind gleich.

 $N_0\alpha$  ist positiv für beide Proben, d.h. die Elektronen im Leitungsband koppeln ferromagnetisch mit den Mangan-Spins. Dies rührt her von einem *direkten* Austausch der *d*-Orbitale des Mangans mit dem *s*-artigen Leitungsband des semimagnetischen Halbleiters, wie Liu vorschlug [Liu61, Kacman01]. Direkter Austausch liegt vor, falls
sich die Elektronenhüllen der Gitteratome, die ein magnetisches Moment besitzen, überlappen. Der Austausch kann dann direkt passieren, ohne dass er von irgend etwas vermittelt werden müsste. Ein direkter Austausch ist bei orthogonalen Orbitalen immer ferromagnetisch.

Unabhängig vom Leitungstyp, denn bei der Probe #12357 handelt es sich um eine *p*-Typ Probe und die Probe #12697 ist *n*-Typ, besitzen die untersuchten Proben das gleiche Leitungsband-Austauschintegral  $N_0\alpha$ . Die Messwerte können für beide Proben mit  $x \cdot N_0 \alpha = +2,3 \cdot 10^{-2}$  meV angepasst werden (durchgezogene Linie in Abbildung 4.3.18). Nimmt man eine Mangankonzentration *x* von 0,1-0,2% [Lampalzer03] an, so ist demnach das Leitungsband-Austauschintegral  $N_0\alpha$  im Vergleich zu den (II,Mn)VI-VMH [Heimbrodt02] etwa eine Größenordnung kleiner.

### 4.3.4. Das Valenzband-Austauschintegral $N_0\beta$

Das Valenzband-Austauschintegrals  $N_0\beta$  wurde bereits in Kapitel 4.1 eingeführt. Aufgrund seiner immensen Bedeutung bei der Charakterisierung von magnetischen Halbleitern widmet sich dieses Kapitel dem Austauschintegral noch einmal detailliert.

 $N_0\beta$  beschreibt die Austauschwechselwirkung zwischen den Spins der fünf 3*d*-Elektronen des Mangans, welche wegen der Hund'schen Regel alle parallel ausgerichtet sind, zu den Zuständen des *p*-artigen Valenzbands. Deswegen wird  $N_0\beta$  auch als "*pd*-Austauschintegral" bezeichnet. Ist  $N_0\beta$  positiv, so koppeln die Mangan-Spins ferromagnetisch (FM) zu den Spins der Elektronen des Valenzbands. Ein negatives Austauschintegral steht hingegen für eine antiferromagnetische (AFM) Kopplung.

Aber die Mangan-Spins wechselwirken nicht nur mit den Elektronen des Valenzbandes, sondern im Gegenzug auch indirekt (vermittelt durch das VB) mit anderen Mangan-Spins. Nach Larson et al. [Larson88] ist diese Kopplung proportional zu  $(N_0\beta)^2$ . Handelt es sich dabei um einen ferromagnetischen Halbleiter, so ist im *RKKY*-Bild die Curietemperatur  $T_C$  ebenso proportional zu  $(N_0\beta)^2$  [Matsukura98, Diet198/00a/00b/01a, Jungwirth01/03, Kim02, Blinowski03].

Größe und Vorzeichen von  $N_0\beta$  sind also fundamentale Eigenschaften eines magnetischen Halbleiters. Aber gerade in diesen Punkten ist man sich im Falle von (Ga,Mn)As nicht einig.

Theoretische und experimentelle Arbeiten beschäftigen sich mit diesem Thema. So wird z.B. mit Hilfe von Magnetotransportmessungen versucht,  $N_0\beta^*$  zu bestimmen. Ohno et al. ermittelten auf diese Weise Werte von  $|N_0\beta|=3,3\text{eV}$  und  $|N_0\beta|=1,7\text{eV}$  [Ohno99] sowie  $|N_0\beta|\approx1,5\text{eV}$  für die 5,3%-Mangan Probe, die eine Curietemperatur von 110 Kelvin besitzt [Omiya00]. Tunnelexperimente lieferten einen Wert von  $|N_0\beta|=0,6\text{eV}$  [Ohno98b]. Mit diesen genannten Messmethoden kann allerdings nur der Betrag und nicht das Vorzeichen von  $N_0\beta$  bestimmt werden. Andere Gruppen versuchen das Austauschintegral zu bestimmen, indem sie eine Probenserie mit verschiedenen Ladungsträgerkonzentrationen und Curietemperaturen mit Hilfe des *RKKY*-Bilds mit einem geeigneten  $N_0\beta$  beschreiben. Auf diese Weise wurden die Werte  $|N_0\beta|=3,3\text{eV}$  [Matsukura98] und  $|N_0\beta|=3,0$  bis 3,5eV [Satoh01] ermittelt, die dem Austauschintegral entsprechen, welches die Gruppen [Jungwirth01] und [Kim02] für ihre Simulationen

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> In einigen Arbeiten wird die *pd*-Austauschwechselwirkung nicht durch  $N_0\beta$  sondern durch die Kopplungskonstante  $J_{pd}$  beschrieben. Sie kann mit Hilfe folgender Beziehung in  $N_0\beta$  umgerechnet werden:  $J_{pd} \equiv -\beta$  [Matsukura02, Dietl01c]. Dabei ist  $N_0$  die Kationenzahl pro cm<sup>3</sup> ( $N_0 \approx 2,218 \cdot 10^{22}$ /cm<sup>3</sup>).

annehmen ( $|N_0\beta|=3,3\text{eV}$ ). Neben diesen Arbeiten, die sich nur mit dem Betrag von  $N_0\beta$  beschäftigen, gibt es auch noch Publikationen, in denen außerdem noch das Vorzeichen experimentell oder theoretisch bestimmt wird.

Eine ferromagnetische *pd*-Kopplung wird aus Magnetoreflexionsmessungen an Proben im verdünnten Limit (x < 0,001) von Szczytko et al. [Szczytko96] berichtet. Sie bestimmen das Austauschintegral zu  $N_0\beta \approx +2,5$ eV. Auch Faradayrotationsmessungen an der Bandlücke, die Ohno et al. durchführten, kommen aufgrund der Drehrichtung zum Ergebnis, es müsste sich um eine ferromagnetische Kopplung handeln [Ohno99].

Andererseits gibt es jedoch auch einige Hinweise auf eine antiferromagnetische Kopplung. Bereits erste Rechnungen deuteten auf ein negatives  $N_0\beta$  hin [Shirai98]. Zu nennen sind außerdem die MCD-Messungen von Ueda et al. [Ueda01], die bei Proben mit x=2,5% ein  $N_0\beta$  von -0,34eV ergaben, und von Ando et al. [Ando98]. Weiterhin liefern auch Photoemissionsspektren von Proben mit x=7,4% ein negatives Austauschintegral:  $N_0\beta=-1,2\pm0,2$ eV [Okabayashi98]. Auch Szczytko et al. [Szczytko99a, 01] haben von Proben berichtet, die eine AFM-Kopplung aufweisen (z.B.  $N_0\beta=-1,0$ eV). Theoretische Betrachtungen zeigen ebenfalls ein negatives Vorzeichen von  $N_0\beta$ :  $N_0\beta\approx-0,9$ eV [Bhattacharjee00] oder gar  $N_0\beta=-4,5$ eV [Sanvito01]. Tomasz Dietl, dessen Veröffentlichungen zum Ferromagnetismus in (Ga,Mn)As wohl in diesem Zusammenhang am meisten zitiert werden, nimmt in Anlehnung an [Okabayashi98] für Simulationen  $N_0\beta=-1,2$ eV an ([Dietl01a,c] und [Dietl02]), nachdem seine eigenen Abschätzungen zu einem fast identischen Wert von  $|N_0\beta=-1,1$ eV führten [Dietl00a].

In der Literatur kursieren demnach Werte für das *pd*-Austauschintegral mit unterschiedlichen Vorzeichen im Bereich von -4,5eV (AFM-Kopplung) bis +2,5eV(FM-Kopplung). Die Änderung des Vorzeichens von  $N_0\beta$  bei (Ga,Mn)As ist einzigartig. Das vorliegende Kapitel beschäftigt sich eingehend mit einer systematischen Untersuchung von  $N_0\beta$ . Beantwortet werden die Fragen, ob sich das Vorzeichen ändern kann und wovon das abhängig ist.

Zur Klärung dieser Fragen sind die in dieser Arbeit untersuchten MOVPE-Proben, die eine geringe Ladungsträgerkonzentration aufweisen, besonders gut geeignet, da die Interpretation von Messergebnissen bei Proben mit großer Lochkonzentration, wie im Falle der ferromagnetischen MBE-Proben, sich schwierig gestaltet. Dies liegt daran, dass sich aufgrund der hohen Lochkonzentration das Fermi-Niveau nicht in der Bandlücke sondern im Valenzband befindet, wie in Abbildung 4.3.19 (rechts) zu sehen ist. Obwohl für die Abbildung eine AFM-Kopplung des *pd*-Austauschintegrals angenommen wurde ( $N_0\beta < 0$ ), ist im Experiment dennoch die Energie des  $\sigma^+$ -Übergangs im Vergleich zu  $\sigma^-$  größer!



Abb. 4.3.19: Schematische Darstellung der (Ga,Mn)As-Bandstruktur nach [Szczytko99a]. Dabei ist nur das Leitungsband und das Schwerloch-Valenzband abgebildet. Die Bänder in Abwesenheit einer Austausch-Wechselwirkung sind gestrichelt dargestellt, während die durchgezogenen Linien für den Fall stehen, dass die Bänder aufgrund eines ferromagnetischen sd-Austauschs ( $N_0\alpha>0$ ) und eines antiferromagnetischen pd-Austauschs ( $N_0\beta<0$ ) aufspalten. Die optischen Übergänge in  $\sigma^+$  und  $\sigma^-$ -Polarisation sind in der linken Abbildung für den Fall einer kleinen Lochkonzentration (das Fermi-Niveau ist in der Bandlücke) und in der rechten Abbildung für eine große Lochkonzentration (das Fermi-Niveau ist im Valenzband) eingezeichnet.

Gemäß Gleichung (4.1.36)kann der Term  $x \cdot (N_0 \alpha - N_0 \beta)$ aus der magnetfeldabhängigen Aufspaltung des Schwerloch-Exzitons bestimmt werden. Da die Exzitonenenergie der dünnen (Ga,Mn)As-Schicht jedoch fast identisch zu der des dicken GaAs-Substrats ist, kann man normalerweise so gut wie nicht unterscheiden, ob das gemessene Signal von der Schicht oder vom Substrat stammt. Um dieses Problem zu lösen, wurde die Aufspaltung des Schwerloch-Exzitons mittels PLE gemessen, wobei auf der DAP detektiert wurde. Somit ist sichergestellt, dass die ermittelte Aufspaltung wirklich von der Schicht stammt, denn das Substrat besitzt keine DAP.



Abb. 4.3.20: PLE-Spektren der Probe #12359 bei einer Temperatur von 1,8 Kelvin und Magnetfeldern von 0 bis 7 Tesla. Die Detektionsenergie liegt bei 1,409eV, d.h. auf der DAP. Die obere Abbildung zeigt die  $\sigma^+$ -Polarisation und die untere Abbildung die  $\sigma^-$ -Polarisation. Zu beachten ist der unterschiedlich große Bildausschnitt.

In Abbildung 4.3.20 ist exemplarisch eine Serie von PLE-Spektren der Probe #12359 dargestellt. Dabei war das Laserlicht zirkular polarisiert ( $\sigma^+$  oder  $\sigma^-$ ) und die Temperatur im Kryostaten betrug 1,8 Kelvin. Der dazu benutzte experimentelle Aufbau ist bereits in Kapitel 4.2 beschrieben worden.

und  $\sigma$ -Schwerlochenergien Die entsprechende Abhängigkeit der  $\sigma^{+}$ vom Magnetfeld ist in Abbildung 4.3.21 zu sehen. Die Parabelform der Magnetfeldabhängigkeit des Mittelwerts aus  $E(\sigma^{-})$  und  $E(\sigma^{-})$  wird als die sogenannte diamagnetische Verschiebung (siehe Kapitel 4.1) bezeichnet. Ihr überlagert sind herkömmlichen Zeemanaufspaltung Beiträge von der und der sp-d Austauschwechselwirkung. Berechnet man die Differenz  $E(\sigma^{+}) - E(\sigma^{-})$ , so verschwindet der Beitrag der diamagnetischen Verschiebung, der im Folgenden nicht weiter beachtet werden soll. Die Differenz kann mit Hilfe der Gleichung (4.1.36) beschrieben werden.



Abb. 4.3.21: Magnetfeldabhängigkeit der  $\sigma^+$  und  $\sigma^-$ -Schwerlochenergien der Probe #12359. Die Energien sind aus den zu Abbildung 4.3.20 korrespondierenden Messungen bestimmt worden.



Abb. 4.3.22: Magnetfeldabhängige Aufspaltung der Schwerloch-Exzitonenenergie. Gewonnen wurden die Messwerte mittels der im Text beschriebenen PLE-Methode. Ergebnisse der p-Typ Proben sind mit ausgefüllten Symbolen und die der n-leitenden Proben mit offenen Symbolen dargestellt. Die drei durchgezogenen Linien sind theoretische Kurven gemäß Gleichung (4.1.36) mit folgenden Parametern: T=7K;  $g_{exc}=-0,84$ ; x=0,1%;  $N_0\alpha=+0,023eV$ ;  $N_0\beta=+3,0eV$ , +1,9eV und -0,1eV (von oben nach unten).

Abbildung 4.3.22 zeigt die Energiedifferenzen  $E(\sigma^{+})-E(\sigma^{-})$  für die mittels PLE untersuchten Proben. Offenbar existiert ein Zusammenhang zwischen dem Vorzeichen der Differenz  $E(\sigma^{+})-E(\sigma^{-})$  und dem Ladungsträgertyp, denn die Proben #12357, #12352 und #12359, die allesamt *p*-Typ sind, zeigen eine positive Differenz. Hingegen die Proben #12699, #12701 und #12697, die vermutlich wegen einer Hintergrunddotierung des Substrats *n*-Typ sind, liefern eine negative Differenz.

Die Messpunkte können unter Verwendung der Gleichung (4.1.36) mit Kurven angepasst werden, was in Form der durchgezogenen Linien in Abbildung 4.3.22 geschehen ist. Parameter sind die Temperatur, der exzitonische *g*-Faktor von GaAs und  $x \cdot (N_0 \alpha - N_0 \beta)$ :

• Die Temperatur beträgt bei den drei Kurven 7 Kelvin, da sich die Probe aufgrund der Lasereinstrahlung etwas aufwärmt.

- Der exzitonische g-Faktor von GaAs wurde aus Messungen an einer GaAs-Schicht (#12349) zu g<sub>exc</sub>=+0,84 bestimmt.
- Die Mangankonzentration x ist als 0,1% gewählt, was im Bereich der Messungen von [Lampalzer03] liegt  $(2 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3 \text{ bis } 4 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3)$ . Die wirkliche Konzentration muss in den Proben allerdings nicht gleich sein!
- $x \cdot N_0 \alpha = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{meV}$  (siehe Kapitel 4.3.3).
- Die drei Kurven unterscheiden sich lediglich in der Wahl von  $N_0\beta$ :
  - $N_0\beta = +3,0eV$  für #12357. •  $N_0\beta = +1,9eV$  für #12352 und #12359. •  $N_0\beta = -0,1eV$  für #12699, #12701 und #12697.

Da die Mangankonzentrationen der einzelnen Proben nicht wirklich bekannt sind, ist es schwierig, die absoluten Werte von  $N_0\beta$  anzugeben. Die Konzentration x geht jedoch nicht in das Verhältnis  $R = [x \cdot N_0 \alpha] / [x \cdot (N_0 \alpha - N_0 \beta)] = N_0 \alpha / (N_0 \alpha - N_0 \beta)$  ein. Daraus kann das Verhältnis  $N_0 \alpha / N_0 \beta$  berechnet werden:  $N_0 \alpha / N_0 \beta = R/(R-1)$ .

• Den drei Kurven können folgende konzentrationsunabhängige Verhältnisse zugeordnet werden:

0	$N_0 \alpha / N_0 \beta = +0,0077$	für #12357.
0	$N_0 \alpha / N_0 \beta = +0,012$	für #12352 und #12359.
0	$N_0 \alpha / N_0 \beta = -0.23$	für #12699, #12701 und #12697.

Diese Verhältnisse sind erstaunlich klein, denn in (II,Mn)VI-VMH ist  $N_0\beta$  lediglich 4 bis 5 mal größer als  $N_0\alpha$ .

Aufgrund dieser PLE-Messreihe kann also bestätigt werden, dass das pd-Austauschintegral  $N_0\beta$  sein Vorzeichen ändern kann. Weiterhin besteht offenbar eine Korrelation zwischen Ladungsträgertyp und Art des Vorzeichens. Um diesen Verdacht zu verifizieren, sind auch noch Messungen an einer Probenserie durchgeführt worden, deren Wachstumsparameter extra für diesen Zweck gewählt wurden. Es handelt sich dabei um eine Serie von Schichten, deren Substrat selektiv weggeätzt wurde. Zwei Proben sind *p*-Typ (#13084 und #13085) und die anderen wurden zusätzlich mit Tellur ko-dotiert, um einen kontinuierlichen Übergang zu Proben mit *n*-Leitung zu erhalten. Die Probenparameter und die Prozedur des selektiven Ätzens sind in Kapitel 2 beschrieben. Da wegen der Tellur Ko-Dotierung die Intensität der Photolumineszenz der Proben sehr leidet, waren PLE-Messungen an der kompletten Probenserie leider

nicht möglich. Auch Absorptionsmessungen waren aufgrund der energetisch stark verbreiterten Exzitonen bei den mit Tellur ko-dotierten Proben nicht aussagekräftig.



Abb. 4.3.23: In Transmissionsgeometrie bei 1,8 Kelvin und bei einem Magnetfeld von einem Tesla (Ausnahme: Messung unten bei 3 Tesla) aufgenommene MCD-Spektren. Die beiden oberen Proben sind p-Typ und die drei unteren Proben, bei denen sich das Vorzeichen der Aufspaltung geändert hat, sind zusätzlich mit Tellur ko-dotiert.

Hingegen ist die Messmethode der MCD sensitiv genug, um das Vorzeichen der Schwerlochaufspaltung  $E(\sigma^{\dagger})-E(\sigma^{-})$  zu bestimmen. Der experimentelle Aufbau der dazu genutzten MCD in Transmissionsgeometrie ist in Kapitel 4.2 beschrieben. Abbildung 4.3.23 zeigt die Spektren der ganzen Serie bei einer Temperatur von 1,8 Kelvin und einem Magnetfeld von einem Tesla (Ausnahme: #13307 bei 3 Tesla) in Faradaygeometrie. Die Phase des Lock-In Verstärkers ist bei den Messungen so eingestellt, dass ein Maximum folgende Bedeutung hat: Es wird mehr  $\sigma^{\dagger}$ -polarisiertes als  $\sigma$ -polarisiertes Licht detektiert, d.h. die Probe absorbiert bei dieser Energie mehr  $\sigma$ -polarisiertes Licht. Ein Minimum im Verlauf der Messkurve hat die umgekehrte Bedeutung.



Abb. 4.3.24: MCD-Spektren der Probe #13286 aufgenommen in Transmission zu verschiedenen Magnetfeldern. Diese p-Typ Probe zeigt ein positives  $N_0\beta$ , obwohl sie MnAs-Cluster enthält. Die Anwesenheit von MnAs-Clustern ist also nicht die Ursache für ein negatives  $N_0\beta$ .

Aus den in Abbildung 4.3.23 dargestellten Messungen ist demnach ersichtlich, dass im Falle der *p*-leitenden Proben #13084 und #13085 die Energiedifferenz aus  $E(\sigma^{\dagger})-E(\sigma^{-})$  positiv ist, wo hingegen die mit Tellur ko-dotierten Proben eine negative Differenz aufweisen. Da  $N_0\beta$  in Gleichung (4.1.36) den größten Beitrag liefert, kann gefolgert werden:

- $N_0\beta$  positiv für die *p*-Typ Proben #13084 und #13085<sup>\*</sup>.
- o  $N_0\beta$  negativ für alle mit Tellur ko-dotierten Proben.

Bei dieser hier beschriebene Probenserie handelt es sich um Proben, die allesamt keine ferromagnetischen MnAs-Cluster beinhalten. Bei der eingangs beschriebenen Serie, die mittels PLE gemessen wurde, ist das jedoch anders. Dort sind zwar auch alle p-Typ Proben vermutlich frei von Clustern (bei #12359 ist man sich nicht ganz sicher), aber mindestens eine der n-Typ Proben besitzt MnAs-Cluster (#12697). Um zu untersuchen, ob die MnAs-Cluster etwas mit dem Vorzeichen von  $N_0\beta$  zu tun haben, wurde deswegen auch noch die Probe #13286 mittels Transmissions-MCD gemessen. Dabei handelt es sich um eine p-Typ Probe, die ansonsten etwa die gleichen Wachstumsbedingungen wie #12697 besitzt. In ihr sind also auf jeden Fall MnAs-Cluster enthalten. Die MCD-Messungen, welche in Abbildung 4.3.24 dargestellt sind, liefern das Ergebnis, dass auch diese p-Typ Probe ein positives  $N_0\beta$  besitzt, obwohl sie Cluster enthält. Es besteht demnach keine Korrelation zwischen der Anwesenheit von MnAs-Clustern und dem Vorzeichen des pd-Austauschintegrals  $N_0\beta$ .

Aufgrund der gezeigten Experimente kann gefolgert werden, dass ein Zusammenhang zwischen dem Vorzeichen von  $N_0\beta$  und dem Ladungsträgertyp der Probe besteht. Außerdem ist aus Kapitel 4.3.2 ("Der elektronische Zustand des Mn-Akzeptors") bereits bekannt, dass zudem der Ladungsträgertyp mit dem elektronischen Zustand des Mangan-Akzeptors korreliert. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 4.3.2 zusammengefasst:

<i>р</i> -Тур	<i>п</i> -Тур
N <sub>0</sub> β positiv	N <sub>0</sub> β negativ
neutraler Mn-Akzeptor	ionisierter Mn-Akzeptor
$(Mn^0, g=2,77)$	(Mn <sup>-</sup> , <i>g</i> =2,00)
$\rightarrow 3d^5$ plus Loch	$\rightarrow 3d^5$
$x \cdot N_0 \alpha = 2, 3 \cdot 10^{-2} meV$	$x \cdot N_{\theta} \alpha = 2, 3 \cdot 10^{-2} meV$

Tab. 4.3.2: Zusammenfassung einiger Ergebnisse aus Kapitel 4.

<sup>\*</sup> Annmerkung: Die Proben #13084 und #13085 besitzen weitgehend die gleichen Wachstumsparameter wie die mittels PLE bereits betrachteten Proben #12357 und #12359.

Bhattacharjee et al. haben schon früh über den Ursprung der Austauschkonstanten  $N_0 \alpha$  und  $N_0 \beta$  geschrieben [Bhattacharjee83], wobei sie versuchten zu erklären, warum  $N_0 \beta$  in (Cd,Mn)Te ein negatives Vorzeichen besitzt. In ihrem Modell ist ein auf Hybridisierung basierender kinetischer *pd*-Austausch verantwortlich für das Vorzeichen von  $N_0\beta$ . Auch Spalek et al. [Spalek86], Larson et al. [Larson88] und Kacman [Kacman01] verwenden dieses Modell und erklären somit, dass (II,Mn)VI-VMH ein negatives *pd*-Austauschintegral besitzen. Phänomenologisch kann man sich das vorstellen, indem man das *p*-artige Valenzband des VMH zusammen mit den fünf *3d*-Elektronen des Mangans betrachtet, wie in Abbildung 4.3.25 schematisch dargestellt ist:

#### Abb. 4.3.25 a) p-Typ (Ga,Mn)As

 $3d^3$  plus Loch ist die elektronische Struktur des Mangan-Akzeptors bei *p*-Typ (Ga,Mn)As. Durch die Hybridisierung teilt sich das *p*-Orbital mit dem Mangan ein Elektron, dessen Spin aufgrund der Hund'schen Regel parallel zu den anderen Elektronenspins des *d*-Orbitals stehen muss. Es handelt sich um eine ferromagnetische Kopplung, wie auch aus dem Vorzeichen des experimentell ermittelten *pd*-Austauschintegrals  $N_0\beta$  hervorgeht. Übrigens beobachtet man auch bei (II,Cr)VI, welches wegen der  $3d^54s^1$ -Konfiguration des Chroms vergleichbare Verhältnisse aufweist wie *p*-Typ (Ga,Mn)As, eine ferromagnetische *pd*-Kopplung. Zn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Se besitzt ein Austauschintegral  $N_0\beta$  von +(0,85±0,1)eV [Mac93], bei Zn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Te gilt  $N_0\beta\approx$ +(3,6±1,2)eV [Mac96] und bei Zn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S findet man  $N_0\beta\approx$ +0,57eV, falls jeweils  $N_0\alpha\approx$ +0,2eV angenommen wird.

#### Abb. 4.3.25 b) n-Typ (Ga,Mn)As

*n*-Typ (Ga,Mn)As ist vergleichbar zu (II,Mn)VI-VMH, von dem schon lange bekannt ist, dass das *pd*-Austauschintegral  $N_0\beta$  negativ ist (AFM-Kopplung) [Furdyna88, Heimbrodt02]. Für die *pd*-Hybridisierung ist es energetisch am günstigsten (Störungsrechnung zweiter Ordnung [Kacman01]), falls ein Elektron aus dem *p*-Orbital antiparallel zu den *d*-Elektronen ausgerichtet ist. Denn nur in diesem Falle kann aufgrund des Pauli-Prinzips die Wellenfunktion des *p*-Elektrons sich weit ausdehnen und sich mit dem *d*-Orbital des Mangans überlappen.



Abb. 4.3.25: Schematische Darstellung des auf Hybridisierung basierenden kinetischen pd-Austauschs, der sich für das Vorzeichen von  $N_0\beta$  verantwortlich zeichnet.

# 5. Zusammenfassung

Das neue Gebiet der Spintronik wird als eine der Schlüsseltechnologien der Zukunft angesehen. Dabei soll neben der Ladung der Elektronen auch noch ihr Spin genutzt werden, um schneller und leistungsfähiger Bauelemente entwickeln zu können. In diesem Zusammenhang ist man auf der Suche nach ferromagnetischen Materialien, die einerseits kompatibel zur heutigen III-V-Halbleiterelektronik sind und andererseits eine oberhalb der Raumtemperatur aufweisen. Ferromagnetische Curietemperatur (Ga,Mn)As-Mischkristalle könnten dafür in Frage kommen. Allerdings besitzen diese eine sehr schnelle Spin-Dephasierungszeit aufgrund ihrer p-Typ Leitfähigkeit. Außerdem ist die bisher maximal erreichte Curietemperatur mit 172 Kelvin [Nazmul03] noch deutlich unterhalb der Raumtemperatur. Als geeignet hingegen könnte sich eine andere Phase dieses Materialsystems herausstellen. Dabei handelt es sich um ferromagnetische MnAs-Cluster, die in einer paramagnetischen (Ga,Mn)As-Matrix eingebettet sind. Ihre Curietemperatur beträgt 330 Kelvin und durch zusätzliche Dotierung mit z.B. Tellur wird die Matrix *n*-leitend. Die vorliegende Arbeit widmet sich diesem erstmals mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE) hergestelltem Hybridsystem. Je nach Wahl der Wachstumsparameter (Temperatur, Mn/Ga-Verhältnis, etc.) werden verschiedene Arten von Proben gewachsen. Da die Wachstumstemperatur mit rund 500°C im Vergleich zu mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) gewachsenen Proben deutlich höher gewählt werden muss, ist die Mangankonzentration in der Matrix kleiner als 1%. Zur Bildung von MnAs-Clustern kommt es, falls während des Wachstums eine kritische Mangankonzentration an der Oberfläche überschritten wird. Die Cluster sind bevorzugt nahe der Oberfläche anzufinden. Nur in Schichten, die dicker als 500nm sind, werden auch vergrabene Cluster beobachtet.

Für etwaige spätere Anwendungen dieses Hybridsystems ist zunächst einmal die Kenntnis der magnetischen Eigenschaften der MnAs-Cluster von entscheidender Wichtigkeit. Bei dieser Charakterisierung hat sich die Methode der ferromagnetischen Resonanz (FMR) als sehr aussagekräftiges Experiment erwiesen. Durch systematische orientierungsabhängige Messungen war es möglich, eine Fülle von Informationen zu erhalten. Beim Beschreiben des Magnetismus der Cluster muss einerseits die Kristallanisotropie und andererseits die Formanisotropie der Cluster berücksichtigt werden. Dabei trägt die Kristallanisotropie der Tatsache Rechnung, dass die magnetischen Mangan-Ionen in der hexogonalen NiAs-Struktur der Cluster auf bestimmten Gitterplätzen sitzen. Schwere Magnetisierungsrichtung ist die *c*-Achse der

NiAs-Struktur. Unter der Annahme, dass die schwere Magnetisierungsrichtung entlang Raumdiagonalen der GaAs-Einheitszelle orientiert ist und die einer Anisotropiekonstanten von MnAs-Einkristallen [DeBlois63a] gelten, kann die Kristallanisotropie der Cluster unterhalb der Curietemperatur gut beschrieben werden. Diese Orientierung der Cluster bezüglich des Substrats unterscheidet sich gegenüber MnAs-Filmen, die auf GaAs(001) gewachsen werden. Dort orientiert sich die c-Achse bevorzugt in Richtung von GaAs[1,1,0] oder [-1,1,0]. FMR-Messungen an einer Probenserie mit unterschiedlichen Schichtdicken haben jedoch gezeigt, dass die Form der Cluster ebenso berücksichtigt werden muss. Denn in Abhängigkeit von der Schichtdicke ändert sich die Form der Cluster und gleichzeitig die Lage der Resonanzbögen der FMR. Mit Hilfe eines vom Autor selbstgeschriebenen Programms war es möglich, die unterschiedlichen Formen der Cluster aus den FMR-Messungen in Übereinstimmung mit Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen zu bestimmen. Bei den dünnen Hybridschichten (150 und 300nm) sind nur linsenförmige Cluster mit einem einheitlichen Höhe zu Breite-Verhältnis kleiner als Eins enthalten. Bei ihnen ist die c-Achse entlang GaAs[1,1,1] oder [-1,-1,1] orientiert. Dickere Hybridschichten (≥500nm) hingegen beinhalten außerdem noch deutlich größere Cluster, deren Form mit einem Höhe zu Breite-Verhältnis von etwa Eins beschrieben werden kann. Deren c-Achsen können jedoch die Richtungen aller vier Raumdiagonalen der GaAs-Einheitszelle annehmen. Temperaturabhängige FMR-Messungen haben gezeigt, dass die Stärke der magnetokristallinen Anisotropie mit steigender Temperatur abnimmt. Die Curietemperatur der Cluster ist mit etwa 330 Kelvin gut 10 Kelvin größer als im Falle von MnAs-Einkristallen. Ein Sprung der FMR bei rund 290 Kelvin ist vermutlich verursacht von den kleinen linsenförmigen Clustern in den Schichten, die oberhalb von dieser Temperatur aufgrund ihrer geringen Größe superparamagnetisch sind.

Neben FMR-Messungen wurden im Rahmen dieser Arbeit auch optische und magnetooptische Untersuchungen an den Proben durchgeführt. Diese liefern viele Informationen über die Eigenschaften des (Ga,Mn)As-Mischkristalls. Ein Vorteil der mittels MOVPE-gewachsenen (Ga,Mn)As-Proben gegenüber MBE-Proben ist, dass an ihnen optische Experimente erfolgreich durchgeführt werden können. So sind z.B. in Photolumineszenzspektren deutlich Donator-Akzeptor-Paarübergänge sichtbar.

Im Gegensatz zu (II,Mn)VI verdünnten magnetischen Halbleitern ist Mangan in (Ga,Mn)As nicht isoelektronisch sondern als Akzeptor eingebaut, dessen Tiefe etwa 110meV beträgt. Es stellt sich jedoch die Frage, ob der elektronische Zustand des Mangans in (Ga,Mn)As  $3d^4$  oder  $3d^5$ +Loch ist. Mit Hilfe der Spin-flip

Ramanspektroskopie konnte geklärt werden, dass es sich bei *p*-leitenden Proben um einen  $3d^5+Loch$  –Zustand und bei *n*-leitenden Proben um einen  $3d^5$ –Zustand handelt.

Eine der wichtigsten Größen zur Charakterisierung eines magnetischen Halbleiters ist das Valenzband-Austauschintegral  $N_0\beta$ . Es beschreibt die Austauschwechselwirkung zwischen den Spins der aufgrund der Hund'schen Regel parallel ausgerichteten 3d-Elektronen des Mangans mit den Ladungsträgern des p-artigen Valenzbandes. In der Literatur ist man sich nicht einig über Größe und Vorzeichen von  $N_0\beta$ . In dieser Arbeit wird erstmals fundiert und mit hoher Genauigkeit gezeigt, dass  $N_0\beta$  in Abhängigkeit vom Ladungsträgertyp sogar sein Vorzeichen ändern kann! Erklärt wird dieses Verhalten anhand eines kinetischen pd-Austauschmodells. Bei p-leitenden Proben ist  $N_0\beta$  positiv, was gleichbedeutend damit ist, dass die Mangan-Spins ferromagnetisch mit den Elektronen des Valenzbandes koppeln, und bei *n*-leitenden Proben ist es negativ (antiferromagnetische Kopplung). Zur systematischen Untersuchung von  $N_0\beta$  sind die in dieser Arbeit untersuchten mittels MOVPE hergestellten Proben optimal geeignet, da ihre geringe Ladungsträgerkonzentration erst eine direkte Bestimmung von  $N_0\beta$  aus optischen Experimenten ermöglicht. Für eine spätere Anwendung von (Ga,Mn)As im Bereich der Spintronik ist zunächst die Kenntnis der Eigenschaften von  $N_0\beta$  von essenzieller Bedeutung, da  $N_0\beta$  den größten Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften eines VMH nimmt. So ist z.B. bei ferromagnetischen Halbleitern im *RKKY*-Bild die Curietemperatur  $T_C$  proportional zu  $(N_0\beta)^2$  [Matsukura98, Dietl98/00a/00b/01a, Jungwirth01/03, Kim02, Blinowski03].

Abschließend kann angemerkt werden, dass nur durch die Anwendung vieler verschiedener Messmethoden es im Rahmen dieser Arbeit möglich war, die Geheimnisse des neuen Hybridmaterials (Ga,Mn)As/MnAs zu lüften, denn das Motiv eines Puzzles kann nur dann erkannt werden, wenn bereits viele kleine unterschiedliche Bestandteile aneinandergefügt wurden. Aber auch die Wechselwirkung zwischen den Teilen ist wichtig, denn schon Aristoteles erkannte: *Das Ganze ist mehr als die Summe seiner Teile*.

## Herleitung der Brillouinfunktion

In Kapitel 4.1. wird u.a. der Paramagnetismus der Mangan-Ionen beschrieben. Dabei versuchen sich die Spins parallel zum angelegten Magnetfeld auszurichten, jedoch werden sie mit steigender Temperatur immer mehr daran gehindert. Wie es im Detail dazu kommt, soll nun hier beschrieben werden:

Jedes magnetische Ion besitzt einen Spin  $\overline{S}$ , der (2S+1)-fach entartet ist. Ein angelegtes Magnetfeld hebt die (2S+1)-fache Entartung der Zeeman-Energie auf. Es gilt: *Energieschema für* S=5/2:

$E = -\vec{\mu}^{S} \cdot \vec{B}$	(A.1)	
$=-\mu_z^S\cdot\mu_0\cdot H$		
$E(S_z) = g_L \cdot \mu_B \cdot S_z \cdot \mu_0 \cdot H$	(A.2)	
	a · ā	

Dabei ist  $\bar{\mu}^s$  das zum Spin *S* dazugehörige magnetische Moment und  $\mu_z^s$ dessen *z*-Komponente.

Energ	ieschema für S=5/2:	
$\downarrow$	+5/2	
	+3/2	
	+1/2	
		$(\vec{H}\parallel\uparrow)$
	3/2	
Ŷ	5/2	
~		
$\bar{\mu}^{s}$	$S_z$	

Es gilt: 
$$S_z = -S_z - S_z + 1, \dots, S - 1, S$$
 (2S+1 Werte) (A.3)  
Und:  $\mu_z^S = -g_L \cdot \mu_B \cdot S_z$  (A.4)

Der Landésche<sup>=</sup> Faktor  $g_L$  wird berechnet, indem man Russel-Saunders Kopplung für die  $\vec{s}_i$  und  $\vec{l}_i$  der Elektronen annimmt:

$$\vec{S} = \sum_{i} \vec{s}_{i} \text{ und } \vec{L} = \sum_{i} \vec{l}_{i} \qquad \Rightarrow \qquad g_{L} = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$
 (A.5)

Im Falle von Mangan  $(3d^5)$  mit L=0 und S=5/2 gilt somit:  $g_L = 2$  (A.6)

Die mittlere Magnetisierung ergibt sich bei  $N_K x$  unabhängigen Spins ( $N_K$  ist die Kationenzahl pro Kubikzentimeter) zu:

$$\langle M_z \rangle = N_K \cdot x \cdot \langle \mu_z^S \rangle$$
 (A.7)

<sup>&</sup>lt;sup>=</sup> Alfred Landé (Deutschland), geb. 1888, gest. 1976

$$\langle M_{z} \rangle = -N_{K} \cdot x \cdot g_{Mn} \cdot \mu_{B} \cdot \langle S_{z} \rangle$$
 (A.8)

Die Besetzungszahlen der (2S+1) Energieniveaus  $E(S_z)$  werden nach einer Boltzmann-Verteilung berechnet:

$$n_i = N_K \cdot x \cdot \frac{e^{-E_i/k_B T}}{\sum_j e^{-E_j/k_B T}}$$
(A.9)

Die darin enthaltene Summe wird als Zustandssumme Z bezeichnet.

Multipliziert man die Besetzungszahlen mit dem jeweiligen magnetischen Moment  $\mu_z^S$  und summiert anschließend über alle (2*S*+1) Niveaus, so ergibt sich die mittlere Magnetisierung zu:

$$\langle M_{z} \rangle = N_{K} \cdot x \cdot \frac{\sum_{s_{z}=-S}^{+S} \mu_{z}^{S} e^{-E(S_{z})/k_{B}T}}{\sum_{S_{z}=-S}^{+S} e^{-E(S_{z})/k_{B}T}}$$
 (A.10)

Einsetzen von Gleichung (A.2):

$$\left\langle M_{z}\right\rangle = N_{K} \cdot x \cdot \frac{\sum_{z=-S}^{+S} \mu_{z}^{S} e^{\frac{-g_{L} \cdot \mu_{B} \cdot S_{z} \cdot \mu_{0} \cdot H}{k_{B}T}}}{\sum_{S_{z}=-S}^{+S} e^{\frac{-g_{L} \cdot \mu_{B} \cdot S_{z} \cdot \mu_{0} \cdot H}{k_{B}T}}}$$

Substitution mit  $a = \frac{g_L \cdot S \cdot \mu_B \cdot \mu_0 \cdot H}{k_B T}$  (A.11)

führt zu: 
$$\langle M_z \rangle = N_K \cdot x \cdot g_L \cdot S \cdot \mu_B \cdot \frac{\sum_{S_z = -S}^{+S} - \frac{S_z}{S} e^{-a \cdot \frac{S_z}{S}}}{\sum_{S_z = -S}^{+S} e^{-a \cdot \frac{S_z}{S}}}$$
 (A.12)

Für die Zustandssumme gilt: 
$$Z(a) \equiv \sum_{S_z = -S}^{+S} e^{-a \cdot \frac{S_z}{S}}$$
 (A.13)

$$=e^{-a\cdot\frac{-S}{S}} + e^{-a\cdot\frac{-S+1}{S}} + \dots + e^{-a\cdot\frac{+S-1}{S}} + e^{-a\cdot\frac{+S}{S}} = \sum_{\nu=0}^{2S} e^{-a\cdot\frac{-S+\nu}{S}} = \sum_{\nu=0}^{2S} e^{a\cdot\frac{-a\cdot\nu}{S}}$$

$$= e^{a} \cdot \sum_{\nu=0}^{2S} \left[ e^{-\frac{a}{S}} \right]^{\nu} \text{ (geometrische Reihe)} = e^{a} \cdot \frac{1 - \left[ e^{-\frac{a}{S}} \right]^{2S+1}}{1 - e^{-\frac{a}{S}}} = e^{a} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{a}{S}(2S+1)}}{1 - e^{-\frac{a}{S}}}$$

Erweitern mit  $e^{\frac{(2S+1)\cdot a}{2S}}$  führt zu:

$$=\frac{e^{\frac{(2S+1)\cdot a}{2S}}-e^{-\frac{(2S+1)\cdot a}{2S}}}{e^{\frac{a}{2S}}-e^{-\frac{a}{2S}}}=\frac{\sinh\left(\frac{(2S+1)\cdot a}{2S}\right)}{\sinh\left(\frac{a}{2S}\right)}$$
(A.14)

Nun wird (A.14) in (A.12) eingesetzt:

$$\langle M_{z} \rangle = N_{K} \cdot x \cdot g_{L} \cdot S \cdot \mu_{B} \cdot \frac{dZ(a)}{Z(a)}$$

$$\langle M_{z} \rangle = N_{K} \cdot x \cdot g_{L} \cdot S \cdot \mu_{B} \cdot \frac{d}{da} \{ \ln Z(a) \}$$

$$\langle M_{z} \rangle = N_{K} \cdot x \cdot g_{L} \cdot S \cdot \mu_{B} \cdot \frac{d}{da} \left\{ \ln \frac{\sinh\left(\frac{(2S+1) \cdot a}{2S}\right)}{\sinh\left(\frac{a}{2S}\right)} \right\}$$

$$(A.15)$$

Ergebnis der Umformungen ist:

$$\langle M_z \rangle = N_K \cdot x \cdot g_L \cdot S \cdot \mu_B \cdot B_S(a)$$
 (A.16)

Darin enthalten ist die Brillouinfunktion<sup>\*</sup>  $B_S(a)$ :

$$B_{S}(a) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{coth}\left(a \cdot \frac{2S+1}{2S}\right) - \frac{1}{2S} \operatorname{coth}\left(a \cdot \frac{1}{2S}\right)$$
(A.17)

mit: 
$$\operatorname{coth}(x) = \frac{\exp(x) + \exp(-x)}{\exp(x) - \exp(-x)}$$
 (A.18)

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Léon Brillouin (1889-1969), modifizierte u.a. die Theorie des Paramagnetismus und führte 1927 die nach ihm benannte Funktion ein.

# Fundamentalkonstanten

Vakuum-Lichtgeschwindigkeit
 
$$c = 2,99792458 \cdot 10^{8} \frac{m}{s}$$
 (exakt)

 Magnetische Feldkonstante
  $\mu_{0} = \frac{1}{\varepsilon_{0}c^{2}} = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{N}{A^{2}}$  (exakt)

 Elektrische Feldkonstante
  $\varepsilon_{0} = \frac{1}{\mu_{0}c^{2}} = 8,854187817... \cdot 10^{-12} \frac{F}{m}$  (exakt)

 Plancksches Wirkungsquantum,
  $h = 6,62606876(52) \cdot 10^{-34} J \cdot s$ 

 Planck-Konstante
  $h = \frac{h}{2\pi} = 1,054571596(82) \cdot 10^{-34} J \cdot s$ 

 Elementarladung
  $e = 1,602176462(63) \cdot 10^{-19} C$ 

 Sommerfeld-Feinstrukturkonstante
  $\alpha = \frac{\mu_{0} \cdot c \cdot e^{2}}{2h} = 7,297352533(27) \cdot 10^{-3}$ 
 $N_{\alpha} = 137,03599976(50) \cdot 10^{-3}$ 

 Ruhemasse des Elektrons
  $m_{e} = 9,10938188(72) \cdot 10^{-31} kg$ 

 Avogadro-Konstante
  $N_{A} = 6,02214199(47) \cdot 10^{23} mol^{-1}$ 

 Boltzmann-Konstante
  $k = 1,3806503(24) \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$ 

Die Ziffern in Klammern hinter einem Zahlenwert bezeichnen die Unsicherheit in den letzten Stellen des Wertes. (Beispiel: Die Angabe 6,672 59(85) ist gleichbedeutend mit 6,672 59  $\pm$  0,000 85). Die Unsicherheit ist als einfache Standardabweichung gegeben. [PTB01]

## Literaturverzeichnis

- [Adachi98] K. Adachi, S. Ogawa, Landolt-Bornstein New Series III/27a (Springer, Berlin, 1998) 148.
- [Akahane01] K. Akahane, S. Lan, H.Z. Song, Y. Okada, M. Kawabe, T. Takamasu, G. Kido, Physica B 298 (2001) 267.
- [Akeura95] K. Akeura, M. Tanaka, M. Ueki, T. Nishinaga, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 3349.
- [Akeura96] K. Akeura, M. Tanaka, T. Nishinaga, J. De Boeck, J. Appl. Phys. **79** (1996) 4957.
- [Akinaga98] H. Akinaga, J. De Boeck, G. Borghs, S. Miyanishi, A. Asamitsu, W. Van Roy, Y. Tomioka, L.H. Kuo, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 3368.
- [Almeleh62] N. Almeleh, B. Goldstein, Physical Review 128 (1962) 1568.
- [Anderson50a] P.W. Anderson, Phys. Rev. 79 (1950) 350.
- [Anderson50b] P.W. Anderson, Phys. Rev. 79 (1950) 705.
- [Anderson59] P.W. Anderson, Phys. Rev. 115 (1959) 2.
- [Anderson63] P.W. Anderson, Solid State Phys. 14 (1963) 99.
- [Ando98a] K. Ando, A. Chiba, H. Tanoue, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 387.
- [Ando98b] K. Ando, T. Hayashi, M. Tanaka, A. Twardowski, J. Appl. Phys. 83 (1998) 6548.
- [Ashen75] D.J. Ashen, P.J. Dean, D.T.J. Hurle, J.B. Mullin, A.M. White, P.D. Greene, J. Phys. Chem. Solids **36** (1975) 1041.
- [Bacon55] G.E. Bacon, R. Street, Nature 175 (1955) 518.
- [Baeumler89] M. Baeumler, B.K. Meyer, U. Kaufmann, J. Schneider, Materials Science Forum 38-41 (1989) 797.
- [Baibich88] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuset, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2472.

- [Ball00] Philip Ball, Nature **404** (2000) 918.
- [Baran92] N.P. Baran, V.M. Maksimenko, Yu.G. Semenov, V.Ya. Bartus, A.V. Markov, JETP Letters **55** (1992) 101.
- [Bärner71] K. Bärner, Phys. Lett. **35A** (1971) 333.
- [Bastard78] G. Bastard, C. Rigaux, Y. Guldner, J. Mycielski, A. Mycielski, J Physique **39** (1978) 87.
- [Bean62] C.P. Bean, D.S. Rodbell, Physical Review **126** (1962) 104.
- [Beryll] http://wpfd44.physik.uni-wuerzburg.de/beryll/paper/article/fig3.htm#Fig 3.
- [Bhattacharjee83] A.K. Bhattacharjee, G. Fishman, B. Coqblin, Physica B **117&118** (1983) 449.
- [Bhattacharjee00] A.K. Bhattacharjee, C. Benoit a la Guillaume, Solid State Commun. **113** (2000) 17.
- [Blaauw85] C. Blaauw, C. Miner, B. Emmerstorfer, A.J. SpringThorpe, M. Gallant, Can. J. Phys. **63** (1985) 664.
- [Blakemore73] J.S. Blakemore, W.J. Brown Jr., M.L. Stass, D.A. Woodbury, J. Appl. Phys. 44 (1973) 3352.
- [Blattner02] A.J. Blattner, B.W. Wessels, cond-mat/0205602.
- [Bleaney97] B. Bleaney, Notes Rec. R. Soc. Lond. 51 (1997) 317.
- [Bleekrode62] R. Bleekrode, J. Dielman, H.J. Vegter, Physics Letters 2 (1962) 355.
- [Blinowski03] J. Blinowski, P. Kacman, Phys. Rev. B 67, 121204(R) (2003).
- [Bloch28] Felix Bloch, Z. Physik **52** (1928) 555.
- [Bloch46a] Felix Bloch, Physical Review **70** (1946) 460.
- [Bloch46b] Felix Bloch, W.W. Hansen, M. Packard, Physical Review 70 (1946) 474.
- [Bloembergen50] N. Bloembergen, Physical Review 78 (1950) 572.
- [Blundell01] Steven Blundell, "Magnetism in Condensed Matter", Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press (2001), ISBN 0 19 850591 4.
- [Bozorth51] Richard M. Bozorth, "Ferromagnetism", The Bell Telephone Laboratories Series, D. van Nostrand Company, Inc. Toronto – New York – London (1951).

- [Brousseau] Max Brousseau, « les défauts ponctuels dans les semiconducteurs », les éditions de physique, 91944 Les Ulis Cedex, France
- [Brozel] M.R. Brozel, G.E. Stillman (Eds.), "Properties of Gallium Arsenide", Emis Data Reviews Series No. 16, Inspec, London, 1996.
- [Bryant96] G.W. Bryant, P.S. Julienne, Y.B. Band, Superlattices and Microstructures **20** (1996) 601.
- [Campion03a] R.P. Campion, K.W. Edmonds, L.X. Zhao, K.Y. Wang, C.T. Foxon, B.L. Gallagher, C.R. Staddon, Journal of Crystal Growth 247 (2003) 42; condmat/0211698.
- [Campion03b]R.P. Campion, K.W. Edmonds, L.X. Zhao, K.Y. Wang, C.T. Foxon, B.L. Gallagher, C.R. Staddon, Journal of Crystal Growth **251** (2003) 311.
- [Chapman67] R.A. Chapman, W.G. Hutchinson, Phys. Rev. Lett. 18 (1967) 443.
- [Chiba03a] D. Chiba, K. Takamura, F. Matsukura, H. Ohno, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 3020.
- [Chiba03b] D. Chiba, M. Yamanouchi, F. Matsukura, H. Ohno, Science **301** (2003) 943.
- [Chen99] Q. Chen, A.J. Rondinone, B.C. Chakoumakos, Z.J. Zhang, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **194** (1999) 1.
- [Chun01a] S.H. Chun, S.J. Potashnik, K.C. Ku, J.J. Berry, P. Schiffer, N. Samarth, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 2530.
- [Chun01b] S.H. Chun, J.J. Berry, K.C. Ku, N. Samarth, I. Malajovich, D.D. Awschalom, J. Vac. Sci. Technol. B **19** (2001) 1439.
- [Cibert99] J. Cibert, P. Kossacki, A. Haury, D. Ferrand, A. Wasiela, Y. Merle d'Aubigné, A. Arnoult, S. Tatarenko, T. Dietl, Journal of Crystal Growth 201/202 (1999) 670.
- [Cibert02] J. Cibert, D. Ferrand, H. Boukari, S. Tatarenko, A. Wasiela, P. Kossacki, T. Dietl, Physica E **13** (2002) 489.
- [Däweritz00] L. Däweritz, Z.M. Wang, F. Schippan, A. Trampert, K.H. Ploog, Marterials Science and Engineering B75 (2000) 157.
- [Däweritz01] L. Däweritz, F. Schippan, A. Trampert, M. Kästner, G. Behme, Z.M. Wang, M. Moreno, P. Schützendübe, K.H. Ploog, Journal of Crystal Growth 227-228 (2001) 834.

[DeBlois63a] R.W. De Blois, D.S. Rodbell, J. Appl. Phys. 34 (1963) 1101.

[DeBlois63b] R.W. De Blois, D.S. Rodbell, Physical Review 130 (1963) 1347.

- [DeSimone82]D. DeSimone, C.E.C. Wood, C.A. Evans Jr., J. Appl. Phys. **53** (1982) 4938.
- [Dietl98] Tomasz Dietl, J. Crystal Growth **184/185** (1998) 890.
- [Dietl00a] T. Dietl, J. Cibert, P. Kossacki, D. Ferrand, S. Tatarenko, A. Wasiela, Y.M. d'Aubigné, F. Matsukura, N. Akiba, H. Ohno, Physica E 7 (2000) 967.
- [Dietl00b] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science 287 (2000) 1019.
- [Dietl01a] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, Phys. Rev. B 63, 195205 (2001).
- [Dietl01b] T. Dietl, H. Ohno, Physica E 9 (2001) 185.
- [Dietl01c] T. Dietl, J. König, A.H. MacDonald, Phys. Rev. B **64**, 241201(R) (2001).
- [Dietl01d] Tomasz Dietl, J. Appl. Phys. **89** (2001) 7437.
- [Dietl02] T. Dietl, F. Matsukura, H. Ohno, Phys. Rev. B **66**, 033203 (2002); condmat/0109245.
- [Dirac29] P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc. Lond. A **123** (1929) 714.
- [Edmonds02a]K.W. Edmonds, K.Y. Wang, R.P. Campion, A.C. Neumann, C.T. Foxon, B.L. Gallagher, P.C. Main, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 3010; condmat/0205517.
- [Edmonds02b] K.W. Edmonds, K.Y. Wang, R.P. Campion, A.C. Neumann, N.R.S. Farley, B.L. Gallagher, C.T. Foxon, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 4991; cond-mat/0209554.
- [Erwin02] S.C. Erwin, A.G. Petukhov, Phys. Rev. Lett. 89, 227201 (2002).
- [Esaki58] Leo Esaki, Phys. Rev. **109** (1958) 603.
- [Etgens01] V.H. Etgens, M. Eddrief, D.H. Mosca, M. Marangolo, J.M. George, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **226-230** (2001) 1577.
- [Etgens02] V.H. Etgens, M. Eddrief, D. Demaille, Y.L. Zheng, A. Ouerghi, Journal of Crystal Growth 240 (2002) 64.
- [Fabre89] F. Fabre, G. Bacquet, J. Fradon, J. Bandet, R. Taoint, D. Paget, Solid State Communications **71** (1989) 717.

- [Fedorych02] O.M. Fedorych, E.M. Hankiewicz, Z. Wilamowski, J. Sadowski, Phys. Rev. B 66, 045201 (2002).
- [Ferrand00] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, S. Kolesnik, J. Jaroszynski, T. Dietl, B. Barbara, D. Dufeu, J. Appl. Phys. 87 (2000) 6451.
- [Ferrand01] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, S. Kolesnik, T. Dietl, B. Barbara, D. Dufeu, Phys. Rev. B 63, 085201 (2001).
- [Frey88] Th. Frey, M. Maier, J. Schneider, M. Gehrke, J. Phys. C 21 (1988) 5539.
- [Furdyna82] J.K. Furdyna, J. Appl. Phys. 53 (1982) 7637.
- [Furdyna88] J.K. Furdyna, J. Appl. Phys. 64 (1988) R29.
- [Gaj79] J.A. Gaj, R. Planel, G. Fishman, Solid State Commun. **29** (1979) 435.
- [Gaj88] J.A. Gaj, Semiconductors and Semimetals **25**, Chapter 7, Edited by R.K. Willardson and A.C. Beer, Academic Press, Orlando Florida (1988).
- [Gan98] Q. Gan, R.A. Rao, C.B. Eom, J.L. Garrett, M. Lee, Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 978.
- [Gilbert55a] T.L. Gilbert, J.M. Kelly, Proceedings of the Pittsburgh Conference on Magnetism and Magnetic Materials (Americon Institute of Electrical Engineers: New York) (1955) 253.
- [Gilbert55b] T.L. Gilbert, Phys. Rev. 100 (1955) 1243.
- [Gisbergen91a] S.J.C.H.M. van Gisbergen, M. Godlewski, T. Gregorkiewicz, C.A.J. Ammerlaan, Appl. Surface Science **50** (1991) 273.
- [Gisbergen91b] S.J.C.H.M. van Gisbergen, M. Godlewski, T. Gregorkiewicz, C.A.J. Ammerlaan, Phys. Rev. B 44 (1991) 3012.
- [Gisbergen94] S.J.C.H.M. van Gisbergen, A.A. Ezhevskii, N.T. Son, T. Gregorkiewicz, C.A.J. Ammerlaan, Phys. Rev. B **49** (1994) 10999.
- [Gmelin] Gmelin, "Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry" Vol. 56, C 9: "Compounds of manganese with phosphorus, arsenic, antimony" edited by H. Katscher et al. (8th edition.- Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1983), ISBN 3-540-93469-3
- [Goede88] O. Goede, W. Heimbrodt, phys. stat. sol. (b) **146** (1988) 11.

- [Goetz83] K.-H. Goetz, D. Bimberg, H. Jürgensen, J. Selders, A.V. Solomonov, G.F. Glinskii, M. Razeghi, J. Appl. Phys. 54 (1983) 4543.
- [Goldstein66] Bernhard Goldstein, Chapter 8: Electron Paramagnetic Resonance, Semiconductors and Semimetals 2, Physics of III-V Compounds (1966) 189.
- [Goodenough55] J.B. Goodenough, Phys. Rev. 100 (1955) 564.
- [Goodenough67] J.B. Goodenough, J.A. Kafalas, Physical Review 157 (1967) 389.
- [Gradmann74]U. Gradmann, Appl. Phys. 3 (1974) 161.
- [Grazhdankina66] N.P. Grazhdankina, A.M. Burkhanov, Soviet Physics JETP **23** (1966) 1013.
- [Griffiths46] J.H.E. Griffiths, Nature **158** (1946) 670.
- [Gurevich96] A.G. Gurevich, G.A. Melkov, "Magnetization Oscillations and Waves", CRC Press 1996, ISBN/ISSN: 0849394600.
- [Haas88] K.C. Haas, H. Ehrenreich, J. Cryst. Growth **86** (1988) 8.
- [Hamilton93] B. Hamilton, Semiconductors Semimetals 38 (1993) 286.
- [Hansen01] L. Hansen, D. Ferrand, G. Richter, M. Thierley, V. Hock, N. Schwarz, G. Reuscher, G. Schmidt, L.W. Molenkamp, A. Waag, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 3125 oder cond-mat/0107619.
- [Hartmann00] Th. Hartmann, M. Lampalzer, W. Stolz, K. Megges, J. Lorberth, P.J. Klar, W. Heimbrodt, Thin Solid Films **364** (2000) 209.
- [Hartmann02] Th. Hartmann, M. Lampalzer, P.J. Klar, W.Stolz, W. Heimbrodt, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, L. Svistov, Physica E **13** (2002) 572.
- [Hartmann03] Th. Hartmann, S. Ye, T. Henning, P.J. Klar, M. Lampalzer, W. Stolz, W. Heimbrodt, Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism 16 (2003) 423.
- [Haury97] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl, Y. Merle d'Aubigné, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 511.
- [Heimbrodt01] W. Heimbrodt, 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, Physica E 10 (2001) 175.
- [Heimbrodt02] W. Heimbrodt, P.J. Klar, "Magnetic Nanostructures", Edited by H.S. Nalwa, American Scientific Publishers (2002), ISBN 1-58883-000-4.

[Heisenberg26] W. Heisenberg, Z. Physik 38 (1926) 411.

[Heisenberg28] W. Heisenberg, Z. Physik 49 (1928) 619.

- [Heusler04] Fritz Heusler, Zeitschrift für angewandte Chemie 17 (1904) 260.
- [Hockings66] E.F. Hockings, I. Kudman, T.E. Seidel, C.M. Schmelz, E.F. Steigmeier, J. Appl. Phys. **37** (1966) 2879.
- [Hori02] H. Hori, S. Sonoda, T. Sasaki, Y. Yamamoto, S. Shimizu, K. Suga, K. Kindo, Physica B 324 (2002) 142; cond-mat/0203223.
- [Huang96] S. Huang, Z.H. Ming, Y.L. Soo, Y.H. Kao, M. Tanaka, H. Munekata, J. Appl. Phys. **79** (1996) 1435.
- [Hurben98] M.J. Hurben, C.E. Patton, J. Appl. Phys. 83 (1998) 4344.
- [Ibach90] Harald Ibach, Hans Lüth, "Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen"; ISBN 3-540-52193-3, 3. Auflage; Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1990).
- [Ilegems75] M. Ilegems, R. Dingle, L.W. Rupp Jr., J. Appl. Phys. 46 (1975) 3059.
- [Ishii98] M. Ishii, S. Iwai, T. Ueki, Y. Aoyagi, Journal of Crystal Growth 187 (1998) 234.
- [Ivanshin00] V.A. Ivanshin, J. Deisenhofer, H.A. Krug von Nidda, A. Loidl, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov, M.V. Eremin, Phys. Rev. B **61** (2000) 6213.
- [Jäger96] E. Jäger, R. Perthel, "Magnetische Eigenschaften von Festkörpern", Akademie Verlag Berlin 1996, ISBN 3-05-501 702-1.
- [Jungwirth01] T. Jungwirth, B. Lee, A.H. MacDonald, Physica E 10 (2001) 153.
- [Jungwirth03] T. Jungwirth, J. Masek, Jairo Sinova, A.H. MacDonald, condmat/0306557.
- [Kacman01] P. Kacman, Semicond. Sci. Technol. 16 (2001) R25.
- [Kagner02] V.M. Kagner, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz, K.H. Ploog, Phys. Rev. B 66 045305 (2002).
- [Kanamori59] J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids 10 (1959) 87.
- [Karlik82] I.Ya. Karlik, I.A. Merkulov, D.N. Mirlin, L.P. Nikitin, V.I. Perel, V.F. Sapeva, Sov. Phys. Solid State **24** (1982) 2022.
- [Kästner00] M. Kästner, F. Schippan, P. Schützendübe, L. Däweritz, K.H. Ploog, Surface Science **460** (2000) 144.

- [Kästner02] M. Kästner, L. Däweritz, K.H. Ploog, Surface Science 511 (2002) 323.
- [Kasuya56] T. Kasuya, Prog. Theor. Phys. 16 (1956) 45.
- [Katsumoto01] S. Katsumoto, T. Hayashi, Y. Hashimoto, Y. Iye, Y. Ishiwata, M. Watanabe, R. Eguchi, T. Takeuchi, Y. Harada, S. Shin, K. Hirakawa, Materials Science and Engineering B 84 (2001) 88.
- [Keller58] S.P. Keller, I.L. Gelles, W.V. Smith, Phys. Rev. Lett. **110** (1958) 850.
- [Kikkawa94] J.M. Kikkawa, J.J. Baumberg, D.D. Awschalom, D. Leonard, P.M. Petroff, Phys. Rev. B **50** (1994) 2003.
- [Kikuchi56] R. Kikuchi, J. Appl. Phys. 27 (1956) 1352.
- [Kim02] Nammee Kim, S.J. Lee, T.W. Kang, Physics Letters A **302** (2002) 341.
- [Kittel47] Charles Kittel, Physical Review **71** (1947) 270.
- [Kittel48] Charles Kittel, Physical Review **73** (1948) 155.
- [Kittel73] Charles Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik"; ISBN 3-468-32763-1; R. Oldenbourg Verlag München Wien, John Wiley & Sons GmbH Frankfurt (1973).
- [Klar96] Peter J. Klar, Dissertation, University of East Anglia, School of Physics, Norwich, UK (1996).
- [Klein80] P.B. Klein, P.E.R. Nordquist, P.G. Siebenmann, J. Appl. Phys. **51** (1980) 4861.
- [Klingshirn95] C.F. Klingshirn, "Semiconductor Optics", Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York (1995).
- [Kneller62] Eckhart Kneller, "Ferromagnetismus", Springer Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg (1962).
- [Komarov77] A.V. Komarov, S.M. Ryabchenko, O.V. Terletskij, I.J. Zheru, R.D. Ivanchuk, Zh. eksper. teor. Fiz. **73** (1977) 608.
- [König01] J. König, J. Schliemann, T. Jungwirth, A.H. MacDonald, "Ferromagnetism in (III,Mn)V Semiconductors", Electronic Structure and Magnetism of Complex Materials, edited by D.J. Singh and D.A. Papaconstantopoulos (Springer Verlag 2002); cond-mat/0111314 (2001).
- [Korotkov01a] R.Y. Korotkov, J.M. Gregie, B. Han, B.W. Wessels, Physica B **308-310** (2001) 18.

[Korotkov01b] R.Y. Korotkov, J.M. Gregie, B.W. Wessels, Physica B **308-310** (2001) 30.

- [Korotkov02] R.Y. Korotkov, J.M. Gregie, B.W. Wessels, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1731.
- [Kossut76] J. Kossut, Ph.D. Thesis, Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw (1976).
- [Kramers34] H.A. Kramers, Physica 1 (1934) 182.
- [Krebs77] J.J. Krebs, G.H. Stauss, Phys. Rev. B 16 (1977) 971.
- [Ku03] 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, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 2302; condmat/0210426.
- [Kuryliszyn02] I.Kuryliszyn, T.Wojtowicz, X.Liu, J.K.Furdyna, W.Dobrowolski, J.-M.Broto, M.Goiran, O.Portugall, H.Rakoto, B.Raquet, condmat/0206371.
- [Lambe60] J. Lambe, Ch. Kikuchi, Phys. Rev. Lett. **119** (1960) 1256.
- [Lampalzer99] Michael Lampalzer, Diplomarbeit am FB Physik in Marburg (1999).
- [Lampalzer02] M. Lampalzer, K. Volz, W. Treutmann, S. Nau, T. Torunski, K. Megges, J. Lorberth, W. Stolz, Inst. Phys. Conf. Ser. **170** (2002) 249.
- [Lampalzer03] M. Lampalzer, K. Volz, W. Treutmann, S. Nau, T. Torunski, K. Megges, J. Lorberth, W. Stolz, Journal of Crystal Growth 248 (2003) 474.
- [Landau30] L. Landau, Z. Physik **64** (1930) 629.
- [Landau35] L. Landau und E. Lifshitz, Physik. Zeits. Sowjetunion 8 (1935) 135.
- [Landolt87] Landolt-Börnstein, "Semiconductors: Intrinsic properties of group-IV elements, III-V, II-VI and I-VII compounds" Vol. 22a, Springer Berlin Heidelberg (1987).
- [Lane94] P.A. Lane, B. Cockayne, P.J. Wright, P.E. Oliver, M.E.G. Tilsley, N.A. Smith, I.R. Harris, Journal of Crystal Growth **143** (1994) 237.
- [Lane95] P.A. Lane, P.J. Wright, B. Cockayne, P.E. Oliver, M.E.G. Tilsley, N.A. Smith, I.R. Harris, Journal of Crystal Growth **153** (1995) 25.

- [Larson88] B.E. Larson, K.C. Hass, H. Ehrenreich, A.E. Carlsson, Phys. Rev. B **37** (1988) 4137.
- [Lee64] T.C. Lee, W.W. Anderson, Solid State Communications 2 (1964) 265.
- [Leung73] W. Leung, L. Liu, Phys. Rev. B 8 (1973) 3811.
- [Liu61] S.H. Liu, Phys. Rev. **121** (1961) 451.
- [Luttinger55] J.M. Luttinger, W. Kohn, Phys. Rev. 97 (1955) 869.
- [Mac93] W. Mac, Nguyen The Khoi, A. Twardowski, J.A. Gaj, M. Demianiuk, Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 2327.
- [Mac96] W. Mac, Nguyen The Khoi, A. Twardowski, J.A. Gaj, M. Demianiuk, J. Cryst. Growth **159** (1996) 993.
- [Máca02] F. Máca, J. Masek, Phys. Rev. B 65, 235209 (2002).
- [Macdonald51] J.R. Macdonald, Proc. Phys. Soc. London 64, No. 383A (1951) 968.
- [Madelung82] O. Madelung, (Ed.), Landolt-Börnstein, Semiconductors: Physics of Group IV Elements and III-V Compounds, Vol. 17, Springer, Berlin, 1982.
- [Masek01] J. Masek, F. Máca, Acta Physica Polonica A **100** (2001), 319. cond-mat/0201131.
- [Masek03] J. Masek, J. Kudrnovský, F. Máca, Phys. Rev. B 67, 153203 (2003).
- [Mason54] W.P. Mason, Physical Review **96** (1954) 302.
- [Matsukura97] F. Matsukura, A. Oiwa, A. Shen, Y. Sugawara, N. Akiba, T. Kuroiwa, H. Ohno, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, Applied Surface Science 113/114 (1997) 178.
- [Matsukura98] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawara, Phys. Rev. B **57** (1998) R2037.
- [Matsukura02] F. Matsukura, H. Ohno, T. Dietl, Preprint "Handbook of Magnetic Materials".
- [Meckenstock97] Ralf Meckenstock, Dissertation an der Ruhr-Universität Bochum (1997).
- [Megges98] Klaus Megges, Vortrag im Rahmen eines Seminars des Graduiertenkollegs "Optoelektronik mesoskopischer Halbleiter" in Riezlern/Kleinwalsertal (1998).

- [Menyuk69a] N. Menyuk, J.A. Kafalas, K. Dwight, J.B. Goodenough, Physical Review 177 (1969) 942.
- [Miura02] N. Miura, K. Uchida, T. Yasuhira, E. Kurtz, C. Klingshirn, H. Nakashima, F. Issiki, Y. Shiraki, Physica E **13** (2002) 263.
- [Mohammed83] K. Mohammed, J.L. Merz, D. Kasemset, Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 103.
- [Montelius88] L. Montelius, S. Nilsson, L. Samuelson, E. Janzén, M. Ahlström, J. Appl. Phys. **64** (1988) 1564.
- [Montelius89] L. Montelius, S. Nilsson, L. Samuelson, Phys. Rev. B 40 (1989) 5598.
- [Moreno02] M. Moreno, A. Trampert, B. Jenichen, L. Däweritz, K.H. Ploog, J. Appl. Phys. **92** (2002) 4672.
- [Morishita97] Y. Morishita, K. Iida, J. Abe, K. Sato, Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L1100.
- [Morishita98] Y. Morishita, K. Iida, A. Tsuboi, H. Taniguchi, K. Sato, Journal of Crystal Growth **187** (1998) 228.
- [Morishita00] Y. Morishita, Y. Sugawara, M. Itoh, K. Sato, Journal of Crystal Growth **209** (2000) 599.
- [Munekata89] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnár, A. Segmüller, L.L. Chang, L. Esaki, Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 1849.
- [Munekata91] H. Munekata, H. Ohno, R.R. Ruf, R.J. Gambino, L.L. Chang, J. Crystal Growth **111** (1991) 1011.
- [Munekata93] H. Munekata, A. Zaslavsky, P. Fumagalli, R.J. Gambino, Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 2929.
- [Nakamura98]M. Nakamura, M. Shuzo, K. Ono, H. Fujioka, M. Tanaka, T. Nishinaga, Y. Watanabe, M. Oshima, Applied Surface Science **130-132** (1998) 128.
- [Narita01] K. Narita, M. Shirai, Physica E **10** (2001) 433.
- [Nazmul01] A.M. Nazmul, A.G. Banshchikov, H. Shimizu, M. Tanaka, Journal of Crystal Growth **227-228** (2001) 874.
- [Nazmul03] Ahsan M. Nazmul, S. Sugahara, M. Tanaka, Phys. Rev. B **67**, 241308 (2003).
- [Néel53] Louis Néel, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 237 (1953) 1468.

- [Néel54] Louis Néel, J. Physique Radium 15 (1954) 225.
- [Nojiri98] H. Nojiri, M. Motokawa, S. Takeyama, F. Matsukura, H. Ohno, Physica B **256-258** (1998) 569.
- [Oestreich95] M. Oestreich, W.W. Rühle, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 2315.
- [Oestreich96] M. Oestreich, S. Hallstein, A.P. Heberle, K. Eberl, E. Bauser, W.W. Rühle, Phys. Rev. B **53** (1996) 7911.
- [Oestreich99] M. Oestreich, J. Hübner, P.J. Klar, W. Heimbrodt, W.W. Rühle, D.E. Ashenford, B. Lunn, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 1251.
- [Oestreich01] M. Oestreich, J. Hübner, D. Hägele, M. Bender, N. Gerhardt, M. Hofmann, W.W. Rühle, H. Kalt, Th. Hartmann, P.J. Klar, W. Heimbrodt, W. Stolz, Adv. in Solid State Phys. 41 (2001) 173.
- [Oestreich02] M. Oestreich, M. Bender, J. Hübner, D. Hägele, W.W. Rühle, Th. Hartmann, P.J. Klar, W. Heimbrodt, M. Lampalzer, K. Volz, W. Stolz, Semicond. Sci. Technol. 17 (2002) 285.
- [Ohno92] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnár, L.L. Chang, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 2664.
- [Ohno96] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 363.
- [Ohno97] Hideo Ohno, Advances in Colloid and Interface Science 71-72 (1997) 61.
- [Ohno98a] Hideo Ohno, Science **281** (1998) 951.
- [Ohno98b] H. Ohno, N. Akiba, F. Matsukura, A. Shen. K. Ohtani, Y. Ohno, Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 363.
- [Ohno99] Hideo Ohno, J. Magn. Magn. Mater. 200 (1999) 110.
- [Ohno00] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, K. Ohtani, Nature **408** (2000) 944.
- [Ohno01] H. Ohno, F. Matsukura, Solid State Commun. **117** (2001) 179.
- [Ohno03] Hideo Ohno, J. Cryst. Growth **251** (2003) 285.
- [Ohya01] S. Ohya, H. Shimizu, Y. Higo, J. Sun, M. Tanaka, cond-mat/0111163.
- [Ohya03a] S. Ohya, H. Yamaguchi, M. Tanaka, J. Supercond. 16 (2003) 139.
- [Ohya03b] S. Ohya, H. Kobayashi, M. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 2175.

- [Okabayashi98] J. Okabayashi, A. Kimura, O. Rader, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, M. Tanaka, Phys. Rev. B **58** (1998) R4211.
- [Omiya00] T. Omiya, F. Matsukura, T. Dietl, Y. Ohno, T. Sakon, M. Motokawa, H. Ohno, Physica E 7 (2000) 976.
- [Ono00a] K. Ono, T. Uragami, M. Mizuguchi, H. Fujioka, M. Oshima, M. Tanaka, H. Akinaga, Journal of Crystal Growth **209** (2000) 556.
- [Ono02] K. Ono, J. Okabayashi, M. Mizuguchi, M. Oshima, A. Fujimori, H. Akinaga, J. Appl. Phys. **91** (2002) 8088.
- [Overhof02] Prof. Harald Overhof, Persönliche Mitteilung.
- [Park96] .C. Park, Y. Park, T. Shin, G.M. Rothberg, M. Tanaka, J.P. Harbison, J. Appl. Phys. **79** (996)4967.
- [Pechan02] M.J. Pechan, D. Bennett, N. Teng, C. Leighton, J. Nogués, I.K. Schuller, Phys. Rev. B 65, 064410 (2002).
- [Peterson85] D.L. Peterson, D.U. Bartholomew, A.K. Ramdas, S. Rodriguez, Phys. Rev. B **31** (1985) 7932.
- [Petrou83] A. Petrou, D.L. Peterson, S. Venugopalan, R.R. Galazka, A.K. Ramdas, S. Rodriguez, Phys. Rev. B 27 (1983) 3471.
- [Pierce76] D.T. Pierce, F. Meier, Phys. Rev. B 13 (1976) 5484.
- [Pidgeon66] C.R. Pidgeon, R.N. Brown, Phys. Rev. 146 (1966) 575.
- [Pistol88] M.-E. Pistol, S. Nilsson, L. Samuelson, Phys. Rev. B 38 (1988) 8293.
- [Plake02] T. Plake, M. Ramsteiner, V.M. Kaganer, B. Jenichen, M. Kästner, L. Däweritz, K.H. Ploog, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 2523.
- [Polder49] G. Polder, Phil. Mag. 40, 99 (1949) 8.
- [Prinz98] Gary A. Prinz, Science **282** (1998) 1660.
- [PTB01] Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Stand: 1. November 2001 (www.ptb.de/de/wegweiser/einheiten/si/fundamentalliste.html)
- [Roth83] A.P. Roth, S. Charbonneau, R.G. Goodchild, J. Appl. Phys. **54** (1983) 5350.
- [Ruderman54]M.A. Ruderman, C. Kittel, Phys. Rev. 96 (1954) 99.
- [Sadowski00] J. Sadowski, J. Kanski, L. Ilver, J. Johansson, Applied Surface Science **166** (2000) 247.

- [Sadowski00b] J. Sadowski, J.Z. Domagala, J. Bak-Misiuk, S. Kolesnik, M. Sawicki, K. Swiatek, J. Kanski, L. Ilver, V. Ström, J. Vac. Sci. Technol. B 18 (2000) 1697.
- [Sanvito00a] Stefano Sanvito, Nicola A. Hill, Phys. Rev. B 62 (2000) 15553.
- [Sanvito00b] Stefano Sanvito, Nicola A. Hill, cond-mat/0004184.
- [Sanvito01] S. Sanvito, P. Ordejón, N.A. Hill, Phys. Rev. B 63, 165206 (2001).
- [Sapega00] V.F. Sapega, T. Ruf, M. Cardona, Solid State Communications 114 (2000) 573.
- [Sapega01] V.F. Sapega, T. Ruf, M. Cardona, phys. stat. sol. (b) **226** (2001) 339.
- [Sasaki85] Yasuhiro Sasaki, Tomoru Sato, Koichi Matsushita, Takashi Hariu, Yukio Shaibata, J. Appl. Phys. **57** (1985) 1109.
- [Sasaki02] T. Sasaki, S. Sonoda, Y. Yamamoto, K. Suga, S. Shimizu, K. Kindo, H. Hori, J. Appl. Phys. 91 (2002) 7911.
- [Sato98] K. Sato, H. Ikekame, M. Akita, Y. Morishita, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 177-181 (1998) 1379.
- [Satoh01] Y. Satoh, D. Okazawa, A. Nagashima, J. Yoshino, Physica E **10** (2001) 196.
- [Schairer74] W. Schairer, M. Schmidt, Phys. Rev. B 10 (1974) 2501.
- [Schippan99a]F. Schippan, A. Trampert, D. Däweritz, K.H. Ploog, B. Dennis, K.U. Neumann, K.R.A. Ziebeck, J. Vac. Sci. Technol. B **17** (1999) 1716.
- [Schippan99b]F. Schippan, A. Trampert, D. Däweritz, K.H. Ploog, B. Dennis, K.U. Neumann, K.R.A. Ziebeck, Journal of Crystal Growth 201/202 (1999) 674.
- [Schippan00] F. Schippan, G. Behme, L. Däweritz, K.H. Ploog, B. Dennis, K.U. Neumann, K.R.A. Ziebeck, J. Appl. Phys. **88** (2000) 2766.
- [Schmidt00] G. Schmidt, D. Ferrand, L.W. Molenkamp, A.T. Filip, B.J. van Wees, Phys. Rev. B 62 (2000) R4790.
- [Schneider63] J. Schneider, S.R. Sircar, A. Räuber, Z. Naturforschg. 18a (1963) 980.
- [Schneider87] J. Schneider, U. Kaufmann, W. Wilkening, M. Bäumler, F. Köhl, Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 240.

- [Shapira84] Y. Shapira, S. Foner, D.H. Ridgley, K. Dwight, A. Wold, Phys. Rev. B 30 (1984) 4021.
- [Shapira90] Y. Shapira, J. Appl. Phys. **67** (1990) 5090.
- [Shen93] H. Shen, Y. Makita, S. Niki, A. Yamada, T. Iida, H. Shibata, A. Obara, S. Uekusa, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 1780.
- [Shen97] A. Shen, H. Ohno, F. Matsukura, Y. Sugawara, N. Akiba, T. Kuroiwa, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, Journal of Crystal Growth 175/176 (1997) 1069.
- [Shen99] A. Shen, F. Matsukura, S.P. Guo, Y. Sugawara, H. Ohno, M. Tani, H. Abe, H.C. Liu, J. Cryst. Growth 201/202 (1999) 673.
- [Shimada98] K. Shimada, O. Rader, A. Fujimori, A. Kimura. K. Ono, N. Kamakura, A. Kakizaki, M. Tanaka, M. Shirai, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 88-91 (1998) 207.
- [Shimada99] K. Shimada, O. Rader, A. Fujimori, A. Kimura. K. Ono, N. Kamakura, A. Kakizaki, M. Tanaka, M. Shirai, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 101-103 (1999) 383.
- [Shimizu01a] H. Shimizu, M. Miyamura, M. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1523.
- [Shimizu01b] H. Shimizu, M. Tanaka, J. Appl. Phys. 89 (2001) 7281.
- [Shirai98] M. Shirai, T. Ogawa, I. Kitagawa, N. Suzuki, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 177-181 (1998) 1383.
- [Skrotskii66] G.V. Skrotskii, L.V. Kurbatov, "Phenomenological Theory of Ferromagnetic Resonance" in "Feromagnetic Resonance" (ed. S.V. Vonsovskii) Pergamon (1966).
- [Slupinski02a] T. Slupinski, H. Munekata, A. Oiwa, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1592.
- [Slupinski02b] T. Slupinski, A. Oiwa, S. Yanagi, H. Munekata, Journal of Crystal Growth **237-239** (2002) 1326.
- [Slupinski02c] T. Slupinski, H. Munekata, A. Oiwa, Journal of Crystal Growth **237-239** (2002) 1331.
- [Sonoda02a] S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki, Y. Yamamoto, H. Hori, Journal of Crystal Growth 237-239 (2002) 1358; cond-mat/0108159.
- [Sonoda02b] S. Sonoda, H. Hori, Y. Yamamoto, T. Sasaki, M. Sato, S. Shimizu, K. Suga, K. Kindo, cond-mat/0205560.

- [Spalek86] J. Spalek, A. Lewicki, Z. Zarnawski, J.K. Furdyna, R.R. Galazka, Z. Obuszko, Phys. Rev. B **33** (1986) 3407.
- [Story86] T. Story, R.R. Galazka, R.B. Frankel, P.A. Wolff, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 777.
- [Story93] T. Story, P.J.T. Eggenkamp, C.H.W. Swüste, H.J.M. Swagten, W.J.M. de Jonge, A. Szcerbakow, Phys. Rev. B 47 (1993) 227.
- [Streibl95] Bernhard Streibl, Diplomarbeit am Institut für Angewandte und Technische Physik der Technischen Universität Wien (1995).
- [Stühler95] J. Stühler, M. Hirsch, G. Schaack, A. Waag, Phys. Rev. B **49** (1995) 7345.
- [Sugahara01] Satoshi Sugahara, Masaaki Tanaka, J. Appl. Phys. 89 (2001) 6677.
- [Sugahara02a]Satoshi Sugahara, Masaaki Tanaka, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1969.
- [Sugahara02b]Satoshi Sugahara, Masaaki Tanaka, Physica E 13 (2002) 582.
- [Swaminathan85] V. Swaminathan, D.L. Van Haren, J.L. Zilko, P.Y. Lu, N.E. Schumaker, J. Appl. Phys. **57** (1985) 5349.
- [Szczytko96] J. Szczytko, W. Mac, A. Stachow, A. Twardowski, P. Becla, J. Tworzydlo, Solid State Commun. **99** (1996) 927.
- [Szczytko99a]J. Szczytko, W. Mac, A. Twardowski, F. Matsukura, H. Ohno, Phys. Rev. B **59** (1999) 12935.
- [Szczytko99b]J. Szczytko, A. Twardowski, K. Swiatek, M. Palczewska, M. Tanaka, T. Hayashi, K. Ando, Phys. Rev. B **60** (1999) 8304.
- [Szczytko01] J. Szczytko, A. Twardowski, M. Palczewska, R. Jablonski, J. Furdyna, H. Munekata, Phys. Rev. B 63, 085315 (2001).
- [Takahashi00] K. Takahashi, M. Tanaka, J. Appl. Phys. 87 (2000) 6695.
- [Tanaka94a] M. Tanaka, J.P. Harbison, M.C. Park, Y.S. Park, T. Shin, G.M. Rothberg, J. Appl. Phys. 65 (1994) 1964.
- [Tanaka94b] M. Tanaka, J.P. Harbison, M.C. Park, Y.S. Park, T. Shin, G.M. Rothberg, J. Appl. Phys. **76** (1994) 6278.
- [Tanaka94c] M. Tanaka, J.P. Harbison, T. Sands, T.L. Cheeks, V.G. Keramidas, G.M. Rothberg, J. Vac. Sci. Technol. B **12** (1994) 1091.
- [Tanaka96a] M. Tanaka, J.P. Harbison, G.M. Rothberg, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **156** (1996) 306.
- [Tanaka98] Masaaki Tanaka, Physica E 2 (1998) 372.
- [Tanaka99b] M. Tanaka, K. Saito, T. Nishinaga, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 64.
- [Tanaka99c] M. Tanaka, K. Saito, M. Goto, T. Nishinaga, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **198-199** (1999) 719.
- [Tebble69] R.S. Tebble, D.J. Craik, "Magnetic Materials", Wiley–Interscience London – New York – Sydney – Toronto (1969).
- [Tilsley97] M.E.G. Tilsley, N.A. Smith, B. Cockayne, I.R. Harris, P.A. Lane, P.E. Oliver, P.J. Wright, Journal of Alloys and Compounds **248** (1997) 125.
- [Trampert98] A. Trampert, F. Schippan, L. Däweritz, K.H. Ploog, www.pdiberlin.de/jabe98/part1/1415.pdf.
- [Trampert00] A. Trampert, F. Schippan, Z.M. Wang, M. Moreno, L. Däweritz, K.H. Ploog, www.pdi-berlin.de/jabe00/part2/2021.pdf.
- [Trampert01] A. Trampert, F. Schippan, L. Däweritz, K.H. Ploog, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 2461.
- [Twardowski99] A. Twardowski, Materials Science and Engineering B63 (1999) 96.
- [Ueda01] S. Ueda, S. Imada, T. Muro, Y. Saitoh, S. Suga, F. Matsukura, H. Ohno, Physica E **10** (2001) 210.
- [van de Ven86] J. van de Ven, W.J.A.M. Hartmann, L.J. Giling, J. Appl. Phys. 60 (1986) 3735.
- [Van Esch97] A. Van Esch, L. Van Bockstal, J. De Boeck, G. Verbanck, A.S. van Steenbergen, P.J. Wellmann, B. Grietens, R. Bogaerts, F. Herlach, G. Borghs, Phys. Rev. B 56 (1997) 13103.
- [VanRoy01] W. Van Roy, R.F.B. Roelfsema, Z. Liu, H. Akinaga, S. Miyanishi, T.Manago, G. Borghs, J. De Boeck, Journal of Crystal Growth 227-228 (2001) 852.
- [vanVleck32] J.H. van Vleck, "The Theory of Electric and Magnetic Suszeptibilities", Oxford University Press, Oxford (1932).
- [vanVleck37] John H. van Vleck, Physical Review 52 (1937) 1178.
- [vanVleck50] John H. van Vleck, Physical Review 78 (1950) 266.

- [Vegard21] L Vegard, Z. Physik 5 (1921) 17.
- [Vieland62] L.J. Vieland, J. Appl. Phys. **33** (1962) 2007.
- [Volz01] K. Volz, M. Lampalzer, A. Schaper, J. Zweck, W. Stolz, Inst. Phys. Conf. Ser. 169 (2001) 211.
- [Volz03] Persönliche Mitteilung von Kerstin Volz-Koch.
- [Vonsovskii60] S.V. Vonsovskii, "Ferromagnetic Resonance", Pergamon Press (1960).
- [Wang96] P.D. Wang, J.L. Merz, S. Fafard, R. Leon, D. Leonard, G. Medeiros-Ribeiro, M. Oestreich, P.M. Petroff, K. Uchida, N. Miura, H. Akiyama, H. Sakaki, Phys. Rev. B 53 (1996) 16458.
- [Wellmann97]P.J. Wellmann, J.M. Garcia, J.-L. Feng, P.M. Petroff, Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 2532.
- [Wójcik01] M. Wójcik, E. Jedryka, S. Nadolski, Z. Liu, K. Dessein, G. Borghs, J. De Boeck, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 226-230 (2001) 1588.
- [Wolf01] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnár, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, Science 294 (2001) 1488.
- [Woodbury73] D.A. Woodbury, J.S. Blakemore, Phys. Rev. B 8 (1973) 3803.
- [Woodbury77] D.A. Woodbury, J.A. Kennewell, J.S. Blakemore, J. Appl. Phys. 48 (1977) 1268.
- [WSJ97] Wall Street Journal, 10 November 1997, B8.
- [Yafet66] Y. Yafet, Physical Review **152** (1966) 858.
- [Yager47] W.A. Yager, R.M. Bozorth, Physical Review 72 (1947) 80.
- [Yosida57] K. Yosida, Phys. Rev. **106** (1957) 893.
- [Yu99] P.Y. Yu, M. Cardona, "Fundamentals of Semiconductors", ISBN 3-540-65352-X, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York (1999).
- [Yu02] K.M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, I. Kuryliszyn, X. Liu, Y. Sasaki, J.K. Furdyna, Phys. Rev. B 65, 201303 (2002).
- [Zavoisky45] E. Zavoisky, J. Phys. USSR 9 (1945) 211, 245, 447.
- [Zener51/52] Clarence Zener, Phys. Rev.: **81** (1951) 440, **82** (1951) 403, **83** (1951) 299 und **85** (1952) 324.

## Danksagung

Abschließend möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt besonders:

Prof. Dr. Wolfram Heimbrodt für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die hervorragende Betreuung während meiner Dissertation, sein großes Interesse, die vielen Diskussionen und für die Zeit, die er sich für mich genommen hat.

Dr. Peter J. Klar, da er in vielfältiger Weise zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat. Für seine intensive Betreuung, unzählige Besprechungen und immer neue Ideen bin ich sehr dankbar. Auf diese Weise wurde das Rätsel um das neue Materialsystem Stück für Stück gelüftet.

Professor Dr. Wolfgang Rühle für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Den weiteren Mitgliedern der AG Heimbrodt, Horst Falk, Robin Fehse, Heiko Grüning, Martin Güngerich, Jens Kampmann, Limei Klar, Thomas Kurz, Jörg Teubert und Shuangli Ye (in alphabetischer Reihenfolge), die immer hilfsbereit, freundlich und kameradschaftlich waren und für eine nette Atmosphäre in der Arbeitsgruppe sorgten. Es hat Spaß gemacht, mit ihnen zu arbeiten.

Prof. Dr. Alois Loidl und den übrigen Mitgliedern des Lehrstuhls für Experimentalphysik V der Universität Augsburg für die Möglichkeit, ihr Labor für FMR-Messungen an den Hybridproben zu nutzen und für die erwiesene Gastfreundschaft. Die Aufenthalte in Augsburg haben mir immer sehr gut gefallen.

Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda möchte ich in diesem Zusammenhang besonders danken. Er war immer der erste Ansprechpartner, wenn es um die FMR ging und hat sich stets Zeit für mich genommen. Weiterhin danke ich ihm für die gemeinsamen Veröffentlichungen und das Korrekturlesen des FMR-Teils. Dr. Daniel Wolverson und Prof. Dr. J. John Davies (Department of Physics, University of Bath), die mich 10 Tage lang sehr freundlich aufgenommen haben und mir ermöglichten, Spin-Flip Ramanmessungen in deren Labor in England durchzuführen, um den *g*-Faktor des Mn-Ions zu bestimmen.

Dr. Victor Sapega und Dr. Tobias Ruf aus der Gruppe von Dr. Manuel Cardona (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart) in deren Labor das Austauschintegral  $N_0 \alpha$  meiner Proben bestimmt werden konnte.

Michael Lampalzer und Dr. habil. Wolfgang Stolz für die Bereitstellung der Proben. Durch die enge Zusammenarbeit und den Erfahrungsaustausch wurden schrittweise die Eigenschaften des neuen Materialsystems ans Licht gebracht.

Kerstin Volz-Koch für die TEM-Aufnahmen und die Diskussion von Ergebnissen, Siegfried Nau für die Anleitung zum Ätzen der Proben, Torsten Torunski für die AFM-Aufnahmen und Xingping Zhang für die Hilfe am Ringlaser.

Prof. Dr. Michael Oestreich für zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen und seine Zusammenarbeit bei einigen Veröffentlichungen.

Rüdiger Rink, Hermann Günther, Helmut Fries und dem Team der Feinmechanischen Werkstatt sowie Dr. Matthias Born, Gert Ehlers und dem Team der E-Werkstatt für die Anfertigung einiger technischer Meisterwerke, die im Rahmen dieser Arbeit treue Dienste leisteten.

Den Sekretärinnen Anne Ehlers, Helga Wege, Marina Koch, Sabine Klapper, Anny Skroblies, Ursula Stoffregen und Annegret Webel für ihre unbürokratische Hilfe bei organisatorischen Dingen.

Rüdiger Rink, Manfred Preis und Tobias Fischer für die Heliumbestellungen.

Meinen Kollegen im Büro Dietmar Ruff, Niels Gerhardt, Dietmar Nau, Jens Hübner, Markus Bender, Daniel Winter und Holger Kühne sowie der ganzen AG Halbleiterphysik für die vielen netten Gespräche und das positive Arbeitsklima.

Dem Graduiertenkolleg "Optoelektronik mesoskopischer Halbleiter" und dessen Sprecher Prof. Dr. Peter Thomas, dem European graduate college "Electron-Electron Interactions in Solids; Marburg – Budapest" und dessen Sprecher Prof. Dr. Florian Gebhard sowie dem Sonderforschungsbereich 383 "Unordnung in *Festkörpern auf mesoskopischen Skalen"* für die finanzielle Unterstützung, welche erst die Teilnahme an Konferenzen und Messungen außerhalb der Uni ermöglichte.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern Emmi und Erich, die mir das Studium meiner Wahl ermöglicht haben und mich in vielerlei Hinsicht unterstützen, sowie meiner Verlobten Nadine, die immer ein offenes Ohr für mich hat und mir den nötigen Rückhalt gibt.

## Wissenschaftlicher Werdegang

## Hochschulstudium

10/90 - 10/97	Physik-Studium an der Philipps-Universität Marburg
01/96 - 05/97	Diplomarbeit bei der BASF Aktiengesellschaft in
	Ludwigshafen/Rhein, Abteilung "Polymerphysik,
	Festkörperphysik", Thema: "Nichtlinear optische
	Untersuchungen an konjugierten Polymerfilmen"
	Abschluss: Diplom-Physiker

## Beruflicher Werdegang

	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Philipps-Universität
	Marburg, Fachbereich "Experimentelle Halbleiterphysik":
11/98 - 06/01	Sonderforschungsbereich 383 "Unordnung in Festkörpern
	auf mesoskopischen Skalen"
07/01 - 06/03	DFG-Projekt "Unordnungseffekte in magnetischen
	Halbleitern und Halbleiternanostrukturen"
07/03 - 12/03	BMBF-Projekt im Forschungsverbund "Spinelektronik
	und Spinoptoelektronik in Halbleitern"