

# **Wachstum und Charakterisierung von Seltenerdoxid und Magnesiumoxid auf Galliumarsenid-Substraten: Diffusions- und Tunnelbarrieren in Ferromagnet/Halbleiter-Hybridstrukturen**

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades

d o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m

(Dr. rer. nat.)

im Fach Physik

Spezialisierung Experimentalphysik

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

**Dipl.-Phys. Thomas Hentschel**

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

- 
- Gutachter/innen:
1. Prof. Dr. Henning Riechert
  2. Prof. Dr. W. Ted Masselink
  3. Prof. Dr. Reinhold Koch

Tag der Einreichung: 05.05.2015

Tag der mündlichen Prüfung: 06.11.2015



## Kurzzusammenfassung

Die Erzeugung spinpolarisierter Ladungsträger in einem Halbleiter gilt als Grundvoraussetzung zur Realisierung spintronischer Bauelemente, bei denen sowohl Ladung als auch Spin des Elektrons als unabhängige Informationseinheiten genutzt werden sollen. Einen möglichen Ansatz zu deren Realisierung stellen Ferromagnet/Halbleiter(FM/HL)-Hybridstrukturen dar. Durch das Anlegen einer äußeren Spannung werden spinpolarisierte Ladungsträger aus der metallischen Schicht in das Halbleitermaterial injiziert. Die Herstellung solcher Strukturen ist aufgrund chemischer Diffusionsprozesse während des Kristallwachstums der Schicht auf dem Substrat mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Durch die Vermischung des ferromagnetischen Materials mit dem Halbleiter werden die elektronischen Eigenschaften der Hybridstruktur nachhaltig gestört und die Spininjektionseffizienz kann stark verringert werden. Durch das gezielte Einfügen einer dünnen Oxidschicht in den FM/HL-Grenzübergang kann die Diffusion unterdrückt, die Kristallqualität verbessert und somit die Spininjektionseffizienz der Hybridstruktur erhöht werden.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Wachstum und der Charakterisierung dünner Oxidschichten in FM/HL-Hybridstrukturen, hergestellt mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE). Zwei Oxide der Metalle der Seltenen Erden,  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , werden auf GaAs-Substraten unterschiedlicher Oberflächenorientierung gewachsen und die Kristallqualität der so erzeugten Schichten miteinander verglichen. Mit der halbmetallischen Heusler-Legierung  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  als Injektorschicht wird eine vollständige FM/Oxid/HL-Hybridstruktur auf Basis einer  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Struktur realisiert und sowohl magnetisch als auch elektrisch charakterisiert. Wird die  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Injektorschicht bei Raumtemperatur gewachsen, ist eine die Eindiffusion von Co, Fe und Si unterdrückende Wirkung der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht nachweisbar.

Ein häufig verwendetes Barrierenmaterial in FM/HL-Hybridstrukturen und magnetischen Tunnelstrukturen ist Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ). Dessen epitaktisches Wachstum auf GaAs-Substraten ist bisher wenig ausführlich studiert worden. In dieser Arbeit werden dünne  $\text{MgO}$ -Schichten auf GaAs(001) an der PHARAO-Wachstumsanlage am BESSY II erzeugt, welche das gleichzeitige MBE-Wachstum und Charakterisieren epitaktischer Schichten mittels Röntgenbeugung ermöglicht. Das Wachstum geschieht durch getrenntes Verdampfen von metallischem Mg bzw. Einleiten von molekularem Sauerstoff  $\text{O}_2$  in die Wachstumskammer. Um die Oxidation des Halbleitersubstrats zu verhindern, wird vor dem  $\text{MgO}$ -Wachstum eine dünne Mg-Schicht abgeschieden. Abhängig von der Dicke dieser Schicht sind zwei *in-plane*-Orientierungen des  $\text{MgO}$  relativ zum GaAs kontrolliert einstellbar. Darüber hinaus werden Hybridstrukturen mit Eisen Fe als Injektorschicht und schrittweise erhöhter  $\text{MgO}$ -Schichtdicke gewachsen. Die Eindiffusion von Fe in das GaAs-Substrat nimmt mit zunehmender  $\text{MgO}$ -Schichtdicke um mehrere Größenordnungen ab.

## Abstract

The generation of spin-polarized charge carriers in a semiconductor is a basic building block for the implementation of spintronic devices, where both charge as well as spin of the electron are meant to be used as independent information units. A feasible approach to their implementation are ferromagnet/semiconductor(FM/SC) hybrid structures. By applying a potential spin-polarized charge carriers are injected from the metallic layer into the semiconducting substrate. The fabrication of such structures is associated with some issues due to chemical diffusion processes during the crystal growth of the layer on top of the substrate. The intermixing of the ferromagnetic material with the semiconductor leads to distortion of the electrical properties of the hybrid structure and a reduction of spin injection efficiency may occur. By intentionally inserting a thin oxide layer into the FM/SC interface diffusion can be suppressed while the crystal quality and the spin injection efficiency of the hybrid structure are both increased.

In this thesis the growth and characterization of thin oxide films in FM/SC hybrid structures fabricated by molecular beam epitaxy (MBE) are discussed. Two oxides of rare earth metals,  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , are grown by MBE on GaAs substrates of various surface orientations and their crystal qualities are compared. Based on  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$  full FM/SC hybrid structure are grown with the half-metallic Heusler alloy  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  as injection layer and characterized by magnetic and electrical means. If the  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  injection layer is grown at room temperature the diffusion of Co, Fe and Si into the semiconductor is suppressed.

Another material used as a barrier in FM/SC hybrid structures and magnetic tunnel junctions is magnesium oxide (MgO). Its epitaxial growth on GaAs substrates has not been investigated in detail so far. Here, thin MgO layers are grown on GaAs(001) at the PHARAO MBE at BESSY II which enables simultaneous MBE growth and characterization of epitaxial layers by X-ray diffraction. The growth is conducted by the separated evaporation of metallic Mg and introducing molecular oxygen  $\text{O}_2$  into the growth chamber. To avoid oxidation of the semiconducting substrate a thin Mg layer is deposited prior to the MgO growth. Depending on the Mg layer thickness two different MgO *in-plane* orientations can be achieved with respect to the GaAs substrate. Furthermore, FM/SC hybrid structures with iron Fe as injection layer are grown while the MgO layer thickness is increased gradually. The indiffusion of Fe into the GaAs substrate is suppressed by several orders of magnitude with increasing MgO layer thickness.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen und experimentelle Methoden</b>	<b>9</b>
2.1	Molekularstrahlepitaxie . . . . .	9
2.2	Die verwendeten Epitaxie-Anlagen . . . . .	11
2.3	Strukturelle Charakterisierung der MBE-Proben . . . . .	14
2.3.1	Beugung von Röntgenstrahlung und Elektronen . . . . .	14
2.3.1.1	Beugung am Röntgendiffraktometer . . . . .	17
2.3.1.2	Beugung unter streifendem Einfall . . . . .	18
2.3.1.3	Das PHARAO-Röntgendiffraktometer . . . . .	18
2.3.1.4	Röntgenreflektometrie . . . . .	20
2.3.1.5	Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion . . . . .	21
2.3.2	Quadrupolmassenspektroskopie . . . . .	24
2.3.3	Rasterkraftmikroskopie . . . . .	24
2.3.4	Sekundärionenmassenspektroskopie . . . . .	25
2.4	Magnetometrie . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Galliumarsenid-Substratpräparation</b>	<b>29</b>
3.1	Wachstum der GaAs(001)-Pufferschichten . . . . .	29
3.2	Wachstum der GaAs(111)B-Pufferschichten . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Seltenerdoxide</b>	<b>35</b>
4.1	Wachstum von Seltenerdoxiden auf GaAs-Substraten . . . . .	35
4.1.1	Lanthanoxid $\text{La}_2\text{O}_3$ . . . . .	36
4.1.1.1	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(001)$ . . . . .	37
4.1.1.2	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ . . . . .	41
4.1.2	Lutetiumoxid $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . . . . .	46
4.1.2.1	$\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(001)$ . . . . .	46
4.1.2.2	$\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ . . . . .	49
4.1.3	Zusammenfassung . . . . .	53
4.2	FM/HL-Strukturen mit einer $\text{La}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht . . . . .	54
4.2.1	Strukturelle Charakterisierung . . . . .	54
4.2.2	Elektrischer Schichtwiderstand . . . . .	60
4.2.3	Magnetische Charakterisierung . . . . .	62
4.2.4	Eignung als Diffusionsbarriere . . . . .	63
4.3	Zusammenfassung . . . . .	66
<b>5</b>	<b>Magnesiumoxid</b>	<b>67</b>
5.1	Kristallorientierungen zwischen MgO und GaAs . . . . .	68

5.2	Erste Wachstumsexperimente . . . . .	69
5.3	Wachstum von MgO auf GaAs . . . . .	74
5.3.1	Wachstumsparameter . . . . .	74
5.3.2	Wachstum von Mg auf GaAs(001) . . . . .	75
5.3.3	Epitaktische in-plane-Orientierung von MgO auf GaAs(001) . . . . .	77
5.3.4	Zusammenfassung . . . . .	87
5.4	FM/HL-Strukturen mit einer MgO-Zwischenschicht . . . . .	88
5.4.1	Wachstumsparameter . . . . .	89
5.4.2	Strukturelle Charakterisierung . . . . .	89
5.4.3	Magnetische Charakterisierung . . . . .	96
5.4.4	Eignung von Magnesiumoxid als Diffusionsbarriere . . . . .	100
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>103</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>107</b>

# 1 Einleitung und Motivation

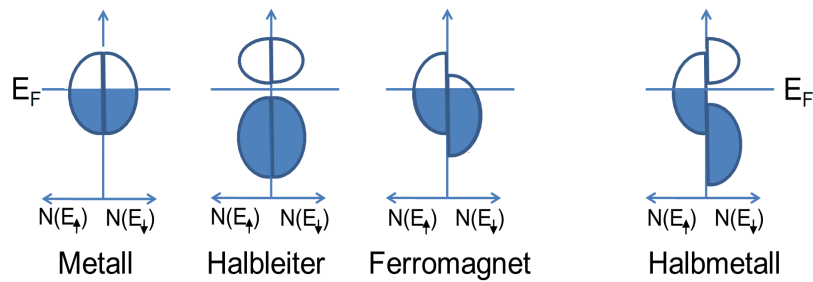
Die Spintronik ist eines der sich am schnellsten entwickelnden Forschungsgebiete innerhalb der Nanotechnologie. Die immer rasantere Entwicklung in der Informationstechnologie verlangt stetig nach höheren Speicherdichten bei der Datenspeicherung und schnellerer Datenverarbeitung in der Mikroelektronik. Sowohl in der konventionellen Halbleiterelektronik als auch bei magnetischen Speichern stößt diese Entwicklung allmählich an die Grenzen des physikalisch Machbaren. Die Grundidee der Spintronik besteht daher in der Kombination der beiden Informationen, die von einem Elektron getragen werden: Ladung und Spin. Die Nutzung des Spins als Bit bzw. elementare Informationseinheit für hocheffizientes Rechnen zusammen mit nicht-flüchtigen Datenspeichern soll die Vorteile der rein elektronischen Datenverarbeitung mit denen des magnetischen Speicherns verbinden.

Einen Durchbruch im Gebiet der Datenspeicherung stellt die Entdeckung des Riesenmagnetowiderstandes (GMR) durch P. Grünberg und A. Fert im Jahre 1988 dar.[1, 2] Dieser beschreibt die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes eines spinpolarisierten Ladungstransports durch ein metallisches Mehrschichtsystem von der parallelen oder antiparallelen Magnetisierung der einzelnen Schichten. Auch die Entdeckung des magnetischen Tunnelwiderstandes (TMR) 1975 durch M. Jullière gilt als Meilenstein innerhalb der Spintronik, wurde aber lange Zeit nicht weiter beachtet und hat erst in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen.[3]

Der Vorschlag eines spinstromabhängigen Feldeffekttransistors (spinFET) durch Datta und Das im Jahre 1990 begründete die Halbleiter-Spintronik.[4] Eine ihrer Grundvoraussetzungen ist es, spinpolarisierte Ladungsträger innerhalb eines halbleitenden Materials zu erzeugen. Dies gelang unter anderem durch das gezielte Verunreinigen bzw. Dotieren von Galliumarsenid (GaAs) mit einem Element der Übergangsmetalle wie Mangan zu (Ga,Mn)As.[5] Diese sog. verdünnten, magnetischen Halbleiter konnten in hoher Kristallqualität sehr erfolgreich mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) erzeugt werden, wiesen jedoch einen entscheidenden Nachteil bezüglich ihrer potentiellen Anwendbarkeit in elektronischen Bauteilen auf: Ihre Curie-Temperatur, also die Übergangstemperatur vom paramagnetischen in den ferromagnetischen Zustand, liegt niedriger als Raumtemperatur (RT).

Einen weiteren Ansatz zur Erzeugung spinpolarisierter Elektronen in einem Halbleiter stellt die Spininjektion in Ferromagnet/Halbleiter-Hybridstrukturen (FSHS) dar. Durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes können spinpolarisierte Ladungsträger aus dem Leitungsband des ferromagnetischen Materials in den Halbleiter injiziert werden.[6]

Die Realisierung solcher Hybridstrukturen ist mit einigen Hindernissen verbunden. Insbesondere die große Differenz zwischen der Leitfähigkeit des Metalls und des Halbleiters wurde als kritisches Problem identifiziert.[7] Für eine effektive Spininjektion von einer metallischen Schicht in ein halbleitendes Material müssen die spezifischen Widerstände beider Komponenten von vergleichbarer Größe sein. Durch starkes  $n$ -Dotieren kann zwar die Leitfähigkeit des Halbleiters an die des Metalls angenähert werden, allerdings steigt damit auch die Wahrscheinlichkeit von Spinstreuprozessen an den Dotieratomen und damit der Verlust



**Abbildung 1.1:** Schematische Bandstrukturdiagramme für ein Metall, einen Halbleiter, einen Ferromagneten und ein Halbmetall. Die Schemata zeigen getrennt die Zustandsdichten an der Fermi-Energie  $E_F$  für beide Spinausrichtungen „up“  $N(E_{\uparrow})$  und „down“  $N(E_{\downarrow})$  der Elektronen.

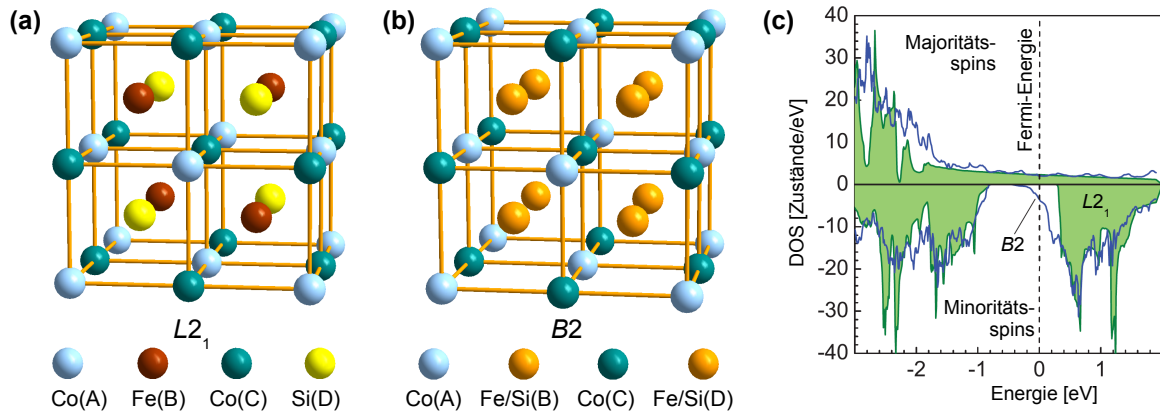
der Spininformation im Halbleitermaterial.

Elektrische Tunnelkontakte können die Injektionseffizienz an Ferromagnet/Halbleiter-Übergängen (FM/HL) drastisch erhöhen und gleichzeitig das Problem der Leitfähigkeitsfehlانpassung überwinden.[8] Das Aufbringen einer ferromagnetischen Schicht auf einen Halbleiter erzeugt eine Schottky-Barriere, die als intrinsische Tunnelbarriere für Elektronen fungiert, welche die Grenzfläche zwischen Ferromagnet und Halbleiter durchquert.[9] Die Barriere bildet sich im Halbleiter unmittelbar an der Grenzfläche zum Ferromagneten aus, sodass eine Gleichrichterdiode entsteht. Je nach Dotierung des Halbleiters kann die Bandstruktur der Diode gezielt modifiziert werden, um die Ausbildung einer Verarmungszone am FM/HL-Übergang und damit die Fehlanpassung der Leitfähigkeiten zwischen Ferromagnet und Halbleiter zu kompensieren. Dies ist, wie erläutert, nur bis zu einer bestimmten Dotierkonzentration möglich, bevor Spinstreuprozesse die Spinpolarisation der Ladungsträger beeinflussen.

Das gezielte Einfügen einer künstlichen Tunnelbarriere in den FM/HL-Übergang kann die Effektivität der Spininjektion erhöhen. Gleichzeitig sinkt aber auch durch die damit verbundenen höheren Spannungen die Effizienz und der Energieverbrauch eines potentiellen Bauteils würde signifikant zunehmen.[10] Für eine effiziente Spininjektion von Ladungsträgern wäre daher idealerweise eine Spinpolarisation von nahezu 100 % im Ferromagneten nötig.

Als möglicher Ansatz gilt die Verwendung halbmetallischer Materialien als Injektionsschicht. Ein Stoff wird als halbmetallisch bezeichnet, wenn alle Ladungsträger am Fermi-Niveau die gleiche Spinpolarisation besitzen. Die Bandstruktur weist für Minoritätsladungsträger („spin-down“) eine Lücke auf, während für Majoritätsladungsträger („spin-up“) vorhandene Zustände besetzt sind.

Abbildung 1.1 zeigt schematisch einen Vergleich der Bandstrukturen eines Metalls, Halbleiters, Ferromagneten und Halbmetalls. Im nichtmagnetischen Metall sind beide Spinausrichtungen „up“ und „down“ am Fermi-Niveau gleichermaßen vorhanden, im Halbleiter liegt dagegen eine echte Bandlücke für beide Energiebänder vor. Sind die Zustände zugunsten einer Spinausrichtung verschoben, sodass ein effektives magnetisches Moment erhalten bleibt, liegt ferromagnetisches Verhalten vor. Ein Halbmetall vereint einige dieser Eigenschaften: Es ist elektrisch leitend, da grundsätzlich Ladungsträgerzustände am Fermi-Niveau vorhanden sind; diese Zustände sind nicht gleichverteilt, so dass ein effektives magnetisches



**Abbildung 1.2:** Die Einheitszelle der kubischen  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Struktur, bestehend aus vier ineinandergreifenden  $fcc$ -Untergittern, abwechselnd besetzt von Co-, Fe-, Co- bzw. Si-Atomen.

(a) zeigt die Zelle in der höchsten atomaren Ordnung in der  $L2_1$ - und (b) bei statistischer Unordnung zwischen den Fe- bzw. Si-Untergittern in der  $B2$ -Phase. Die berechneten, spin-aufgelösten Zustandsdichten (DOS) der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Struktur an der Fermi-Energie sind abhängig von der atomaren Ordnung in der  $L2_1$ - oder  $B2$ -Phase in (c) abgebildet.[15]

Moment erhalten bleibt; direkt am Fermi-Niveau weist nur eine Spinausrichtung eine Bandlücke auf.

Typische Beispiele für halbmetallische Verbindungen sind metallische Heusler-Legierungen. Diese sind ternäre Verbindungen vom Typ  $\text{X}_2\text{YZ}$ , wobei X und Y Übergangsmetalle sind und Z ein Element der III., IV. oder V. Hauptgruppe.[11] Charakteristisch für die Heusler-Legierungen ist, dass sie in der kubischen  $L2_1$ -Struktur kristallisieren. Berechnungen zur Bandstruktur sagen für eine Reihe der Legierungen ein halbmetallisches Verhalten vorher.[12, 13] Diese halbmetallischen Eigenschaften können auch durch das Slater-Pauling-Verhalten erklärt werden.[14] Dieses Verhalten bestimmt aus einfachen Überlegungen zur elektronischen Struktur einer Verbindung dessen magnetisches Moment pro Einheitszelle, welches mit der Anzahl der Valenzelektronen skaliert. Beträgt das Moment ein ganzzahliges Vielfaches des bohrschen Magnetons  $\mu_B$ , ist halbmetallisches Verhalten wahrscheinlich.

Eine Verbindung aus der Gruppe der Heusler-Legierungen ist  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ . Es ist mit einem Gitterparameter von  $a_{\text{Co}_2\text{FeSi}} = 5,640 \text{ \AA}$  nahezu gitterangepasst an GaAs mit  $a_{\text{GaAs}} = 5,653 \text{ \AA}$  und erlaubt damit versetzungsfreies Wachstum. Die Struktur von  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  besteht wie bei allen vollständigen Heusler-Legierungen aus vier ineinander verschachtelten  $fcc$ -Gittern, die im Falle des  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  jeweils abwechselnd von einer Atomsorte Co, Fe, Co bzw. Si besetzt sind. Hierbei werden auch die verschiedenen Ordnungstypen der Struktur deutlich. Die exakte Positionierung der Atome auf ihren zugehörigen Untergittern wird als  $L2_1$ -Struktur bezeichnet, welche in Abbildung 1.2(a) dargestellt ist. Kommt es zu einer Vermischung der Fe- bzw. Si-Untergitter, spricht man von der  $B2$ -Struktur, die Abbildung 1.2(b) zeigt.

Die Halbmetallizität des  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  ist stark an dessen atomare Ordnung gebunden. Die  $L2_1$ -Struktur ist halbmetallisch, d.h. die Spinpolarisation der Leitungsbandelektronen an der Fermi-Energie beträgt 100 %.[16] Die Vermischung der Fe- und Si-Untergitter im  $\text{Co}_2\text{FeSi}$

ist Ursache für das Auffüllen der Lücke im Band der Majoritätsladungsträger und damit für den Zusammenbruch des halbmetallischen Verhaltens.[15] Beide berechneten elektronischen Zustandsdichten sind in Abbildung 1.2(c) zu sehen.

$\text{Co}_2\text{FeSi}$  besitzt weiterhin ein magnetisches Moment von  $\mu = 6 \mu_B$  pro Einheitszelle und weist somit das Slater-Pauling-Verhalten auf. Die Curie-Temperatur  $T_C$  fällt mit über 1100 K deutlich höher aus als bei den magnetischen Halbleitern und macht  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  somit für die Anwendung in elektronischen Bauteilen interessant.[17]

Zur Analyse der atomaren Ordnung epitaktischer  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten gibt es bereits einige ausführliche Studien.[18, 19, 20, 21] Dabei zeigte sich die Abhängigkeit der vorliegenden Ordnungsphase von der Wachstumstemperatur  $T_S$  oder vom möglichen, an das Wachstum angeschlossenen, zusätzlichen Heizen oder Tempern der Schichten (*engl.* „annealing“). Mit höheren Wachstumstemperaturen nimmt der Anteil der halbmetallischen  $L2_1$ -Phase im Kristall zu.

Andererseits nimmt mit der Wachstumstemperatur auch gleichzeitig die Beweglichkeit der die Schicht und das Substrat bildenden Atome und damit deren Diffusivität zu. Als Folge steigt auch die Konzentration von Fremdatomen im darunter liegenden Halbleiter und damit im aktiven Bereich von potentiellen Bauelementen. Dies kann unter anderem über die Bildung von Reaktionsprodukten an der Grenzfläche zum Halbleiter nachgewiesen werden.[22, 23, 24, 25] Die veränderten elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche und des Transportkanals im Halbleiter stören einerseits die effektive Spininjektion und erhöhen andererseits die Spinrelaxation im halbleitenden Material. Damit sinkt die Spinpolarisation im Halbleiter drastisch. Diffundierte Atome der ferromagnetischen Schicht können ihrerseits magnetisch modifizierte Domänen an der Grenzfläche bilden. Die polarisierten Ladungsträger wechselwirken dann an lokalen magnetostatischen Feldern und verlieren ihre Spininformation durch Präzessionseffekte.[26]

Co und Fe bilden darüber hinaus im GaAs tiefe elektrische Akzeptoren.[27, 28] Die gezielte  $n$ -Dotierung des GaAs-Substrates, die nötig ist, um die Leitfähigkeitsfehlanspassung zwischen FM und HL zu überwinden, wird dadurch elektrisch kompensiert.

Das zeigt ein Grundproblem beim Wachstum der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht bzw. ganz allgemein der Heusler-Legierungen: Je niedriger die Substrattemperatur  $T_S$  während des Wachstums der halbmetallischen Schicht ist, umso perfekter und atomar schärfer ist die Grenzfläche zum Halbleiter. Gleichzeitig sinkt mit  $T_S$  die atomare Ordnung innerhalb der Legierung und somit der Anteil der halbmetallischen  $L2_1$ -Phase im Kristall. Als Folge ist die Schicht insbesondere nahe der Grenzfläche nicht mehr zu 100 % spinpolarisiert.

Trotz dieses Dilemmas wurde der Nachweis der Spininjektion von  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  in ein Halbleitermaterial bereits mehrfach geführt. Dies ist einerseits durch optische Messungen an Spin-LEDs möglich.[29] Dabei wird aus der Polarisation des emittierten Lichtes auf die Injektionseffizienz einer mit  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  überwachsenen GaAs-Leuchtdiodenstruktur (LED) geschlossen. Andererseits gelingt der Nachweis auch rein elektrisch mithilfe von lateralen Spintransportstrukturen.[30, 31]

Bisher wurden Spininjektionseffizienzen von mindestens 60 % nachgewiesen. Allerdings wurde eine starke Abhängigkeit dieser Effizienz von der Wachstumstemperatur  $T_S$  der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht gefunden.[15] Wie bereits diskutiert, gelten als mögliche Ursachen sowohl die thermisch aktivierte Kristallordnung als auch starke Interdiffusion an der FM/HL-Grenzfläche. Es hat sich gezeigt, dass ein direkter Zusammenhang zwischen atomarer Ordnung der Injektorschicht und der Spinpolarisation besteht.[32]

Zu Beginn wurde das Konzept der Tunnelbarriere in Ferromagnet/Halbleiter-Hybridstrukturen vorgestellt. Dieses wurde bereits implizit in den Arbeiten zum GMR und TMR genutzt. Mit der Wiederentdeckung des TMR in den 1990ern ist das Interesse an Tunnelbarrieren in magnetischen Tunnelstrukturen (MTJ) sprunghaft angestiegen. Der magnetoresistive Effekt beruht auf der magnetisch induzierten Änderung eines elektrischen Widerstandes durch Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes. MTJs bestehen aus zwei parallel oder antiparallel ausgerichteten ferromagnetischen Schichten, die durch eine isolierende Tunnelbarriere voneinander getrennt sind. Die Ausführung dieser Barriere hat neben der Spinpolarisation der ferromagnetischen Schichten entscheidenden Einfluss auf die relative Widerstandsänderung TMR,

$$TMR := \frac{R_{ap} - R_p}{R_p} \quad (1.1)$$

wenn  $R_p$  den elektrischen Widerstand des Bauteils bei paralleler und  $R_{ap}$  bei antiparalleler Ausrichtung der beiden Ferromagneten beschreibt.

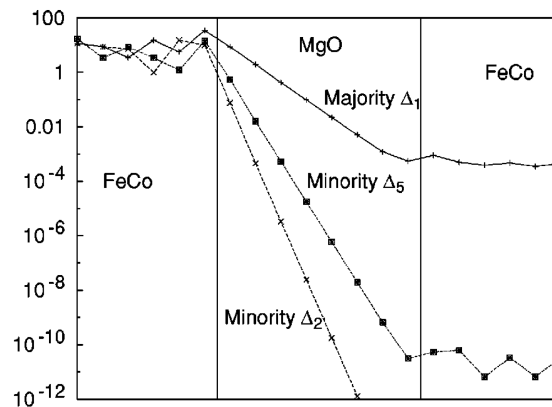
Erste Experimente wurden mit Aluminiumoxid  $Al_2O_3$  als Material für die Tunnelbarriere durchgeführt, typische Werte für das TMR-Verhältnis erreichten hier höchstens einige 10 % bei Raumtemperatur.[33] Mit der Verwendung von Magnesiumoxid MgO als isolierende Schicht waren dagegen TMR-Verhältnisse von einigen 100 % möglich.[34, 35, 36] Insbesondere die Eigenschaft des MgO, als Spinfilter zu fungieren, erwies sich dabei als wegweisend [37] und TMR-Werte von bis zu 1000 % wurden durch Anwendung des Effektes theoretisch vorhergesagt.[38] Dies wurde auch durch die Verwendung von halbmetallischen Heusler-Legierungen in den TMR-Strukturen möglich.[39, 40]

Auch bei der Realisierung der FM/HL-Hybridstrukturen finden oxidische Tunnelbarrieren wie MgO immer häufiger Verwendung. Wie erläutert kann nur durch gezieltes, starkes  $n$ -Dotieren des Substrats nahe an der Grenzfläche zum Metall das Problem der hohen Leitfähigkeitsfehlانpassung an der Schottky-Barriere gelöst werden. Dieses Dotierprofil an der FM/HL-Grenzfläche ist äußerst empfindlich gegenüber Interdiffusionsprozessen zwischen Schicht und Substrat. Durch das definierte Wachstum einer elektrisch isolierenden Schicht zwischen FM und HL ist diese Dotierung nicht mehr nötig. Ist die Barriere dünn genug, können Ladungsträger aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffektes trotz der exponentiell abklingenden Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Halbleiter injiziert werden.[41, 42] Insgesamt werden damit mehr Freiheiten beim Design einer Hybridstruktur bezüglich der Dotierung möglich.

An  $Co_{0,7}Fe_{0,3}/MgO/GaAs$ -Strukturen konnten hohe Spininjektionseffizienzen von 47 % bei RT nachgewiesen werden, obwohl  $Co_{0,7}Fe_{0,3}$  kein halbmetallisches Verhalten aufweist. [43] Dieser überraschende Effekt kann nur mit den spinfilternden Eigenschaften des MgO erklärt werden. Die Wirkung dieses Spinfilters beruht auf der selektiven Leitfähigkeit des Tunnelmaterials, wonach die Tunnelzustandsdichten im MgO für Minoritätsladungsträger schneller verschwinden als für Majoritätsladungsträger.[44] Die berechneten Tunnelzustandsdichten einer  $FeCo/MgO/FeCo$ -Tunnelbarriere sind in Abbildung 1.3 zu sehen. Deutlich zu erkennen ist, dass die Zustände der Minoritätsladungsträger im Verlauf der MgO-Schicht um mehrere Größenordnungen stärker abnehmen, als für den Fall der Majoritätsladungsträger.

Theoretisch ist mit diesem Spinfiltereffekt eine deutlich effizientere Spininjektion denkbar, obwohl nur ein Injektormaterial mit einer Spinpolarisation  $P < 100$  % zur Verfügung





**Abbildung 1.3:** Die Abbildung zeigt die berechneten spinabhängigen Tunnelzustandsdichten an einer FeCo/MgO/FeCo-Tunnelbarriere bei paralleler Ausrichtung der ferromagnetischen Schichten.[44] Zu sehen ist, dass die Zustandsdichten der Minoritätsladungsträger im Verlauf der MgO-Tunnelbarriere deutlich stärker abnehmen, als bei den Majoritätsladungsträgern.

stehen würde. Tunnelbarrieren werden darüber hinaus nicht nur zur Spininjektion in ein Halbleitermaterial verwendet. Verschiedene Arbeiten kommen zu dem Schluss, dass Spininjektion von einer ferromagnetischen Schicht in Graphen auch nur über eine Tunnelbarriere möglich ist, um damit das Problem der unterschiedlichen Leitfähigkeiten von Injektor- und Halbleitermaterial zu lösen.[45, 46]

Neben der Eignung als Tunnelbarriere und Spinfilter verspricht man sich vom Einfügen einer (Oxid-)Schicht in den Ferromagnet/Halbleiter-Übergang einen weiteren Vorteil: die Wirkung als Diffusionsbarriere. Wie erläutert besteht das Grundproblem beim Wachstum der ferromagnetischen Schicht in auftretenden Diffusionsprozessen mit zunehmender Wachstumstemperatur  $T_S$ . Eine thermisch stabile Schicht zwischen Ferromagnet und Halbleiter könnte die Diffusionseffekte verringern, sodass höhere Wachstumstemperaturen und/oder Temperaturen beim Tempern und somit hohe kristalline Ordnung bei weiterhin atomar scharfen Grenzflächen möglich sind. Grundsätzlich kommen damit neben den bereits erwähnten Verbindungen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und MgO alle Metalloxide als Barrierenmaterial in Frage. Aufgrund des großen Unterschieds in der Elektronegativität des Metalls und des Sauerstoffs sind die Bindungen innerhalb der Verbindung von ionischer oder zumindest von stark polarer Natur. Die Leitfähigkeit wird über das Kation, also das jeweilige Metallatom bestimmt und variiert zwischen den einzelnen Metalloxiden. Während zum Beispiel Galliumoxid  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  mit einer relativ hohen Bandlücke von  $E_g = 4,8 \text{ eV}$  [47] mitunter als Halbleiter zählt, ist MgO mit  $E_g = 7,8 \text{ eV}$  [48] eindeutig ein Isolator.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das epitaktische Wachstum mittels MBE von geeigneten Oxiden auf GaAs-Substraten zu untersuchen. Ein epitaktisches, möglichst einkristallines Wachstum dieser Oxidschichten ist einerseits entscheidend für deren elektronische Eigenschaften als Tunnelbarriere, andererseits Voraussetzung für das folgende epitaktische Wachstum der ferromagnetischen Injektorschicht mit hoher struktureller Qualität. In der Literatur finden sich bisher keine Arbeiten, die das Wachstum komplett mittels MBE von Ferromagnet/Halbleiter-Hybridstrukturen mit integrierter Oxidbarriere beschreiben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Oxidmaterialien, einerseits Seltenerdxi-



---

de (REO) und andererseits MgO, ausgewählt und auf ihre potentielle Eignung für den Einsatz in Ferromagnet/Halbleiter-Hybridstrukturen untersucht.

Die Seltenerdoxide sind dabei eine in ihrer Anwendbarkeit als Tunnelbarriere erst wenig studiertes Materialsystem. Insbesondere die Oxide der Lanthanoide weisen aufgrund ihrer hohen Schmelz- und Siedetemperaturen von weit über 2000 °C eine äußerst hohe thermische Stabilität auf und sollten sich schon allein deswegen als Diffusionsbarrieren in Ferromagnet/Halbleiter-Hybridstrukturen eignen. Das Wachstum von Lanthanoxid  $\text{La}_2\text{O}_3$  und Lutetiumoxid  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  wurde bereits auf Siliciumsubstraten mit einer (111)-Oberflächenorientierung untersucht.[49, 50, 51] Wegen ihrer erwartbar hohen Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  ging es hierbei allerdings um die potentielle Verwendung der REOs als neuartige *Gate*-Materialien in Feldeffekttransistoren. Mit Bandlücken im Bereich von 5,3 eV für  $\text{La}_2\text{O}_3$  [52] bzw. 5,5 eV für  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  [53] sind diese Verbindungen praktisch elektrisch isolierend und daher auch als mögliche Tunnelbarrieren interessant.

Für das Wachstum von  $\text{La}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schichten waren am vorhandenen MBE-System am *Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik* (PDI) die apparativen Voraussetzungen zu Beginn dieser Arbeit bereits erfüllt. Ein erstes Ziel der Arbeit war es somit, das bisher ausgiebig untersuchte Wachstum dieser beiden Verbindungen auf (111)-orientierten Si-Substraten auf GaAs-Substrate zu übertragen. In einem weiteren Schritt wurde der aussichtsreichste Kandidat für das nachfolgende Wachstum einer Ferromagnet/Halbleiter-Hybridstruktur mit einer REO-Tunnelbarriere ausgewählt. Als ferromagnetische Injektorschicht wurde die bereits vorgestellte Heusler-Legierung  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  verwendet. Deren MBE-basiertes Wachstum ist am PDI bereits auf verschiedenen GaAs-Substratorientierungen intensiv studiert worden.[54, 55, 25]

Wie bereits erwähnt, hat sich MgO praktisch als das Material der Wahl sowohl bei der Realisierung von magnetischen Tunnelstrukturen als auch für den Einsatz in Ferromagnet/Halbleiter-Hybridstrukturen durchgesetzt. Deshalb wurde im Verlauf der Arbeit auch das Wachstum von MgO auf GaAs-Substraten als zweite oxidische Verbindung untersucht. Dafür war es nötig, die bestehende Oxidwachstumschamber durch Einbau einer entsprechenden Effusionszelle zu modifizieren. Für das Verständnis des Wachstums von MgO auf GaAs(001) erwies sich dabei die Nutzung des experimentell einzigartigen Versuchsaufbaus der PHARAO-Anlage am BESSY II in Berlin-Adlershof als Vorteil. Auch für dieses Materialsystem wurden vollständige Ferromagnet/Oxid/Halbleiter-Hybridstrukturen hergestellt, wobei bisher nur Eisen (Fe) als Injektorschicht zur Anwendung kam.

Im Kapitel 2 dieser Arbeit werden zunächst die Grundlagen der Molekularstrahlepitaxie sowie die wichtigsten Techniken zur Charakterisierung der hergestellten Strukturen erläutert. Da die Ausgangsoberfläche der verwendeten Halbleitersubstrate eine entscheidende Rolle für das sich daran anschließende Wachstum spielt, wird sich das Kapitel 3 mit der Präparation der Substrate durch das Wachstum einer GaAs-Pufferschicht beschäftigen. In Kapitel 4 wird das Wachstum der REO-Schichten auf GaAs-Substraten mit zwei verschiedenen kristallografischen Oberflächenorientierungen und anschließend das Wachstum sowie die Charakterisierung von  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Hybridstrukturen vorgestellt. Das epitaktische Wachstum von MgO auf GaAs(001) wird in Kapitel 5 detailliert mithilfe des PHARAO-Experimentes untersucht, woraufhin eine Fe/MgO/GaAs(001)-Hybridstruktur realisiert wird.



## 2 Grundlagen und experimentelle Methoden

In diesem Kapitel wird zunächst die Methode der Molekularstrahlepitaxie vorgestellt. Dabei werden die beiden verwendeten MBE-Systeme und der Proben transport zwischen diesen erläutert. Daraufhin erfolgt eine Beschreibung der verschiedenen Untersuchungs- bzw. Charakterisierungsmethodiken, die für die Bearbeitung dieser Dissertationsschrift benötigt wurden.

Das Wort „Epitaxie“ leitet sich aus dem Griechischen ab von *epi* („auf“, „über“) und *taxis* („geordnet“, „ausgerichtet“). Es beschreibt also das geordnete Wachstum eines kristallinen Materials auf einem ebenfalls kristallinen Substrat. Dabei bestimmen die kristallographischen Orientierungen des Substrates die der darauf wachsenden Schicht. Sind Substrat und Schicht vom selben Material, spricht man von Homo-, andernfalls von Heteroepitaxie.

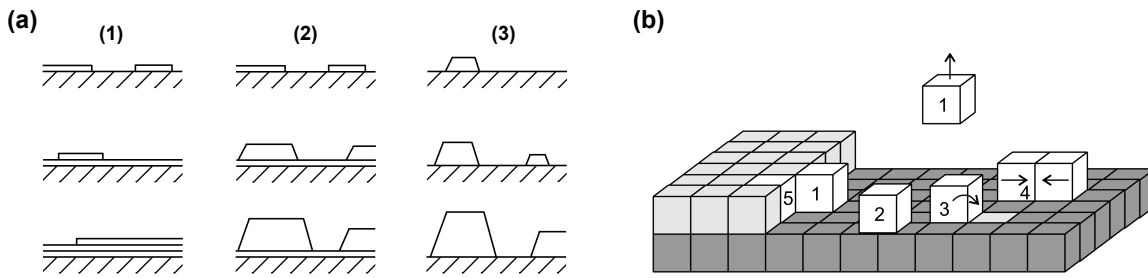
Ein Kristall ist eine periodisch wiederkehrende Abfolge der kleinsten Einheit eines Gitters, der Elementarzelle. Deren räumliche Ausdehnung wird über den Gitterparameter definiert. Unter Vernachlässigung jeglicher Verspannungseffekte im Kristall sei  $a_{epi}$  der Gitterparameter des entsprechenden Volumen Kristalls einer epitaktisch gewachsenen Schicht und  $a_{sub}$  die Gitterkonstante eines beliebigen Substratmaterials. Dann ist  $f$  die Gitterfehlpassung zwischen diesen beiden Materialien, d.h. die auf  $a_{sub}$  normierte relative Differenz zwischen  $a_{epi}$  und  $a_{sub}$ , und es gilt:

$$f = \frac{a_{epi} - a_{sub}}{a_{sub}}. \quad (2.1)$$

Die Gitterfehlpassung ist also ein Maß für die geometrische Kompatibilität zweier kristalliner Materialien und stellt eine erste qualitative Abschätzung dar, ob und in welcher Ausprägung epitaktisches Wachstum eines Schichtmaterials auf einem Substrat möglich ist.

### 2.1 Molekularstrahlepitaxie

Die Molekularstrahlepitaxie ist ein Verfahren zur Herstellung hochreiner Kristallstrukturen unter den Bedingungen des Ultrahochvakuums (UHV). Der Vorteil gegenüber z.B. der Methodik des Sputterns (= zerstäuben) ist die exakte Kontrolle über verwendete Materialflussraten und somit die stöchiometrische Zusammensetzung und Wachstumsgeschwindigkeit. Effusionszellen enthalten den mit dem gewünschten Quellmaterial gefüllten Tiegel, der mittels elektrischer Heizung erhitzt wird. Dabei verdampft oder sublimiert Material und wird als Molekularstrahl auf ein Substrat der Temperatur  $T_S$  gerichtet und kann bei Bedarf über einen Shutter (= Schließer, Blende vor der Zelle) abgeschirmt werden. Die Zelltemperatur bestimmt dabei die Flussrate im Strahl. Als charakteristische Größe gilt der zum Molekularstrahl äquivalente Gasdruck in der Kammer (*engl.* „beam equivalent pressure“, BEP),



**Abbildung 2.1:** Die Teilabbildung (a) zeigt eine schematische Darstellung der drei bekannten Wachstumsmechanismen nach [56]:(1) Frank-van-der-Merve- oder auch Schicht-für-Schicht-Wachstum, (2) Stranski-Krastanov- bzw. Schicht- und-Insel-Wachstum, (3) Volmer-Weber- bzw. Inselwachstum. In (b) sind verschiedene, während des Wachstums ablaufende Prozesse aufgeführt, deren Erläuterung im Text erfolgt.[58]

welcher am Ort der Probe gemessen wird. Im Falle des Wachstums stöchiometrischer Verbindungen ist das Verhältnis mehrerer Molekularflüsse bzw. BEP entscheidend. Über diese beiden Parameter, das BEP-Verhältnis und die Substrattemperatur  $T_S$ , ist das Wachstum kontrollierbar.

Der aktuelle technische Stand am PDI erlaubt durch ein komplexes System aus Pumpen künstliche erzeugte Vakua bis zu einem Hintergrunddruck von der Größenordnung  $10^{-12}$  mbar. Erst unter diesen Bedingungen ist die mittlere freie Weglänge der Atome bzw. Moleküle im Materialstrom groß genug, um die Strecke zwischen Effusionszelle und Substrat zu überwinden, ohne mit anderen Teilchen zusammenzustoßen. Weiterhin wird somit gerade bei geringen Wachstumsgeschwindigkeiten der Einbau von Restgasatomen in den Kristall unterbunden.[56]

Abhängig von der Substrattemperatur  $T_S$ , dem aufwachsenden Material und dessen Gitterfehlpassung zum Substrat können drei Wachstumsmechanismen beobachtet werden.[57] Diese sind in Abbildung 2.1 zusammengestellt und werden folgendermaßen bezeichnet:

- Frank-van-der-Merve-Wachstum: Sind die auftreffenden Atome oder Moleküle untereinander schwächer gebunden als an das Substrat, erfolgt das Wachstum schichtweise. Die neugebildete Atomlage an der Oberfläche weist anschließend dieselbe Adhäsionskraft auf, wie die Ausgangsoberfläche (Abb. 2.1(a)(1)).
- Stranski-Krastanov-Wachstum: Zunächst wachsen eine oder mehrere erste Atomlagen auf der Ausgangsoberfläche auf. Die Adhäsion dieser Lagen ist anschließend stärker, sodass nachfolgendes Material sich bevorzugt in Inseln ansammelt (Abb. 2.1(a)(2))
- Volmer-Weber-Wachstum: Die Atome oder Moleküle im Materialstrom sind stärker untereinander gebunden als an das Substrat, das Wachstum erfolgt in Form von Inseln (Abb. 2.1(a)(3)).

Eine mathematische Beschreibung des jeweiligen vorliegenden Wachstumsmodus' ist über die Bilanz der freien Enthalpie  $\Delta\Gamma$  möglich:[59]

$$\Delta\Gamma = \Gamma_l + \Gamma_i - \Gamma_s. \quad (2.2)$$

Hier ist  $\Gamma_s$  die freie Enthalpie des Substrates,  $\Gamma_l$  die der Schicht und  $\Gamma_i$  die der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat. Im Falle des Frank-van-der-Merve-Wachstums ist  $\Delta\Gamma < 0$ , für den Volmer-Weber-Modus dagegen  $\Delta\Gamma > 0$ . Wechselt das Vorzeichen von  $\Delta\Gamma$  während des Wachstums von negativ zu positiv, liegt der Stranski-Krastanov-Modus vor.

Die Substrattemperatur  $T_S$  bestimmt weiterhin die Beweglichkeit der auftreffenden Atome bzw. Moleküle auf der Oberfläche, bevor sie entweder in den Kristallverbund eingebaut werden oder wieder von der Oberfläche desorbieren können. Abhängig von  $T_S$  laufen vielfältige Prozesse auf der Oberfläche ab (Abb. 2.1(b)): (1) Adsorption und Desorption, (2) Diffusion auf der Oberfläche oder (3) Interdiffusion durch Austausch, (4) Bildung von Wachstumskeimen, (5) Einbau in den Kristallverbund. Die chemische Aktivität des Auftreffpunkts eines Atoms oder Moleküls bestimmt, welcher der Prozesse abläuft, d.h. erfolgt die Anlagerung an ungesättigten Bindungen, Leerstellen, Kanten oder an Kristallstufen. Gleichzeitig bestimmt auch die Atomsorte selbst die Wahrscheinlichkeit eines Einbaus in den Kristall.[60]

Quantitativ lässt sich das epitaktische Wachstum über den Einbaukoeffizienten charakterisieren:

$$S = N_{\text{inc}}/N_{\text{flux}}. \quad (2.3)$$

Dieser beschreibt das Verhältnis der Zahl der eingebauten Atome  $N_{\text{inc}}$  pro Fläche und Zeit in ( $\text{Atome cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) zum molekularen Fluss der einfallenden  $N_{\text{flux}}$  in ( $\text{Moleküle cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ).[60] Anders als beim sticking coefficient  $s$ , der nur allgemein die auf der Oberfläche anhaftenden Teilchen aus dem Molekularstrahl betrachtet,[56] berücksichtigt  $S$  die tatsächlich in den Kristall eingebauten Teilchen.

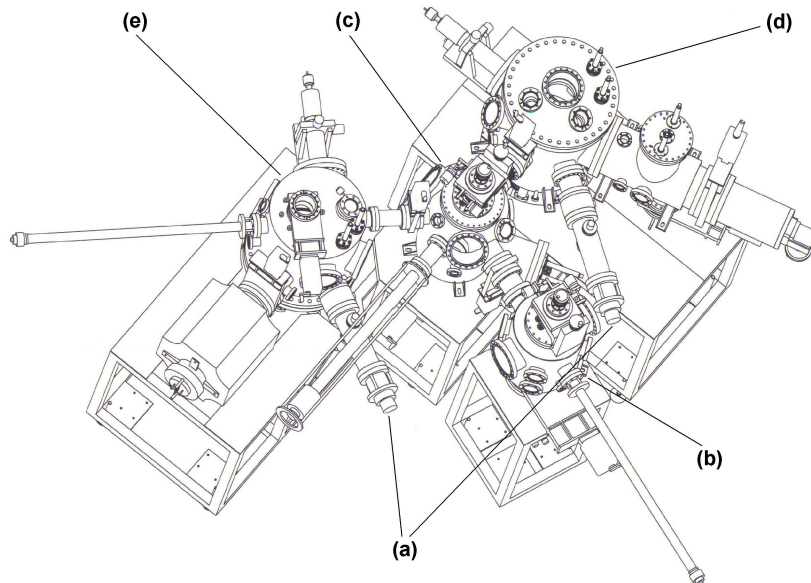
## 2.2 Die verwendeten Epitaxie-Anlagen

Für die Herstellung der hier ausgewerteten Proben kamen zwei räumlich getrennte MBE-Kammersysteme zum Einsatz. Ein kombiniertes System einer III-V- mit einer Wachstumskammer für metallische Verbindungen wurde für die Präparation der Substrate und das Wachstum der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten verwendet und befindet sich im PDI am Standort Berlin-Mitte am Hausvogteiplatz. Das System besteht aus einem Verbund mehrerer Kammern zum Ein- und Ausladen, Transferieren und Wachsen der Proben (Abb. 2.2).

Sämtliche GaAs-Substrate wurden vor dem Wachstum der Oxidschichten mit einer Pufferschicht durch homoepitaktisches Überwachsen mit GaAs präpariert. Grund dafür ist eine zu erwartende deutliche Verbesserung der Kristallqualität der aufwachsenden Schichten durch Präparation einer definierten Ausgangsoberfläche. Die Durchführung dieses Verfahrens an der III-V-Wachstumskammer wird ausführlicher im Kapitel 3 vorgestellt. Weiterhin wurde an dieser Anlage das Wachstum der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten durchgeführt. Die Kalibrierung der für stöchiometrisches  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  nötigen Flussraten der Effusionszellen wird noch im Abschnitt 4.2 erläutert werden.

Für das Wachstum der Oxidschichten stand eine zweite MBE-Anlage zur Verfügung, die sich an der PHARAO-Beamline am *Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, BESSY II*<sup>1</sup> in Berlin-Adlershof befindet (Abb. 2.3). Diese Anlage wird für *in-situ* Röntgenbeugungsexperimente verwendet und erlaubt die Untersuchung epitaktisch gewachsener

<sup>1</sup>[http://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/igama\\_output?modus=einzel&sprache=en&gid=1628](http://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/igama_output?modus=einzel&sprache=en&gid=1628)



**Abbildung 2.2:** MBE-Wachstumschamber für III-V-Verbindungen und Heusler-Legierungen. Die einzelnen Komponenten: (a) RHEED-Kanonen, (b) Ladekammer mit Ladeventil, (c) Mittelkammer, (d) III-V-Wachstumschamber und (e) Metall-Wachstumschamber. Die Anlage befindet sich am PDI in Berlin-Mitte.

Schichten noch während des Wachstums. Die komplette Wachstumsanlage befindet sich dabei dauerhaft innerhalb eines 6-Kreis-Diffraktometers, als Röntgenstrahlung wird die Synchrotronstrahlung des BESSY-Synchrotrons verwendet.

Die Verdampfung von Oxidverbindungen verlangt aufgrund der sehr hohen Schmelz- bzw. Siedepunkte dieser Verbindungen ( $> 2000\text{ °C}$ ) erheblich mehr thermische Energie, als Elemente wie beispielsweise Ga oder As ( $\approx 300 \dots 1000\text{ °C}$ ). Abhängig von der Wahl der Verbindung sind Zelltemperaturen von bis zu  $1800\text{ °C}$  nötig. Dabei ist zu erwarten, dass die Temperatur im Inneren der Zelle noch deutlich höher ist, als vom an den Tiegel gekoppelten Thermoelement ermittelt. Für solche Temperaturen sind gewöhnliche Knudsen-Effusionszellen nicht mehr geeignet, welche üblicherweise Betriebstemperaturen von  $50\text{--}1400\text{ °C}$  erlauben.<sup>2</sup> Für das Wachstum der hier vorgestellten  $\text{La}_2\text{O}_3$ - bzw.  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schichten wurden daher sogenannte TUBO-Zellen der Firma CreaTec verwendet.<sup>3</sup> Ein spezielles röhrenförmiges, mit dem Tiegel verbundenes Filament zusammen mit einer Elektronenstoß-Heizung ermöglicht solche Heizleistungen und erlaubt gleichzeitig weiterhin die präzise Kontrolle der Temperatur und damit des Molekularflusses. Die Einleitung des molekularen Sauerstoffs erfolgte über ein Leckventil, die Flusssteuerung mittels Massendurchflussregler der Firma MKS.<sup>4</sup>

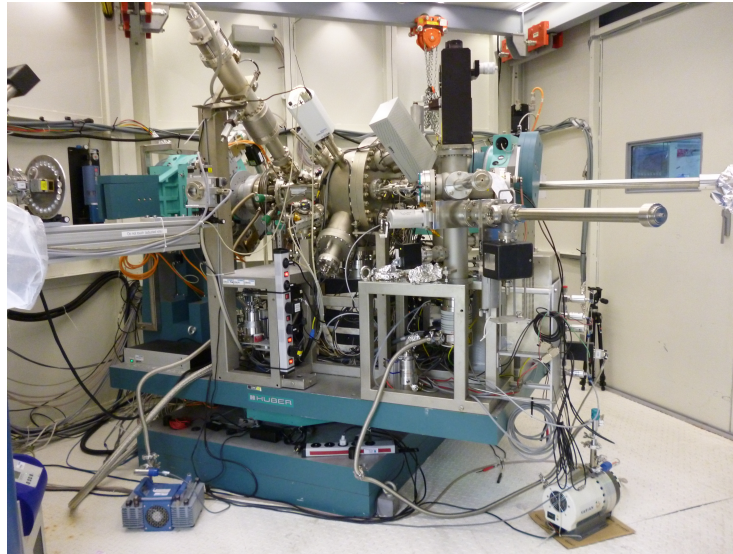
Für das Wachstum einer vollständigen FM/Oxid/HL-Schichtstruktur war es notwendig, dass eine Probe beide Systeme durchläuft: das Wachstum der GaAs-Pufferschicht in der III-V-Anlage in Berlin-Mitte, das Wachstum einer Oxidschicht am BESSY in Berlin-Adlershof und das Wachstum der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht wiederum in Berlin-Mitte. Um ein unterbrechungs-

<sup>2</sup>Single Filament Cell <http://createc.de/index.php?index=1&lng=en&menuid=58>

<sup>3</sup>TUBO effusion sources <http://createc.de/index.php?index=1&lng=en&menuid=57>

<sup>4</sup><http://www.mksinst.com/product/category.aspx?CategoryID=406>





**Abbildung 2.3:** Die Wachstumskammer für Oxidverbindungen an der PHARAO-Beamline des PDI am Synchrotron BESSY II in Berlin-Adlershof. Die Anlage befindet sich in einem speziellen Röntgendiffraktometer, welches *in-situ* Beugungsexperimente während des Wachstums der Schichten erlaubt.

freies Vakuum zu gewährleisten, wurden Proben zwischen beiden Systemen über ein tragbares Vakuum-Shuttle mit eingebautem Schiebeventil transportiert. Das Shuttle kann an beiden Ladekammern angeflanscht werden, um das Teilstück zwischen den beiden Ventilen über die Ladekammerpumpen zu evakuieren. Die Dauer des Transports und damit der Aufenthalt der Proben im Shuttle betrug im Schnitt gut zwei Stunden. Das dort herrschende Vakuum konnte größenordnungsmäßig mit etwa  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar abgeschätzt werden.

Der ursprüngliche Zeitplan dieser Dissertationsschrift sah vor, dass sämtliche Oxidschichten mit der Heusler-Legierung  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  überwachsen werden sollten. Mit dem Beginn der Experimente zum Wachstum von  $\text{MgO}$ -Schichten auf  $\text{GaAs}(001)$  wurde jedoch auch eine Effusionszelle für Lithium (Li) in der Oxid-MBE installiert, welche für parallele Wachstumsexperimente zu dieser Arbeit genutzt wurde. Atomares Li ist äußerst reaktiv. Durch abdampfendes Li von den Kammerwänden oder des Substratheizers kann Li auf dem Substrathalter zurückbleiben. Das Risiko der Verunreinigung der Metall-Wachstumskammer am PDI in Berlin-Mitte durch Li-Verbindungen wurde als zu hoch eingeschätzt, so dass der Rücktransport der Proben zum PDI entfallen und eine andere Verbindung als potentielle Spininjektionsschicht gefunden werden musste. Als abschließende Metallschicht wurde Fe gewählt. Dieses Material ist zwar ebenso wie  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  ferromagnetisch, allerdings nicht mehr halbmetallisch und nur zu 42% spinpolarisiert.[61] Die für das Fe-Wachstum nötige Effusionszelle wurde aus Platzgründen nicht in die für das hochreine Wachstum optimierte Wachstumskammer eingebaut, sondern in die für das Wachstum sogenannter „Capping“ (=Schutz)-Schichten üblicherweise genutzte Präparationskammer.

Für das Wachstum der  $\text{GaAs}$ -Puffer-, Oxid- und  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten standen Wachstumskammern mit aktiver Flüssigstickstoffkühlung zur Verfügung. Diese kühlt die Kammerwände und sorgt somit zu erhöhter Kondensation von Restgasmolekülen aus der Probenumgebung und letztlich zu einem niedrigeren Hintergrunddruck. Diese Stickstoffkühlung stand in

der Präparationskammer nicht zur Verfügung. Die Bedingungen für das optimale Wachstum von Fe-Schichten waren hier somit nicht mehr gegeben.[62] Der Basishintergrunddruck in der Kammer während der Fe-Verdampfung lag bei etwa  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar und damit um drei Größenordnungen höher als z.B. in der Oxid-Kammer. Somit stieg das Risiko, einen hohen Anteil an Restmolekülen mit in die Schichten einzubauen, was zu Kristalldefekten führen kann. Epitaktische Fe-Schichten werden üblicherweise bei Raumtemperatur oder darunter gewachsen, um eine gute Kristallqualität zu erzielen und vor allem Diffusionsprozesse an der Fe/GaAs(001)-Grenzfläche zu unterbinden. Deshalb wurde das Wachstum innerhalb kürzester Zeit durchgeführt, um die Wärmelast auf der Probenoberfläche zu minimieren. Die dafür nötigen Fe-Wachstumsraten waren somit deutlich höher, als z.B. in [63] vorgeschlagen.

### 2.3 Strukturelle Charakterisierung der MBE-Proben

Die folgenden Charakterisierungsmöglichkeiten wurden zur *in-situ*- und *ex-situ*-Untersuchung der strukturellen Eigenschaften der hergestellten Oxidschichten und FM/Oxid/HL-Schichtsysteme verwendet. Einen Großteil dieser Arbeit nimmt die Messung und Interpretation von Röntgenbeugungskurven ein, weshalb sich der erste Abschnitt ausführlicher mit der Theorie der Beugung beschäftigt. Die gewachsenen MgO-Schichten wurden am BESSY II an einem speziellen 6-Kreis-Diffraktometer vermessen. Der dafür genutzte Versuchsaufbau wird ebenso erläutert wie die Beugung unter streifendem Einfall. Weitere verwendete Methoden sind die Rasterkraftmikroskopie, die Quadrupol- sowie die Sekundärionenmassenspektroskopie. Darüber hinaus wurden die ferromagnetischen Schichten mittels Magnetometrie am SQUID untersucht.

#### 2.3.1 Beugung von Röntgenstrahlung und Elektronen

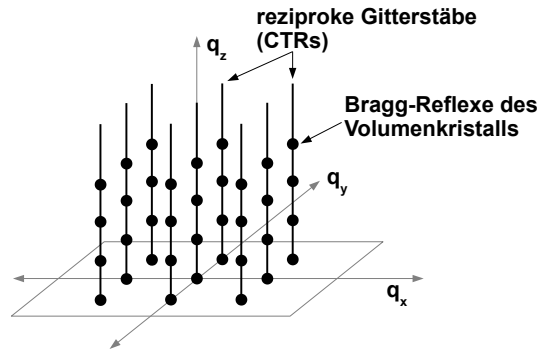
In der kristallografischen Beschreibung von Festkörperstrukturen ist es üblich, von den diese Struktur definierenden Koordinaten im realen Raum zu reziproken Koordinaten des reziproken Raumes überzugehen.[64] Jeder Netzebenenschar des realen oder direkten Gitters wird ein Punkt oder (Orts-)vektor im reziproken Raum bzw. Gitter des Kristalls zugeordnet. Wenn  $\vec{G}$  ein Vektor dieses Raumes mit den Basisvektoren  $\vec{g}_1$ ,  $\vec{g}_2$  und  $\vec{g}_3$  ist, genügt zur eindeutigen Notation der Netzebenen im Kristall die Angabe der Millerschen Indizes (H K L) und es gilt:

$$\vec{G} = H\vec{g}_1 + K\vec{g}_2 + L\vec{g}_3 \quad (2.4)$$

Dann steht  $\vec{G}$  senkrecht auf dieser Netzebenenschar des realen Gitters. Für einen unendlich großen Kristall ist auch das reziproke Gitter ein unendlich großer Punktraum. In der Realität hat jedes natürliche Objekt eine Begrenzung, für einen Kristall ist das im Idealfall eine durch eine Netzebene abgeschlossene Oberfläche. Das (reale) Kristallgitter ist folglich ebenfalls beschränkt. Das Abschneiden des unendlichen Kristalls hat im reziproken Raum eine Deformation der nulldimensionalen Punktelemente zu eindimensionalen Gitterstäben (*engl.* „crystal truncation rods“, CTR) zur Folge (Abb. 2.4).

Beugung oder Diffraktion ist ganz allgemein die Ablenkung von Wellen an einem Objekt. In einem Kristall stellen die Netzebenen des Kristalls dieses Objekt dar, an denen eine elektromagnetische Welle einer mindestens teilweise kohärenten Quelle gebeugt wird. Betrachtet man eine Netzebenenschar mit den Millerindizes (H K L) eines kubischen Kristalls





**Abbildung 2.4:** Reziproke Gitterstäbe (CTRs) einer Kristalloberfläche. Die Positionen der Bragg-Reflexe des Volumenkristalls bleiben erhalten und liegen entlang des CTRs auf einer Achse.(nach [65])

mit der Gitterkonstante  $a$ , dann ist  $d$  der Netzebenenabstand (engl. „*d-spacing*“), also der räumliche Abstand jeder einzelnen Netzebene der Schar zu ihrem nächsten Nachbarn und es gilt:

$$d = \frac{a}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}. \quad (2.5)$$

Beugung tritt auf, wenn  $d$  von der Größenordnung der Wellenlänge  $\lambda$  der Strahlung ist. Konstruktive Interferenz zwischen Strahlen des Bündels ist genau dann möglich, wenn ihr Gangunterschied nach Reflexion an den Netzebenen gerade einem Vielfachen der Wellenlänge  $\lambda$  entspricht. Diese Beobachtung formulierte W. L. Bragg in der nach ihm benannten Bragg-Gleichung:

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (2.6)$$

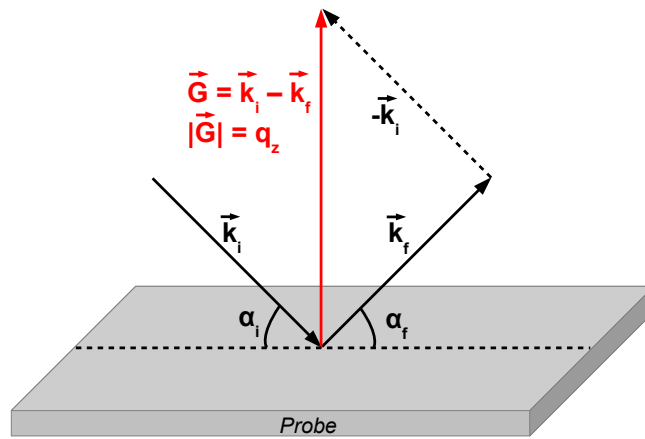
Im reziproken Raum kann Beugung durch die Laue-Bedingung erklärt werden.[66] Diese besagt, dass konstruktive Interferenz genau dann möglich ist, wenn die Änderung des Wellenvektors beim Streuprozess einem reziproken Gittervektor entspricht:

$$\vec{k}_i - \vec{k}_f = \vec{G}. \quad (2.7)$$

Im Realraum gemessene Beugungskurven weisen demnach in jedem Punkt, unter dem konstruktive Interferenz möglich ist, einen Beugungs- oder Bragg-Reflex auf. Nach den vorangegangenen Erläuterungen entspricht damit jeder Beugungsreflex einem Punkt oder Vektor  $\vec{G}$  im reziproken Raum. Für den Fall des abgeschnittenen Volumenkristalls liegen dann alle erlaubten Beugungsreflexe entlang eines CTRs auf einer Achse (Abb. 2.4).[65]

Eine mathematisch anschauliche Erklärung der CTRs liefert die Formfunktion  $\Omega(r)$  des unendlichen Kristalls. Ihre Fouriertransformierte ist eine unendliche Summe von  $\delta$ -Funktionen, wovon jede einzelne einen Bragg-Reflex erzeugt. Für einen endlichen Kristall wird  $\Omega(r)$  mit einer Stufenfunktion  $H(r)$  multipliziert, die dem Umstand Rechnung trägt, dass  $\Omega(r)$  außerhalb des Kristalls verschwinden muss. Die Fouriertransformierte dieser Stufenfunktion ist  $\mathcal{F}(H(r)) \propto 1/q$ , die reelle gemessene Intensität also  $\propto 1/q^2$ . Somit werden alle theoretisch  $\delta$ -förmigen Reflexe mit diesem Faktor moduliert, weshalb Beugungskurven eine von Null verschiedene Intensität zwischen den einzelnen Reflexen aufweisen.

Bei der Visualisierung von symmetrischen Beugungskurven wird die gebeugte Intensi-



**Abbildung 2.5:** Symmetrische Beugung an einer Netzebene parallel zur Oberfläche. Einfallender  $\vec{k}_i$  und ausfallender  $\vec{k}_f$  Wellenvektor erfüllen die Laue-Bedingung 2.7, so dass  $\vec{G}$  ein reziproker Gittervektor ist. Die Projektion von  $\vec{G}$  auf die Probennormale parallel zur z-Achse wird als  $q_z$  bezeichnet.

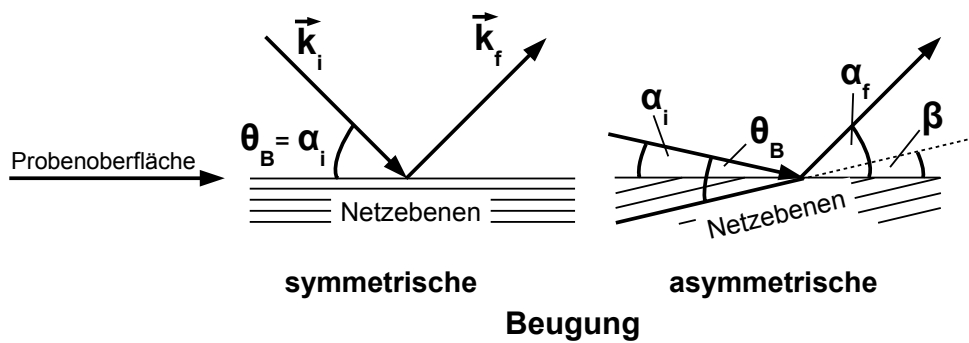
tät als Funktion des Einfallswinkels dargestellt. Die Positionen der für das jeweilige Material charakteristischen Beugungsreflexe sind aufgrund der Bragg-Gleichung 2.6 abhängig von der Wellenlänge  $\lambda$  des eintreffenden Strahls. Um diese Vergleichbarkeit zu ermöglichen, können für (001)-orientierte Oberflächen die Winkelkoordinaten durch Einsetzen in die Bragg-Gleichung und unter Ausnutzung von Glg. 2.5 in reziproke Gitterkoordinaten bzw. L-Werte umgerechnet werden. Der GaAs(004)-Reflex beispielsweise erscheint dann - unabhängig von der gewählten Strahlungsquelle - stets bei  $L = 4$  rlu. Die Einheit [rlu] (*engl.* „reciprocal lattice units“ = reziproke Gittereinheiten) verdeutlicht den Zusammenhang zum reziproken Raum. Somit sind normierte Beugungskurven, die z.B. am Synchrotron bei einer Photonenenergie von  $E_{\text{ph}} = 12$  keV aufgenommen wurden, vergleichbar mit Labormessungen an einer Röntgenröhre mit Cu-Anode und  $E_{\text{ph}} = 8,048$  keV.

Die kubischen Volumenreflexe einer (111)-orientierten Oberfläche, können aufgrund der Dreizähligkeit dieser Orientierung über eine Koordinatentransformation in quasi-hexagonale Oberflächenkoordinaten umgerechnet werden.[67, 68] Ist  $\theta_B$  der Bragg-Winkel eines beliebigen symmetrischen Reflexes,  $\lambda$  die Wellenlänge,  $\alpha_i$  der Einfalls- und  $\alpha_f$  der Ausfallswinkel der verwendeten Strahlung relativ zur Probenoberfläche, so beträgt im reziproken Raum z-Komponente des Beugungsvektors  $\vec{G}$ ,  $q_z$ ,

$$q_z = \left| \vec{G} \right| = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \alpha_i + \sin \alpha_f) \quad (2.8)$$

$$= \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_B, \quad (2.9)$$

da  $\alpha_i$  bzw.  $\alpha_f$  gerade dem Bragg-Winkel  $\theta_B$  entsprechen. Die geometrischen Beziehungen sind in Abbildung 2.5 verdeutlicht. Im Falle symmetrischer Beugung ist  $q_z$  die Länge des Beugungsvektors  $\vec{G}$ . Mit höheren Beugungswinkeln  $\alpha_i$  im reziproken Raum nimmt  $2\theta$  im Realraum gleichermaßen zu. Ist  $q_z$  über den Bragg-Winkel bekannt, erfolgt eine Renormierung, sodass beispielsweise der GaAs(111)-Reflex bei  $q_z$  bzw.  $L = 3$  und der GaAs(333) bei  $L = 9$  zu finden ist.



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung von symmetrischer und asymmetrischer Beugung. Je nach dem Winkel  $\beta$ , den die Netzebenen relativ zur Probeoberfläche einnehmen, sind der Einfallswinkel  $\alpha_i$  und der Ausfallswinkel  $\alpha_f$  gleich dem Bragg-Winkel  $\theta_B$  (symmetrischer Fall) oder weichen davon ab (asymmetrischer Fall).

### 2.3.1.1 Beugung am Röntgendiffraktometer

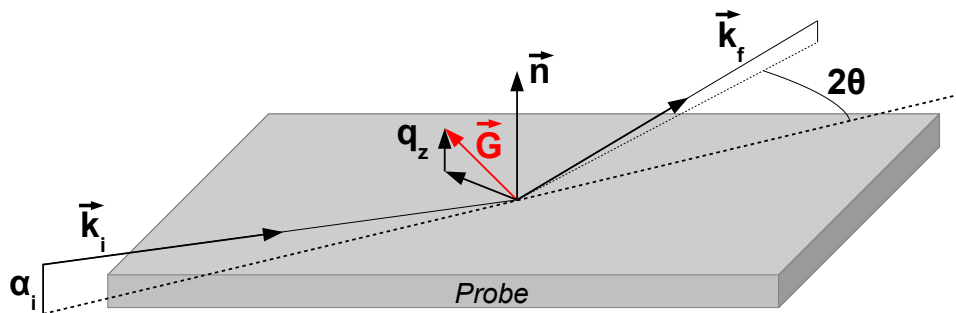
Röntgenbeugung mit kollimierter, monochromatischer Strahlung ist ein weitverbreitetes Werkzeug zum Studium der Struktur von Kristallen und kristallinen, dünnen Schichten. Die dazu verwendete, künstlich erzeugte Röntgenstrahlung im Labor wird durch das abrupte Abbremsen thermisch erzeugter und stark beschleunigter Elektronen erzeugt. Neben dem breitbandigen Bremsspektrum entsteht auch die für das Anodenmaterial charakteristische Röntgenstrahlung. Beim hier verwendeten Labor-Diffraktometer handelt es sich um eine Kupferanode, durch Anwendung eines Monochromatorkristalls wird aus dem Spektrum die Cu  $K_{\alpha_1}$ -Linie mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$  extrahiert.[69]

Eine geeignete Anordnung von Spiegeln und Blenden leitet das Strahlenbündel vom Monochromator auf die Probe, die sich im Diffraktometer mit insgesamt 4 Drehkreisen befindet. Über den Probenkreis  $\omega$  wird der Einfallswinkel relativ zur Probeoberfläche eingestellt. Da die Röntgenquelle aus technischen Gründen nicht bewegt werden kann, muss der Detektor bei symmetrischer Beugung um den doppelten Einfallswinkel relativ zur Strahlachse rotiert werden, daher wird er als  $2\theta$ -Kreis bezeichnet. Zwei weitere Kreise erlauben die Rotation der Probenebene ( $\phi$ ) und die Änderung des Neigungswinkels aus der Beugungsebene heraus ( $\chi$ ). Das für die Charakterisierung der hier gezeigten Proben verwendete Diffraktometer war ein X'Pert MRD der Firma PANalytical.<sup>5</sup>

Dieses Diffraktometer erlaubt Aufnahmen symmetrischer  $\omega$ - $2\theta$ -Beugungskurven. Dazu muss sich die Probennormale in der Beugungsebene befinden, die von  $\vec{k}_i$  und  $\vec{k}_f$  aufgespannt wird. Ist ein Bragg-Reflex justiert, sind der Einfallswinkel  $\alpha_i$  und der Ausfallswinkel  $\alpha_f$  des Strahlenbündels für Netzebenen parallel zur Probeoberfläche gleich groß und fallen mit dem Bragg-Winkel  $\theta_B$  zusammen (Abb. 2.6 links). Bei asymmetrischer Beugung sind die Netzebenen relativ zur Oberfläche um einen Winkel  $\beta$  geneigt (Abb. 2.6 rechts).  $\alpha_i$  und  $\alpha_f$  sind offensichtlich verschieden. Im Extremfall  $\theta_B \leq \beta$  müsste die Strahlung somit abhängig von der Lage der Netzebenen parallel zur oder sogar unterhalb der Oberfläche eintreffen.

Um solche Bragg-Peaks dennoch mit dem Diffraktometer anzufahren, bietet die *skew*-Geometrie einen Ausweg.[70] Hierbei wird die Probennormale soweit aus der Beugungsebene geneigt, bis die asymmetrischen Netzebenen senkrecht zur Beugungsebene zu liegen

<sup>5</sup><http://www.panalytical.com/XPert3-MRD-XL.htm>



**Abbildung 2.7:** Schematische Anordnung des Versuchsaufbaus bei Röntgenbeugung unter streifendem Einfall. Der Einfallswinkel  $\alpha_i$  beträgt typischerweise  $< 3^\circ$ . Der Beugungsvektor  $\vec{G}$  ist rot markiert, dessen  $z$ -Komponente parallel zur Probennormalen  $\vec{n}$  ist  $q_z$ .

kommen. Die Beugung wird dann quasi-symmetrisch. Aber auch mit dieser Geometrie bleiben beispielsweise Reflexe unerreichbar, deren zugehörige Netzebenen senkrecht zur Oberfläche liegen. Für diesen Spezialfall eignet sich die Beugung unter streifendem Einfall.

### 2.3.1.2 Beugung unter streifendem Einfall

Geschieht die Röntgenbeugung unter einem sehr kleinen, abhängig von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung weniger als  $3^\circ$  betragenden Einfallswinkel  $\alpha_i$ , spricht man von Beugung im streifenden Einfall (*engl.* „grazing incidence diffraction“, GID). Grundgedanke dieser Messmethodik ist es, durch die Wahl von  $\alpha_i$  nahe am kritischen Winkel  $\theta_c$  der Totalreflexion des jeweiligen Substratmaterials, die Beugungsintensität der Netzebenen des Substrates gezielt zu schwächen und dadurch den Einfluss einer daraufliegenden Schicht und deren Grenzfläche zum Substrat zu verstärken. Bei der symmetrischen oder asymmetrischen Beugung beträgt die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung einige hundert Mikrometer, unterhalb des kritischen Winkels wird die Strahlung jedoch exponentiell gedämpft. Durch den Effekt der Evaneszenz ist die effektive Eindringtiefe auf wenige Nanometer beschränkt, die gebeugte Intensität enthält nahezu keine Informationen mehr vom Substrat.

Der Vorteil der Beugung unter streifendem Einfall liegt in der Geometrie der Versuchsanordnung, welche in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt ist. Durch den flachen Einfallswinkel können Netzebenen im Kristall angeregt werden, deren Normale in der Probenoberfläche verläuft. Beugung geschieht dann nicht wie im symmetrischen Fall in einer die Probennormale einschließenden Ebene, sondern unter einem Neigungswinkel  $2\theta$ . Dazu sind zusätzlich zu den im Abschnitt 2.3.1.1 vorgestellten vier Rotationsachsen zwei weitere nötig.

### 2.3.1.3 Das PHARAO-Röntgendiffraktometer

Das in dieser Arbeit verwendete (4+2)-Kreis-Diffraktometer wird in [71] vorgestellt. Es befindet sich wie erläutert an der PHARAO-Beamline am BESSY II in Berlin-Adlershof und ist ein kombiniertes System aus Diffraktometer und MBE-Anlage. Die Probe befindet sich während der Messungen im UHV, dazu sind spezielle Berylliumfenster nötig, die einerseits

Verwendungszweck	Achse	Schwenkbereich	Auflösung
Einfallswinkel	$\alpha$	0°... 45°	0,02°
Neigung der Probenwiege	$\chi$	-3°... +3°	0,001°
Rotation der Probenwiege	$\phi$	0°... 360°	0,001°
Probenrotation	$\omega$	0°... 360°	0,001°
azimutale Detektorrotation	$\delta$	0°... 130°	0,001°
polarer Detektorwinkel	$\gamma$	0°... 45°	0,001°

**Tabelle 2.1:** Schwenkbereich und Auflösung der einzelnen Diffraktometerachsen.[71]

das Vakuum aufrecht erhalten, andererseits transparent für Röntgenstrahlung im entsprechenden Wellenlängenbereich sind.

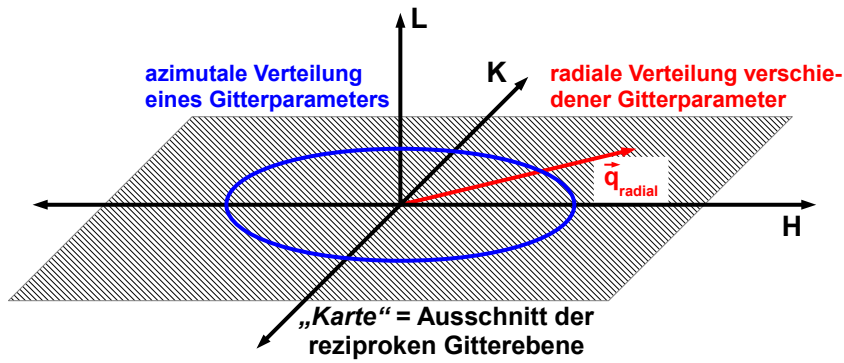
Die Experimente zur Untersuchung der gewachsenen Oxidschichten dieser Arbeit wurden am Undulator der Beamline U125/2-KMC durchgeführt. Eine Photonenenergie von  $E_{\text{ph}} = 12 \text{ keV}$  wurde durch einen Si(111) Monochromator extrahiert. Der Strahl hatte auf der Probenoberfläche eine Abmessung von  $300 \times 500 \mu\text{m}^2$  und eine Energieauflösung  $\Delta E/E$  von etwa  $10^{-4}$ .

Das Diffraktometer erlaubt Bewegungen der Proben auf 4 und des Detektors auf 2 zusätzlichen definierten Rotationsachsen. Dazu gehören neben dem Einstellen des Einfallswinkels  $\alpha$  und der azimutalen  $\delta$  und polaren  $\gamma$  Detektorposition auch die Steuerung zweier auf einer Wiege befindlichen Achsen  $\chi$  und  $\phi$ . Diese sorgen dafür, dass die Oberflächennormale der Probe parallel zur Rotationsachse  $\omega$  liegt, also der Rotation der Probenebene, und die Probe keine Taumelbewegung bezüglich dieser Achse aufweist.

Alle 6 Achsen sind mit ihrem verfügbaren Schwenkbereich und der Winkelauflösung in Tabelle 2.1 aufgeführt. Durch Verwendung der  $\alpha$ - $\gamma$ -Achsen sind gewöhnliche symmetrische Röntgenkurven analog zu den erläuterten  $\omega$ - $2\theta$ -Beugungsdiagrammen möglich. Diese Messungen entsprechen im reziproken Raum einer Variation von L bei festem  $H=K=0$ , der Scan folgt also entlang eines reziproken Gitterstabs senkrecht zur Oberfläche. Man spricht folglich von einem *out-of-plane*-Scan, also einer Messung aus der Ebene der Probenoberfläche heraus.

Für einige Proben dieser Arbeit wurden sogenannte reziproke Gitterkarten vermessen. Dazu wird das Diffraktometer per Computer so koordiniert bewegt, dass ein zusammenhängendes zweidimensionales Raster des reziproken Raumes abgebildet wird. Für eine (001)-orientierte Oberfläche bezeichnet man eine solche Karte, die ausschließlich Reflexe (H K 0) enthält, als reine *in-plane*-Karte, d.h. alle Messpunkte liegen in der  $L = \text{const.}$ -Ebene des reziproken Raumes. Ebenso sind Karten für variables L messbar, diese werden entsprechend als *out-of-plane*-Karte bezeichnet. Ein *out-of-plane*-Linienscan ist somit eine eindimensionale Messung parallel zur L-Achse bzw. senkrecht zur *in-plane*-Karte und bestimmt den senkrechten Gitterparameter.

Abbildung 2.8 zeigt eine schematische Darstellung einer solchen reziproken *in-plane*-Gitterkarte. Sie enthält in blau, auf einem Kreis liegend mit Mittelpunkt im Ursprung, die azimutale *in-plane*-Richtungsverteilung eines konstanten Gitterparameters. Das Auftreten eines Ringes in der Karte ist also Zeichen für polykristallines Wachstum einer einzelnen Phase. Die radiale Verteilung  $q_{\text{radial}}$  bildet unterschiedliche *in-plane*-Gitterparameter derselben oder verschiedener Orientierungen oder Verbindungen ab.



**Abbildung 2.8:** Schematische Darstellung einer reziproken *in-plane*-Gitterkarte (schraffiert) mit zwei exemplarischen Richtungsverteilungen. Die azimutale Verteilung ist in blau dargestellt und gibt die *in-plane*-Orientierung eines konstanten Gitterparameters an. Die radiale Verteilung  $q_{\text{radial}}$  in rot entspricht einer Verteilung verschiedener Parameter gleicher Orientierung.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde, wie eingangs erläutert, mit Synchrotronstrahlung mit einer Photonenenergie von 12 keV gearbeitet. Bei dieser Energie beträgt der kritische Winkel der Totalreflexion für GaAs etwa  $\theta_c = 0,2^\circ$ .<sup>6</sup> Der Einfallswinkel  $\alpha$  wurde mit  $0,3^\circ$  bewusst etwas größer als  $\theta_c$  gewählt. Die reziproken Gitterkarten weisen somit stets neben den von einer möglichen epitaktischen Schicht erzeugten Reflexen auch Reflexe des GaAs-Substrates auf, was die Orientierung innerhalb der Karte vereinfacht.

Eine solche Karte ermöglicht detaillierte Aussagen über die epitaktischen Beziehungen zwischen Schicht und Substrat. Jeder einzelne Punkt der Karte entspricht einem Vektor im reziproken Raum oder analog dazu einer Ebenenschar im Realraum. Der Winkel zwischen zwei Punkten bzw. Vektoren entspricht wiederum der Verteilung oder Varianz der Lage der entsprechenden Netzebene im Realraum. Dieser Winkel  $\vartheta$  zwischen zwei Vektoren oder Ebenen  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  berechnet sich durch

$$\cos \vartheta = \frac{\vec{a} \cdot \vec{b}}{|\vec{a}| \cdot |\vec{b}|}. \quad (2.10)$$

Zur Erstellung einer reziproken Gitterkarte mit sinnvoller Auflösung sind einige tausend Messpunkte im reziproken Raum nötig. Die Aufnahme einer einzelnen Karte kann daher abhängig von der Dauer eines einzelnen Messpunktes mehrere Stunden in Anspruch nehmen. Diese Messzeit ist am Synchrotron begrenzt. Dem PDI standen im Jahr 2014 etwa 30 Tage zur vollen Verfügung, welche wiederum nicht zu 100 % für die Untersuchung der hier vorgestellten Proben genutzt werden konnten.

### 2.3.1.4 Röntgenreflektometrie

Damit die Bragg-Gleichung 2.6 erfüllt werden kann, müssen für die Röntgenbeugung geordnete Netzebenen im Kristall vorliegen. Ist ein Festkörper oder eine dünne Schicht von

<sup>6</sup>Der kritische Winkel  $\theta_c$  kann mittels der von Sergey Stepanov unter <http://x-server.gmca.aps.anl.gov> zur Verfügung gestellten Software berechnet werden.[72]



amorpher Natur, ist konstruktive Interferenz nicht mehr möglich. Erfolgt die Reflexion der einfallenden Strahlung dann nicht an den Netzebenen des Kristalls sondern an ebenen Flächen wie Grenz- oder Oberfläche unter einem flachen Winkel ( $< 5^\circ$ ), so spricht man von der Röntgenreflektometrie. Aus der Intensität der gerichteten Reflexion können Informationen über Dichte  $\rho$ , Rauigkeit  $rms$  und Dicke  $d$  der Schicht gewonnen werden.

Im Allgemeinen werden sich die Materialien der Schicht und des Substrates voneinander unterscheiden, dies gilt insbesondere für ihre Dichte. Ist der Einfallswinkel  $\theta$  kleiner als der Grenzwinkel  $\theta_c$  der Totalreflexion, ist die Eindringtiefe der Strahlung stark verringert. Anhand der Position von  $\theta_c$  kann auf die Dichte einer homogenen Schicht mit scharfer Grenzfläche zum Substrat geschlossen werden.[73] Oft sind epitaktische Schichten jedoch von inhomogener Gestalt, sodass die Dichte des Materials in der Richtung senkrecht zur Grenzfläche in Profilform  $\rho_e(z)$  variiert. Mit  $q_z$  aus Glg. 2.9 gilt:[74]

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{d\rho_e}{dz} \right) e^{iq_z z} dz \right|^2. \quad (2.11)$$

Das Verhältnis zwischen effektiver Reflektivität  $R(q_z)$  und solcher für eine ideal scharfe Grenzfläche  $R_F(q_z)$  ist gleich dem absoluten Quadrat der Fouriertransformation des normierten Gradienten der Dichte senkrecht zur Grenzfläche. Durch Parametrisierung und Variation dieser Gleichung lassen sich simulierte Reflektivitätskurven an Messdaten anpassen und damit Aussagen über die physikalische Dichte  $\rho$  der beteiligten Materialien treffen.

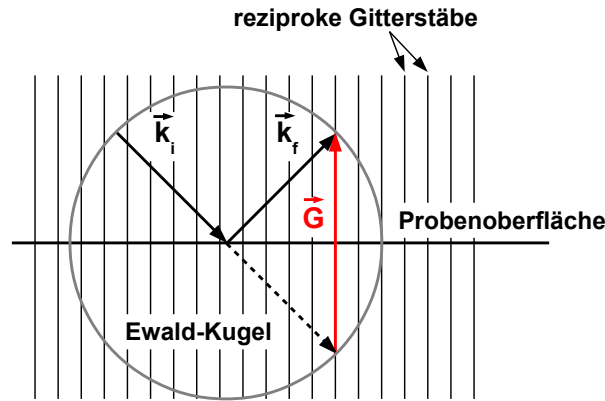
Bei variierendem Einfallswinkel  $\theta$  kann in Reflektivitätsmessungen eine Modulation der Intensität der gerichteten Reflexion beobachtet werden. Diese Schichtdickenoszillationen sind aus der Beugung bekannt, wenn sich wie bei der Bragg-Reflexion einfallendes und ausfallendes Strahlenbündel je nach Gangunterschied entweder verstärken oder gerade aufheben. Im Falle der Röntgenreflektivität werden die interferierenden Strahlenbündel jedoch nicht an den Netzebenen der Schicht, sondern an Grenz- und Oberfläche reflektiert. Aus der Periodizität der Oszillationen kann auf die Dicke  $d$  der Schicht geschlossen werden. Eine Aufrauung der spiegelnden Grenz- bzw. Oberfläche bewirkt eine Dämpfung des reflektierten Signals, wodurch Angaben zur Rauigkeit  $rms$  der Schicht ermöglicht werden.

Die ermittelten Reflektivitätskurven konnten mittels des vom Hersteller bereitgestellten Softwarepaketes *X'Pert Reflectivity* in Version 1.3 vom 30. Januar 2009 simuliert werden.<sup>7</sup> Dies geschieht durch Parametrisierung der mittleren Dichte  $\rho$  entlang der Richtung senkrecht zur Grenzfläche. Die Parameter werden variiert und durch Ausgleichsrechnung solange mit dem Reflexionsgrad  $R(q_z)$  verglichen, bis das theoretische Profil mit dem der Messung übereinstimmt.

### 2.3.1.5 Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion

Eine für die MBE-Technik übliche Charakterisierung von im UHV gewachsenen Strukturen ist die Beugung hochenergetischer Elektronen im streifenden Einfall (*engl.* „reflection high-energy electron diffraction“, RHEED). Durch Glühemission werden Elektronen aus einem Wolframdraht gelöst,[64] anschließend werden sie in einem elektrischen Feld beschleunigt. Typische Beschleunigungsspannungen liegen bei 20 kV, die relativistische Korrektur beträgt somit etwa 3%, sodass eine klassische Näherung für die Geschwindigkeit der Elektronen

<sup>7</sup><http://www.panalytical.com/Xray-diffraction-software/Reflectivity.htm>



**Abbildung 2.9:** Die Konstruktion der Ewald-Kugel. Der Radius der Kugel wird durch die Länge der ein- und ausfallenden Wellenvektoren  $\vec{k}_i$  bzw.  $\vec{k}_f$  bestimmt. Konstruktive Interferenz ist überall dort erlaubt, wo die reziproken Gitterstäbe die Ewald-Kugel schneiden und der Differenzvektor  $\vec{G}$  die Laue-Bedingung 2.7 erfüllt.

ausreicht.[75] Ihr klassischer Impuls beträgt nach de-Broglie damit

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (2.12)$$

Aufgrund ihrer hohen Energie ist die de-Broglie-Wellenlänge  $\lambda$  der Elektronen sehr klein und der entsprechende Wellenvektor  $\vec{k}$  betragsmäßig sehr groß.

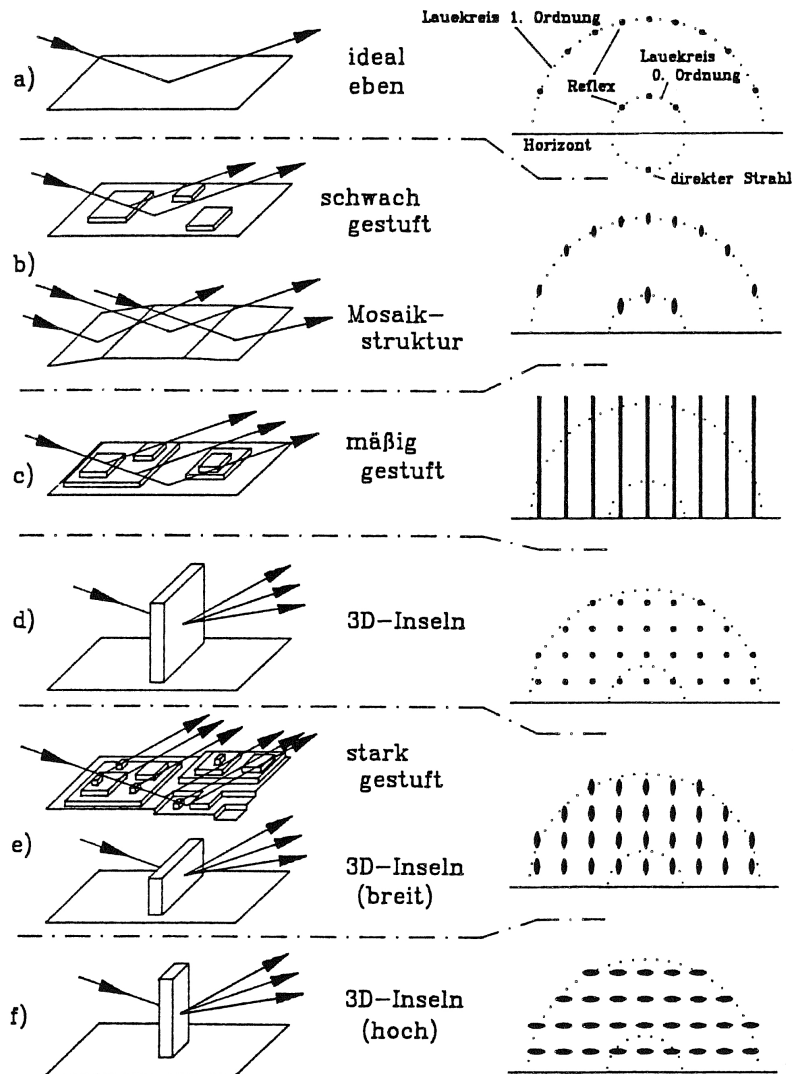
Durch geeignete Fokussierung und Blenden werden die Elektronen anschließend unter einem flachen Winkel von einigen wenigen Grad auf die Probenoberfläche gelenkt. Dort wechselwirken sie aufgrund des kleinen Winkels und der damit sehr geringen Eindringtiefe vornehmlich mit den Gitteratomen der Oberfläche, wodurch die hohe Oberflächensensitivität dieser Methodik deutlich wird. Die reflektierten Elektronenstrahlen werden dann auf einem Leuchtschirm sichtbar und dieser mit einer Kamera aufgenommen.

Beugung und somit konstruktive Interferenz der Elektronenwelle ist nur dann erlaubt, wenn die Laue-Bedingung 2.7 erfüllt ist. Anschaulich lässt sich dies anhand der Ewald-Kugel in Abbildung 2.9 erläutern.[76] Ihr Mittelpunkt liegt am Anfangspunkt von  $\vec{k}_f$ , der Radius wird durch die Länge der Beugungsvektoren  $\vec{k}_i$  bzw.  $\vec{k}_f$  bestimmt. Für einen unendlich ausgedehnten Kristall ist das reziproke Gitter ein echtes Punktgitter. Für reale Kristalle, die durch eine Oberfläche begrenzt werden, entarten diese Punkte jedoch zu den bereits diskutierten Gitterstäben. Die Beugungsbedingung 2.7 ist genau dann erfüllt, wenn  $\vec{G}$  die Schnittpunkte der Ewald-Kugel mit den CTRs verbindet.

Der Radius der Ewald-Kugel ist, wie erläutert, nach 2.12 für hochenergetische Elektronen sehr groß, der Schnitt der reziproken Gitterstäbe mit der Kugelschale erfolgt also unter einem sehr kleinen Winkel. Abhängig von der Oberflächenmorphologie treten verschiedene RHEED-Muster auf. Ein detailliertes Schema findet sich dazu in Abbildung 2.10.[77]

Eine perfekt glatte Oberfläche hinterlässt punktförmige Reflexe, die sich auf einem Laue-Kreis befinden. Dieser entsteht durch den Schnitt der (gekrümmten) Ewald-Kugel mit den CTRs der Oberfläche. Laue-Kreise höherer Ordnung werden von weiteren CTRs erzeugt, die parallel zu  $\vec{G}$  verlaufen. Im Realraum entspricht dies Netzebenen parallel zur Oberfläche mit kleinerem Netzebenenabstand  $d$ . Der spekulare Reflex wird durch den direkt an der





**Abbildung 2.10:** Schematisch dargestellt sind verschiedene denkbare Oberflächenmorphologien und die daraus resultierenden RHEED-Muster auf dem Leuchtschirm, aus [77].

spiegelnden Oberfläche reflektierten Elektronenstrahl erzeugt, seine Intensität ist also ein Maß für die Rauigkeit der Oberfläche. Auf einer gestuften Oberfläche nimmt die Dicke der reziproken Gitterstäbe zu, da sich die Gesamtoberfläche des Kristalls aus vielen kleineren Segmenten oder Terrassen unterschiedlicher Höhe und Neigung zusammensetzt. Die punktförmigen Schnitte der CTRs mit der Ewald-Kugel werden dadurch zu Streifen verzerrt. Bei Inselwachstum (Abb. 2.10(d)) auf der Oberfläche wird insbesondere deutlich, wie ein typisches Transmissionsbild erzeugt wird. Der Elektronenstrahl wird dann nicht mehr nur von den obersten Kristallebenen des Substrates reflektiert, sondern durchstrahlt die Inseln.

Der größte Vorteil der RHEED-Charakterisierung besteht in ihrer Anwendbarkeit während eines laufenden Wachstumsexperiments in der MBE-Kammer. Praktisch zu jeder Zeit sind somit qualitative und quantitative Aussagen sowohl über die Morphologie der Kristalloberfläche als auch über Gitterparameter und Symmetrieeigenschaften der beteiligten Materialien möglich.

### 2.3.2 Quadrupolmassenspektroskopie

Die *in-situ*-Analyse von MBE-Proben beschränkt sich nicht allein auf strukturelle Informationen der Oberfläche, die z.B. mittels RHEED erlangt werden können. Auch Angaben über die chemische Zusammensetzung der Stoffe, die auf die Probe gelangen oder von ihr reflektiert werden, sind möglich.

Ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) erlaubt sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen über die am Wachstum beteiligten Elemente und Verbindungen und deren relative und absolute Häufigkeiten. Üblicherweise wird ein QMS zur Analyse der Restgase in der Wachstumskammer verwendet, beispielsweise nach Wartungsarbeiten und dem Öffnen der Kammer. Durch eine geeignete Anordnung von Blenden vor der Spektrometeröffnung können jedoch freie Restgase der Umgebung ausgeblendet und nur Informationen verarbeitet werden, die direkt von der Probenoberfläche stammen. Dies entspricht dem sogenannten *line-of-sight*-QMS.

Eine ausführliche Beschreibung eines QMS' findet sich in [78]. Das Massenspektrometer erzeugt mittels Glühemission freie Elektronen, die durch Stoßionisation das Restgas ionisieren. Die so gebildeten Ionen mit verschiedenen Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen  $m/e$  werden durch geeignete, äußere elektromagnetische Felder abhängig von  $m/e$  gezwungen, einer definierten Trajektorie zu folgen. Das Quadrupol selbst ist eine Anordnung von vier Elektroden, an denen eine Kombination aus Gleich- und Wechsellspannungen anliegt und diese äußeren Felder erzeugt. Entsprechend ihrer Bewegungsgleichungen werden dann lediglich Teilchen desselben  $m/e$ -Verhältnisses auf eine stabile Bahn gelenkt, während leichtere oder schwerere Teilchen aussortiert werden. Die Detektion erfolgt anschließend durch Messung des verstärkten Ionenstroms und Umrechnung in einen zur Teilchendichte äquivalenten Partialdruck.

Das in dieser Arbeit verwendete QMS war ein HAL 301 RC der Firma Hiden Analytical.<sup>8</sup> Es erlaubt den Nachweis von Restgasen mit einer Masse von maximal 300 amu bis zu einem Partialdruck von  $1 \cdot 10^{-13}$  mbar.

### 2.3.3 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (*engl.* „atomic force microscopy“, AFM) ist eine *ex-situ* Untersuchungsmethode, die Zugang zur Oberflächenmorphologie einer Probe ermöglicht. Eine im Optimalfall nur wenige Nanometer dünne Spitze wird mittels einer piezoelektrischen Ansteuerung in Schwingungen versetzt und in geringem Abstand über die Probenoberfläche bewegt. Atomare Kräfte zwischen Oberfläche und Spitze erzeugen eine Modulation der Resonanzfrequenz dieser Schwingung. Ein Laser, der die Rückseite der Spitze trifft, ermöglicht anschließend über einen Flächendetektor die Bestimmung der Frequenzverschiebung. Der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche - und somit die wirkende Kraft - wird konstant gehalten, wodurch das Höhenprofil der Oberfläche gewonnen werden kann. Die ermittelten Messdaten können bei Bedarf hinsichtlich der Pendelbewegung der Spitze oder ihrer Ausformung aufgrund von Abnutzung korrigiert werden.

Das laterale Auflösungsvermögen beträgt abhängig von eben jener Gestalt der Spitze einige zehn Nanometer,[79] senkrecht zur Oberfläche können dagegen Höhendifferenzen in der

---

<sup>8</sup><http://www.hidenanalytical.com/en/products/for-residual-gas-analysis>

Größenordnung einer Atomlage gemessen werden. Quantitativ lässt sich die Morphologie der Probenoberfläche über den *rms*-Wert (engl. „root mean square“) charakterisieren:

$$rms = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{ave})^2}. \quad (2.13)$$

Die mittlere Höhe  $Z_{ave}$  der Probe wird mit jeder einzelnen  $Z_i$  der  $N$  Punkte verglichen. Mathematisch entspricht der *rms*-Wert somit einer Standardabweichung vom Mittelwert  $Z_{ave}$ .

Das hier verwendete AFM ist ein *Dimension 3100* der Firma *Veeco*.<sup>9</sup>

### 2.3.4 Sekundärionenmassenspektroskopie

Lokale Informationen über die chemische Zusammensetzung einer bereits gewachsenen Probe können mittels Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) gewonnen werden. Dazu wird die Oberfläche mit einem auf wenige Mikrometer fokussierten Ionenstrahl beschossen, die Struktur der Probe wird in ihre Bestandteile zerlegt und diese in einem Massenspektrometer detektiert und analysiert.

Als Primärstrahlung werden ionisierte Edelgase wie Argon oder Sauerstoffatome verwendet, die eine hohe Beschleunigungsspannung durchlaufen. Ihre kinetische Energie  $E_{kin} = e \cdot U$  ist dann größer als die Bindungsenergien  $E_{bin}$  im Kristall und kann somit dessen Elemente in Form von Sekundärionen aus dem Verbund ausschlagen. Anschließend kann über das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis  $m/e$  der Sekundärionen ähnlich wie im QMS auf das jeweilige chemische Element und seine relative Häufigkeit geschlossen werden.

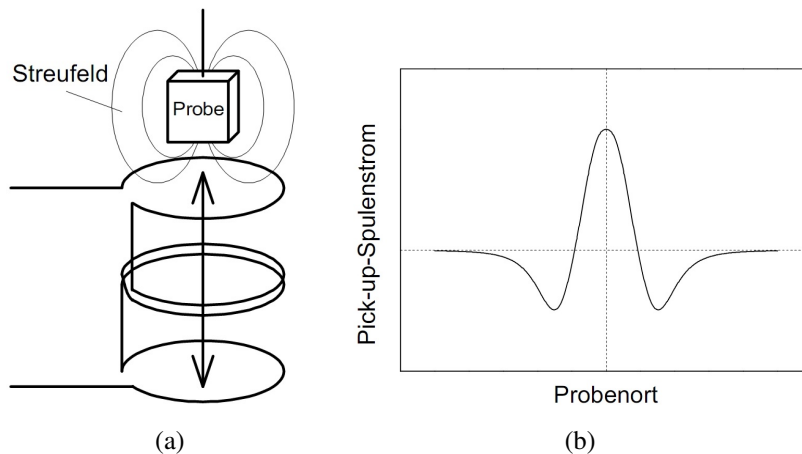
Beim Wachstum und der Charakterisierung von Heterostrukturen ist man häufig an sogenannten Diffusionsprofilen interessiert, also an der elementspezifischen Eindringtiefe von Reaktionsprodukten durch die Grenzfläche der Struktur hindurch in das Substrat, ausgelöst durch Diffusionsprozesse. Hierzu muss im Falle der FM/HL-Hybridstrukturen vor der SIMS-Aufnahme die ferromagnetische Metallschicht auf dem Halbleiter chemisch oder mechanisch entfernt werden, andernfalls würde das Signal der Atome, die diese Schicht bilden, das Signal der diffundierten Atome überdecken. Dies geschah in dieser Arbeit durch das selektive Ätzen mit Salzsäure (HCl), das automatisch an der GaAs-Oberfläche stoppte.

Nach der Messung wird das zunächst zeitabhängige Spektrum anhand der entstandenen Kratertiefe normiert und in ein Tiefenprofil umgerechnet. Das detektierte Signal umfasst sämtliche Atome, die aus einem etwa  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$  großen Bereich auf der Probenoberfläche stammen, kann jedoch durch das Rastern der Oberfläche eine Ortsauflösung von bis zu  $1\text{-}2 \mu\text{m}$  besitzen. Das Auflösungsvermögen in der Tiefe ist durch die hohe Austrittsgeschwindigkeit der Sekundärionen auf einige wenige Monolagen begrenzt. Die quantitative Kalibrierung der Messung erfolgt mithilfe von ionenimplantierten Vergleichsproben. Eine ausführliche Beschreibung der Massenspektroskopie findet sich in [80].

Die Untersuchung der in dieser Arbeit vorgestellten Proben wurde nicht am PDI, sondern von der Firma *RTG Mikroanalyse* durchgeführt.<sup>10</sup>

<sup>9</sup>z.B. <https://www.ccmr.cornell.edu/Veeco3100>

<sup>10</sup><http://www.rtg-berlin.de/>



**Abbildung 2.11:** (a) Schematische Anordnung der *pick-up*-Spulen und die relative Lage und Bewegung des Probenstücks im SQUID. (b) Der von der lokalen Position der Probe abhängige, induzierte Spulenstrom, nach [81].

## 2.4 Magnetometrie

Die Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften der FM/Oxid/HL-Hybridstrukturen erfolgte in einem supraleitenden Quanteninterferenzdetektor (SQUID). Ein etwa  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  großes Teilstück der Probe wird zwischen den *pick-up*-Spulen (Abb. 2.11(a)) im Inneren des SQUID auf- und abbewegt und somit ein stationärer Strom induziert. An den über mehrere Messbewegungen gemittelten Stromverlauf wird die theoretisch zu erwartende Messkurve eines Punktdipols angepasst. Abbildung 2.11(b) zeigt einen solchen theoretischen Kurvenverlauf. Abhängig von der momentanen Magnetisierungsrichtung relativ zur Probenachse zeigt die Kurve ein Maximum oder Minimum. Die Amplitude gibt Aufschluss über die Stärke des in der Probe erregten Feldes.[81]

Die Magnetisierung kann durch ein steuerbares, von außen angelegtes Magnetfeld in Stärke und Ausrichtung kontrolliert werden, ebenso sind mittels Heizer Messungen abhängig von der Temperatur der Probe möglich, um beispielsweise magnetische Phasenübergänge zu studieren. Sowohl der zur Erzeugung des äußeren Feldes verwendete Elektromagnet als auch die *pick-up*-Spulen müssen aufgrund ihrer supraleitenden Eigenschaften durch flüssiges Helium gekühlt werden, um den supraleitenden Zustand aufrecht zu erhalten. Eine nähere Beschreibung des Versuchsaufbaus findet sich in [82]. Das hier verwendete SQUID-Magnetometer ist ein MPMS XL der Firma *Quantum Design*.<sup>11</sup>

Bei den hier untersuchten FM/Oxid/HL-Hybridstrukturen weisen sowohl Substrat als auch Oxidschicht einen diamagnetischen Anteil auf, der das interessierende Signal der Magnetisierung der ferromagnetischen Schicht überlagert. Dieser Anteil spiegelt sich in einer linearen  $M(H)$ -Abhängigkeit in den gemessenen Magnetisierungskurven wider und kann daher korrigiert werden, wenn sich die Probe in magnetischer Sättigung  $M_S$  befindet. In dem Fall ist die Magnetisierung  $M$  der ferromagnetischen Schicht unabhängig von der äußeren Erregung  $H$  und der verbleibende lineare Anstieg der Magnetisierungskurve kann genutzt werden, um den diamagnetischen Anteil zu bestimmen und gegebenenfalls von der

<sup>11</sup><http://www.qdusa.com/sitedocs/productBrochures/1014-003.pdf>

Gesamtkurve zu subtrahieren.



# 3 Galliumarsenid-Substratpräparation

Handelsübliche GaAs-Substrate werden in nahezu beliebiger Oberflächenorientierung und Dotierung auf Hochglanz poliert und mit einer natürlichen Oxidschicht auf der Substratoberfläche geliefert. Dieses Oxid ist von amorpher Struktur und muss daher entfernt werden, um epitaktisches Wachstum zu gewährleisten. Die für diese Arbeit zur Verfügung stehende III-V-Wachstumschamber der MBE-Anlage am PDI erlaubt das homoepitaktische Wachstum einer GaAs-Pufferschicht mit optional wählbarer  $p$ - oder  $n$ -Dotierung. Dieses Pufferschichtwachstum ermöglicht die Ausbildung einer perfekt glatten Ausgangsoberfläche für das weitere Wachstum der Oxidschichten.

Eine atomar glatte Grenzfläche zwischen Halbleitersubstrat und zum Beispiel einer ferromagnetischen Spininjektionsschicht ist nicht nur Grundvoraussetzung für optimales epitaktisches Wachstum.[83, 23] Gerade bei Experimenten zur Effizienz der Spininjektion hat sich generell gezeigt, dass die Qualität der Ausgangsoberfläche des Substrates eine entscheidende Rolle spielt.[29]

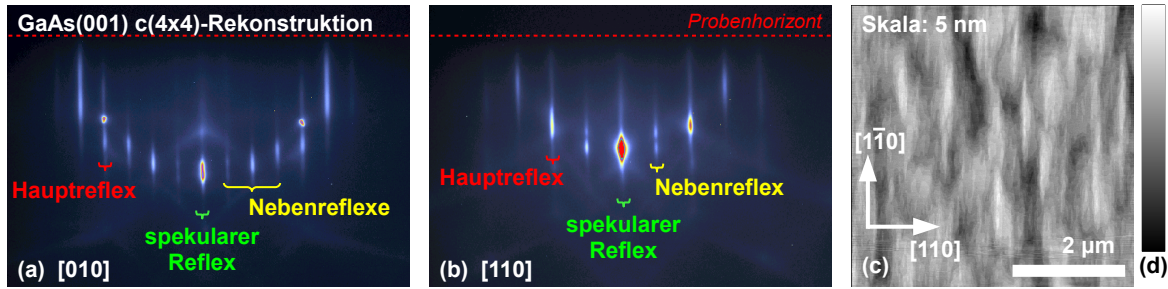
Eine chemische Behandlung der Wafer vor dem Wachstum wurde nicht durchgeführt, sondern diese direkt „out-of-the-box“ in die Ladekammer eingeschleust. Die Desorption des aus der Raumluft kondensierten Wasserfilms auf der Probenoberfläche geschah für jede Probe durch das Heizen in der Ladekammer auf eine Temperatur von 300 °C für ca. 30 Minuten. Nach dem Transfer in die III-V-Wachstumschamber wurde die natürliche Oxidschicht durch Heizen des Substrates auf 580 °C unter ständigem  $As_4$ -Fluss thermisch entfernt. Dieser Fluss ist nötig, um eine signifikante Aufrauung der Oberfläche durch die sogenannte Langmuir-Evaporation zu verhindern.[84]

## 3.1 Wachstum der GaAs(001)-Pufferschichten

Einige im Kapitel 4 vorgestellte Seltenerdoxid-, jedoch insbesondere die im Kapitel 5 gezeigten MgO-Schichten wurden auf GaAs(001)-Substraten gewachsen. Nach der Desorption des Oxids erfolgte das homoepitaktische GaAs-Wachstum mit variablem BEP-Verhältnis  $r_{V/III}$  der Elemente der 5. ( $As_4$ ) bzw. 3. (Ga) Hauptgruppe. Auf 25 Wachstumspulse à 15 Sekunden Länge bei  $r_{V/III} = 15$  folgte kontinuierliches Wachstum mit  $r_{V/III} = 25$  über 45 Minuten. Die Substrattemperatur lag konstant bei  $T_S = 580$  °C, die kalibrierte GaAs-Wachstumsrate bei 0,5  $\mu\text{m/h}$ . Somit wurden während des kompletten homoepitaktischen Wachstums nominell 427 nm GaAs auf dem Substrat abgeschieden.

Unter den gewählten Bedingungen bildet sich während des Wachstums eine  $(2 \times 4)$ -rekonstruierte GaAs-Oberfläche aus, die mittels RHEED kontrolliert wird. Beim Wachstum von Metallen wie beispielsweise Fe auf GaAs(001) hat sich die Wahl der  $c(4 \times 4)$ -Rekonstruktion als Ausgangsoberfläche als besonders günstig erwiesen, um makroskopische Defekte effek-





**Abbildung 3.1:** RHEED-Aufnahme der arsenreichen  $c(4 \times 4)$ -Rekonstruktion der GaAs(001)-Oberfläche nach Beendigung des Wachstums der Pufferschicht. Abbildung (a) zeigt den [010]-Azimut mit drei zusätzlichen rekonstruktionsbedingten Reflexen neben den Hauptmaxima, Abbildung (b) den [110]-Azimut mit jeweils einem zusätzlichen Reflex zwischen den Hauptreflexen. Abbildung (c) zeigt einen  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  großen Ausschnitt einer AFM-Aufnahme dieser Probenoberfläche. Die mittlere Rauigkeit beträgt  $rms = 0,6 \text{ nm}$ . (d) Die Farbskala aller hier gezeigten AFM-Aufnahmen.

tiv zu unterdrücken.[85] Deshalb wurde die GaAs-Pufferschicht nach dem Wachstum bei geöffnetem  $\text{As}_4$ -Shutter sukzessive abgekühlt, bis bei ca.  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  die  $c(4 \times 4)$ -Rekonstruktion sichtbar wurde. Bei einer Substrattemperatur von etwa  $T_S = 400 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde der  $\text{As}_4$ -Shutter geschlossen. Unterhalb dieser Temperatur kann ein Wiederabdampfen von As von der Oberfläche ausgeschlossen werden.[86]

Die so gewonnene GaAs(001)-Ausgangsoberfläche der  $c(4 \times 4)$ -Rekonstruktion ist anhand des RHEED-Bildes nach dem Wachstum und Abkühlen in Abbildung 3.1(a) mit Blickrichtung entlang des [010]-Azimuts, d.h. parallel zu den  $[010]_{\text{GaAs}}$ -Kristallachsen gezeigt. Gut zu erkennen sind neben den Hauptreflexen die drei schwächeren, von der Rekonstruktion erzeugten Nebenreflexe links- bzw. rechtsseitig vom spekularen Reflex. Die entlang der  $\langle 010 \rangle$ -Richtungen vier Mal so große Einheitszelle sorgt im reziproken Raum der Elektronenbeugung für die zusätzlichen Reflexe zwischen den Hauptreflexen.[87] Im Winkel von  $45^\circ$  relativ dazu ist der [110]-Azimut in Abb. 3.1(b) zu sehen. In dieser Richtung ist die Einheitszelle der Oberflächenrekonstruktion doppelt so groß wie das GaAs-Gitter, somit tritt im RHEED-Muster dieses Azimuts der Rekonstruktion nur ein zusätzlicher Reflex zwischen den Hauptmaxima auf.

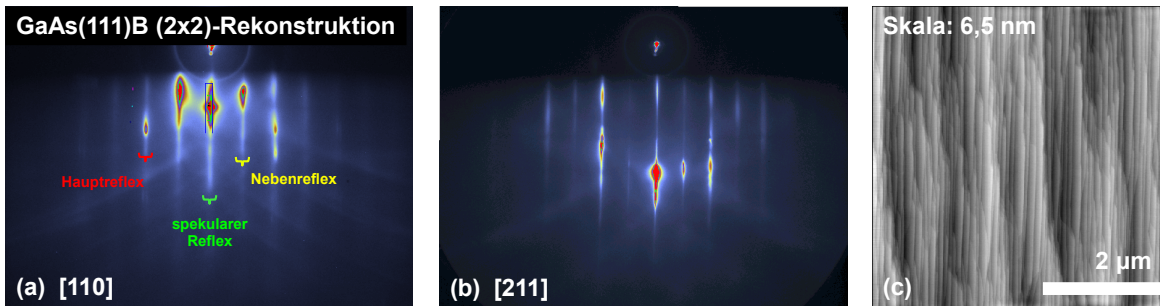
Alle Reflexe beider Azimute heben sich im Kontrast deutlich vom Untergrund hervor. Sie sind allerdings nicht perfekt punktförmig, was nach dem in Abbildung 2.10 gezeigten Schema für eine leichte Stufung der Oberfläche spricht. Da die RHEED-Bilder jedoch in der Oxid-Wachstumskammer am BESSY aufgenommen wurden, ist es möglich, dass der Transport der Substrate im UHV-Shuttle bereits zu Reaktionen an der Oberfläche der Pufferschicht geführt hat.

Abbildung 3.1(c) zeigt die Morphologie der GaAs(001)-Oberfläche anhand einer AFM-Aufnahme unmittelbar nach dem Wachstum der Pufferschicht in der III-V-Wachstumskammer am PDI. Die zuvor mittels RHEED identifizierte Stufung ist auf dem  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  großen Ausschnitt deutlich zu erkennen, sie ist offensichtlich schon vor dem Shuttletransport vorhanden. Die Terrassen weisen eine langgestreckte Form auf, deren Längsseite parallel zur  $[1\bar{1}0]$ -Richtung liegt. Die  $rms$ -Rauigkeit der gezeigten Fläche beträgt  $0,6 \text{ nm}$ .

Die in Abbildung 3.1(d) gezeigte Höhenskala wurde für alle in dieser Arbeit gezeigten



AFM-Aufnahmen verwendet. Die jeweilige Höhe ist in jeder Aufnahme separat angegeben.



**Abbildung 3.2:** RHEED-Aufnahmen der arsenreichen  $(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der GaAs(111)B-Oberfläche nach Beendigung des Wachstums der Pufferschicht. Abbildung (a) zeigt den [110]-Azimut mit einem zusätzlichen rekonstruktionsbedingten Reflex neben den Hauptmaxima, Abbildung (b) den [211]-Azimut mit ebenfalls einem zusätzlichen Reflex zwischen den Hauptreflexen. Eine AFM-Aufnahme der GaAs(111)B-Oberfläche mit gewachsener Pufferschicht ist in (c) zu sehen. Auffällig ist die starke Terrassierung der Oberfläche. Die mittlere Rauigkeit dieses  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  großen Ausschnitts beträgt  $rms = 1,0 \text{ nm}$ .

## 3.2 Wachstum der GaAs(111)B-Pufferschichten

Ein Teil der im Kapitel 4 vorgestellten Proben wurde auf GaAs(111)B-Substraten gewachsen. Die verschiedenen Oberflächenterminierungen einer fiktiven **A-B**-Verbindung in Zinkblendestruktur ergeben sich, wenn der Volumenkristall parallel zu den (111)-Netzebenen aufgetrennt wird. Je nach dem, welche der beiden Atomsorten die so entstehenden Kristalloberflächen abschließt, liegt eine der beiden Oberflächenkonfigurationen (111)**A** oder (111)**B** vor.

Die hier verwendeten GaAs(111)B-Substrate sind also von dem Kristalltyp, bei dem die Oberfläche durch As-Atome abgeschlossen (= *terminiert*) wird. Die Entscheidung zur Wahl dieser As-terminierten GaAs(111)-Orientierung beruhte auch hier auf der Erfahrung, dass eine As-reiche Oberfläche das epitaktische Wachstum metallischer Schichten durch Unterdrückung makroskopischer Defekte begünstigt.[85]

Über das homoepitaktische Wachstum auf nicht-fehlgeschnittenen GaAs(111)B-Substraten berichtet beispielsweise [88], wobei mehrere von der Substrattemperatur  $T_S$  und dem  $\text{As}_4$ -Fluss bestimmte Rekonstruktionen der Oberfläche beobachtet werden konnten. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente standen nur Substrate zur Verfügung, die einen gezielt erzeugten Fehlschnitt von  $2^\circ$  in  $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung aufweisen. Dies sollte das homoepitaktische GaAs-Wachstum jedoch nicht beeinflussen, da für die Diffusionslänge von Ga-Atomen auf der GaAs(111)B-Oberfläche isotropes Verhalten festgestellt wurde.[89]

Nach der Desorption der natürlichen Oxidschicht analog zum Vorgang an den GaAs(001)-Substraten wurde bei einer Wachstumstemperatur von  $T_S = 600^\circ\text{C}$  eine etwa 250 nm dicke Pufferschicht auf der GaAs(111)B-Oberfläche abgeschieden. Während des Wachstums war die  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -Rekonstruktion sichtbar. Anschließend wurde das Substrat unter kontinuierlichem  $\text{As}_4$ -Fluss auf etwa  $400^\circ\text{C}$  heruntergekühlt. Dabei ging die  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ - in eine  $(2 \times 2)$ -Rekonstruktion über.[90, 91] Das weitere Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte bei geschlossenem  $\text{As}_4$ -Shutter.

Die Abbildungen 3.2(a) und (b) zeigen RHEED-Bilder der so erzeugten Probenoberfläche mit der  $(2 \times 2)$ -Rekonstruktion im  $[110]$ - bzw.  $[211]$ -Azimut. Markiert sind in (a) neben dem spekularen und dem Hauptreflex auch ein rekonstruktionsbedingter Nebenreflex. Sehr gut zu erkennen sind hier die scharfen CTRs. Diese sind noch langgestreckter, als zuvor auf der GaAs(001)-Oberfläche beobachtet, was für eine stärkere Stufung der Oberfläche spricht. Auch in Abb. 3.2(b) ist die  $(2 \times 2)$ -rekonstruierte Oberfläche mit den zugehörigen Nebenreflexen sehr gut zu sehen.

In Abbildung 3.2(c) ist ein  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  großer Ausschnitt einer AFM-Aufnahme der so präparierten GaAs(111)B-Oberfläche mit gewachsener Pufferschicht dargestellt. Auffällig ist besonders die stark ausgeprägte Terrassierung der Oberfläche, hervorgerufen durch den Fehlschnitt der Substrate. Dies war schon anhand der streifenförmigen RHEED-Reflexe zu erwarten. Die mittlere Rauigkeit für diesen Ausschnitt der Probenoberfläche ist mit  $rms = 1,0 \text{ nm}$  daher höher als beim GaAs(001)-Substrat.



## 4 Seltenerdoxide

Die Oxide der Metalle der Seltenen Erden weisen im Allgemeinen sehr hohe Schmelz- und Siedepunkte auf. Aufgrund ihrer thermischen Stabilität könnten sich diese Verbindungen als effektive Diffusionsbarriere in Ferromagnet/Halbleiter-Hybridstrukturen eignen, indem die Vermischung der ferromagnetischen Schicht insbesondere bei höheren Wachstumstemperaturen mit dem Halbleitersubstrat, hervorgerufen durch (Inter-)Diffusionsprozesse, unterdrückt wird. Die hier untersuchten Oxide  $\text{La}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  sind darüber hinaus elektrische Isolatoren, was für einen möglichen Einsatz als Tunnelbarriere in Hybridstrukturen sprechen könnte.

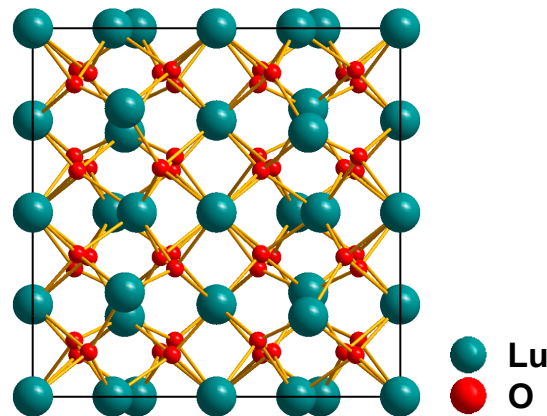
Beim Wachstum der Seltenerdoxide (REO) auf GaAs konnte auf eine Reihe von Erfahrungen über das Wachstum auf Si-Substraten zurückgegriffen werden.[49, 92] Eine wichtige Erkenntnis der Experimente ist, dass diese Verbindungen bevorzugt mit einer (111)-Oberflächenorientierung wachsen, die besten Ergebnisse bezüglich der Kristallqualität konnten auf Si(111)-Oberflächen bzw. -Substraten erzielt werden. Dies ist auch der Grund für die Überlegung, das Wachstum auf GaAs-Substraten sowohl auf die (001)- als auch die (111)-Orientierung zu übertragen und Vergleiche hinsichtlich der Schichtqualität zu ziehen.

### 4.1 Wachstum von Seltenerdoxiden auf GaAs-Substraten

Nach Präparation der Substrate durch Wachstum einer GaAs-Pufferschicht (Kap. 3) wurden die Proben mittels UHV-Shuttle in die Oxidwachstumschamber der PHARAO-Anlage am BESSY II transferiert. Wie erläutert, ist für GaAs ab einer Substrattemperatur oberhalb von 400 °C mit einem Verlust und Ausgasen von As von der Oberfläche bzw. letztlich aus dem Kristall zu rechnen. Um die Degradation des Substrates und eine möglichen Kontamination der Oxidwachstumschamber mit As auszuschließen, wurde daher eine Substrattemperatur unterhalb dieser kritischen Schwelle im Bereich zwischen RT und maximal 350 °C gewählt. Für das Wachstum auf Si(111)-Substraten hat sich eine optimale Wachstumstemperatur von 750 °C herausgestellt, welche deshalb nicht erreicht werden kann. Die Kalibration der Fluss-

	GaAs	$\text{Lu}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$ (kubisch)	$\text{La}_2\text{O}_3$ (hexagonal)
$a$ [Å]	5,653	5,196 x 2	5,675 x 2	$a = 3,95, c = 6,15$
$f_{\text{GaAs}}$ [%]	-	-8,1	+0,4	-

**Tabelle 4.1:** Gitterkonstanten und entsprechende Gitterfehlانpassung  $f$  berechnet nach Glg. 2.1 zwischen den verschiedenen Phasen der REO  $\text{La}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  und GaAs. Aufgrund der sehr großen Gitterparameter der REO von über 1 nm wurde zur Berechnung von  $f$  nur die halbe Einheitszelle berücksichtigt.



**Abbildung 4.1:** Die Einheitszelle der  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Verbindung in der kubischen Bixbyit-Struktur, die Blickrichtung ist entlang einer  $\langle 100 \rangle$ -Kristallachse.

raten der Seltenerdoxid-Effusionszellen geschah grundsätzlich durch das Abscheiden auf Si(111)-Substraten, um den Zeitaufwand für Präparation und Transport der GaAs-Substrate so gering wie möglich zu gestalten und diese Substrate für die eigentlichen Wachstumsexperimente nutzen zu können.

Zusätzlich zum Verdampfen des stöchiometrischen Quellmaterials wurde beim Wachstum auf Si(111) molekularer Sauerstoff  $\text{O}_2$  mit einem Partialdruck von  $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$  mbar in die Wachstumskammer geleitet. Dies soll einerseits den flüchtigen  $\text{O}_2$  kompensieren, der bei der Evaporation verloren geht. Andererseits ist bekannt, dass sich ohne  $\text{O}_2$ -Zugabe Silicide der Seltenerdmetalle an der Grenzfläche zum Substrat bilden.[93]

Diese konkrete Wachstumsprozedur wurde auf das Wachstum auf den GaAs-Substraten übertragen und beginnt zunächst mit dem 30-sekündigen Einleiten von  $\text{O}_2$  in die Kammer, erst dann wird der Shutter der jeweiligen Effusionszelle geöffnet. Zum Ende des Experimentes geschieht dies in umgekehrter Reihenfolge, d.h. zuerst wird der Shutter der jeweiligen REO-Effusionszelle geschlossen und nach 30 s die  $\text{O}_2$ -Einleitung gestoppt.

Zum Wachstum von REO auf GaAs-Substraten finden sich einige wenige Ergebnisse in der Literatur. So konnte das Übergitterwachstum von  $(\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x)_2\text{O}_3$ -Schichtstrukturen, welches bereits am PDI untersucht wurde,[49] vom Si(111)- auch auf ein GaAs(111)A-Substrat übertragen werden.[94] Die erzeugten Schichten wurden jedoch nicht mittels MBE gewachsen, sondern über Trägergase wie Lanthan bzw. Lutetium tris(N,N'-Diisopropylformamidinate) in einem horizontalen Gasflussreaktor auf dem Substrat bei  $T_S = 350$  °C abgeschieden. Hier konnten äußerst glatte Grenzflächen zum GaAs-Substrat nachgewiesen werden.[95]

Es folgt nun eine systematische Untersuchung des MBE-Wachstums dünner  $\text{La}_2\text{O}_3$ - bzw.  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Filme auf den zwei ausgewählten GaAs-Substratorientierungen (001) und (111).

#### 4.1.1 Lanthanoxid $\text{La}_2\text{O}_3$

Entsprechend des thermodynamischen Phasendiagramms [96] kristallisiert die stöchiometrische Verbindung von Lanthanoxid  $\text{La}_2\text{O}_3$  oberhalb von 550 °C in einer hexagonalen Struktur, die Gitterparameter dieser Phase betragen bei RT  $a_{\text{hex}} = 3,95$  Å und  $c_{\text{hex}} = 6,15$  Å.[97] Eine weitere metastabile, kubische Phase existiert für Temperaturen unterhalb von 550 °C, diese besitzt einen Gitterparameter von  $a_{\text{cub}} = 11,35$  Å.[98] Betrachtet man nur den halben

Gitterparameter  $a_{\text{cub}}/2$  so ist  $\text{La}_2\text{O}_3$  zu GaAs praktisch gitterangepasst. Tabelle 4.1 fasst die wichtigsten kristallografischen Größen der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Phasen noch einmal zusammen. In Abbildung 4.1 ist die Einheitszelle der Bixbyit-Struktur für die kristallografisch vergleichbare  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Verbindung zu sehen.

$\text{La}_2\text{O}_3$  ist hygroskopisch, d.h. sowohl kubisch als auch hexagonal gewachsene  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Filme sind an Raumluft chemisch instabil und gehen durch Reaktion mit Wasser in monoklines  $\text{LaO}(\text{OH})$  bzw. hexagonales  $\text{La}(\text{OH})_3$  über.[99] Um dieser Transformation entgegenzuwirken, wurden die gewachsenen Schichten durch das Abscheiden einer amorphen Si-Schicht geschützt. Das *capping* selbst fand, wie zuvor erläutert, nicht in der für das Oxidwachstum optimierten Wachstums- sondern in der Präparationskammer statt. Die Probe wurde dort für 45 min vor einer Si-Effusionszelle gelagert, deren Temperatur bei 1200 °C lag.

Für die Simulation von Röntgenreflektivitätskurven wird die mittlere physikalische Dichte von  $\text{La}_2\text{O}_3$  benötigt, diese beträgt 6,51 g/cm<sup>3</sup>. [100]

#### 4.1.1.1 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(001)$

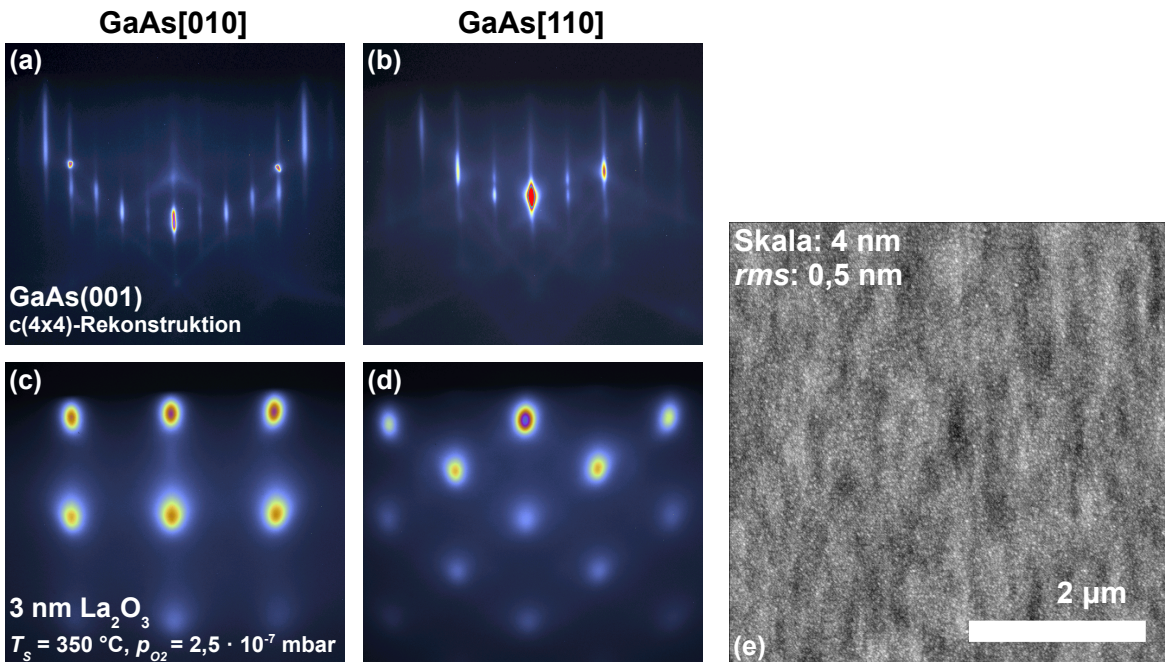
Bei den folgenden Experimenten wurde der Einfluss der Wachstumstemperatur  $T_S$  und die Zugabe zusätzlichen molekularen Sauerstoffs  $\text{O}_2$  mit einem Partialdruck  $p_{\text{O}_2}$  in der Wachstumskammer auf die Ausbildung einer epitaktischen Beziehung zwischen Schicht und Substrat untersucht. Eine bei  $T_S = 100$  °C gewachsene  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht wurde nicht mit einem *capping* versehen, um einen möglichen Einfluss auf die Morphologie der Oberfläche zu untersuchen.

Eine direkte Gegenüberstellung der beiden RHEED-Azimute [010] bzw. [110] der  $c(4 \times 4)$ -rekonstruierten GaAs(001)- und der Probenoberfläche nach Überwachsen mit einer nominell 3 nm dicken  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Wachstumstemperatur betrug in diesem Falle  $T_S = 350$  °C, der Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2} = 2,5 \cdot 10^{-7}$  mbar. Die Abbildungen 4.2(a) und (b) zeigen noch einmal die RHEED-Muster der präparierten GaAs-Pufferschicht. Sehr gut zu erkennen sind die scharfen, der GaAs-Ausgangsoberfläche zuzuordnenden Streifen inklusive aller Nebenreflexe, die durch die  $c(4 \times 4)$ -Rekonstruktion erzeugt werden. In den Abbildungen 4.2(c) und (d) sind RHEED-Bilder der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht unmittelbar nach dem Wachstum zu sehen. Deutlich sichtbar sind sehr kontrastreiche, scharf begrenzte, punktförmige Reflexe. Diese liegen nicht auf einem Laue-Kreis, sondern bilden eine rechteckförmige Anordnung und sind ein Anzeichen für Transmission des Elektronenstrahls. Das deutet auf eine morphologisch raue Oberfläche hin, die vermutlich infolge eines ausgeprägten, aber trotzdem epitaktischen Inselwachstums entstanden ist.

In Abbildung 4.2(e) ist die mittels AFM gemessene Oberflächenmorphologie derselben Probe dargestellt. Die *rms*-Rauigkeit dieses  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  großen Ausschnitts beträgt 0,5 nm und ist damit von vergleichbarer Größe, wie die Rauigkeit der GaAs-Ausgangsoberfläche mit *rms* = 0,6 nm. Ein ausgeprägtes Inselwachstum ist indes nicht erkennbar.

Alle anderen Proben, bei denen die  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schichten bei  $T_S = 350$  °C unter variablem Sauerstoffpartialdruck in unterschiedlicher Schichtdicke gewachsenen wurden, wiesen im RHEED grundsätzlich dieselben Transmissionsmuster in derselben geometrischen Anordnung auf. Sollte eventuell das Si-*capping* einen glättenden Einfluss auf die Morphologie der Oberflächen haben, müsste sich dies anhand der Probe ohne *capping* klären lassen. Deren gemessene AFM-Rauigkeit ist mit 0,4 nm allerdings ebenfalls von derselben Größenordnung wie das Substrat selbst. Von welchen dreidimensionalen Strukturen auf der Oberfläche





**Abbildung 4.2:** RHEED-Bilder der c(4×4)-Rekonstruktion der GaAs(001)-Ausgangsoberfläche: (a) im [010]-Azimut und (b) im [110]-Azimut. Die Abbildungen (c) und (d) zeigen die Probe nach dem Wachstum einer nominell 3 nm dicken La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht bei  $T_s = 350\text{ °C}$  und einem Sauerstoffpartialdruck von  $p_{O_2} = 2,5 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$ . (e) Zeigt einen  $5 \times 5\ \mu\text{m}^2$  großen Ausschnitt einer AFM-Aufnahme der Oberfläche derselben Probe.

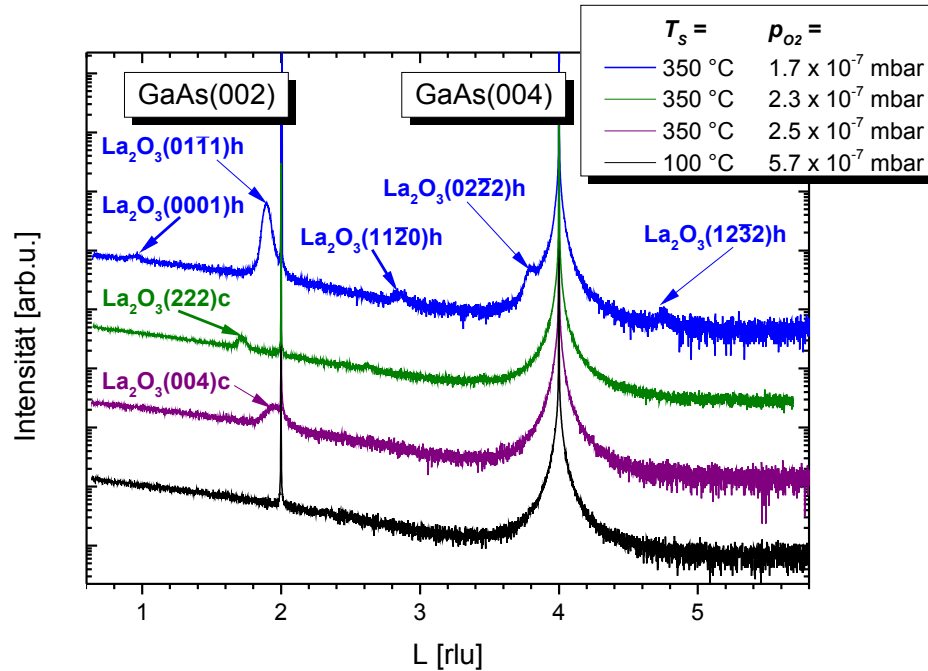
die Transmissionsbilder im RHEED erzeugt werden, kann damit nicht geklärt werden.

Für eine Probe mit Wachstumstemperatur von  $T_s = 100\text{ °C}$  war das Transmissionsbild zwar ebenfalls prinzipiell zu erkennen, allerdings von äußerst schwachem Kontrast. Die Oberfläche dürfte also verglichen mit den anderen Proben von eher amorpher Struktur sein, sodass der RHEED-Strahl isotrop gestreut wird und das diffuse Bild auf dem RHEED-Schirm hinterlässt. Dies könnte an einer zu geringen Substrattemperatur gelegen haben, sodass die Beweglichkeit der La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bestandteile aus der Effusionszelle auf dem Substrat zu gering war, um eine epitaktische Schicht zu bilden.

Abbildung 4.3 zeigt symmetrische  $\omega$ - $2\theta$ -Scans der untersuchten La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten, gewachsen auf GaAs(001)-Substraten und gemessen in einem Winkelbereich zwischen  $10^\circ$  und  $105^\circ$  bzw.  $L = 0.6 \dots 5.8\text{ rlu}$  im reziproken Raum. Für La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind, wie eingangs erwähnt, eine kubische und eine hexagonale Kristallstruktur bekannt. Insbesondere beim Wachstum von La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Si(111)-Substraten konnte durch geeignete Wahl der Wachstumstemperatur und der Schichtdicke das Auftreten der einen oder anderen Phase gesteuert werden.[92]

Für den hier gezeigten Fall auf GaAs(001)-Substraten kann ähnliches beobachtet werden. Die Röntgenkurve in schwarz für eine Substrattemperatur von  $T_s = 100\text{ °C}$  und hohem Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}$  zeigt, abgesehen von den zu erwartenden Substratreflexen GaAs(002) bzw. GaAs(004), keinerlei weitere (symmetrische) Reflexe, die auf Ausbildung einer kristallinen La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht schließen lassen können. Dies deckt sich mit dem zu dieser Probe gehörigen RHEED-Bild, das nur einen sehr schwachen Kontrast aufwies. Die Schicht



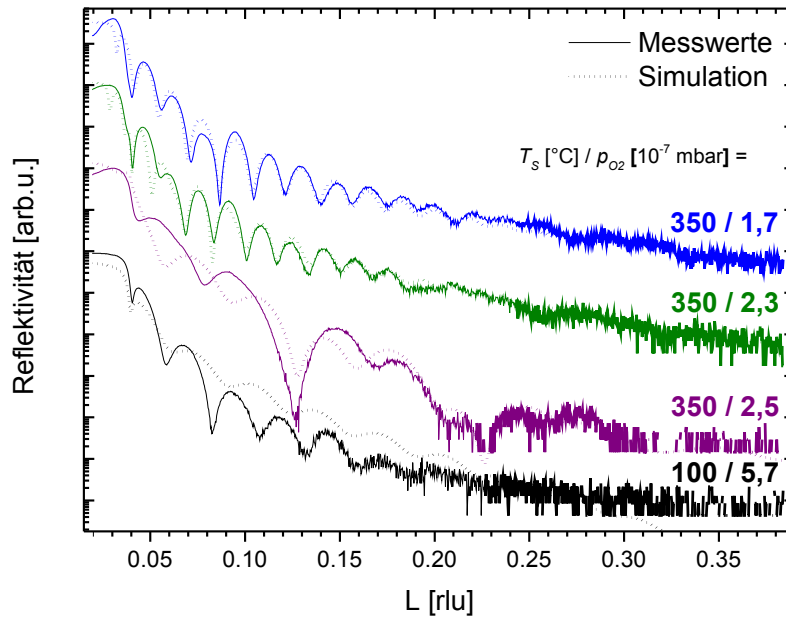


**Abbildung 4.3:** Symmetrische  $\omega$ - $2\theta$ -Scans für verschiedene Proben mit  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(001)$ . Die variierten Wachstumsparameter sind die Substrattemperatur  $T_S$  und der Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}$ . Abhängig von diese Parametern treten beide bekannten Phasen des  $\text{La}_2\text{O}_3$  auf: die stabile hexagonale (h) und die metastabile kubische (c) Phase. Bis auf die Probe mit  $T_S = 100$  °C wurden alle  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schichten nach dem Wachstum mit einer amorphen Siliciumschicht bedeckt, um Reaktionsprozesse nach dem Ausschleusen aus der Wachstumskammer zu verhindern.

ist also höchstwahrscheinlich amorph gewachsen. Wird die Substrattemperatur deutlich erhöht auf einen Wert von  $T_S = 350$  °C und gleichzeitig der Sauerstoffpartialdruck etwa halbiert, erscheint dagegen ein erster zusätzlicher Reflex bei  $L = 1,96$  rlu (violette Kurve in Abb. 4.3). Hierbei handelt es sich um den  $\text{La}_2\text{O}_3(004)c$ -Reflex der kubischen Kristallphase. Zusätzliche höherindizierte Reflexe dieser Kristallordnung sind nicht sichtbar.

Wird bei gleichbleibender Substrattemperatur von  $T_S = 350$  °C der Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}$  nur leicht verringert (grüne Kurve), ergibt sich ein ganz anderes Bild: Der  $\text{La}_2\text{O}_3(004)c$ -Reflex ist verschwunden, dagegen taucht bei  $L = 1,71$  rlu der  $\text{La}_2\text{O}_3(222)c$ -Reflex auf. Dieser lässt auf eine Orientierungsbeziehung schließen, bei der die  $\text{La}_2\text{O}_3(111)$ -Netzebenen parallel zur  $\text{GaAs}(001)$ -Oberfläche liegen. Unterschreitet  $p_{O_2}$  dagegen einen kritischen Wert, wechselt die Kristallstruktur in die hexagonale Phase (blaue Kurve). Dabei tritt eine Vielzahl verschiedener Reflexe auf, nämlich  $\text{La}_2\text{O}_3(0001)h$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3(01\bar{1}1)h$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)h$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3(02\bar{2}2)h$  und  $\text{La}_2\text{O}_3(12\bar{3}2)h$ . Somit kann eine Vielzahl von Orientierungsbeziehungen zwischen Schicht und Substrat nachgewiesen werden, wobei die Orientierung  $[001]_{\text{GaAs}} \parallel [01\bar{1}1]_{\text{La}_2\text{O}_3}$  offensichtlich am häufigsten vorhanden ist, da der  $(01\bar{1}1)$ - und der zugehörige  $(02\bar{2}2)$ -Reflex am intensivsten sind.

Der Partialdruck  $p_{O_2}$  des zusätzlich in die Kammer geleiteten molekularen Sauerstoffs hat also einen entscheidenden Einfluss auf die hier untersuchte *out-of-plane*-Kristallorientierung, in der die  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht auf dem  $\text{GaAs}(001)$ -Substrat wächst. Je höher  $p_{O_2}$  ge-



**Abbildung 4.4:** Normierte Messkurven der Röntgenreflektivität der auf GaAs(001) gewachsenen  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schichten. Variiert wurden Wachstumstemperatur  $T_S$  und Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}$ . Die durchgezogene Linie entspricht den jeweiligen Messpunkten, die gestrichelte Linie zeigt die zugehörige Simulationskurve.

wählt wird, umso eher neigt die kubische  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Phase trotz der (001)-Substratorientierung in der für diese Verbindung häufig beobachteten Orientierung zu wachsen, bei der die [111]-Richtung parallel zur Wachstumsrichtung liegt. Unterhalb einer kritischen Sauerstoffkonzentration wächst der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Kristall dagegen bevorzugt in der stabilen hexagonalen Phase. Für Wachstumstemperaturen unterhalb von  $350\text{ °C}$  ist epitaktisches Wachstum vermutlich nur in geringer Ausprägung möglich, kann aber nicht ausgeschlossen werden. Dazu müsste diese Wachstumsserie auf weitere Substrattemperaturen ausgedehnt werden. Das Si-capping hat zumindest in den symmetrischen  $\omega$ - $2\theta$ -Röntgenkurven keine zusätzlichen Reflexe erzeugt.

Die gewachsenen Schichten wurden weiterhin mittels Röntgenreflektivität untersucht und die aufgenommenen Kurven anschließend simuliert. In Abbildung 4.4 sind solche Reflektivitätskurven dargestellt, die durchgezogene Linie zeigt jeweils die aufgenommenen Messpunkte der Kurve, die gestrichelte Linie entspricht der zugehörigen Simulation. Bei der theoretischen Schichtstruktur der Probe wurde sowohl die  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht als auch das Si-capping auf einem  $600\text{ }\mu\text{m}$  dicken GaAs-Substrat berücksichtigt.

Für alle Proben deutlich zu erkennen sind die Schichtdickenoszillationen der jeweiligen gewachsenen  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht unterschiedlicher Dicke. Da Röntgenreflektivität grundsätzlich unempfindlich für die Kristallinität einer Schicht ist, können daher nur Aussagen über das grundsätzliche Vorhandensein einer Schicht und deren Rauigkeit im Bezug zur Grenz- oder Oberfläche getroffen werden. Für die Probe mit  $T_S = 100\text{ °C}$  (schwarz) verschwinden die Oszillationen am schnellsten, die Dämpfung durch Aufrauung ist hier also am größten. Die Simulationskurve folgt lediglich für die ersten zwei Oszillationen bis etwa  $L = 0,07\text{ rlu}$  den Daten der Messkurve, das theoretische Schichtmodell spiegelt vermutlich die reale Struktur nicht korrekt wider.

$T_S$ [°C] / $p_{O_2}$ [ $10^{-7}$ mbar]	Simulationsparameter					
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Si-capping	
		$t$ (nom.) [nm]	$rms$ [nm]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$t$ [nm]	$rms$ [nm]
350 / 1,7	5,6	7,2 (10)	0,1	2,4	31,4	1,0
350 / 2,3	4,0	15,1 (10)	1,0	1,8	32,3	0,2
350 / 2,5	2,1	6,2 (3)	0,2	1,2	9,7	0,7
100 / 5,7	4,5	16,5 (10)	0,5	-	-	-

**Tabelle 4.2:** Ermittelte Simulationsparameter der Röntgenreflektivitätskurven der La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten gewachsen auf GaAs(001), welche in Abbildung 4.4 dargestellt sind. Das Schichtmodell berücksichtigt neben der La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht auch das Si-capping.

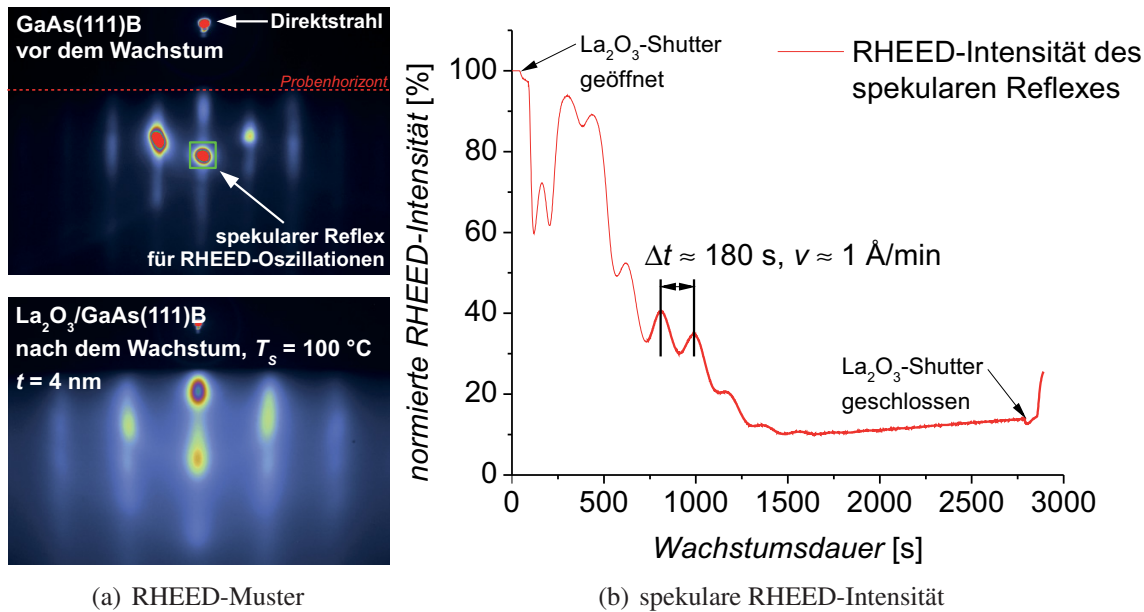
Die violette Kurve entspricht der Probe mit einer nominellen La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichtdicke  $t = 3$  nm und  $T_S = 350$  °C. Hier lässt sich der Teil der Kurve ab  $L = 0,13$  rlu am besten durch die Simulationskurve anpassen. Die veränderte Periodizität aufgrund der geringeren Schichtdicke wird dabei korrekt wiedergegeben. Die beiden anderen Proben derselben Wachstumstemperatur mit  $p_{O_2} = 2,3$  bzw.  $p_{O_2} = 1,7 \cdot 10^{-7}$  mbar und nomineller Schichtdicke  $t = 10$  nm werden durch ihre zugehörige Simulationskurve perfekt wiedergegeben. Die Modellierung der Doppelschichtstruktur aus Si und La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stimmt hier offensichtlich am besten mit den real gewachsenen Proben überein. Die Rauigkeiten der beiden Schichten scheint vergleichbar zu sein.

In Tabelle 4.2 sind nun alle ermittelten Simulationsparameter für die Dichte  $\rho$ , die Dicke  $t$  und die Rauigkeit  $rms$  der jeweiligen Schicht aufgeführt. Interessanterweise können für die theoretisch bestimmten Schichtdicken  $t$  der La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht trotz guter visueller Übereinstimmung der Simulations- mit den Messkurven starke Fluktuationen festgestellt werden. Auch bei der Bestimmung der Dicke der Si-Schutzschicht gibt es eine große Abweichung, obwohl in allen Fällen dieselben Wachstumsbedingungen herrschten. Diese offensichtlichen Diskrepanzen gerade für die doch optisch sehr gut angepassten Kurven können nicht erklärt werden.

#### 4.1.1.2 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaAs(111)B

Aufgrund der Erfahrungen zum Wachstum von La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf GaAs(001)-Substraten wurde in dieser Probenserie der in die Wachstumskammer eingeleitete Sauerstoff bei einem Partialdruck  $p_{O_2}$  von konstant  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar gehalten. Dieser Druck liegt oberhalb des kritischen Wertes, bei dem La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der hexagonalen Phase beobachtet wurde und gleichzeitig nahe an den Bedingungen, bei denen die  $[111]_{La_2O_3}$ -Richtung der kubischen La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase parallel zur Wachstumsrichtung lag. Der variierte Wachstumsparameter der nachfolgenden Probenserie ist die Wachstumstemperatur  $T_S$ , welche zwischen RT und 350 °C schrittweise erhöht wurde. Die nominelle Schichtdicke liegt für sämtliche Proben zwischen 4 und 5 nm.

In Abbildung 4.5(a) sind RHEED-Muster der GaAs-Ausgangsoberfläche sowie nach Wachstum einer nominell 4 nm dicken La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht bei einer Wachstumstemperatur von  $T_S = 100$  °C zu sehen. Das Muster der La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche zeigt deutlich erkennbare CTRs, die von einigen punktförmigen Strukturen unterbrochen sind. Ein auf polykristallines Wachstum hinweisender Ring um den spekularen Reflex ist nur äußerst schwach erkennbar. Daneben ist nahe am Probenhorizont ein Transmissionsreflex zu sehen, der ein Zeichen für

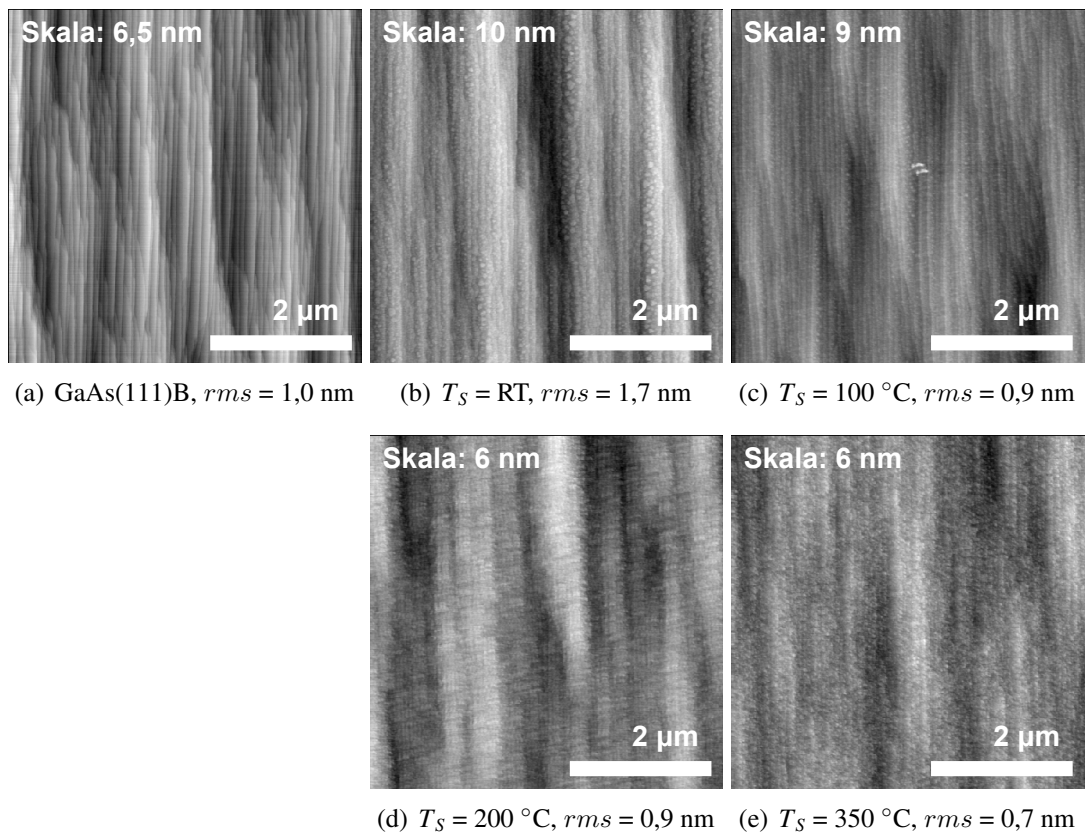


**Abbildung 4.5:** (a) RHEED-Muster der GaAs(111)B-Ausgangsoberfläche und der La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht nach dem Wachstum. Das grüne Rechteck markiert die Position des spekularen Reflexes, der für die Aufnahme der RHEED-Oszillationen, gezeigt in (b), genutzt wurde. Die nominelle Schichtdicke der La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht betrug etwa 4 nm, die Wachstumstemperatur  $T_S = 100$  °C. Bei Annahme der Dicke einer Monolage von etwa 0,3 nm ergibt sich eine Wachstumsgeschwindigkeit von  $v \approx 0,1$  nm/min.

Inselwachstum sein könnte.

Die grüne Markierung auf dem spekularen Reflex in Abb. 4.5(a) diente während des Wachstums als Messpunkt für die in Abbildung 4.5(b) dargestellte Kurve der RHEED-Strahlintensität. Der spekulare Reflex ist empfindlich bezüglich der Oberflächenrauigkeit. Eine Modulation seiner Intensität enthält daher statistische, über einen Großteil der Probenoberfläche gemittelte Informationen über die sich ändernde Anordnung von Atomen während des Wachstums.[101] Immer dann, wenn eine Monolage des La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vollständig abgeschieden ist, steigt die reflektierte Intensität auf ein Maximum. Im Gegensatz dazu erreicht die Intensität ein Minimum, wenn die Oberfläche am rauesten ist, d.h. genau dann, wenn eine halbe Monolage in Form von kleinen, diffus streuenden Inseln vorliegt. Das Auftreten dieser RHEED-Oszillationen ist ein Zeichen für epitaktisch geordnetes Schicht-für-Schicht-Wachstum, anhand derer zusätzlich die Wachstumsgeschwindigkeit abgelesen werden kann. Die Zeitdifferenz zwischen zwei Maxima, also zwischen dem abgeschlossenen Wachstum einer und der darauffolgenden Monolage, beträgt  $\Delta t = 180$  s. Geht man von einer Dicke einer Monolage von etwa 0,3 nm aus, so ergibt sich eine Wachstumsrate  $v = 0,1$  nm/min. Bei einer Gesamtwachstumsdauer von 45 min würden also 4,5 nm La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abgeschieden werden, was mit den durch Kalibration der Flussraten erwarteten 4 nm gut übereinstimmt.

Die Amplitude der Oszillationen nimmt offensichtlich im Laufe des Wachstums ab. Dies kann einerseits an einer mangelnden (zeitlichen) Stabilität des RHEED-Systems liegen, andererseits ist eine Aufrauung der La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche mit zunehmender Schichtdicke möglich. Dies würde auch die Ausbildung des Transmissionsreflexes nahe am Probenhorizont in der

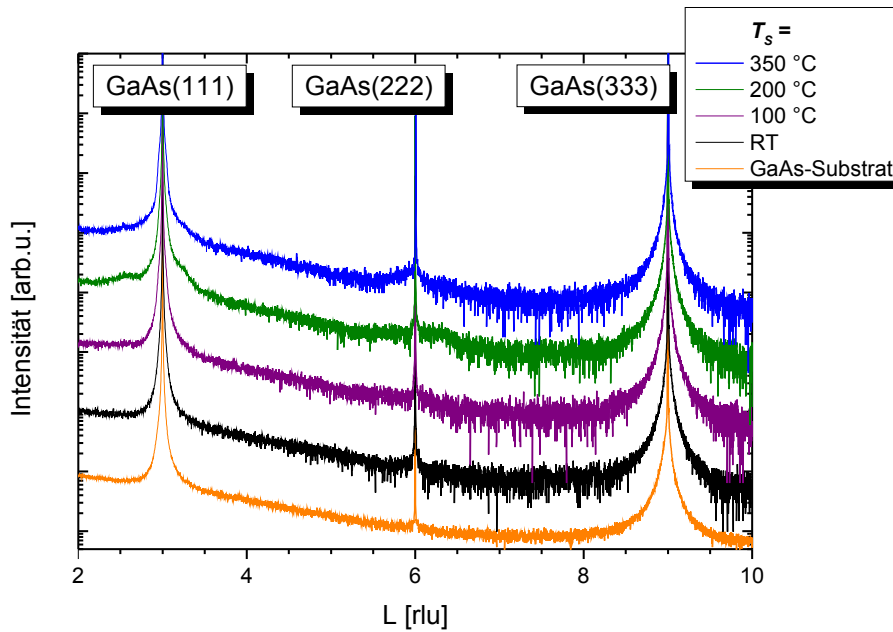


**Abbildung 4.6:** AFM-Aufnahmen der  $La_2O_3$ -Oberfläche nach dem Wachstum auf GaAs(111)B-Substraten und nach dem Überwachsen mit einer Si-Schutzschicht. Die Wachstumstemperatur  $T_S =$  wurde zwischen RT und 350 °C variiert. Angegeben sind weiterhin die Rauigkeiten  $rms$  der Oberfläche. Die Teilabbildung (a) zeigt die GaAs(111)B-Ausgangsoberfläche. Alle Aufnahmen zeigen einen  $5 \times 5 \mu m^2$  großen Ausschnitt.

RHEED-Abbildung 4.5(a) der  $La_2O_3$ -Schicht erklären.

Die Morphologie der  $La_2O_3$ -Schichten wurde nach dem Wachstum mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.6 zusammengestellt. Zum Vergleich ist in Abb. 4.6(a) noch einmal ein  $5 \times 5 \mu m^2$  großer Ausschnitt der GaAs(111)B-Ausgangsoberfläche mit ihrer stark ausgeprägten Terrassenstruktur dargestellt. Alle weiteren Bilder zeigen die Oberfläche der jeweiligen  $La_2O_3/GaAs(111)B$ -Probe nach dem Überwachsen mit einer gut 10 nm dicken Si-Schutzschicht.

Zu erkennen ist, dass die Terrassenstruktur der GaAs(111)B-Ausgangsoberfläche für alle Proben zwar morphologisch wiedergegeben wird, aber insbesondere für höhere Temperaturen eine leichte Aufrauung aufweist. Für die Probe mit  $T_S = RT$  sind kleine Inseln sichtbar, die sich auf den Terrassenflächen angelagert haben. Dies ist auch anhand der Rauigkeitswerte  $rms$  nachvollziehbar. Der  $rms$ -Wert der Ausgangsoberfläche beträgt 1,0 nm, für die bei RT gewachsene  $La_2O_3$ -Probe dagegen 1,7 nm. Für alle Proben mit  $T_S \geq 100$  °C liegt  $rms$  wieder bei etwa 1,0 nm. Setzt man voraus, dass die amorphe Si-Schutzschicht die Morphologie der Oberfläche nicht signifikant beeinflusst, erzeugt das Wachstum von  $La_2O_3$  auf GaAs(111)B-Substraten bei niedrigen Wachstumstemperatur eine Aufrauung der Oberflä-

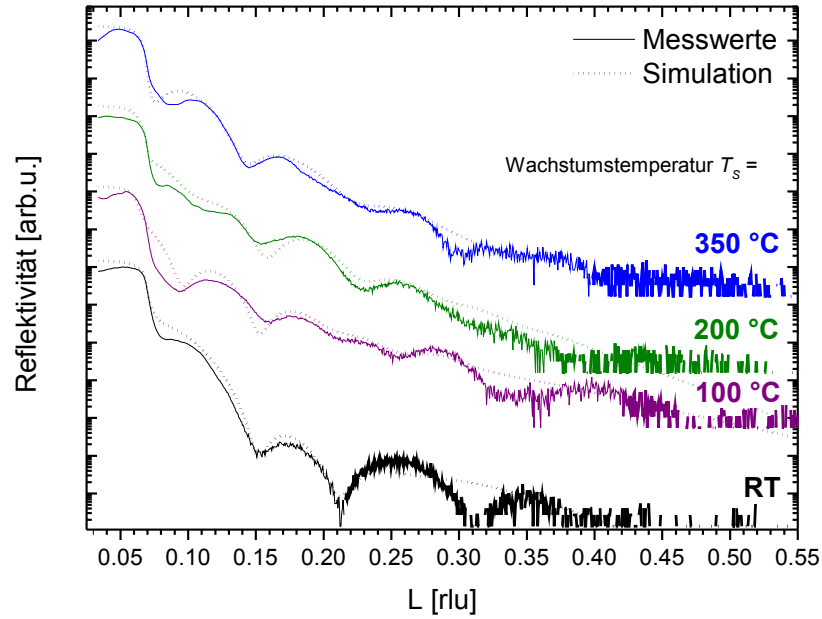


**Abbildung 4.7:** Symmetrische  $\omega$ - $2\theta$ -Scans für eine Probenserie mit  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ . Der veränderliche Wachstumsparameter ist hier die Substrattemperatur  $T_S$ . Die nominelle  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schichtdicke beträgt im Schnitt 4-5 nm, der Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2} = 1,9 \cdot 10^{-7}$  mbar. Alle Proben wurden nach dem  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Wachstum mit einer knapp 20 nm dicken, amorphen Siliciumschicht bedeckt, um Verunreinigungen zu vermeiden.

che, während für Temperaturen ab 100 °C und höher die Morphologie beibehalten wird.

Die Abbildung 4.7 zeigt symmetrische  $\omega$ - $2\theta$ -Scans aller Proben dieser Serie in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur  $T_S$ . Als Vergleich ist wiederum eine zusätzliche Messkurve des reinen  $\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Substrates einschließlich der darauf gewachsenen Pufferschicht eingefügt. Neben den deutlich erkennbaren Substratreflexen sind keine weiteren Reflexe sichtbar, anhand derer Informationen über die epitaktische Beziehung zwischen Schicht und Substrat abgelesen werden könnten. Vergleicht man allerdings sämtliche  $\text{GaAs}(222)$ -Reflexe der einzelnen Kurven mit der Referenzkurve des reinen  $\text{GaAs}$ -Substrates, erkennt man eine leichte Verbreiterung. Dies ist für den Fall  $T_S = 350$  °C am ausgeprägtesten. Die direkte Gitterfehlانpassung zwischen  $\text{GaAs}$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$  ist mit +0,4 % äußerst gering, zieht man, wie eingangs erläutert, in Betracht, dass eine  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Einheitszelle auf zwei  $\text{GaAs}$ -Einheitszellen Platz findet. Ein pseudomorphes Wachstum, bei dem die aufgewachsene Schicht den Gitterparameter des Substrates annimmt, ohne Defekte durch Versetzungen einzubauen, ist für dünne Schichten daher denkbar. Die zuvor beschriebenen sehr stark ausgeprägten RHEED-Oszillationen sind ein weiterer Fakt, der für diese These spricht. Zu erwähnen ist auch hier, dass von der Si-Schutzschicht keine symmetrischen Röntgenreflexe erzeugt werden.

Entsprechende Reflexe, die auf die Präsenz einer hexagonalen  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Phase hinweisen, sind nicht vorhanden. Beim Wachstum von  $\text{La}_2\text{O}_3$  auf  $\text{Si}(111)$  konnte beobachtet werden, dass sich die kubische Phase des  $\text{La}_2\text{O}_3$  bevorzugt am Interface ausbildet, während die hexagonale Phase anschließend darüber aufwächst.[92] Ob dieser Effekt für das Wachstum auf  $\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Substraten zutrifft, könnte nur beispielsweise mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie geklärt werden.



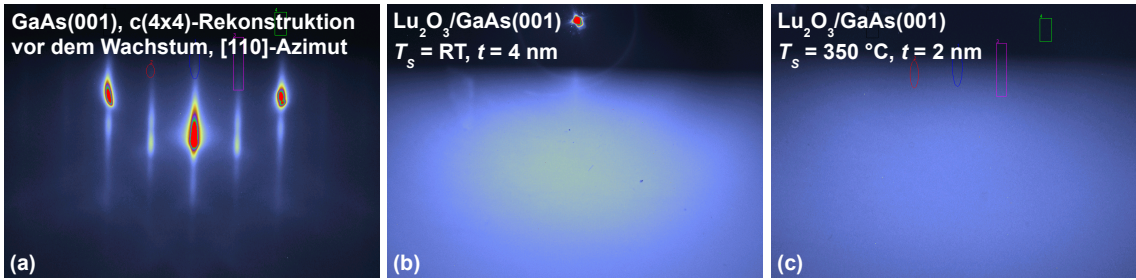
**Abbildung 4.8:** Normierte Messkurven der Röntgenreflektivität der auf GaAs(111)B gewachsenen  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schichten mit kontinuierlich ansteigender Wachstumstemperatur  $T_S$ . Die durchgezogene Linie entspricht den jeweiligen Messpunkten, die gestrichelte Linie zeigt die zugehörige Simulationskurve.

Auch für diese Schichtstrukturen wurden Röntgenreflektivitätskurven aufgenommen und anschließend simuliert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.8 zusammengestellt. Für alle Wachstumstemperaturen der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht können die Simulationsdaten gut an die Messkurven angepasst werden. Dies gilt insbesondere für den vorderen Teil der Kurven bis etwa  $L = 0,3$  rlu. In Tabelle 4.3 sind alle ermittelten Simulationsparameter für die  $\text{La}_2\text{O}_3$ - und Si-Schutzschichten getrennt aufgelistet. Für die Dichte  $\rho$  der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schichten wurden generell Werte kleiner als die theoretisch zu erwartenden  $6,51\text{ g/cm}^3$  bestimmt, lediglich für den Fall  $T_S = 350\text{ °C}$  liegt sie nahe am Literaturwert. Dies könnte ein Zeichen dafür sein, dass eine Mindestwachstumstemperatur nötig ist, um stöchiometrisch korrektes  $\text{La}_2\text{O}_3$  auf GaAs-Substraten zu wachsen. Die ermittelten Schichtdicken des  $\text{La}_2\text{O}_3$  streuen ebenfalls stark um die zu erwartenden nominellen Werte. Dies könnte auf Fluktuationen in den Flussraten beim Wachstum zurückzuführen sein. Wie zuvor erläutert, wurden jedoch gerade bei

Wachstumstemperatur $T_S$	Simulationsparameter					
	$\text{La}_2\text{O}_3$			amorphes Si-Cap		
	$\rho$ [ $\text{g/cm}^3$ ]	$t$ (nominell) [nm]	$rms$ [nm]	$\rho$ [ $\text{g/cm}^3$ ]	$t$ [nm]	$rms$ [nm]
RT	4,1	2,0 (4)	0,9	2,1	9,3	1,7
100 °C	3,9	6,5 (4)	0,5	2,3	10,4	0,5
200 °C	4,5	4,6 (5)	1,5	2,3	10,8	0,8
350 °C	5,6	5,9 (5)	1,6	2,5	11,2	1,6

**Tabelle 4.3:** Simulationsparameter der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schichten gewachsen auf GaAs(111)B. Simuliert wurden die Röntgenreflektivitätskurven der Abbildung 4.8.





**Abbildung 4.9:** RHEED-Bilder der (a)  $c(4 \times 4)$ -Rekonstruktion der GaAs(001)-Ausgangsoberfläche, (b) nach Wachstum einer  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schicht mit nomineller Schichtdicke  $t = 4$  nm, gewachsen bei RT und (c) nominell 2 nm  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  gewachsen bei  $T_s = 350$  °C. Die farbigen Rechtecke sind Integrationsfelder zur Messung möglicher RHEED-Oszillationen, diese wurden jedoch nicht beobachtet. Alle drei Abbildungen zeigen jeweils den [110]-Azimut der Oberfläche.

diesen Experimenten äquidistante RHEED-Oszillationen beobachtet (Abb. 4.5(b)), die auf eine hohe Qualität der Schichten und konstante Wachstumsraten hinweisen. Zu vermuten ist also eher eine unkorrekte Simulation, da das Verfahren insbesondere für sehr dünne Schichten fehleranfällig ist. Die Rauigkeiten der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schichten weisen weiterhin niedrige Werte auf, ein zusätzliches Zeichen für qualitativ hochwertiges Wachstum.

Äußerst reproduzierbare Daten wurden für die Si-Schichten erzeugt. Die Schichtdicken weisen geringe Streuung auf, besonders die Werte der Dichte von Si liegen konstant sehr nahe am Literaturwert von  $2,33 \text{ g/cm}^3$ . [102]

## 4.1.2 Lutetiumoxid $\text{Lu}_2\text{O}_3$

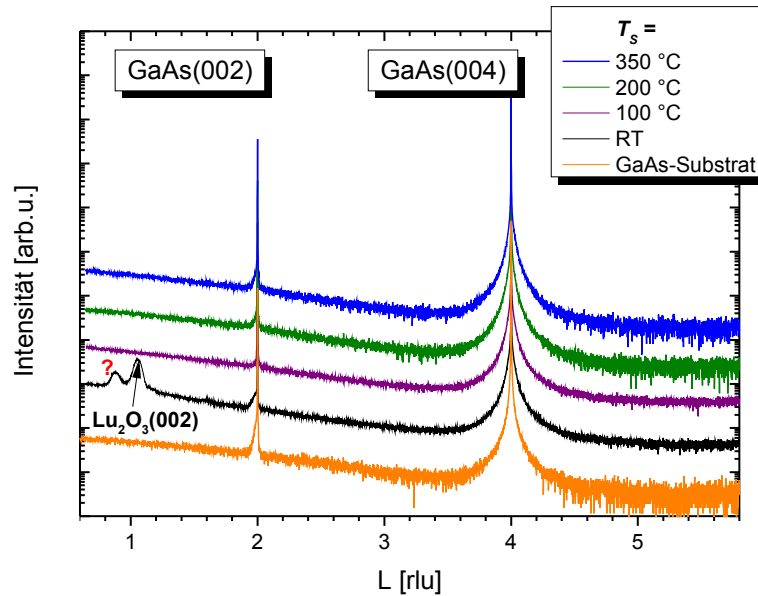
Weitere Experimente bezüglich des Wachstums eines Seltenerdoxids auf GaAs-Substraten wurden mit Lutetiumoxid  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  durchgeführt. Diese Verbindung besitzt eine kubische Kristallstruktur mit einem Gitterparameter von  $a = 10,391 \text{ \AA}$ . [103] Die Gitterfehlانpassung  $f$  von  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  zu GaAs beträgt damit nach Glg. 2.1 mehr als -8 %. Die Gleichgewichtstheorie nach Matthews-Blakeslee erlaubt die Vorhersage einer kritischen Schichtdicke, bis zu der pseudomorphes Wachstum zwischen stark gitterfehlangepassten Verbindungen noch möglich ist, bevor die Verspannungen durch Gitterfehler abgebaut werden. [104] Für eine Fehlanpassung dieser Größe liegt die kritische Dicke für  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  auf GaAs im Bereich weniger Monolagen.

Bei den im Folgenden untersuchten Proben wurde als Wachstumsparameter erneut eine Substrattemperatur  $T_s$  zwischen RT und 350 °C gewählt. Die nominelle Schichtdicke variierte für die Proben zwischen 2 und 8 nm, der Sauerstoffpartialdruck lag im Mittel bei  $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$  mbar. Die physikalische Dichte des Materials beträgt  $9,41 \text{ g/cm}^3$ . [102]

### 4.1.2.1 $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(001)$

In einer ersten Reihe von Experimenten wurden  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schichten auf der  $c(4 \times 4)$ -rekonstruierten GaAs(001)-Oberfläche gewachsen. Abbildung 4.9(a) zeigt das RHEED-Muster der GaAs(001)-Ausgangsoberfläche im [110]-Azimut. Neben den scharfen CTRs sind die zu-

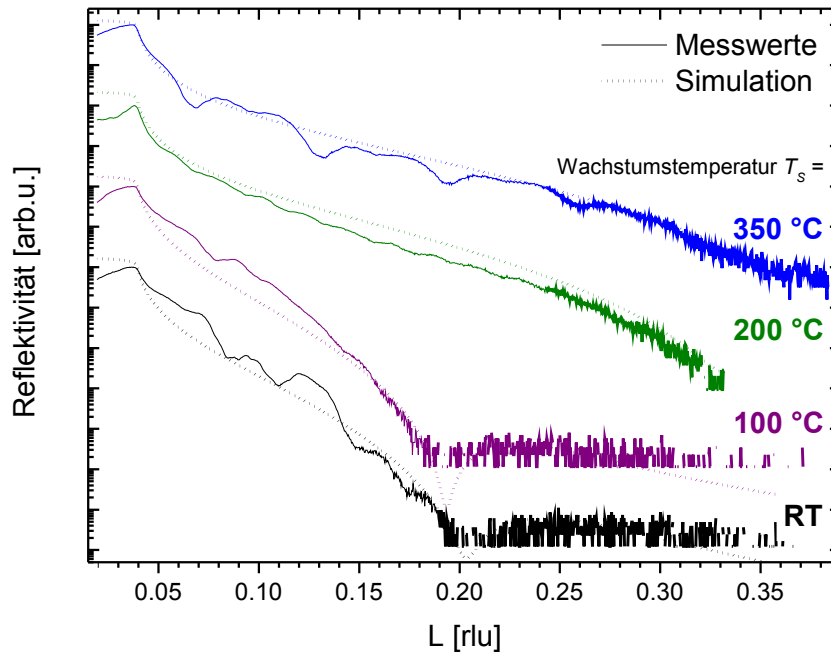




**Abbildung 4.10:** Symmetrische  $\omega$ - $2\theta$ -Röntgenkurven der Probenserie mit  $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(001)$ , abhängig von der Substrattemperatur  $T_S$  im Bereich zwischen RT und 350 °C. Die Schichtdicke der  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schichten beträgt nominell 2-4 nm. Zum Vergleich ist die Messkurve eines  $\text{GaAs}(001)$ -Substrates inklusive Pufferschicht beigefügt. Die einzig nachweisbare *out-of-plane*-Beziehung der  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schicht ist anhand des  $\text{Lu}_2\text{O}_3(002)$ -Reflexes für die bei RT gewachsene Probe zu sehen.

sätzlichen Reflexe der  $c(4\times 4)$ -Rekonstruktion deutlich zu erkennen. In der Teilabbildung (b) ist das RHEED-Muster der Probenoberfläche im selben Azimut nach Wachstum einer nominell 4 nm dicken  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schicht gewachsen bei RT zu sehen. Es sind keinerlei Merkmale mehr erkennbar, weder Ringe, die auf polykristallines Wachstum schließen lassen, noch etwaige Transmissionsreflexe, die auf Inseln auf der Oberfläche hinweisen könnten. Stattdessen ist das Bild ausschließlich diffus ausgeleuchtet, die Oberfläche ist vollständig von amorpher Struktur. Das gleiche Resultat ist für eine 2 nm dicke  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schicht, die bei  $T_S = 350$  °C gewachsen wurde zu erkennen (Abb. 4.9(c)). Auch hier ist lediglich ein diffuses RHEED-Bild zu sehen, das auf eine amorphe Oberfläche schließen lässt. Dieser Effekt konnte auch bei allen anderen gewachsenen Proben mit  $T_S = 100$  °C bzw.  $T_S = 200$  °C beobachtet werden und ist somit unabhängig von  $T_S$  für den hier untersuchten Temperaturbereich.

In Abbildung 4.10 sind in Abhängigkeit von der Substrattemperatur  $T_S$  symmetrische  $\omega$ - $2\theta$ -Röntgenbeugungskurven aller Proben dieser Serie dargestellt, bei der  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  auf  $\text{GaAs}(001)$ -Substraten gewachsen wurde. Zum Vergleich ist außerdem derselbe Messbereich für ein reines  $\text{GaAs}(001)$ -Substrat einschließlich der darauf gewachsenen Pufferschicht eingefügt. Eine Aussage über die *out-of-plane*-Beziehung zwischen Schicht und Substrat kann allenfalls für die bei RT gewachsene Probe getroffen werden. Hier kann der relativ intensive  $\text{Lu}_2\text{O}_3(002)$ -Reflex bei  $L = 1,05$  rlu beobachtet werden. Die  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schicht ist also zumindest teilweise unverkippt auf dem  $\text{GaAs}(001)$ -Substrat aufgewachsen. Unmittelbar neben dem  $\text{Lu}_2\text{O}_3(002)$ -Schichtreflex ist ein zweiter Reflex bei  $L = 0,88$  rlu zu sehen (markiert mit einem roten Fragezeichen), der jedoch keiner bekannten  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Orientierung zugeord-



**Abbildung 4.11:** Röntgenreflektivitätskurven der gewachsenen  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schichten auf GaAs(001) in Abhängigkeit von der Substrattemperatur  $T_S$ . Durchgezogene Linien stellen Messdaten dar, die gestrichelte entsprechen einer Simulation, deren gefundene Parameter in Tabelle 4.4 zusammengestellt sind.

net werden konnte. Die leichte Verbreiterung des GaAs(002)-Reflexes für diese Messkurve ist kein Hinweis auf eine weitere  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Phase, da durch Vergleich mit der orangenen Substratkurve deutlich wird, dass diese dasselbe Merkmal aufweist.

Für alle anderen Wachstumstemperaturen sind keine zusätzlichen Reflexe sichtbar. Wie zuvor gezeigt, wiesen schon die RHEED-Aufnahmen der  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Oberfläche für alle gewachsenen Proben, vom diffusen Hintergrund abgesehen, keinerlei Muster auf, die Informationen über eine epitaktische Beziehung zum Substrat enthalten könnten. Stattdessen waren sämtliche Oberflächen von amorpher Struktur, es ist also wenig überraschend, dass auch in den Röntgenbeugungsaufnahmen keine weiteren Hinweise auf die epitaktische Struktur der Proben zu finden sind. Interessant ist dagegen der Fakt, dass beim Wachstum von  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  auf GaAs(001) ausschließlich bei einer bei RT gewachsenen Probe eine epitaktische Beziehung nachweisbar ist, während es für  $\text{La}_2\text{O}_3$  erst bei höheren Wachstumstemperaturen um  $T_S = 350\text{ °C}$  zu einer stärkeren Ausprägung epitaktischer *out-of-plane*-Orientierungen gekommen ist. Einen möglichen Erklärungsansatz liefert wiederum die sehr große Gitterfehl-anpassung von  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  zu GaAs von mehr als -8 %, die zu einem anderen Wachstumsmodus geführt haben könnte. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass sich während des Wachstums Orientierungen auf dem Substrat gebildet haben, die mittels der hier vorgestellten symmetrischen Röntgenbeugung nicht zugänglich sind.

Das Vorhandensein einer vollständig amorphen  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schicht kann nicht durch Röntgenbeugung nachgewiesen werden. Daher wurden Röntgenreflektivitätskurven derselben Probenserie aufgenommen. Diese sind in Abbildung 4.11 zusammengestellt.

Der Verlauf der Messkurven ist äußerst ungewöhnlich. Weder sind eindeutige Minima bzw. Maxima erkennbar, noch wird eine klare Periodizität der Oszillationen ersichtlich. Al-

Wachstums- temperatur $T_S$	Simulationsparameter		
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$t$ (nominell) [nm]	$rms$ [nm]
RT	6,8	2,9 (4)	1,0
100 °C	6,4	3,2 (4)	1,1
200 °C	8,3	1,8 (2)	0,5
350 °C	9,3	1,4 (2)	0,4

**Tabelle 4.4:** Die ermittelten Simulationsparameter der Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten, gewachsen auf GaAs(001)-Substraten, in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur  $T_S$ . Die zugehörigen Mess- und Simulationskurven sind in Abbildung 4.11 dargestellt.

lenfalls für die zwei niedrigsten Wachstumstemperaturen  $T_S = \text{RT}$  und 100 °C sind Oszillationen der richtigen Größenordnung sichtbar, die auf eine gewachsene Schicht auf dem Substrat hinweisen. Beide Kurven weisen ein Minimum bei  $L = 0.2$  rlu auf. Die nominell gewachsene Schichtdicke dieser Proben beträgt 4 nm. Die zwei übrigen Proben zeigen schwache Schichtdickenoszillationen, deren Periodizität jedoch keiner sinnvollen Größe zugeordnet werden kann. Auch ist die Lage der Minima und Maxima der Oszillationen sehr unregelmäßig, was selbst mit einem komplexen Mehrschichtsystem nicht erklärt werden kann. Die nominell zu erwartende Schichtdicke beider Proben ist mit 2 nm sehr gering, was eine mögliche Ursache für das Fehlen klarer Oszillationen der korrekten Größenordnung sein könnte.

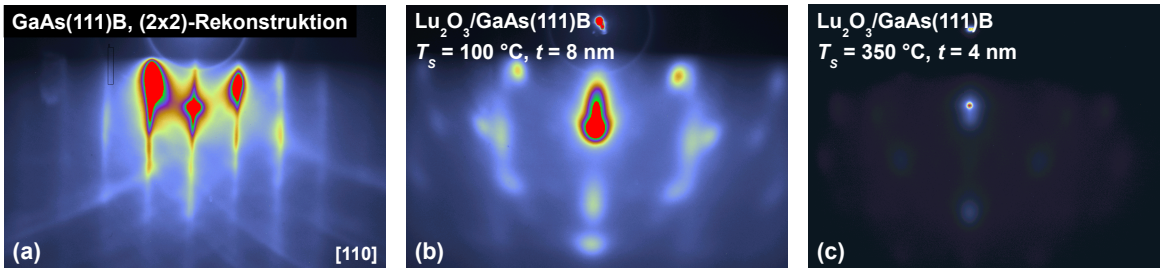
Die Simulationen (gestrichelte Linien in Abbildung 4.11) geben den Kurvenverlauf der Reflektivitätsmessungen nur grob wider. Wie zu erwarten, lassen sich die Messdaten der Proben mit niedriger Wachstumstemperatur noch am ehesten sinnvoll anpassen, da diese ein ausgeprägtes Minimum für die Schichtdickenoszillationen aufweisen. Die Simulationskurven für höhere  $T_S$  mitteln die Daten praktisch nur noch über den gesamten Messbereich.

In Tabelle 4.4 sind die gefundenen Simulationsparameter der berechneten Kurven noch einmal zusammengestellt. Die theoretisch zu erwartende Dichte  $\rho$  von 9,41 g/cm<sup>3</sup> wird nur für die Probe mit  $T_S = 350$  °C annähernd erreicht, für alle anderen Proben wird sie zu gering abgeschätzt. Die Simulation der Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichtdicke  $t$  ergibt Werte nahe an den nominell zu erwartenden. Anzumerken ist, dass eine Simulation solch geringer Schichtdicken sehr fehleranfällig ist, da gerade einmal eine Oszillation in den Messdaten für das Anpassen zur Verfügung steht.

Die simulierten Rauigkeiten der Schichten ergeben sinnvolle Werte, überdecken also nicht die Schichtdicke selbst und sind vergleichbar mit den zuvor bestimmten Resultaten von La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf GaAs(001)-Substraten.

#### 4.1.2.2 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaAs(111)B

Ein letzte Versuchsreihe bezüglich des Wachstums von Seltenerdoxiden auf GaAs-Substraten wurde für den Fall der Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaAs(111)B-Struktur durchgeführt. In Abbildung 4.12 sind exemplarische RHEED-Bilder vor und nach dem Wachstum einer Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht auf GaAs(111)B im [110]-Azimut dargestellt. In Abbildung 4.12(a) ist noch einmal die GaAs-Ausgangsoberfläche mit der (2×2)-Rekonstruktion zu sehen. Daneben ist in 4.12(b) derselbe Azimut für eine Probe aufgeführt, bei der nominell 8 nm Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei einer Wachstumstemperatur von  $T_S = 100$  °C abgeschieden wurden. Das Muster weist zahlreiche punktförmige



**Abbildung 4.12:** (a) Die  $(2 \times 2)$ -rekonstruierte GaAs(111)B-Ausgangsoberfläche im  $[110]$ -Azimut vor dem Wachstum und (b) die  $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Oberfläche nach dem Wachstum einer nominell 8 nm dicken  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  gewachsen bei  $T_S = 100^\circ\text{C}$  im selben Azimut. In (c) ist das RHEED-Muster einer bei  $T_S = 350^\circ\text{C}$  gewachsenen nominell 4 nm dicken  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schicht zu sehen.

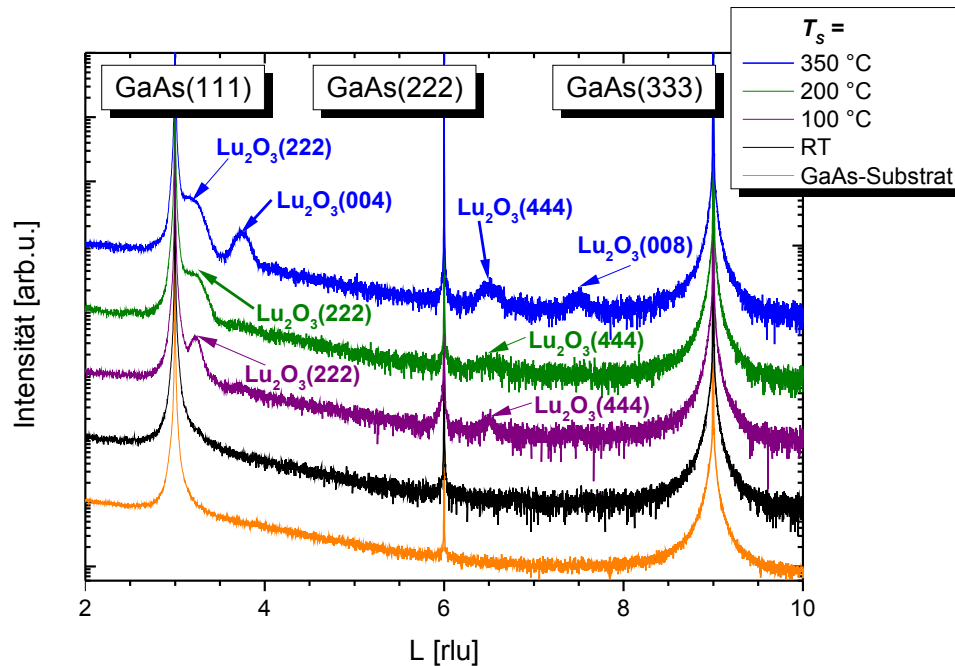
Reflexe auf, die jedoch nicht auf einem Laue-Kreis angeordnet sind, sondern auf Transmission des Elektronenstrahls hinweisen. Weiterhin sind diese Reflexe sowohl in paralleler als auch senkrechter Richtung relativ zur Probenoberfläche diffus begrenzt. Außerdem sind sehr schwache Ringe im Muster zu erkennen. Dies ist ein Hinweis auf die Ausbildung polykristalliner Inseln auf der Substratoberfläche.

Die Teilabbildung 4.12(c) zeigt das RHEED-Bild nach dem Wachstum einer nominell etwa 4 nm dicken  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schicht, die bei  $T_S = 350^\circ\text{C}$  auf dem GaAs(111)B-Substrat abgeschieden wurde. Neben dem spekularen Reflex ist nur im unteren Bereich der Abbildung ein äußerst schwacher, diffus verteilter Reflex zu erkennen. Darüber hinaus ist der Schirm kaum ausgeleuchtet. Die Probenoberfläche streut den Elektronenstrahl sehr stark, die  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schicht ist folglich überwiegend von amorpher Struktur.

Abbildung 4.13 zeigt symmetrische  $\omega$ - $2\theta$ -Röntgenbeugungskurven für den vollständigen Probensatz dieser Versuchsreihe. Variiert wurde, wie eingangs erläutert, die Wachstumstemperatur  $T_S$  in einem Bereich zwischen RT und  $350^\circ\text{C}$ . Zum Vergleich ist wiederum die Röntgenkurve eines reinen GaAs(111)B-Substrates einschließlich der darauf gewachsenen Pufferschicht der Grafik beigefügt (orange Kurve).

Für die bei RT gewachsene Probe (schwarz) sind neben den Substratreflexen keinerlei zusätzliche Reflexe zu erkennen. Wird die Substrattemperatur auf  $T_S = 100^\circ\text{C}$  erhöht (violett), ist dagegen eindeutig eine epitaktische Beziehung zwischen  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schicht und Substrat nachweisbar. Bei  $L = 3,23$  rlu ist der  $\text{Lu}_2\text{O}_3(222)$ - und gleichzeitig bei  $L = 6,50$  rlu der  $\text{Lu}_2\text{O}_3(444)$  höherer Ordnung aufgetaucht, die Hauptoberflächenorientierung der  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schicht hat also die des GaAs(111)B-Substrates angenommen. Prinzipiell ändert sich an dieser epitaktischen Beziehung nichts, wenn die Substrattemperatur weiter auf  $T_S = 200^\circ\text{C}$  erhöht wird (grüne Kurve). Sowohl der  $\text{Lu}_2\text{O}_3(222)$ - als auch der  $\text{Lu}_2\text{O}_3(444)$ -Reflex sind eindeutig nachweisbar, sie sind allerdings von etwas schwächerer Intensität. Der  $\text{Lu}_2\text{O}_3(222)$ -Reflex ist darüber hinaus nicht mehr deutlich separiert neben dem GaAs(111)-Reflex zu sehen, sondern als leichte Schulter erkennbar. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die nur halb so dicke Schicht von nominell 4 nm zurückzuführen.

Bei einer Wachstumstemperatur von  $T_S = 350^\circ\text{C}$  sind deutliche Veränderungen in der Röntgenkurve gegenüber den vorherigen Experimenten zu registrieren. Die zur (111)-Oberflächenorientierung zugehörigen  $\text{Lu}_2\text{O}_3(222)$ - und  $\text{Lu}_2\text{O}_3(444)$ -Reflexe sind zwar nach wie vor sichtbar, zusätzlich erscheinen jedoch bei  $L = 3,75$  rlu bzw.  $L = 7,50$  rlu der  $\text{Lu}_2\text{O}_3(004)$ -

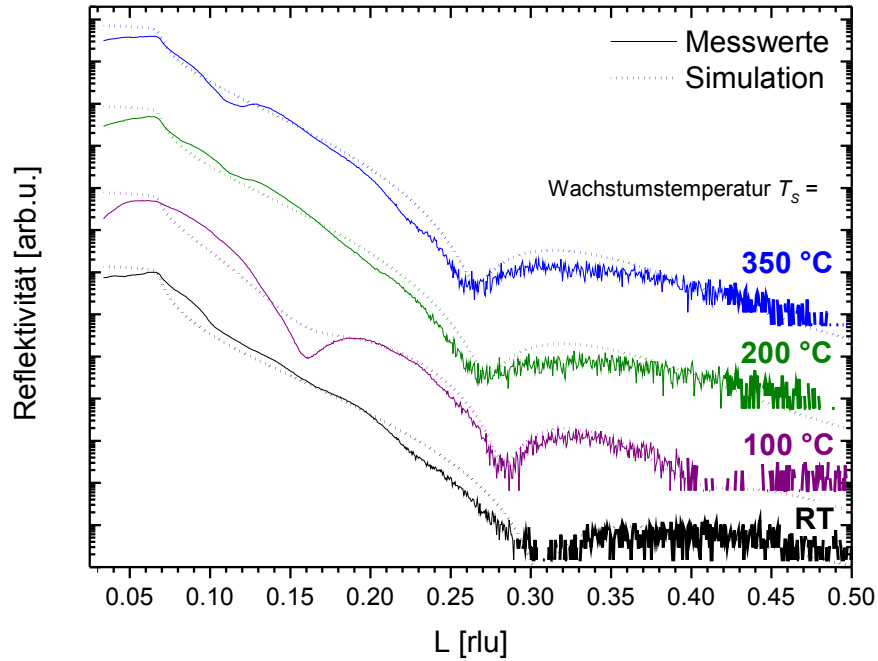


**Abbildung 4.13:** Symmetrische  $\omega$ - $2\theta$ -Röntgenbeugungskurven für die gewachsenen Schichtstrukturen  $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$  mit variiertem Wachstumstemperatur  $T_S$ . Die Schichtdicken der  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schichten betragen nominell zwischen 3 und 8 nm. Zwei verschiedene Oberflächenorientierungen abhängig von  $T_S$  sind nachweisbar: (111) und (001). Die orangene Kurve zeigt die Beugungskurve eines reinen  $\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Substrates inklusive der Pufferschicht.

bzw.  $\text{Lu}_2\text{O}_3(008)$ -Reflex. Es hat sich folglich eine weitere Oberflächenorientierung gebildet, bei der die  $[001]_{\text{Lu}_2\text{O}_3}$ -Richtung parallel zur Wachstumsrichtung liegt. Interessanterweise konnten gerade für diese Probe aus dem in Abb. 4.12(c) gezeigten RHEED-Bild keine verwertbaren Informationen über epitaktisches Wachstum gewonnen werden. Hier war ein fast vollständig diffus ausgeleuchteter RHEED-Schirm zu sehen.

Alle vier in den Röntgenbeugungskurven gezeigten Proben wurden weiterhin mittels Röntgenreflektometrie untersucht. Die Messkurven sind in Abbildung 4.14 zusammengestellt, wobei durchgezogene Linien wiederum die Messdaten und gestrichelte Linien die zugehörigen Simulationskurven zeigen. Es zeigt sich, dass die gemessene Intensität in Reflexion sehr schnell abklingt. Die  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schichten sind daher vermutlich von geringer Kristallqualität. Insbesondere die Schichtdickenoszillationen werden durch die jeweilige Simulationskurve jedoch korrekt wiedergegeben.

In Tabelle 4.5 sind die ermittelten Simulationsparameter aufgeführt. Die Dichte des Materials wird grundsätzlich zu gering ermittelt, für höhere Substrattemperaturen  $T_S$  nähert sie sich jedoch dem Literaturwert von  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  im Volumenkristall von  $9,41 \text{ g/cm}^3$  allmählich an.[102] Eventuell wurden also Reaktionsprodukte an der Grenzfläche zum Substrat oder an der Oberfläche nicht berücksichtigt, die nun zu einer abweichenden Dichte in der Schicht führen. Die modellierte Schichtdicke  $t$  stimmt sehr gut mit den erwarteten nominellen Werten überein. Die Rauigkeiten liegen in dem Bereich, der schon für die auf  $\text{GaAs}(001)$  gewachsenen  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schichten beobachtet wurde. Wie auch bei den zuvor gewachsenen  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schichten gelingt die Simulation für den Fall der  $\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Substratoberfläche



**Abbildung 4.14:** Röntgenreflektivitätskurven der gewachsenen  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schichten auf GaAs(111)B in Abhängigkeit von der Substrattemperatur  $T_S$ . Durchgezogene Linien stellen Messdaten dar, die gestrichelte entsprechen einer Simulation, deren gefundene Parameter in Tabelle 4.5 zusammengestellt sind.

deutlich besser, als bei GaAs(001).

Wachstums- temperatur $T_S$	Simulationsparameter		
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$t$ (nominell) [nm]	$rms$ [nm]
RT	6,9	3,4 (3)	1,1
100 °C	6,9	7,3 (8)	1,2
200 °C	7,5	3,9 (4)	1,2
350 °C	7,8	4,0 (4)	1,1

**Tabelle 4.5:** Simulationsparameter der  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schichten gewachsen auf GaAs(111)B in Abhängigkeit von der Substrattemperatur  $T_S$ . Die entsprechenden Kurven sind in Abb. 4.14 zusammen mit den Messdaten aufgeführt.

### 4.1.3 Zusammenfassung

Grundsätzlich konnte epitaktisches Wachstum von dünnen  $\text{La}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schichten auf beiden Substratorientierungen GaAs(001) und GaAs(111)B realisiert werden. Die Qualität der Schichten variiert jedoch bezüglich der Kristallinität zum Teil erheblich.

Für das Wachstum von  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  auf GaAs wurde eine vergleichsweise schlechte Kristallqualität der  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schichten festgestellt. Ausgehend von den RHEED-Bildern waren im Falle von GaAs(001) überwiegend amorphe Oberflächen zu beobachten. Lediglich für das Wachstum bei RT konnte mittels Röntgenbeugung eine eindeutige kristalline Phase nachgewiesen werden. Dagegen konnte für die auf den GaAs(111)B-Substraten gewachsenen  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schichten abhängig von der Substrattemperatur  $T_S$  zwei verschiedene *out-of-plane*-Orientierungsbeziehungen beobachtet werden. Hier konnte einmal mehr bestätigt werden, dass (111)-orientierte Ausgangsoberflächen offensichtlich das epitaktische Wachstum der Seltenerdoxide begünstigen. Das gleichzeitige Auftreten zweier *out-of-plane*-Orientierungen in derselben Schicht könnte sich als Nachteil für das sich anschließende Wachstum der ferromagnetischen Schicht herausstellen. Ein kontrolliertes Wachstum mit eindeutig definierter Schichtorientierung ist unabdingbar für eine hohe Kristallqualität der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Injektorschicht und somit für weitere potentielle Experimente zur effektiven Spininjektion.

Im Falle der  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(001)$ -Strukturen konnte abhängig von der Wachstumstemperatur und vom Sauerstoffpartialdruck sowohl die kubische als auch die hexagonale Phase des  $\text{La}_2\text{O}_3$  beobachtet werden. Beide Phasen traten zudem in unterschiedlichen *out-of-plane*-Orientierungen relativ zum GaAs-Substrat auf. Auch für diese Schichten gilt, dass das kontrollierte Einstellen der Schichtorientierung Grundvoraussetzung für epitaktisches Wachstum der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht von möglichst hoher Qualität ist.

Als aussichtsreichster Kandidat unter den hier vorgestellten Strukturen hat sich die Kombination  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$  herausgestellt. Die nahezu perfekt ausgebildeten CTRs in den RHEED-Bildern sprechen für äußerst glatte, homogen gewachsene Schichten, was sich nachfolgend auch anhand der AFM-Aufnahmen zeigte. Insbesondere aber die ausgeprägten RHEED-Oszillationen, welche über einen langen Zeitraum während des Wachstums beobachtet werden konnten, bestätigen das zweidimensionale, epitaktische Schicht-für-Schicht-Wachstum. Dass die *ex-situ* angefertigten Röntgenreflektometrieaufnahmen von den simulierten Kurven optimal wiedergegeben werden, ist ein weiterer Punkt der für die Verwendung der  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Struktur als Ausgangsoberfläche für weitergehende Wachstumsexperimente spricht.



## 4.2 FM/HL-Strukturen mit einer $\text{La}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht

Wie im vorherigen Abschnitt zusammenfassend erläutert, sollen nun aufbauend auf den Erfahrungen zum Wachstum der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schichten Hybridstrukturen realisiert werden, bei denen auf einem GaAs(111)B-Substrat das  $\text{La}_2\text{O}_3$  als Tunnelbarriere und  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  als Injektorschicht fungieren. In typischen Tunnelstrukturen beträgt die Schichtdicke der Tunnelbarriere maximal einige wenige Nanometer, daher wurde für alle folgenden Experimente eine  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schichtdicke  $d = 2$  nm gewählt. Die Substrattemperatur betrug während des Wachstums  $T_S = 350$  °C, der Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$  mbar.

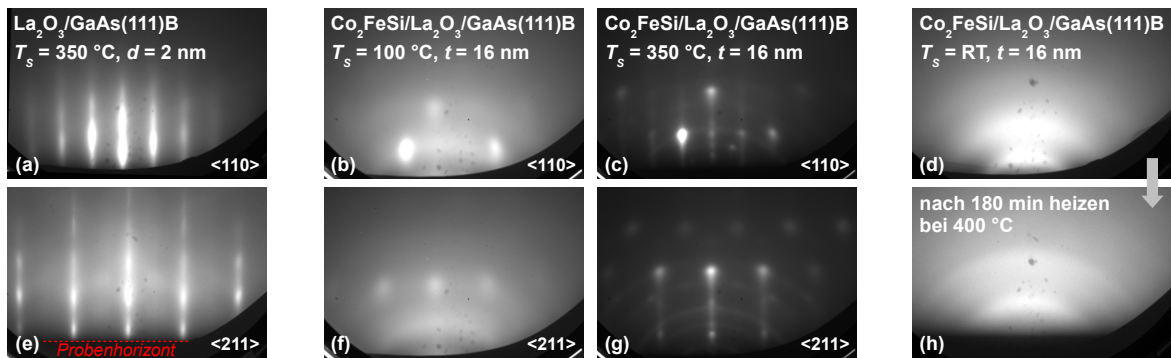
Das stöchiometrische MBE-Wachstum der ternären  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Verbindung ist nicht trivial. Die Flussraten dreier Effusionszellen für Co, Fe und Si müssen über ihre jeweilige Betriebstemperatur exakt bestimmt werden, sodass die entsprechenden Molekularflüsse auf der Probenoberfläche ein Verhältnis von 2 : 1 : 1 einnehmen. Ein Verfahren beschreibt beispielsweise [54]. Zunächst werden über mehrere Experimente hinweg die Wachstumsparameter der binären *bcc*-Verbindung  $\text{Co}_{0.66}\text{Fe}_{0.34}$  optimiert. Deren Komposition wird durch Vergleich des mittels Röntgenbeugung gemessenen Gitterparameters mit dem Literaturwert bestimmt.[105] Dabei muss die tetragonale Verzerrung des  $\text{Co}_{0.66}\text{Fe}_{0.34}$  auf dem GaAs(001)-Substrat berücksichtigt werden. Ist das korrekte Verhältnis von Co zu Fe von 2 : 1 gefunden, werden diese Molekularflüsse festgehalten. Anschließend kann Si hinzugefügt werden, bis stöchiometrisches  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  vorliegt. Dies ist aufgrund der praktisch gleichgroßen Gitterparameter von  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  und GaAs genau dann der Fall, wenn beispielsweise der  $\text{Co}_2\text{FeSi}(004)$ -Beugungsreflex auf exakt derselben Position wie der GaAs(004)-Substratreflex liegt.

### 4.2.1 Strukturelle Charakterisierung

Abbildung 4.15 zeigt RHEED-Bilder der verschiedenen Wachstumsschritte der  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Strukturen unmittelbar nach dem Wachstum der jeweiligen Schicht. In den Teilabbildungen 4.15(a) und (e) ist die Oberfläche der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht jeweils in einem  $\langle 110 \rangle$  bzw.  $\langle 211 \rangle$ -Azimut zu sehen. Die Dicke  $d$  der Schicht beträgt, wie zuvor erwähnt, für diese und alle anderen Proben dieser Serie 2 nm. Beide Azimute weisen scharfe streifenförmige Muster auf, die CTRs sind nur schwach von punktförmigen Reflexen durchsetzt. Es sind keinerlei Anzeichen von polykristallinen Ringen zu erkennen. Die Schicht weist also eine glatte Oberfläche hoher Kristallinität auf.

Nach dem Wachstum der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schichten erfolgte der Rücktransport der Proben zum PDI und das Einschleusen in die Wachstumskammer für das Wachstum metallischer Verbindungen. In den Abbildungen 4.15(b) und (f) sind RHEED-Bilder einer Probe in den  $\langle 110 \rangle$ - bzw.  $\langle 211 \rangle$ -Azimuten zu sehen, bei der die  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht bei einer Wachstumstemperatur von  $T_S = 100$  °C auf der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht gewachsen wurde. Die nominelle Schichtdicke beträgt wie für alle anderen Proben  $t = 16$  nm. Eindeutig erkennbar sind in beiden Azimuten diffus begrenzte, punktförmige Reflexe, deren horizontale Abstände mit denen der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Reflexe übereinstimmen. Daneben sind eindeutig polykristalline Ringe besonders intensiv nahe am Probenhorizont zu sehen. Der Hintergrund des RHEED-Schirmes ist diffus ausgeleuchtet, die Schicht weist also neben einigen epitaktisch gewachsenen Domänen auch einen hohen Anteil von amorpher Struktur auf.



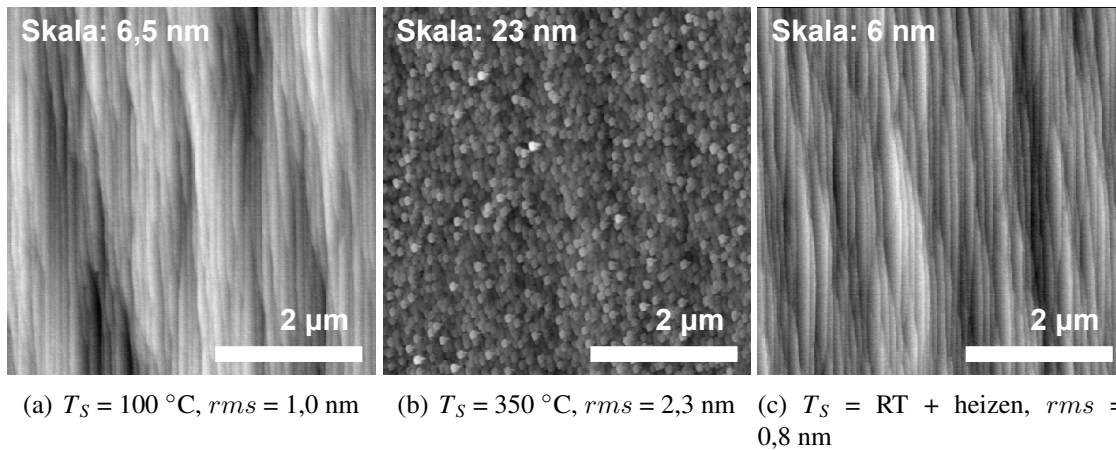


**Abbildung 4.15:** RHEED-Bilder der  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Strukturen zwischen den einzelnen Wachstumsschritten. (a) und (e) zeigen die Probenoberfläche nach dem Wachstum der nominell 2 nm dicken  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht, alle anderen die Oberfläche nach dem weiteren Überwachsen mit einer nominell 16 nm dicken  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht bei verschiedenen Wachstumstemperaturen  $T_S$ .

Wird die Substrattemperatur  $T_S$  für das Wachstum der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht auf  $T_S = 350\text{ °C}$  erhöht, ergibt sich, wie in den Abbildungen 4.15(c) und (g) gezeigt, ein deutlich kontrastreicheres RHEED-Bild. Die zuvor bei niedriger Wachstumstemperatur beobachteten Reflexe tauchen an unveränderter Position auf, an der epitaktischen Beziehung hat sich daher prinzipiell nichts geändert. Allerdings erscheinen daneben auch scharfe, intensive CTRs vor dem dunklen Hintergrund, der Anteil amorpher Materials auf der Probenoberfläche hat also signifikant abgenommen, während der (ein-)kristalline zugenommen hat. Auch die polykristallinen Ringe haben deutlich an Intensität verloren.

Beim Wachstum von Heusler-Legierungen auf verschiedensten Substraten bzw. Orientierungen hat sich gezeigt, dass ein an das Wachstum angeschlossenes Tempern der Probe zu höherer atomarer Ordnung der einzelnen Untergitter führen kann.[106, 107] Das Heizen bewirkt weiterhin ein Ausheilen von Gitterdefekten und damit eine Verbesserung der Kristallqualität. Diese Erfahrungen wurden hierauf übertragen, indem bei einer weiteren Probe die  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht bei RT gewachsen und anschließend 180 Minuten lang auf  $400\text{ °C}$  geheizt wurde. Abbildung 4.15(d) zeigt das RHEED-Bild dieser Probe vor dem Tempern und Abb. 4.15(h) unmittelbar danach. Beide Muster weisen unabhängig vom eingestellten Azimut ausschließlich breite Ringe auf, die auf polykristallines Wachstum hindeuten. Punkt- oder streifenförmige Reflexe sind nicht nachweisbar, die Ringe wirken nach dem Heizschritt allenfalls deutlich separierter. Das Tempern der Probe hat zumindest strukturell einen kaum nachweisbaren Einfluss auf die Qualität der Oberfläche der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht.

Nach dem Ausschleusen aus der Wachstumskammer wurde zunächst die Morphologie der Proben mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. In Abbildung 4.16 sind jeweils  $5 \times 5\ \mu\text{m}^2$  große Ausschnitte der Oberfläche der drei Proben mit unterschiedlicher Substrattemperatur  $T_S$  zusammengestellt. Die entsprechende Probe mit  $T_S = 100\text{ °C}$  zeigt Abb. 4.16(a). Deutlich zu erkennen ist die bekannte Terrassenstruktur, wie sie auch für die Oberfläche unmittelbar nach der Substratpräparation beobachtet werden kann (Abb. 3.2(c) im Abschnitt 3). Das Überwachsen mit einer 2 nm dicken  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht und anschließend nominell 16 nm  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  bewirkt bei dieser Temperatur offensichtlich keine sichtbare morphologische Veränderung der Oberfläche. Die *rms*-Rauigkeit ist mit 1,0 nm von derselben Größenordnung,



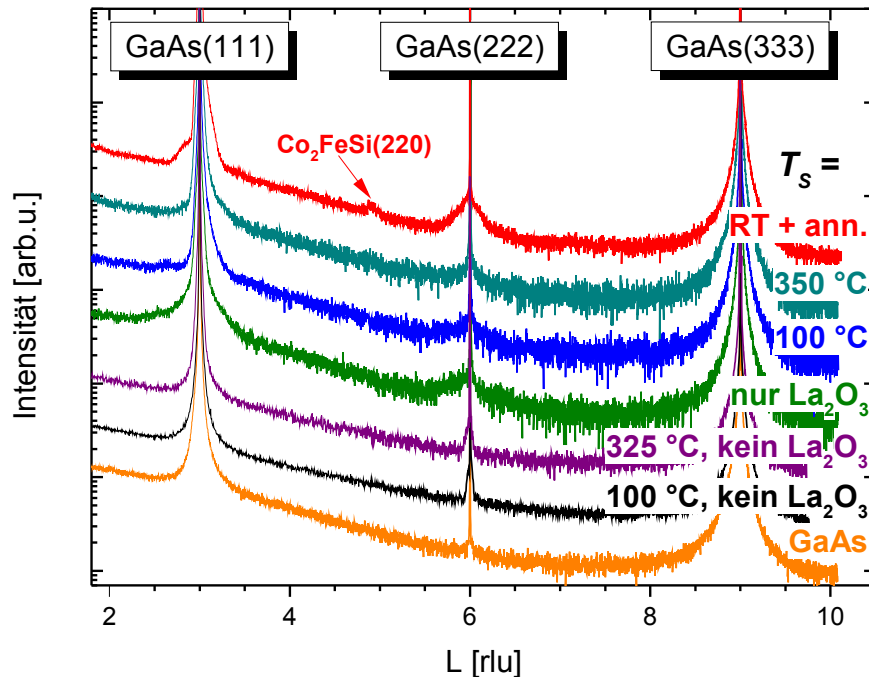
**Abbildung 4.16:** AFM-Aufnahmen für  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Schichtstrukturen, bei denen die Substrattemperatur  $T_S$  während des Wachstums der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht variiert wurde. Die Scangröße beträgt für alle Aufnahmen  $5 \times 5\ \mu\text{m}^2$ , die Höhengskala und die mittlere Rauigkeit  $rms$  des Oberflächenausschnitts ist für jede Aufnahme einzeln angegeben.

wie sie für das reine Substrat mit gewachsener GaAs-Pufferschicht nachgewiesen wurde.

Bei einer Substrattemperatur von  $T_S = 350\text{ °C}$  sind die Terrassen nicht mehr sichtbar (Abb. 4.16(b)). Die komplette Oberfläche ist mit kleinen, etwa 100 bis 150 nm breiten Inseln bedeckt. Solch ausgeprägtes Inselwachstum wird häufig beim Wachstum von Metallen, insbesondere Heusler-Legierungen wie  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  für eine Wachstumstemperatur oberhalb von  $T_S = 200\text{ °C}$  beobachtet. [108, 25] Die mittlere Rauigkeit der Oberfläche ist mit  $rms = 2,3\text{ nm}$  deutlicher höher, als bei der Probe zuvor. Anzumerken ist, dass die Orientierung dieser Inseln offensichtlich nicht statistisch verteilt ist, sondern eine epitaktische Vorzugsrichtung aufweist, die ihnen von der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht vermittelt wird. Dies wurde zuvor anhand der punktförmigen RHEED-Muster erläutert (Abb. 4.15(c)+(g)).

Die Oberfläche der bei RT gewachsenen Probe mit anschließendem Tempern ist in Abbildung 4.16(c) zu sehen. Hier ist wiederum deutlich die Terrassierung des GaAs(111)B-Substrates zu erkennen. Niedrige Wachstumstemperaturen bis einschließlich  $T_S = 100\text{ °C}$  erhalten also offensichtlich die morphologischen Eigenschaften der Substratoberfläche. Ein daran anschließendes Tempern der Probe bei  $400\text{ °C}$  über einen Zeitraum von drei Stunden hat darauf keine Auswirkungen. Die mittlere Rauigkeit der Probe ist mit  $rms = 0,8\text{ nm}$  hier wieder vergleichbar mit der des reinen GaAs(111)B-Substrates.

Eine Zusammenstellung symmetrischer  $\omega$ - $2\theta$ -Röntgenkurven für die verschiedenen Wachstumstemperaturen  $T_S$  der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Die schwarze bzw. violette Kurve zeigen zwei Proben, bei denen die  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht bei  $T_S = 100\text{ °C}$  bzw.  $325\text{ °C}$  direkt auf dem GaAs(111)B-Substrat abgeschieden wurden. Im Vergleich mit der Beugungskurve des reinen GaAs-Substrates (orange) ist nur eine geringe Verbreiterung des GaAs(222)-Reflexes zu erkennen. Aufgrund der praktisch perfekten Gitteranpassung von  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  zum GaAs sind zusätzliche Reflexe, die nicht von den Substratreflexen überlagert werden, nicht zu erwarten. In einer hochaufgelösten Beugungskurve in unmittelbarer Umgebung des GaAs(111)-Reflexes, dargestellt in Abbildung 4.18, weist die Probe mit  $T_S = 100\text{ °C}$  deutlich ausgeprägte Schichtdickenoszillationen auf. Aufgrund geringer Dif-



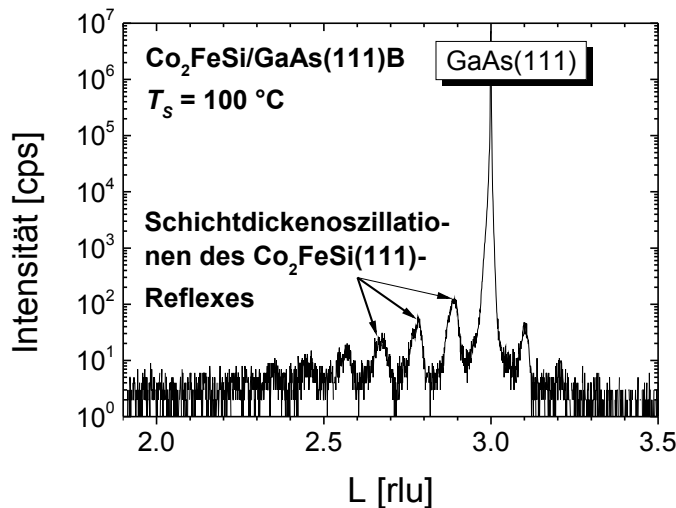
**Abbildung 4.17:** Symmetrische  $\omega$ - $2\theta$ -Röntgenbeugungskurven in Abhängigkeit von der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Wachstumstemperatur  $T_S$  für die zuvor diskutierten  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Schichtstrukturen. Die orangene Kurve zeigt die Messdaten eines reinen GaAs-Substrates, die schwarze und violette Kurve wurden für Proben gemessen, bei denen die  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht direkt auf dem GaAs(111)B-Substrat gewachsen wurde. Eine weitere Probe, bei der ausschließlich eine 2 nm dicke  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht gewachsen wurde, zeigt die grüne Kurve. Die nominelle Schichtdicke der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht beträgt für die auf  $\text{La}_2\text{O}_3$  gewachsenen Proben etwa 16 nm, für die direkt auf dem GaAs(111)B-Substrat gewachsenen ungefähr 18 nm.

fusion durch die niedrige Wachstumstemperatur ist die atomare Ordnung in den Netzebenen parallel zur Oberfläche sehr hoch. Darüber hinaus ist das Auftreten des  $\text{Co}_2\text{FeSi}(111)$ -Reflexes bzw. der zugehörigen Schichtdickenoszillationen ein Nachweis dafür, dass das  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  in der vollständig geordneten  $L2_1$ -Struktur vorliegt.

Die grüne Kurve in Abb. 4.17 zeigt die  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Vorlage, also die nominell 2 nm dicke  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht ohne weiteres Überwachsen mit  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ . Der GaAs(222)-Reflex weist im Vergleich zu den vorherigen Kurven eine deutliche Verbreiterung auf, die höchstwahrscheinlich durch das ebenfalls gitterangepasste  $\text{La}_2\text{O}_3$  verursacht wird.

Diese Schichtstruktur wurde, wie erläutert, mit einer nominell 16 nm dicken  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht überwachsen. Zunächst betrug die Substrattemperatur dabei  $T_S = 100$  °C (blaue Kurve). Die sichtbare Verbreiterung um den GaAs(222)-Reflex bleibt erhalten, zusätzlich ist um den GaAs(111)-Reflex eine leichte Asymmetrie zu höheren  $L$ -Werten hin zu erkennen. Auch im Falle der bei  $T_S = 350$  °C gewachsenen  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht wird dieses Verhalten beobachtet, weitere Reflexe durch gebildete Reaktionsprodukte sind nicht nachweisbar.

Die Messdaten der bei RT gewachsenen Probe mit anschließendem Tempern sind in der roten Kurve dargestellt. Hier ist die asymmetrische Verbreiterung um den GaAs(111)-Reflex noch stärker ausgeprägt. Zu kleineren  $L$ -Werten ist ansatzweise sogar ein zusätzlicher Reflex



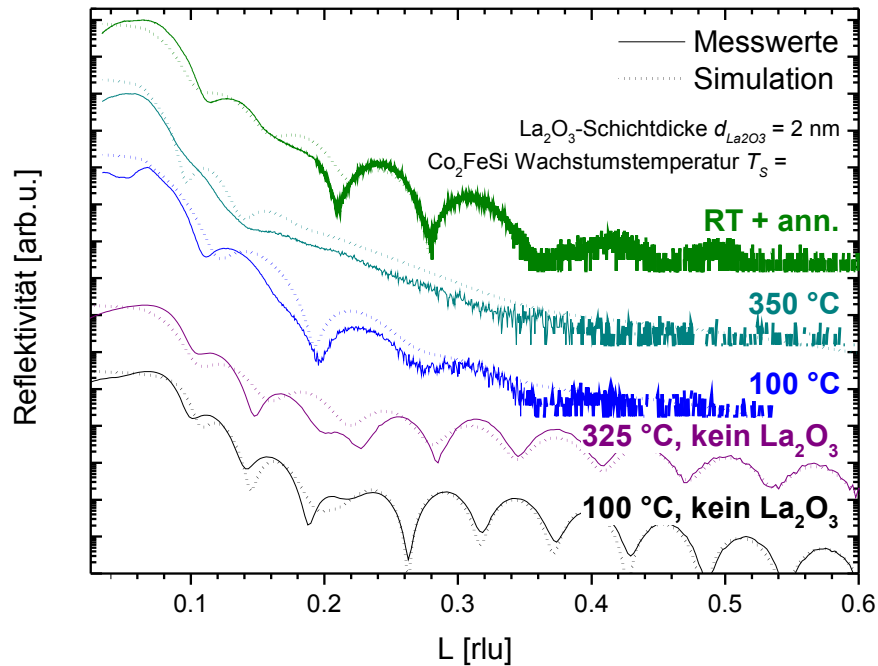
**Abbildung 4.18:** Symmetrische  $\omega$ - $2\theta$ -Röntgenbeugungskurve um den GaAs(111)-Reflex an einer  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Struktur, gewachsen bei  $T_S = 100\text{ °C}$ . Zu erkennen sind die ausgeprägten Schichtdickenoszillationen, die durch die nominell 18 nm dicke  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht erzeugt werden. Der  $\text{Co}_2\text{FeSi}(111)$ -Schichtreflex selbst ist aufgrund der Gitterangepasstheit zum GaAs-Substrat praktisch nicht zu sehen.

erkennbar. Die symmetrische Verbreiterung des GaAs(222)-Reflexes ist ebenfalls stärker ausgeprägt, als bei den Experimenten zuvor. Bei  $L = 4,9$  rlu ist darüber hinaus ein schwacher Reflex zu sehen, der den  $\text{Co}_2\text{FeSi}(220)$ -Netzebenen zugeordnet werden kann. Das an das Wachstum angeschlossene Tempern der Probe hat also offenbar zu einer kristallografischen Umordnung in der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht geführt. Dabei hat sich eine weitere *out-of-plane*-Orientierung neben der bestehenden (111)-orientierten  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Kristallphase gebildet. In den zuvor gezeigten RHEED-Bildern dieser Probe waren ausschließlich polykristalline Ringe zu beobachten (Abb. 4.15(d)+(h)). Es ist daher anzunehmen, dass sich darüber hinaus weitere *in-plane*-Orientierungen innerhalb der Schicht ausgebildet haben, die mit der hier angewendeten symmetrischen Röntgenbeugung nicht nachgewiesen werden können.

Für sämtliche Strukturen, bei denen die  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht auf  $\text{La}_2\text{O}_3$  gewachsen wurden, waren Schichtdickenoszillationen nicht nachweisbar. Die Schichtqualität des  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  ist also unabhängig von der Wachstumstemperatur deutlich geringer, als bei der  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Struktur.

Die  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Strukturen wurden weiterhin mittels Röntgenreflektivität untersucht, die Ergebnisse sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Auch hier entsprechen durchgezogene Linien den Messdaten, während gestrichelte die Simulationskurven wiedergeben.

Die Kurven in schwarz bzw. violett zeigen wiederum die bei  $T_S = 100\text{ °C}$  bzw.  $350\text{ °C}$  direkt auf GaAs(111)B-Substraten gewachsenen  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten mit einer nominellen Schichtdicke von 18 nm. Die Simulationskurven geben in beiden Fällen insbesondere den Teil höherer Winkel mit  $L \geq 0,3$  rlu sehr gut wieder. Auffällig ist hingegen in beiden Kurven die veränderte Periodizität der Schichtdickenoszillationen bei  $L = 0,2$  rlu, die nur bedingt durch die Simulation erfasst wird. Solche Schwebungen entstehen bei Überlagerung mehrerer Schwingungen, können also auf ein komplexeres Schichtsystem hindeuten, als es



**Abbildung 4.19:** Röntgenreflektivitätskurven der  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Strukturen für unterschiedliche Wachstumstemperaturen  $T_S$  der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten. Die Dicke der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht beträgt nominell 2 nm, die der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht etwa 16 nm. Zwei weitere Kurven zeigen direkt auf  $\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Substraten gewachsene mit 18 nm etwas dickere  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten (schwarz und violett). Durchgezogene Linien entsprechen den Messdaten, gestrichelte den Simulationen.

hier für die Simulation angenommen wurde. Bei der Simulation der Reflektivitätskurven von  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}(110)$ -Strukturen wurde diesem Umstand dadurch Rechnung getragen, dass eine zusätzliche Oxidschicht, hervorgerufen durch Reaktion des  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  mit Raumluft, an der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Oberfläche berücksichtigt wurde.[25] Auf diesem Modell beruhende Simulationen konnten die Schwebungen besser nachbilden.

Die blaue Kurve zeigt eine nominell 16 nm dicke bei  $T_S = 100 \text{ °C}$  gewachsene  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht auf der nominell 2 nm dicken  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht. Die Oszillationen der Messkurve sind im Vergleich zu den vorherigen beiden Kurven deutlich stärker gedämpft. Die reflektierte Intensität hat bei  $L = 0,36 \text{ rlu}$  bereits das Detektionslimit erreicht. Die  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht wird daher von deutlich geringerer Kristallqualität sein, als die direkt auf  $\text{GaAs}$  gewachsene.

Für die bei  $T_S = 350 \text{ °C}$  gewachsene Probe sind keine Oszillationen in der Messkurve sichtbar. Die Simulationenkurve folgt den Messdaten nur grob und erzeugt bei  $L \approx 0,1 \text{ rlu}$  sogar Oszillationen, die nicht in den Messdaten vorhanden sind. Wie zuvor anhand der AFM-Aufnahmen dargestellt, weist die  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht für diese Wachstumstemperatur eine hohe morphologische Rauigkeit auf (Abb. 4.16(b)). Dies wird hier durch das Fehlen der Schichtdickenoszillationen und das schnelle Abklingen der reflektierten Intensität bestätigt.

Die letzte Kurve in grün zeigt die bei RT gewachsene Probe mit anschließendem Tempern. Hier sind wiederum eindeutig von der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht hervorgerufene Oszillationen zu beobachten. Die Dynamik der Oszillationen ist daneben noch höher, als für die bei  $T_S = 100 \text{ °C}$  gewachsene Probe. Niedrige Wachstumstemperaturen bewirken offensichtlich eine morpho-



logisch glatte  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht mit einer scharfen Grenzfläche zum  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Sämtliche ermittelte Parameter der simulierten Reflektivitätskurven sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Die Ergebnisse sind getrennt für die beiden Schichtstrukturen mit bzw.

Co <sub>2</sub> FeSi Wachstums- temperatur $T_S$	Simulationsparameter Co <sub>2</sub> FeSi/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2 nm)/GaAs(111)B					
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Co <sub>2</sub> FeSi		
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$d$ [nm]	$rms$ [nm]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$t$ [nm]	$rms$ [nm]
100 °C	5,4	2,2	0,5	6,3	10,8	1,7
350 °C	4,6	2,2	0,9	5,5	16,4	2,7
RT + ann.	6,4	2,9	1,2	6,4	12,0	1,1
	Co <sub>2</sub> FeSi /GaAs(111)B					
100 °C	-	-	-	8,9	16,4	0,3
325 °C	-	-	-	6,6	14,7	0,1

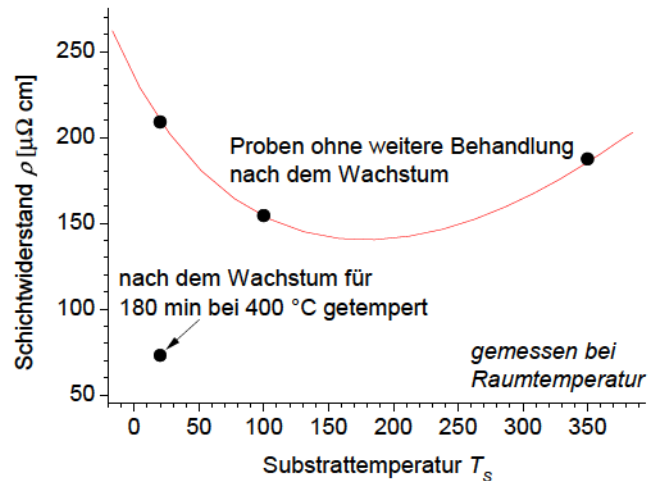
**Tabelle 4.6:** Ermittelte Simulationsparameter der in Abb. 4.8 gezeigten Röntgenreflektivitätskurven der  $\text{Co}_2\text{FeSi/La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ - bzw.  $\text{Co}_2\text{FeSi/GaAs}(111)\text{B}$ -Schichtstrukturen für unterschiedliche Substrattemperaturen  $T_S$ .

ohne eingefügter  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht aufgeführt. Der Wert für die Dichte der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht liegt umso näher am erwarteten von  $6,5 \text{ g/cm}^3$ , je niedriger die Wachstumstemperatur  $T_S$  der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht ist. Dies lässt sich vermutlich durch Bildung von Reaktionsprodukten aufgrund starker Diffusion an den Grenzflächen bei höheren Wachstumstemperaturen erklären. Für die Dicke der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht wurden in allen Simulationen realistische Werte ermittelt. Die Schichtdicken der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht weisen große Abweichungen untereinander auf, eine Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur ist dabei nicht zu erkennen. Eine mögliche Ursache könnten Fluktuationen in den Flussraten der Effusionszellen sein.

## 4.2.2 Elektrischer Schichtwiderstand

Neben der direkten Zugänglichkeit über die Röntgenbeugung können auch Messungen der Leitfähigkeit bzw. des (spezifischen) Schichtwiderstandes einer Probe Aussagen über dessen Kristallinität liefern. Von den  $\text{Co}_2\text{FeSi/La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Schichtstrukturen wurden Probenstücke von etwa  $3 \times 5 \text{ mm}^2$  Größe angefertigt, mit elektrischen Kontakten gemäß der van-der-Pauw-Geometrie [109] versehen und anschließend bei RT vermessen. Der spezifische Widerstand  $\rho$  einer idealerweise homogenen, dreidimensionalen Schicht der Dicke  $t$  berechnet sich dann zu  $\rho = R_S \cdot t$ , wenn der Flächenwiderstand  $R_S$  der zweidimensionalen Oberfläche bekannt ist.

In Abbildung 4.20 sind die jeweiligen Schichtwiderstände  $\rho$  ausgewählter Proben der Serie  $\text{Co}_2\text{FeSi/La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$  in Abhängigkeit von der Substrattemperatur  $T_S$  dargestellt. Die eingezeichnete rote Linie soll hierbei ausschließlich als optische Führung dienen. Für die nicht-geheizten Proben ist ein Minimum des Widerstands bei  $T_S$  von etwa 100-200 °C zu erkennen. Die bei RT gewachsene Probe weist dabei den höchsten spezifischen Widerstand von über  $200 \mu\Omega \text{ cm}$  auf. Zu vermuten ist daher, dass die Schicht nahezu vollständig amorph und reich an Kristalldefekten ist, was zu höherer Streuung der Leitungselektronen führt. Die Amorphizität wurde bereits anhand der RHEED-Bilder in Abb. 4.15 für niedrige  $T_S$  nachgewiesen. Eine Erhöhung der Substrattemperatur auf  $T_S = 100 \text{ °C}$  bewirkt folglich eine verbesserte Kristallinität und damit weniger Streuung im Leitungsband.



**Abbildung 4.20:** Schichtwiderstand  $\rho$  der  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Schichtstrukturen mit unterschiedlicher Wachstumstemperatur  $T_s$ . Die nach dem Wachstum bei 400 °C getemperte Probe ist entsprechend markiert, die rote Linie dient lediglich als optische Führung der Datenpunkte der nicht-geheizten Proben. Alle Messungen wurden bei RT durchgeführt.

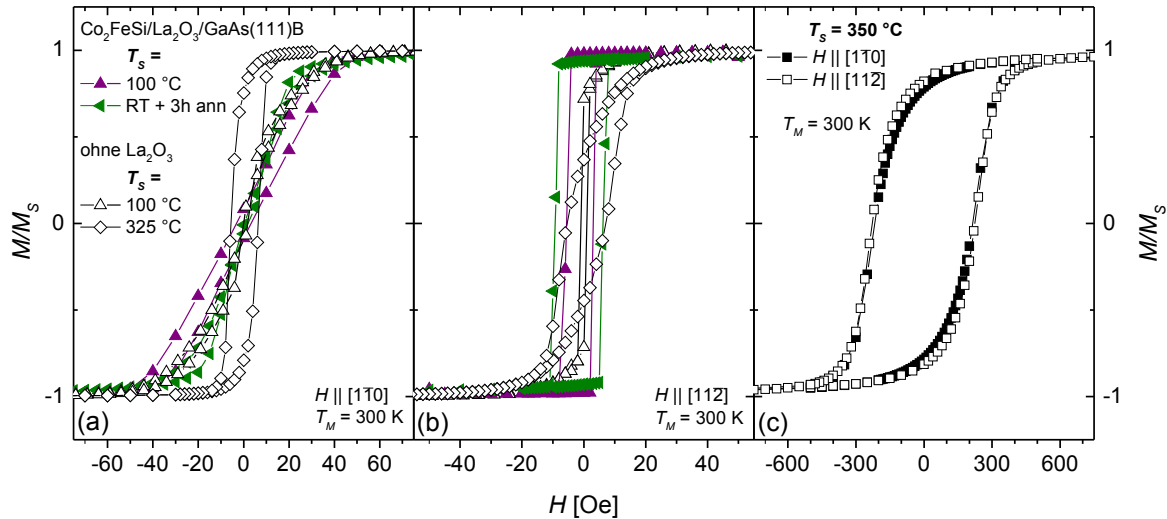
Dagegen zeigt die dritte Messung für  $T_s = 350$  °C einen erneuten Anstieg des Schichtwiderstands auf knapp 200  $\mu\Omega$  cm. Für diese Temperatur wies die Oberfläche ein ausgeprägtes Inselwachstum auf (Abb. 4.16(b)). Denkbar ist hier eine verringerte Leitfähigkeit aufgrund hoher Degradationseffekte der Schicht. Viele separierte Inseln stellen einen höheren elektrischen Widerstand dar, als eine geschlossene, ebene Fläche.

Umso bemerkenswerter ist, dass das Tempern einer bei RT gewachsenen  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht über einen Zeitraum von 3 Stunden bei 400 °C den spezifischen Widerstand signifikant verringern kann. Die entsprechende Messung ist in Abb. 4.20 beschriftet. Der Wert von  $\rho$  liegt mit ungefähr 75  $\mu\Omega$  cm sogar noch deutlich unterhalb aller anderen gemessenen Proben. Die anfangs äußerst geringe Kristallinität der Schicht konnte durch das Tempern also signifikant verbessert werden, was anhand der RHEED-Bilder unmittelbar nach dem Tempern nicht so offenbar ersichtlich wurde.

Die atomare Umordnung innerhalb dünner Schichten durch das Tempern ist ein bekannter Prozess. Beispielsweise konnte an Indium-implantierten ZnO-Schichten ein um mehrere Größenordnungen geringerer, elektrischer Widerstand nachgewiesen werden, sofern die Schicht nach dem Wachstum bei 400 °C getempert wurde.[110]

Wurden die  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten direkt auf dem  $\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Substrat gewachsen, so konnten unabhängig von der Wachstumstemperatur Schichtwiderstände von etwa 50  $\mu\Omega$  cm bestimmt werden.[111] Grundsätzlich weisen also die hier auf  $\text{La}_2\text{O}_3$  gewachsenen  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten eine geringere kristalline Qualität auf, diese kann durch das anschließende Tempern signifikant erhöht werden. Ein qualitativ ähnlicher Kurvenverlauf mit einem nachweisbaren Minimum des Schichtwiderstands bei Wachstumstemperaturen um 200 °C konnte auch für ungetemperte  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}(110)$ -Strukturen nachgewiesen werden.[25]





**Abbildung 4.21:** Auf die Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  normierte Magnetisierungskurven der gewachsenen  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Strukturen für verschiedene Wachstumstemperaturen  $T_S$ . (a) und (b) zeigen Proben mit  $T_S = \text{RT}$  bzw.  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , bei denen das äußere Feld  $H$  entlang der  $[1\bar{1}0]$ - bzw.  $[11\bar{2}]$ -Kristallrichtung angelegt wurde. Zum Vergleich sind zwei Proben ohne eingefügte  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht mit  $T_S = 100\text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $325\text{ }^\circ\text{C}$  beigelegt. (c) zeigt die Magnetisierung einer Probe mit  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht gewachsen bei  $T_S = 350\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 4.2.3 Magnetische Charakterisierung

Von den  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten wird ein ferromagnetisches Verhalten erwartet. Um dieses genauer zu untersuchen, wurden Magnetisierungskurven im SQUID aufgenommen und in Abbildung 4.21 zusammengestellt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur ( $T_M = 300\text{ K}$ ) durchgeführt.

In 4.21(a) ist die auf die Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  normierte Magnetisierung  $M$  in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung für die  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Schichtstrukturen mit Wachstumstemperatur  $T_S$  zwischen  $\text{RT}$  (mit anschließendem Tempern) und  $100\text{ }^\circ\text{C}$  dargestellt. Daneben sind die Messkurven zweier  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Proben mit  $T_S = 100\text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $325\text{ }^\circ\text{C}$  eingefügt. Bis auf letztere zeigen alle Kurven eine magnetisch schwere Achse, d.h. die Magnetisierung  $M$  in Remanenz ist praktisch gleich Null und Sättigung wird nur allmählich mit höheren Anregungen  $H$  erreicht. Dabei ist es unerheblich, ob eine eingeschobene  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht vorliegt oder nicht. Die Hystereseflächen der Kurven sind sehr klein, d.h. die Ummagnetisierung der Schicht von negativer zu positiver Sättigung bzw. umgekehrt ist energetisch nahezu verlustfrei. Dies spricht für sehr große magnetische Domänen innerhalb der Schichten und eine geringe Störstellendichte, die die Verschiebung von Bloch-Wänden bei der Ummagnetisierung behindern.

Im Falle der bei  $T_S = 325\text{ }^\circ\text{C}$  gewachsenen  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Probe liegt eine mittelschwere Achse vor, die Fläche unter dem Kurvenverlauf ist aufgrund von Hystereseffekten deutlich ausgeprägter. Die höhere Wachstumstemperatur führt hier vermutlich zu vermehrtem Einbau von Störstellen in die Schicht, hervorgerufen durch Diffusionsprozesse innerhalb der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht oder zwischen dieser und dem  $\text{GaAs}$ -Substrat.

Abbildung 4.21(b) zeigt die Magnetisierungskurven derselben Probenreihe entlang der

$[11\bar{2}]$ -Kristallachse, also um  $90^\circ$  rotiert relativ zur vorherigen Messrichtung. Hier weisen die auf einer  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht gewachsenen Proben eindeutig eine magnetisch leichte Richtung auf, d.h. ohne äußere Erregung  $H$  ist die Magnetisierung  $M$  gleich der Sättigungsmagnetisierung  $M_S$ . Das an das Wachstum bei RT angeschlossene Tempern der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht hat darauf offensichtlich keine Auswirkungen. Die direkt auf das GaAs(111)B-Substrat gewachsenen  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten sind dagegen magnetisch schwerer.

In Abbildung 4.21(c) sind beide Azimute einer einzelnen  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Probe gewachsen bei  $T_S = 350^\circ\text{C}$  dargestellt. Man beachte, dass hier eine andere Skalierung der  $H$ -Achse des externen Feldes gewählt wurde. Die Magnetisierungskurven zeigen ein isotropes Verhalten, die magnetischen Achsen der Schicht sind unabhängig von der jeweiligen Kristallachse etwa mittelschwer. Die Hysteresefflächen beider Kurven sind im Vergleich zu allen anderen Proben deutlich größer, der Energieverlust bei Ummagnetisierung der Schicht entsprechend höher. Die AFM-Aufnahme der Oberfläche dieser Probe wies ein ausgeprägtes Inselwachstum auf. Vermutlich liegen hier viele kleine magnetische Domänen vor, deren magnetische Ausrichtung sich durch Anlegen eines äußeren Feldes nicht mehr kollektiv ändern lässt, wie man es beispielsweise von einer geschlossenen Schicht erwarten würde.

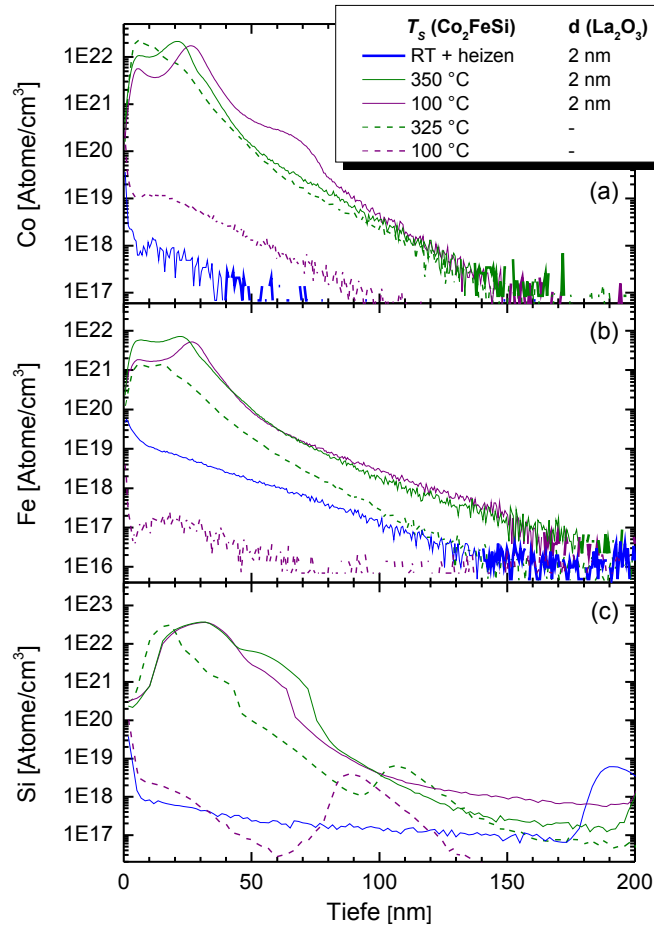
Alle Schichten der Serie  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$  sind offensichtlich ferromagnetisch. Die Anisotropien der magnetischen Achsen weisen für niedrige Wachstumstemperaturen ein vergleichbares Verhalten wie die direkt auf dem GaAs(111)B-Substrat gewachsenen Schichten auf. Auch sind die nachgewiesenen Hystereseffekte von derselben Größenordnung. Bei einer höheren Wachstumstemperatur ist dagegen die kristalline Ordnung der auf  $\text{La}_2\text{O}_3$  gewachsenen Schicht schlechter, dies spiegelt sich in den vergleichsweise großen Hysteresefflächen wider.

#### 4.2.4 Eignung als Diffusionsbarriere

Die in die Ferromagnet/Halbleiter-Hybridstruktur eingeschobene  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht soll als eine ihrer wichtigsten Eigenschaften die Diffusion von Atomen aus der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht in das GaAs-Substrat und damit die Vermischung beider Strukturen verhindern oder zumindest effektiv unterdrücken. Dazu wurden einige Proben der  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Serie für die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) präpariert, indem die  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht mittels nasschemischem Ätzen mit Salzsäure (HCl) vollständig von der  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Oberfläche entfernt wurde. Als Primärionen wurden im Fall der Aufnahme der Si-Spektren  $\text{Cs}^+$ -Ionen mit einer Energie von 14,5 keV genutzt und für die Co- bzw. Fe-Spektren  $\text{O}_2^+$ -Ionen der Energie 8 keV.

In Abbildung 4.22 sind die SIMS-Profile der  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Proben für die drei Elemente Co, Fe und Si getrennt dargestellt. Diese zeigen das rückgestreute Signal der jeweils selektierten Atomsorte in Abhängigkeit von der momentanen Kratertiefe, normiert auf das Gesamtvolumen aller herausgelösten Partikel aus dem Kristall. Die durchgezogenen Linien in der Abbildung zeigen die Profile der  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Strukturen, während gestrichelte Linien zwei Referenzproben ohne  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht repräsentieren.

In Abb. 4.22(a) ist das gemessene Co-Signal aufgeführt. Für eine Wachstumstemperatur von  $T_S = 100^\circ\text{C}$  (violett) und  $350^\circ\text{C}$  (grün) sind die Messkurven der Proben mit  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht vergleichbar mit der einer bei  $T_S = 325^\circ\text{C}$  gewachsenen Probe ohne  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht (grün gestrichelt). Dagegen zeigt die bei RT auf  $\text{La}_2\text{O}_3$ -gewachsene Probe (blau) ein um fast 4 Größenordnungen schwächeres Signal. Offensichtlich hat auch das anschließende Tem-



**Abbildung 4.22:** SIMS-Profile der  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Schichtstrukturen mit unterschiedlicher Wachstumstemperatur  $T_S$ . Die Profile zeigen die drei Elemente Co, Fe und Si, welche die atomaren Bestandteile der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht bilden, separat. Weiterhin sind zum Vergleich die Messkurven zweier  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Proben mit in die Grafik eingefügt. Vor der Aufnahme der Profile wurden die  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten mittels Ätzen mit Salzsäure (HCl) entfernt.

pern der Probe zu keiner nachweisbaren Eindiffusion von Co ins GaAs geführt. Das Signal der bei  $T_S = 100\text{ °C}$  gewachsenen Probe (violett gestrichelt) ohne  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht liegt um etwa eine Größenordnung höher.

Für die Diffusion von Fe-Atomen ändert sich dieses Verhalten nicht grundlegend. Die mit  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht gewachsenen Proben mit  $T_S = 100\text{ °C}$  bzw.  $350\text{ °C}$  sind wiederum fast deckungsgleich mit der bei  $325\text{ °C}$  direkt auf  $\text{GaAs}(111)\text{B}$  gewachsenen. Die beiden anderen Kurven (blau und violett gestrichelt) liegen erneut um einige Größenordnungen unterhalb der restlichen. Gleiches gilt für die Si-Kurve, die Daten der höheren Wachstumstemperaturen ( $\geq 350\text{ °C}$ ) mit und ohne  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht liegen etwa auf demselben Niveau wie die auf  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht gewachsene  $100\text{ °C}$ -Probe. Die zwei Kurven mit  $T_S = \text{RT}$  mit  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht bzw.  $T_S = 100\text{ °C}$  ohne  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht weisen erneut eine um mehr als vier Größenordnungen schwächere Eindiffusion auf.

Das auffällige Maximum in der Intensität bei einer Tiefe von etwa 100 bzw. 200 nm ist ty-

pisch für SIMS-Profile von Si-Atomen.[112, 113, 114] Si tendiert zu starker Segregation und Ansammlung an Grenzflächen, in diesem Falle an der homoepitaktischen Grenze zwischen dem reinen Substrat und der GaAs-Pufferschicht. Diese war für die auf  $\text{La}_2\text{O}_3$  gewachsenen  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten etwa doppelt so dick, was die Verschiebung des Intensitätsmaximums auf der x-Achse erklärt.

Aus diesen Daten kann letztlich nur die Konsequenz gezogen werden, dass eine 2 nm dicke  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht beim Wachstum von  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten mit Wachstumstemperaturen von  $T_S \geq 100$  °C die Eindiffusion von Co, Fe und Si in das GaAs-Substrat nicht etwa unterdrückt, sondern im Gegenteil sogar eher begünstigt. Vergleicht man beispielsweise die beiden Kurven der bei  $T_S = 100$  °C gewachsenen Proben (violett), so liegen die  $\text{La}_2\text{O}_3$ -gepufferten Messwerte (durchgezogene Linie) unabhängig vom betrachteten Element grundsätzlich drei oder mehr Größenordnungen über den ungepufferten Werten (gestrichelt).

Die für die  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht beobachteten RHEED-Bilder (Abb. 4.15(a)+(e)) legen den Schluss nahe, dass eine kristalline, perfekt glatte und vor allem geschlossene  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht auf den Substraten vorliegt. Diffusion zwischen Inseln oder entlang von Kratern, wie sie bei einem ausgeprägten Inselwachstum auftreten könnte, kann damit ausgeschlossen werden. Für die Herstellung und Charakterisierung der  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Strukturen wurden stark fehlgeschnittene GaAs(111)B-Substrate verwendet, dies spiegelt sich, wie erläutert, in der ausgeprägten Terrassierung der GaAs-Ausgangsoberfläche wider (Abb. 3.2(c) im Kapitel 3). Die Stufendichte wurde anhand der AFM-Aufnahme entlang einer Seitenlinie zu etwa  $70/\mu\text{m}$  bestimmt. Dies ist etwa 10 mal so viel wie bei den Substraten, die für das direkte Wachstum  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}(111)\text{B}$  verwendet wurden. Beim homoepitaktischen Wachstum von  $\text{SrTiO}_3$  wurde beobachtet, dass während der Deposition des Materials die Dichte von Sauerstofffehlstellen an Stufen höher ist, als auf den Terrassenflächen selbst.[115] Solche Defekte sind wiederum Auslöser von Diffusionskanälen beim weiteren Wachstum von beispielsweise Heusler-Legierungen.[20] Somit ist vorstellbar, dass aufgrund der hohen Stufendichte eine zwar geschlossene, aber durch Fehlstellen poröse  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht vorliegt, die von Co, Fe bzw. Si relativ leicht durchdrungen werden kann.

## 4.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde zunächst das epitaktische Wachstum zweier Seltenerdoxidverbindungen  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  auf  $\text{GaAs}(001)$ - und  $\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Substraten untersucht und die Resultate im Abschnitt 4.1.3 zusammengefasst. Ausgehend von den erfolgversprechenden Ergebnissen bezüglich des Nachweises von RHEED-Oszillationen wurde die  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Struktur als Vorlage für das weitere Wachstum ferromagnetischer  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten gewählt. Untersucht wurde der Einfluss der Wachstumstemperatur  $T_S$  des  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  und das optionale Tempern der Schicht auf die strukturellen, elektrischen und magnetische Eigenschaften der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten.

Das Wachstum bei  $T_S = 100\text{ °C}$  erzeugt polykristalline, morphologisch glatte Schichten. Für  $T_S = 350\text{ °C}$  nimmt der oberflächennahe Anteil der einkristallinen Phase zwar zu, allerdings weisen die Schichten ein ausgeprägtes Inselwachstum auf. Daraufhin wurde das Prinzip der Solid Phase Epitaxy (SPE) auf das Wachstum angewendet, um möglichst glatte und gleichzeitig kristalline Schichten zu realisieren.[116] Die  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht wurde bei RT in amorpher Struktur abgeschieden, um anschließend durch Tempern eine Rekristallisation zu bewirken. Bezüglich der Kristallqualität der Schichten scheint zwar keine signifikante Verbesserung durch atomare Umordnung in der Schicht nachweisbar, allerdings hat das Tempern eine überraschend starke Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Schicht zur Folge.

Alle gewachsenen  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten sind ferromagnetisch und weisen ein anisotropes, magnetisches Verhalten auf. Die Lage der magnetisch leichten bzw. harten Achsen entspricht für Wachstumstemperaturen bis  $100\text{ °C}$  denen von Proben, wo  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  direkt auf  $\text{GaAs}(111)\text{B}$  gewachsen wurde. Für höhere  $T_S$  ist die Magnetisierung dagegen isotrop und eine breite Hysteresefläche konnte nachgewiesen werden.

Bezüglich der Verwendung als Diffusionsbarriere in FM/HL-Hybridstrukturen erscheint eine  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht für Wachstumstemperaturen oberhalb von RT als ungeeignet. Die Eindiffusion in das Substrat war schon für  $T_S = 100\text{ °C}$  stärker ausgeprägt, als im Falle einer bei  $325\text{ °C}$  direkt auf  $\text{GaAs}$  gewachsenen  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten könnten Diffusionskanäle im  $\text{La}_2\text{O}_3$  sein, die durch die starke Terrassierung bzw. hohe Stufendichte des  $\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Substrates erzeugt werden.

Die Resultate des  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Wachstums bei RT mit anschließendem Tempern der Schicht bieten die meisten Ansätze zu detaillierteren Untersuchungen und Wachstumsreihen. Die Diffusionsrate einer so präparierten Schicht lag auf vergleichbar niedrigem Niveau wie für eine bei  $100\text{ °C}$  direkt auf dem  $\text{GaAs}$ -Substrat gewachsene Schicht. Gleichzeitig sank der elektrische Schichtwiderstand durch das Tempern deutlich, was mit einer Verbesserung der atomaren Ordnung innerhalb der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  erklärt werden kann.

Es kann festgehalten werden, dass das epitaktische Wachstum einer Hybridstruktur auf einem  $\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Substrat mit  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  als Injektionsschicht und  $\text{La}_2\text{O}_3$  als Diffusionsbarriere grundsätzlich realisiert werden kann. Allerdings weisen die  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten trotz der praktisch kompletten Gitteranpassung aller beteiligten Komponenten nur eine geringe Kristallqualität auf. Bezüglich der Eignung des  $\text{La}_2\text{O}_3$  als Diffusionsbarriere sind für das Wachstum des  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  keine höheren Wachstumstemperaturen als RT möglich, ohne dass eine signifikante Eindiffusion von Co, Fe und Si in das  $\text{GaAs}$ -Substrat beobachtet werden kann. Dies war ein Grund für die Modifikation der bestehenden Oxidwachstumskammer, um das Wachstum von  $\text{MgO}$  zu ermöglichen.

## 5 Magnesiumoxid

Für das Wachstum epitaktischer MgO-Schichten sind verschiedene Verfahren bekannt. Die am häufigsten angewandte Methodik ist das Abscheiden der Schichten mittels Elektronenstrahlverdampfung bei RT.[40] Hierbei werden schnelle, freie Elektronen durch Glühemission und Nachbeschleunigung im elektrischen Feld erzeugt, die anschließend auf einen stöchiometrischen MgO-Volumenkristall gelenkt werden. Die Energie der Elektronen ist hoch genug, um das Target in seine Bestandteile zu zerlegen, welche sich dann auf dem Substrat niederschlagen.

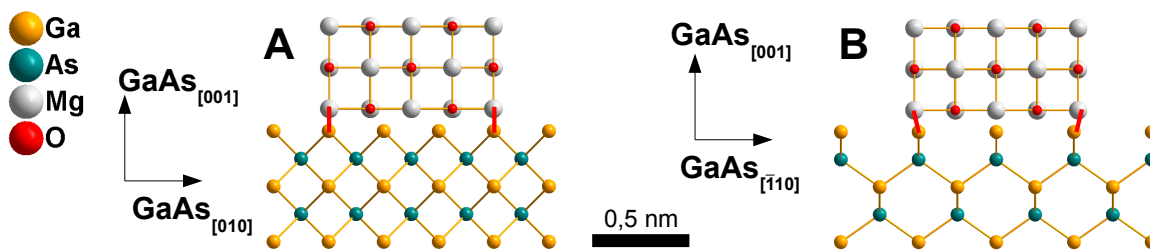
Beim Sputtern geschieht die Verdampfung des stöchiometrischen Targets durch Beschuss mit Ionen, zumeist von Edelgasen. Auch mittels dieser Wachstumstechnik wurden bereits erfolgreich MgO-Schichten bei RT abgeschieden.[117]

Über das Wachstum von MgO mittels MBE, d.h. durch das Verdampfen von reinem Mg und Zugabe von molekularem Sauerstoff O<sub>2</sub>, wurde ebenfalls berichtet.[118, 119] Die wichtigste Erkenntnis dabei ist, dass das Wachstum von MgO in einem Substrattemperaturbereich zwischen 25 und 400 °C grundsätzlich möglich ist, die entstandenen Filme sich jedoch in ihrer Mikrostruktur stark voneinander unterscheiden. Bei typischen Wachstumstemperaturen in der MBE von  $T_S > 250$  °C sind sowohl Mg als auch O<sub>2</sub> flüchtig. Die Verweildauer der einzelnen Bestandteile auf der Oberfläche ist äußerst gering, der Einbaukoeffizient  $S$  (nach Gleichung 2.3) liegt für O<sub>2</sub> bei einer Substrattemperatur von 200 °C bei gerade einmal  $10^{-3}$ . [120] Selbstregulierendes Wachstum ist somit sehr unwahrscheinlich.

Ein sich selbst regulierendes, stöchiometrisches Kristallwachstum ist vom GaAs bekannt und wird als adsorptions-gesteuertes Wachstum bezeichnet.[121, 122] Es ist dadurch gekennzeichnet, dass der Einbau des flüchtigen Elements bzw. Moleküls As<sub>4</sub> durch die Adsorption des anderen nicht-flüchtigen Elementes Ga kontrolliert wird. Im Falle des MgO, wo beide Konstituenten flüchtig sind, ist diese Unterscheidung nicht möglich. Ein beliebig hoher O<sub>2</sub>-Fluss führt nach Losego *et al.*[119] jedenfalls nicht erfolgreichem Schichtwachstum. Im Gegenteil existiert eine ultimative Schwelle von  $10^{-5}$  Torr, bei der die Depositionsrate signifikant abfällt, wenn kaum mehr Mg die Probenoberfläche erreichen kann. Dies wurde bereits zuvor sowohl bei der Verdampfung von Mg [123] als auch einer Reihe anderer Erdalkalimetalle [124] beobachtet.

Erste Ergebnisse zum Wachstum und zur epitaktischen Orientierung von MgO auf einem GaAs(001)-Substrat wurden mittels gepulster Laser-Abscheidung (PLD) gewonnen.[125] Dabei stellte sich heraus, dass die Qualität der GaAs-Ausgangsoberfläche entscheidenden Einfluss auf die Struktur der darüberliegenden MgO-Schicht hat. Das Entfernen des natürlichen Oxids durch thermische Desorption hinterlässt wie im Kapitel 3 erläutert eine raue Oberfläche. Da ein homoepitaktisches Pufferschichtwachstum zusammen mit dem Oxidwachstum bei diesen Experimenten nicht an einer Wachstumskammer ohne Unterbrechung des Vakuums möglich war, wurde mit der Passivierung des GaAs-Substrats durch Antimon experimentiert.[126] Anhand dieser Proben wurden weitere Studien zur Ausbildung von Versetzungen aufgrund der Gitterfehlpassung von MgO und GaAs und zur Formation





**Abbildung 5.1:** Schematische Kristallstruktur der MgO/GaAs(001)-Grenzfläche in der Seitenansicht. Zwei verschiedene, zunächst theoretische *in-plane*-Beziehungen **A** und **B** und die daraus korrespondierenden Gitterabstände zwischen MgO und GaAs werden verdeutlicht. Die roten Markierungen dienen der Veranschaulichung und haben keine Bedeutung bezüglich der Bindungsverhältnisse im Kristall.

von Mosaikstrukturen durchgeführt.[127] Eben diese große Fehlanpassung bewirkt, dass die MgO-Schicht aus vielen kleinen Kristallkörnern zusammengesetzt ist, die relativ zueinander und zum Substrat eine geringe Fehlorientierung aufweisen.

Wie eingangs erläutert, waren zu Beginn dieser Arbeit die technischen Voraussetzungen und das Know-How für das MBE-Wachstum von MgO-Schichten am PDI noch nicht gegeben. Motivierende Resultate einer anderen Forschungsgruppe, die durch das Verdampfen stöchiometrischer MgO-Substratbruchstücke und anschließendes epitaktisches Wachstum auf GaAs(001) gewonnen wurden,[128] sollten zunächst reproduziert und bei Erfolg weiterentwickelt werden. Dabei stellte sich diese Methodik aus verschiedenen Gründen jedoch als nicht durchführbar heraus und eine getrennte Evaporation von Mg und O<sub>2</sub> wurde angewendet. Die notwendigen Experimente, die zu dieser Entscheidung führten, sind im Abschnitt 5.2 dokumentiert. Das eigentliche Wachstum der hier vorgestellten MgO-Schichten und deren Charakterisierung folgt dann im Abschnitt 5.3. Das Wachstum und die Charakterisierung von Ferromagnet/Halbleiter-Hybridstrukturen mit eingeschobener MgO-Tunnelbarriere wird im Abschnitt 5.4 diskutiert.

## 5.1 Kristallorientierungen zwischen MgO und GaAs

Zuerst sollen durch Veranschaulichung der Kristallstrukturen und Gitterkonstanten von MgO-Schicht und GaAs-Substrat die möglichen *in-plane*-Beziehungen erläutert werden. Abbildung 5.1 zeigt die maßstabsgetreuen Atommodelle des GaAs- und des MgO-Kristalls in zwei verschiedenen *in-plane*-Orientierungen. Dazu wurde vereinfacht ein Kristall auf den anderen gesetzt, um mögliche naheliegende Schnittpunkte der Gitterkonstanten zu finden. Der Gitterparameter von MgO beträgt 4,212 Å,[129] die direkte Gitterfehlanpassung  $f$ , berechnet nach Glg. 2.1, zwischen MgO und GaAs ist mit über -25 % somit extrem groß. Epitaktisches Wachstum erscheint allein aufgrund energetischer Betrachtungen unmöglich. Durch das Einfügen von Versetzungen kann diese direkte Fehlanpassung jedoch abgebaut werden. Bei einem Verhältnis von 4 MgO-Einheitszellen zu 3 primitiven GaAs-Gitterabständen reduziert sie sich auf gerade einmal -0,6 %. Diese sogenannten Koinzidenzgitter sind typisch für das Wachstum zweier heterogener Kristalle mit stark abweichenden Gitterkonstanten.[130, 131]

Das erläuterte 4:3-Verhältnis tritt im Falle des direkten Wachstums mit MgO[110] ||



GaAs[110] auf, wenn sich der MgO-Kristallwürfel unmittelbar und nichtrotiert auf dem GaAs-Kristallwürfel befindet und konnte bereits mittels Transmissionselektronenmikroskopie experimentell beobachtet werden.[128] Diese Orientierungsbeziehung wird im Folgenden als Typ **A** bezeichnet. Eine weitere, zumindest theoretisch vorstellbare *in-plane*-Beziehung entsteht, wenn man den MgO-Kristall relativ um  $45^\circ$  rotiert zum GaAs-Substrat betrachtet, welche hier als Typ **B** bezeichnet wird. Die direkte Gitterfehlpassung reduziert sich durch diesen Schritt auf etwas mehr als +5 %, weitere mögliche Koinzidenzgitter können für diese Orientierung nicht gefunden werden. Tabelle 5.1 fasst die Gitterfehlpassungen und dadurch hervorgerufene, theoretische Gitterbeziehungen noch einmal zusammen.

Orientierung	direkte Fehlanpassung	Koinzidenzgitter	Rotationstyp
MgO[110]    GaAs[110]	-25,5%	-0,6% (4:3)	<b>A</b>
MgO[100]    GaAs[110]	+5,3%	-	<b>B</b>

**Tabelle 5.1:** Hypothetische Gitterbeziehungen zwischen MgO und der GaAs(001)-Oberfläche aufgrund der gegebenen Gitterparameter der beiden Kristallstrukturen. Aufgeführt sind zwei mögliche *in-plane*-Orientierungen, bei denen durch Formation von Koinzidenzgittern entweder der MgO-Kristall direkt auf dem GaAs-Substrat platziert wird (Typ **A**) oder nach Rotation um  $45^\circ$  in der Schichtebene (Typ **B**).

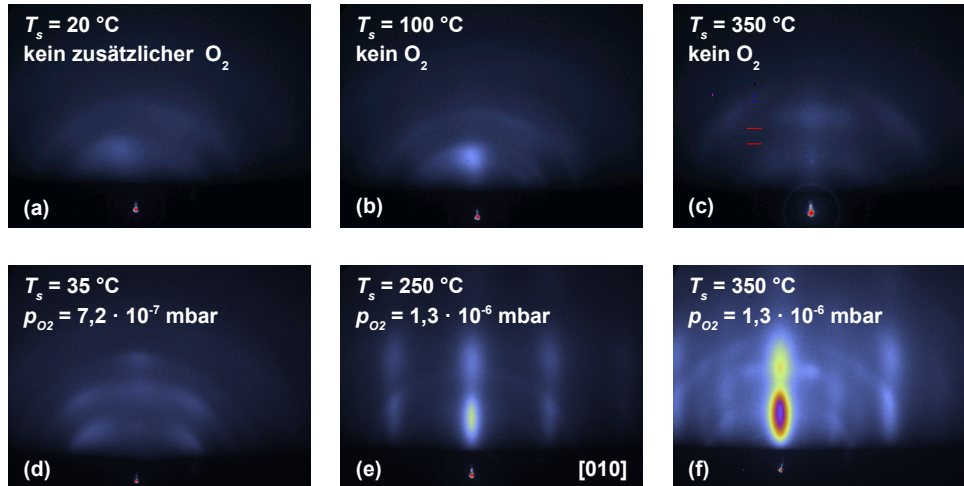
## 5.2 Erste Wachstumsexperimente

Alle Substrate wurden nach der in Kapitel 3 beschriebenen Präparationsmethode mit einer GaAs-Pufferschicht versehen, um eine perfekte, atomar glatte Ausgangsoberfläche zu erzeugen. Anschließend wurden ein bis zwei auf diese Weise präparierte Proben mittels UHV-Shuttle zur Oxid-Wachstumschamber an der PHARAO-Beamline am BESSY in Adlershof transportiert. Das Shuttle wurde an die Ladekammer angeflanscht und die Substrate somit im ununterbrochenen Vakuum in die Wachstumschamber transferiert.

Die ersten Experimente zum Wachstum von MgO auf GaAs(001)-Substraten wurden durch das direkte Verdampfen stöchiometrischen MgO-Materials, entweder in Form von zerkleinerten Substratbruchstücken oder Pulver, durchgeführt. Dies sollte die entscheidenden Wachstumsexperimente unter geringstem Aufwand ermöglichen, da eine getrennte Verdampfung bzw. Versorgung mit Mg bzw.  $O_2$  das Wachstum durch neue Parameter wie Flussverhältnisse komplexer gestaltet. Auch gab es bereits erste vielversprechende Resultate, die mittels Verdampfung stöchiometrischen Quellmaterials erzielt wurden.[128]

Zunächst wurde eine Hochtemperatur-Effusionszelle in Verbindung mit einem Saphirtiegel ( $Al_2O_3$ ) verwendet, der das zu verdampfende Quellmaterial enthielt. Die Temperatur der MgO-Effusionszelle  $T_{MgO}$  lag bei etwa  $1700^\circ C$ , welches einer elektrischen Heizleistung von über 450 W entsprach.

In Abbildung 5.2 ist eine Auswahl von RHEED-Bildern zusammengestellt, die die Probenoberfläche nach dem Wachstum von MgO auf GaAs(001) im [110]-Azimut zeigen. Bei allen Proben betrug die Betriebstemperatur der MgO-Effusionszelle  $T_{MgO} = 1700^\circ C$ . Un-



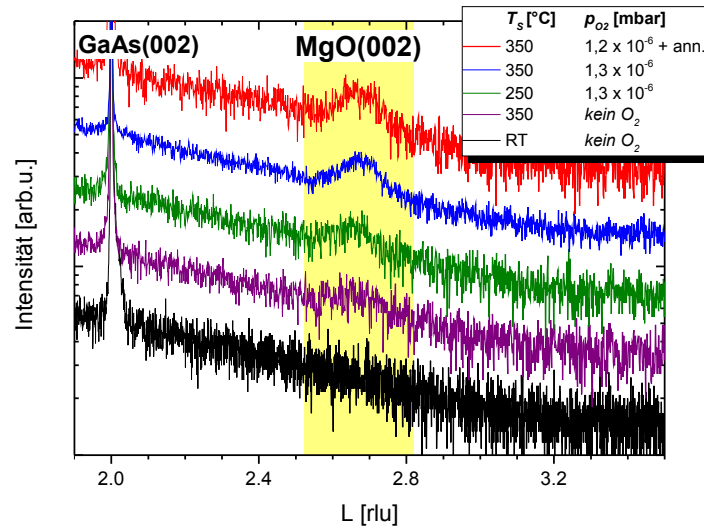
**Abbildung 5.2:** RHEED-Muster für die ersten Wachstumsexperimente von MgO auf GaAs(001)-Substraten im [110]-Azimut (Abb. (e) im [010]-Azimut). Die Schichten wurden durch Verdampfen von stöchiometrischen MgO-Bruchstücken oder -pulver erzeugt, das Wachstum dauerte 120 Minuten, die nominelle Schichtdicke beträgt 10 nm. Die für diese Flussrate benötigte Temperatur der Effusionszelle lag bei  $T_{MgO} = 1700\text{ °C}$ . Der Hintergrunddruck der Kammer  $p_{bg}$  während des Wachstums betrug allein ohne das Zuführen zusätzlichen Sauerstoffs bei  $p_{bg} = 3 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$ .

tersucht wurde der Einfluss der Substrattemperatur und die Zugabe zusätzlichen Sauerstoffs auf die Schichtqualität. Die Dicke  $t$  der MgO-Schicht beträgt nominell  $t = 10\text{ nm}$ .

Abb. 5.2(a) zeigt eine bei Raumtemperatur gewachsene Probe, bei der kein zusätzlicher Sauerstoff in die Kammer geleitet wurde. Der RHEED-Schirm wird nur sehr schwach ausgeleuchtet, ein RHEED-Muster in Form einiger hellerer Flecken ist nur äußerst schwer zu erkennen. Es sind Ansätze von Ringen zu sehen, die auf polykristallines Wachstum schließen lassen. Bei der in Abb. 5.2(b) dargestellten Probe wurde die Substrattemperatur auf  $100\text{ °C}$  erhöht, weiterhin wurde kein zusätzlicher Sauerstoff eingeleitet. Das RHEED-Muster ist generell etwas kontrastreicher geworden, die polykristallinen Ringe heben sich nun deutlich vom Hintergrund ab. Wenn die Substrattemperatur wie in Abb. 5.2(c) gezeigt noch weiter auf  $350\text{ °C}$  erhöht wird, wirkt der RHEED-Schirm dagegen schwächer ausgeleuchtet als zuvor.

Die untere Reihe der Abbildung 5.2 zeigt Proben, bei denen kontrolliert molekularer Sauerstoff zusätzlich zum Fluss der Effusionszelle auf die Probenoberfläche geleitet wurde. Bei der Abb. 5.2(d) zugrundeliegenden Probe wurde die MgO-Schicht wiederum bei RT gewachsen. Das RHEED-Bild weist sehr schwache, diffus begrenzte Reflexe auf, die auf eine epitaktische Beziehung zwischen Schicht und Substrat schließen lassen. Bei  $T_s = 250\text{ °C}$  (Abb. 5.2(e)) und gleichzeitig erhöhtem Sauerstoffpartialdruck sind streifenförmige Muster erkennbar. Hier liegt eindeutig epitaktisches Wachstum vor. Im Falle von  $T_s = 350\text{ °C}$  und einem Sauerstoffpartialdruck von  $p_{O_2} = 1,3 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$  (Abb. 5.2(f)) ist das RHEED-Bilder noch kontrastreicher. Es sind zusätzliche Reflexe sichtbar geworden und nur noch diffuse Ringe im Hintergrund erkennbar.

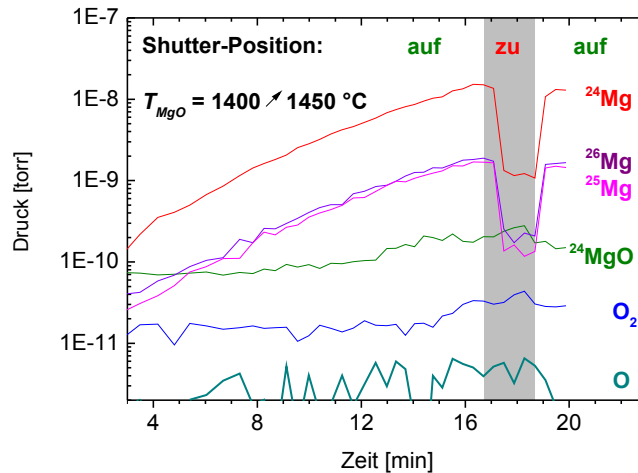
Um weitere Aussagen bezüglich der Kristallqualität der gewachsenen MgO-Schichten ab-



**Abbildung 5.3:** Symmetrische  $\omega$ - $2\theta$ -Röntgenkurven eines Bereiches um den MgO(002)-Reflex und dessen Evolution abhängig von den Wachstumsparametern. Untersucht wurde der Einfluss der Substrattemperatur  $T_S$ , die Zugabe zusätzlichen molekularen Sauerstoffs  $p_{O_2}$  und ein Tempern („ann.“) zur eventuellen Verbesserung der Schichtqualität in der letzten Probe. Bei allen Experimenten betrug die Temperatur der MgO-Effusionszelle  $T_{MgO} = 1700$  °C.

hängig von den Wachstumsparametern  $T_S$  bzw.  $p_{O_2}$  zu treffen, wurden Röntgenbeugungsexperimente an den Proben nach dem Ausschleusen aus der Wachstumskammer durchgeführt. Abbildung 5.3 zeigt symmetrische  $\omega$ - $2\theta$ -Beugungskurven in einem Winkelbereich, in dem der MgO(002)-Reflex zu erwarten ist. Beim Erscheinen dieses Reflexes kann also davon ausgegangen werden, dass die MgO-Schicht in unverkippter Orientierung vollständig relaxiert auf dem GaAs(001)-Substrat gewachsen ist. Eine Variation der Intensität des Reflexes innerhalb einer Probenserie mit konstanter Wachstumsdauer enthält Informationen über die Qualität der gewachsenen Schichten.

Die Kurve in schwarz zeigt die Röntgenmessung einer Probe, bei der die MgO-Schicht ohne zusätzlichen Sauerstoff bei RT gewachsen wurde. Abgesehen vom GaAs(002)-Reflex sind keine weiteren Reflexe sichtbar. Bei der Wachstumstemperatur  $T_S = 350$  °C ist dagegen ansatzweise eine Erhöhung der Beugungskurve über dem Untergrund zu erkennen. Bei allen nachfolgenden Proben wurde zusätzlicher Sauerstoff während des Wachstums der MgO-Schicht in die Kammer geleitet. Die grüne Kurve zeigt die Messung einer Probe, die bei  $T_S = 250$  °C und unter einem Sauerstoffpartialdruck von  $p_{O_2} = 1,3 \cdot 10^{-6}$  mbar gewachsen wurde. Die Intensität des MgO(002)-Reflexes hat im Vergleich zur vorherigen Messung zugenommen. Für eine Substrattemperatur von  $T_S = 350$  °C (blaue Kurve) und gleichbleibendem Sauerstoffpartialdruck setzt sich dieser Trend fort. Die Intensität des MgO(002)-Reflexes ist erneut gestiegen, der Anteil der (ein-)kristallinen Phase der MgO-Schicht in dieser Orientierung hat folglich zugenommen. Ein Experiment zum nachträglichen Ausheilen durch Tempern der Probe (rote Kurve) über einen Zeitraum von einer Stunde bei Wachstumstemperatur erbrachte keine Verbesserung der Schichtqualität gegenüber dem vorangegangenen Experiment, da die Intensität des MgO(002)-Reflexes relativ zum Untergrund konstant geblieben ist.



**Abbildung 5.4:** Quadrupol-Massenspektrometrie des Zellmaterials von stöchiometrischem MgO-Pulver in einem Tantal-Tiegel. Die möglichen Elemente und Verbindungen im Molekularstrahl sind getrennt aufgeführt. Die Zelltemperatur  $T_{\text{MgO}}$  wurde zu Beginn der Messung von 1400 °C auf 1450 °C erhöht. Nach Ablauf von etwa 17 Minuten wurde der Shutter vor der Zelle für gut zweieinhalb Minuten geschlossen.

Anhand der Auswertung dieser Daten liegt der Schluss nahe, dass für das epitaktische Wachstum von MgO mittels MBE Wachstumstemperaturen um  $T_S = 350$  °C nötig sind, um die besten Resultate hinsichtlich der Kristallinität der Schichten zu erlangen. Weiterhin muss bei der Verdampfung stöchiometrischen MgO-Zellmaterials aus einer Effusionszelle zusätzlicher Sauerstoff in die Kammer geleitet werden.

Aus diesem einfachen Ansatz der Verdampfung des MgO aus nur einer Zelle ergeben sich allerdings auch einige Nachteile, die im Folgenden diskutiert werden sollen. Die nötige hohe Verdampfungswärme des Zellmaterials führte zu einem signifikanten Ansteigen des Hintergrunddrucks in der Wachstumskammer auf mehr als  $p_{bg} = 3 \cdot 10^{-7}$  mbar. Der Saphirtiegel wurde zwar in späteren Experimenten durch eine Variante aus Tantal ersetzt, mit der dieselben Flussraten bei einer Leistung von etwa 300 W erreicht werden konnten. Dies entsprach einer Betriebstemperatur von etwa 1400 °C, der Kammerdruck sank auf rund  $p_{bg} = 1 \cdot 10^{-8}$  mbar. Aber auch dieser Umbau erbrachte keine wesentliche Verbesserung hinsichtlich der Kristallqualität der gewachsenen MgO-Schichten.

Mittels Massenspektrometrie können die entscheidend am Wachstum teilhabenden Elemente und deren relative Häufigkeit in der Wachstumskammer analysiert werden. In der für diese Wachstumsstudie genutzten Anlage wurde eine sogenannte *line-of-sight*-Geometrie verwendet, bei der ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) nicht auf den kompletten Inhalt der Kammer gerichtet wird, sondern durch eine Anordnung von Blenden lediglich die rückgestreuten Partikel eines Ausschnitts der Probenoberfläche detektiert. Darüber hinaus konnte das QMS in einer speziellen Vakuumkammer unmittelbar vor der Effusionszelle platziert werden, um den direkten Molekularstrahl bei verschiedenen Zelltemperaturen  $T_{\text{MgO}}$  und vor geöffnetem oder geschlossenem Shutter zu untersuchen. In Abbildung 5.4 ist das QMS-Spektrum einer Hochtemperatur-effusionszelle mit Tantaliegel und stöchiometrischer MgO-Pulverfüllung dargestellt. Die Grafik zeigt separat einige denkbare Elemente und Verbindungen, die bei der Verdampfung von MgO entstehen können, also sowohl die

stöchiometrische Verbindung MgO als auch ihre einzelnen Bestandteile Magnesium Mg und Sauerstoff in atomarer (O) und molekularer (O<sub>2</sub>) Form. Zu Beginn der Messung wurde die Temperatur der Effusionszelle von  $T_{MgO} = 1400$  auf  $1450$  °C erhöht. Weiterhin wurde 17 min nach Beginn der Messung der Shutter vor der Zelle für zweieinhalb Minuten geschlossen und anschließend wieder geöffnet.

In der Natur findet man drei stabile Isotope von Mg mit folgender Häufigkeit: <sup>24</sup>Mg (79 %), <sup>25</sup>Mg (10 %) und <sup>26</sup>Mg (11 %). [132] Das für das Wachstum der MgO-Schichten verwendete MgO-Pulver wurde nicht isotopenrein hergestellt, d.h. es ist zu erwarten, dass sich die natürliche Verteilung der Isotope in den Massenspektren wiederfindet. Die drei Kurven der Mg-Isotope in Abb. 5.4 bestätigen diese Annahme: die <sup>24</sup>Mg-Messdaten liegen etwa eine Größenordnung über den auf etwa gleichem Niveau verlaufenden <sup>25</sup>Mg- und <sup>26</sup>Mg-Kurven. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Messsignale aller drei Mg-Isotope eindeutig auf Bewegungen des Shutters vor der Zellöffnung reagieren.

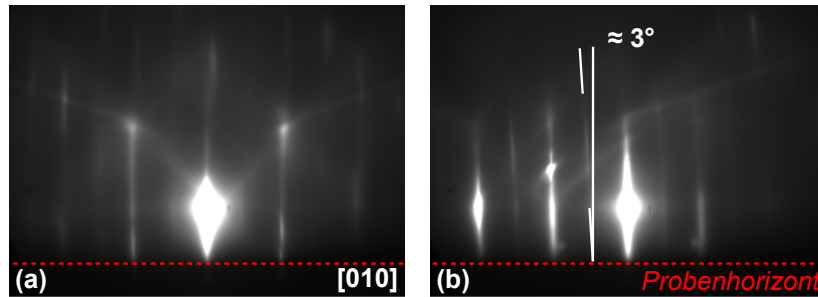
Die blaue Kurve des (molekularen) Sauerstoffsignals weist ein nahezu konstantes Niveau auf, steigt mit zunehmender Zelltemperatur zwar leicht an, zeigt aber keinen Zusammenhang zum Öffnen und Schließen des Shutters. Atomarer Sauerstoff ist nur in Spuren nachweisbar. Es ist daher anzunehmen, dass der aus dem Quellmaterial gelöste Sauerstoff eine mehr oder weniger dichte Atmosphäre in der Vakuumkammer bildet, sich also im kompletten System im Hintergrund ausbreitet und somit nicht aus dem eigentlichen Molekularstrahl durch Bewegung des Shutters gefiltert werden kann.

Interessanterweise ist der Anteil von stöchiometrischem MgO im Molekularstrahl äußerst gering. Das vom MgO erzeugte Messsignal lässt sich vom Shutter wiederum kaum beeinflussen. Beim Verdampfen von MgO-Pulver wird das Quellmaterial also keineswegs in ebenfalls stöchiometrische MgO-Moleküle, sondern überwiegend in seine Bestandteile von atomarem Mg und O zerlegt. Letzterer verbindet sich vermutlich unmittelbar im Anschluss an die Verdampfung zu molekularem O<sub>2</sub>.

Die ursprünglich verfolgte Methodik, MgO-Schichten auf GaAs-Substraten durch Verdampfen von stöchiometrischem MgO aus einer Wachstumszelle zu erzeugen, erwies sich somit als wenig aussichtsreich. Die für die Verdampfung notwendigen Energiemengen sorgten wie zuvor erläutert für einen deutlichen Anstieg des Kammerdrucks. In der Literatur finden sich Hinweise dazu, dass verbleibende Restgase wie vor allem Wasserdampf die Kristallqualität einer MgO-Schicht negativ beeinflussen. Durch intensives Ausheizen der Kammer kann verbliebener Wasserdampf aus der Kammer abgepumpt und damit der Basisdruck von mehr als  $10^{-7}$  mbar auf etwa  $10^{-9}$  mbar gesenkt werden. [133] Ein effektives Ausheizen der für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Oxidwachstumszelle war jedoch nicht möglich, da die für die Röntgentransparenz nötigen Berylliumfolien in der Kammerwand für entsprechende Temperaturen nicht ausgelegt sind.

Weiterhin ist auch bei der Verdampfung stöchiometrischen Zellmaterials für das MgO-Wachstum in jedem Falle zusätzlich Sauerstoff aus einer externen Quelle nötig, um stöchiometrisches MgO im Molekularstrahl bzw. letztendlich auf dem Substrat zu erzeugen. Es wurde daher dazu übergegangen, metallisches Mg aus einer üblichen Effusionszelle zu verdampfen und gleichzeitig Sauerstoff über ein Leckventil auf die Probenoberfläche zu leiten.





**Abbildung 5.5:** RHEED-Muster der GaAs(001)-Ausgangsoberfläche (a) und der Mg/GaAs(001) Oberfläche entlang des [010]-Azimutes (b). Die senkrechte Linie markiert die Oberflächennormale des Substrates, der Verkippungswinkel der mit Magnesium reagierten Schicht zur Probenoberfläche beträgt etwa  $3^\circ$ .

## 5.3 Wachstum von MgO auf GaAs

### 5.3.1 Wachstumsparameter

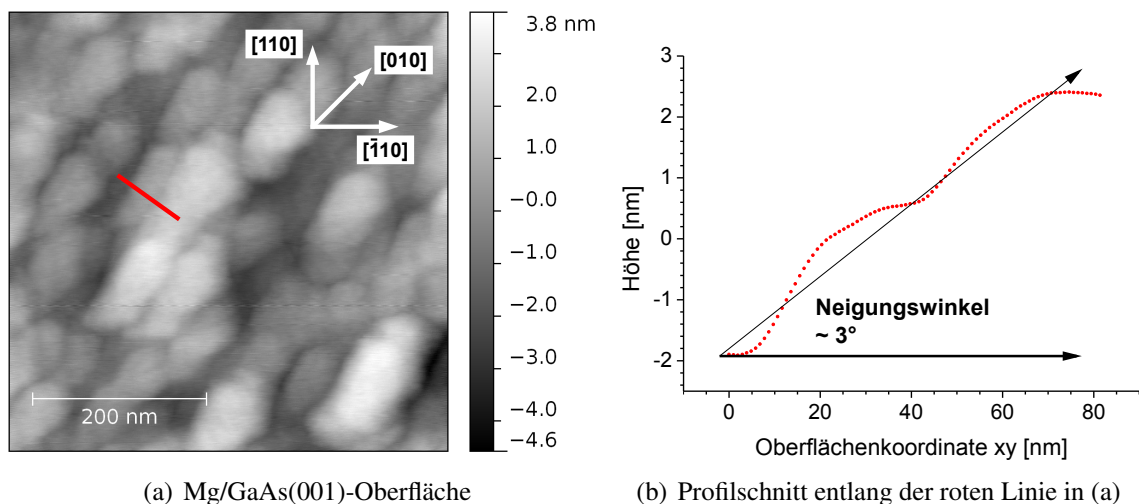
Beim Wachstum von Oxiden unter kontinuierlichem Fluss von atomarem oder molekularem Sauerstoff besteht grundsätzlich die Möglichkeit, dass neben der Ausbildung der bewusst herbeigeführten Sauerstoffverbindung im Molekularstrahl auch zusätzlich die vorhandene Substratoberfläche, auf der die Verbindung abgeschieden werden soll, mit dem Sauerstoff in der Wachstumsanlage reagiert. Die dabei entstehenden Verbindungen auf der Oberfläche sind häufig von amorpher Struktur, sodass das daran anschließende epitaktische Wachstum wesentlich beeinflusst wird. Es wurde somit versucht, der Oxidation des Substrates entgegenzuwirken, indem beim Wachstum von MgO zunächst für die Dauer einer Zeitkonstante  $t_{Mg_{pre}}$  reines Mg auf die Probenoberfläche geleitet wurde, um somit das Substrat zunächst zu metallisieren. Erst nach Abscheidung einer Magnesiummenge, die einer möglichst vollständigen, gleichzeitig aber extrem dünnen Bedeckung des Substrates entspricht, wurde bei weiterhin geöffnetem Mg-Shutter zusätzlich molekularer Sauerstoff  $O_2$  auf die Oberfläche geleitet.

Diese Methode wurde zuerst für CoFe/Mg/MgO/CoFe Tunnelbarrieren vorgeschlagen und hatte eine verbesserte MgO-Kristallqualität zur Folge.[134] Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Spinsymmetrie in der zusätzlichen, bis zu 1 nm dicken Mg-Schicht erhalten bleibt[135] oder sogar erzeugt werden kann.[136]

In dieser Arbeit wurde das optimierte Wachstum von MgO auf GaAs(001) wie folgt durchgeführt:

1. Heizen des Substrates auf Temperatur  $T_S$  und der Mg-Effusionszelle auf Temperatur  $T_{Mg}$ , entsprechend einer nominellen MgO-Wachstumsrate  $v_{MgO}$
2. Öffnen des Mg-Shutters für eine Zeitkonstante  $t_{Mg_{pre}}$
3. Öffnen der Sauerstoffversorgung, kalibriert auf den Partialdruck  $p_{O_2}$ .

Die Abscheidedauer  $t_{Mg_{pre}}$  des Mg auf dem Substrat wurde dabei zwischen 15 und 120 Sekunden variiert. Die Substrattemperatur  $T_S$  betrug für alle gewachsenen Schichten  $350^\circ\text{C}$ ,



**Abbildung 5.6:** (a) AFM-Aufnahme der Mg/GaAs(001)-Oberfläche, Ausschnittsgröße  $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ . Die elongierten Inseln sind parallel zur [010]-Richtung ausgerichtet. (b) Höhenprofil und Verkippungswinkel relativ zur Probenoberfläche, aufgenommen entlang der rot markierten Linie aus der AFM-Aufnahme.

da bei dieser Temperatur bei den im Abschnitt 5.2 vorgestellten Wachstumsexperimenten die besten Resultate bezüglich der Kristallqualität des MgO erzielt wurden.

Bevor das Wachstum der stöchiometrischen MgO-Schichten auf GaAs(001) genauer studiert wird, soll im folgenden Kapitel zunächst der Schichtkomplex Mg/GaAs(001) untersucht werden. Im Verlaufe zahlreicher Experimente hat sich herausgestellt, dass die Dauer der Prädepositionszeit  $t_{Mg_{pre}}$  des Mg entscheidenden Einfluss auf die epitaktische Beziehung der MgO-Schicht zum Substrat hat.

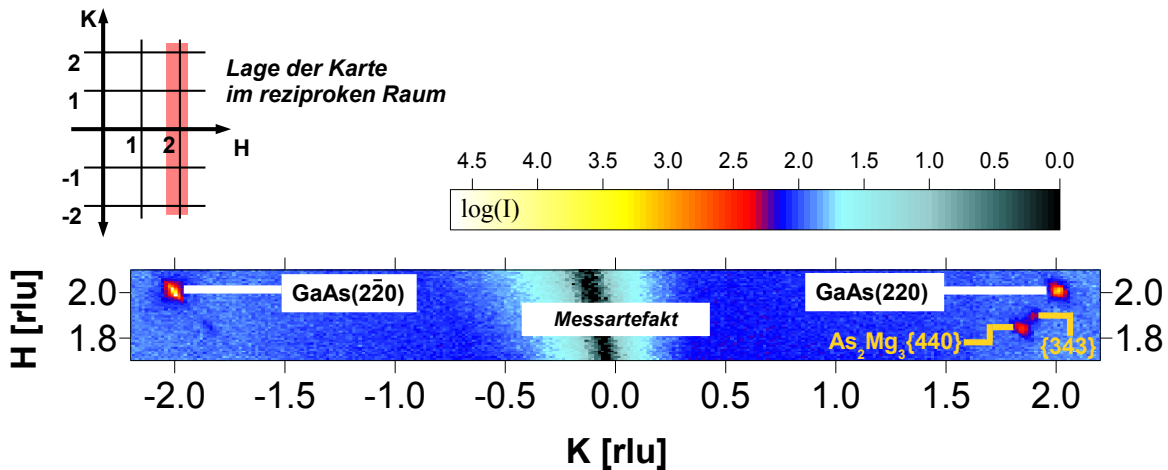
### 5.3.2 Wachstum von Mg auf GaAs(001)

Unmittelbar nach der Abscheidung von Mg auf GaAs(001) wurden RHEED-Aufnahmen der Probenoberfläche erstellt. Abbildung 5.5(a) zeigt das RHEED-Muster der GaAs-Ausgangsoberfläche im [010]-Azimut. In 5.5(b) ist das RHEED-Bild derselben Probe nach 120-sekündigem Abscheiden von Mg bei einer nominellen MgO-Wachstumsrate von  $v_{MgO} = 0,1 \text{ nm/min}$  zu sehen. Neben den sehr intensiven Reflexen und CTRs der Ausgangsoberfläche der Probe sind weitere Gitterstäbe zu erkennen, welche eindeutig eine Verkippung aufweisen. Diese Stäbe entstehen, wenn sich auf der eigentlichen Probenoberfläche durch abgelagertes Material eine weitere Oberfläche bildet. Der Verkippungswinkel, den diese zusätzliche Schicht mit der Oberflächennormale des Substrates einnimmt, beträgt etwa  $3^\circ$ .

Das optimierte Wachstum von MgO auf GaAs(001) fand bei einer Substrattemperatur von  $T_S = 350^\circ\text{C}$  statt. Atomares Mg ist bei dieser Temperatur im UHV flüchtig, sodass jederzeit eine kontinuierliche Abdampfung vom Substrat stattfindet.[119] Um die Mg/GaAs(001)-Schichtstruktur genauer untersuchen können, musste sichergestellt werden, dass das abgeschiedene Mg auf dem Substrat verbleibt. Dies wurde durch schnelles Abkühlen des Substrates von der Wachstumstemperatur  $T_S$  mit einer Rate von  $5 \text{ K/s}$  auf RT realisiert.

Nach dem Ausschleusen dieser Probe aus dem Vakuum wurde die Morphologie der Ober-





**Abbildung 5.7:** Reziproke *in-plane*-Gitterkarte einer Probe der Struktur Mg/GaAs(001). Der Mg-Shutter war für 20 s geöffnet, bei einer Substrattemperatur von  $T_S = 350 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer kalibrierten, nominellen MgO-Wachstumsrate von  $v_{MgO} = 0,1 \text{ nm/min}$ . Neben den Reflexen des GaAs(001)-Substrats sind weitere Reflexe der  $\text{As}_2\text{Mg}_3$ -Verbindung erkennbar. Die Lage der Karte in der reziproken Gitterebene ist in der linken oberen Ecke der Abbildung skizziert.

fläche mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht (Abb. 5.6(a)). Auf dem  $0,5 \times 0,5 \text{ } \mu\text{m}^2$  großen Probenausschnitt sind langgestreckte Inseln mit einer Größe von ungefähr  $170 \times 50 \text{ nm}^2$  zu erkennen. Diese besitzen eine bevorzugte Ausrichtung entlang der [010]-Richtung. Eine Höhenprofil in dieser Richtung zeigt Abbildung 5.6(b). Dadurch lässt sich ein Facettenwinkel der Inseln relativ zur Probenoberfläche von rund  $3^\circ$  feststellen, welcher mit dem zuvor beobachteten Neigungswinkel der RHEED-Streifen in Abbildung 5.5(b) übereinstimmt.

In Abbildung 5.7 ist eine *in-plane*-Karte des reziproken Raumes der Mg/GaAs(001)-Oberfläche mit  $t_{Mg_{pre}} = 20 \text{ s}$  zu sehen, welche mit dem PHARAO-Diffraktometer in der GID-Geometrie aufgenommen wurde. Durch die Verwendung dieser Geometrie (siehe Abschnitt 2.3.1.2) ist es möglich, den Einfluss des Substrates effektiv zu unterdrücken und gleichzeitig die Empfindlichkeit der Messung gegenüber Schicht- bzw. Oberflächeneffekten zu erhöhen. Neben den intensiven Substratreflexen GaAs(220) bzw. GaAs( $2\bar{2}0$ ) sind zwei weitere, offensichtlich von der Mg-Schicht erzeugte Streubeiträge nahe am GaAs(220)-Reflex zu sehen. Die Symmetrie dieser Struktur folgt damit nicht der vierzähligen des Substrates, sondern weist nur eine zweizählige Symmetrie auf, da entsprechende Reflexe um GaAs( $2\bar{2}0$ )

Reflex	$d$ (Literatur) [137]	$d$ (gemessen)
$\text{As}_2\text{Mg}_3(440)$	$2,18 \text{ \AA}$	$d_1 = 2,17 \text{ \AA}$
$\text{As}_2\text{Mg}_3(343)$	$2,118 \text{ \AA}$	$d_2 = 2,11 \text{ \AA}$

**Tabelle 5.2:** Mit Hilfe der in Abbildung 5.7 dargestellten reziproken Gitterkarte der Mg/GaAs(001)-Oberfläche experimentell bestimmte Netzebenenabstände  $d$  und dazu potentiell übereinstimmende Literaturwerte der kubischen Verbindung  $\text{As}_2\text{Mg}_3$ . Zu den  $d$ -Werten finden sich zwei Reflexe unterschiedlicher *in-plane*-Orientierung.

nicht vorhanden sind. Für die beiden Reflexe wurden die (H K L)-Koordinaten (1,84 1,84 0) bzw. (1,90 1,90 0) aus der Karte abgelesen. Der zugehörige Netzebenenabstand  $d$  wurde anschließend als charakteristische Größe entsprechend Gleichung (2.5) zu  $d_1 = 2,17 \text{ \AA}$  bzw.  $d_2 = 2,11 \text{ \AA}$  berechnet. Zu diesen Abständen wurde in der Pearsons-Datenbank auf Grundlage von [137] die Verbindung  $\text{As}_2\text{Mg}_3$  gefunden. In Tabelle 5.2 sind zum Vergleich gemessene und zu erwartende Resultate für den Netzebenenabstand zusammengefasst. Die Verbindung  $\text{As}_2\text{Mg}_3$  kristallisiert in der kubischen Bixbyite-Struktur, ihre Herstellung wird in [137] zitiert: Arsendampf wird über  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  heißem Magnesium sublimiert. Weiterhin wird die Existenz einer Hochtemperaturmodifikation ( $\beta$ ) beschrieben, die allerdings nur bei Temperaturen von über  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  stabil ist.

Die hier beobachtete Symmetrie ist, wie zuvor erwähnt, höchstwahrscheinlich zweizählig, für eine vollständige Bestimmung der Symmetrieverhältnisse hätten allerdings zusätzlich die zwei fehlenden Quadranten der reziproken Ebene um die  $\text{GaAs}(\bar{2}20)$  bzw.  $\text{GaAs}(\bar{2}\bar{2}0)$  aufgenommen werden müssen. Die Tatsache, dass zwei Reflexe unterschiedlicher *in-plane*-Orientierungen beobachtet werden, lässt auf ein texturiertes Wachstum schließen. In den zuvor gezeigten AFM-Aufnahmen sind ausgeprägte Inseln mit einer Vorzugsrichtung entlang der [010]-Kristallachse auf der  $\text{Mg}/\text{GaAs}(001)$ -Oberfläche zu erkennen. Es erscheint also möglich, dass sich Mg mit dem As der arsenreichen  $c(4 \times 4)$ -rekonstruierten Oberfläche aus energetischen Gründen zu Inseln verbindet, anstatt eine geschlossene Schicht zu bilden. Das Auftreten der  $\text{As}_2\text{Mg}_3$ -Verbindung könnte also Ursache für die Inselbildung sein, die auf den AFM-Aufnahmen bzw. indirekt gezeigt anhand der Verkipfung auch in den RHEED-Mustern zu sehen sind. Insbesondere können diese Inseln wiederum entscheidende Auswirkungen auf ein sich anschließendes Überwachsen der Struktur haben. Beim Wachstum von MgO-Schichten wird auf die hier dargestellten Ergebnisse zurückgegriffen.

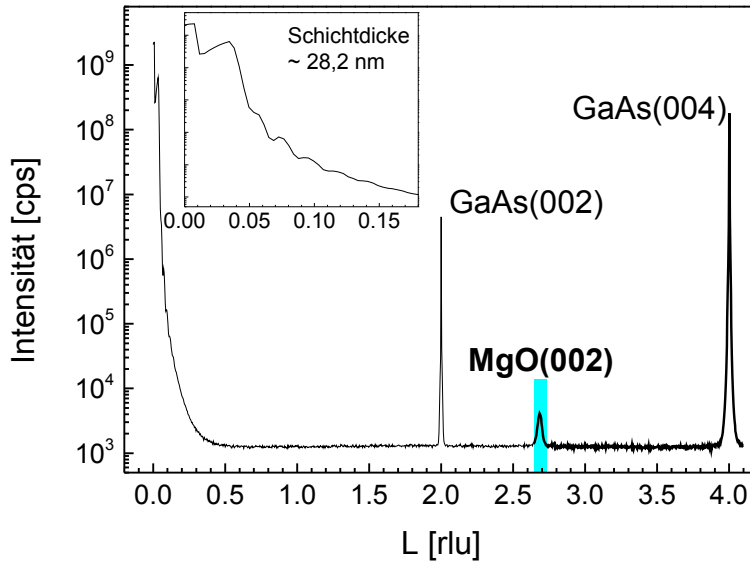
### 5.3.3 Epitaktische *in-plane*-Orientierung von MgO auf $\text{GaAs}(001)$

Im Folgenden sollen die experimentellen Bedingungen und das Wachstum von MgO-Schichten auf  $\text{GaAs}(001)$ -Substraten mittels getrennter Verdampfung von Mg und  $\text{O}_2$  erläutert werden. Dabei werden die Gründe zur Wahl der unterschiedlichen Wachstumsparameter und deren Auswirkungen auf die Orientierung MgO-Schichten schrittweise vorgestellt.

In Abbildung 5.8 ist ein symmetrischer *out-of-plane*-Scan einer  $\text{MgO}/\text{GaAs}(001)$ -Probe, gewachsen über 60 min bei  $T_S = 350 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $v_{\text{MgO}} = 0,45 \text{ nm/min}$ , zu sehen. Neben dem sehr scharfen, quasi verbotenen  $\text{GaAs}(002)$ -Reflex ist der deutlich breitere  $\text{GaAs}(004)$  Reflex sichtbar. Das Auftreten des  $\text{MgO}(002)$  Reflexes beim zu erwartenden Wert für vollständig relaxiertes MgO von  $L = 2,68 \text{ rlu}$  bedeutet, dass der MgO-Kristall wiederum unverkippt und unverspannt auf dem GaAs-Substrat aufgewachsen ist. Die Vergrößerung zeigt einen Ausschnitt zwischen  $L = 0 \text{ rlu}$  und  $L = 0,18 \text{ rlu}$ , welcher den Anteil der Röntgenreflektivität der Kurve enthält. Die hier auftretenden Schichtdickenoszillationen lassen auf eine gute Kristallqualität schließen, anhand der Periodizität kann die Dicke der MgO-Schicht mit  $d = 28 \text{ nm}$  abgeschätzt werden.

Aussagen über die *in-plane*-Orientierung zwischen Schicht und Substrat sind anhand dieser Messung nicht möglich. Um diese eindeutig zu bestimmen, sind entweder *in-plane*-Linienscans nötig oder, wie im Folgenden erläutert, vollständige, zweidimensionale reziproke *in-plane*-Gitterkarten.

In Abbildung 5.9 ist eine *in-plane*-Karte des reziproken Raumes der  $\text{GaAs}(001)$ -Oberflä-



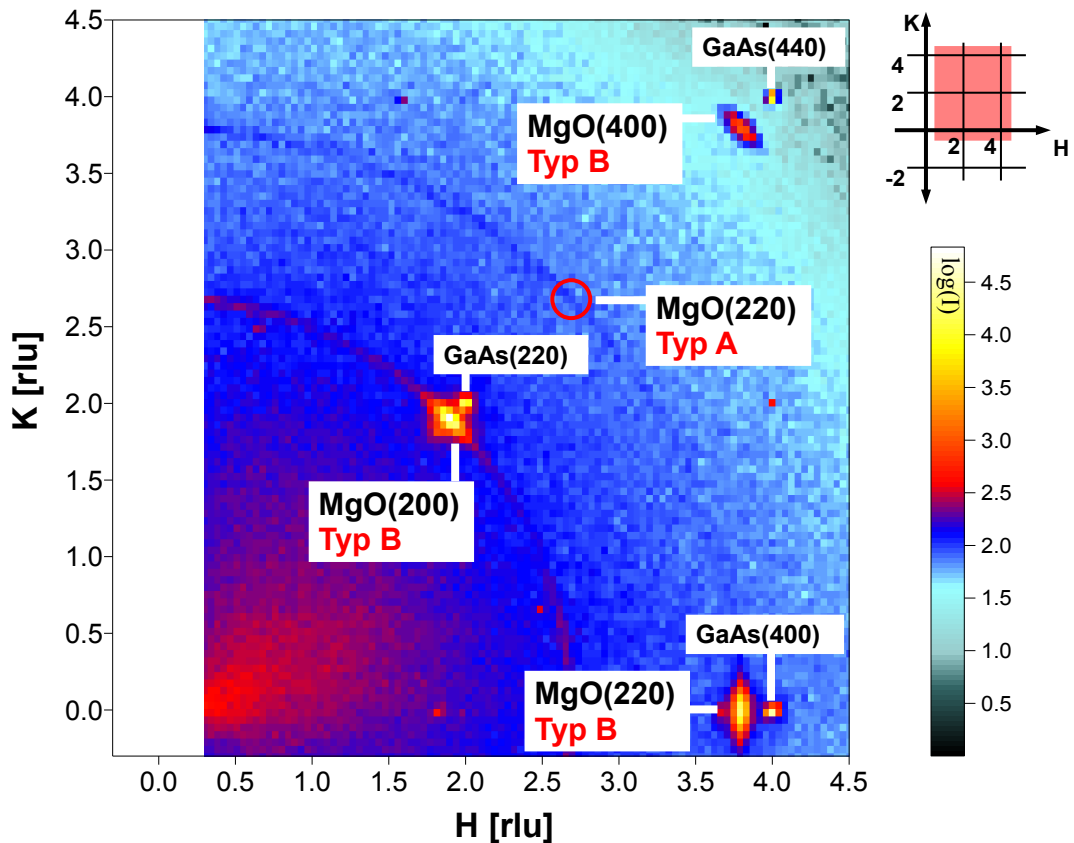
**Abbildung 5.8:** Symmetrischer *out-of-plane*-Scan einer MgO/GaAs(001)-Probe. Durch das Auftreten des MgO(002)-Reflexes wird die *out-of-plane*-Orientierung der MgO-Schicht deutlich, d.h. die MgO-Einheitszelle befindet sich unverkippt auf dem GaAs-Substrat. Die Vergrößerung zeigt den Reflektivitätsanteil, anhand der Periode der Oszillationen wurde die Schichtdicke  $d$  zu 28,2 nm bestimmt.

che für diese Probe dargestellt, die die *in-plane*-Gitterkonstanten des Substrates und einer möglichen Schicht darauf wiedergibt. Zu erkennen sind, azimuthal aufgelöst, zunächst die sehr scharfen GaAs-Reflexe (400), (220) und (440), die als Referenz dienen werden. Daneben sind bei  $q_{\text{radial}} = 2,62$  rlu und  $q_{\text{radial}} = 3,78$  rlu Ringe zu sehen, die durch das Abscheiden des MgO erzeugt werden. Diese Ringe sind von MgO(200) bzw. MgO(220)-Reflexen überlagert, deren Position relativ zu den Substratreflexen eine bevorzugte *in-plane*-Orientierung von MgO[100] || GaAs[110] widerspiegeln. Diese Beziehung wird analog zu den in Tabelle 5.1 erläuterten Rotationstypen im Folgenden mit **B** bezeichnet. Die zweite in Tabelle 5.1 diskutierte Orientierung MgO[110] || GaAs[110], bei der die MgO-Einheitszelle direkt und nicht-rotiert auf dem GaAs-Kristall sitzt („cube-on-cube“), ist abgesehen vom polykristallinen Anteil nicht vorhanden, da der entsprechende Reflex auf der H=K-Linie fehlt (rote Markierung, Bezeichnung als Orientierung **A**).

Denkt man sich entlang der H=K-Achse eine durchgezogene Linie, so befinden sich auf dieser alle für das Experiment entscheidenden Reflexe. Ein radialer Scan entlang dieser Linie, wie in Abbildung 5.10 dargestellt, ist somit geeignet, die epitaktischen Beziehungen zwischen Substrat und Schicht zu charakterisieren. Er enthält folgende Informationen:

- die Substratreflexe GaAs(220) bzw. GaAs(440),
- den Schichtreflex MgO(220), gleichbedeutend mit der Orientierung **A**,
- die Schichtreflexe MgO(200) bzw. MgO(400), gleichbedeutend mit der Orientierung **B**.

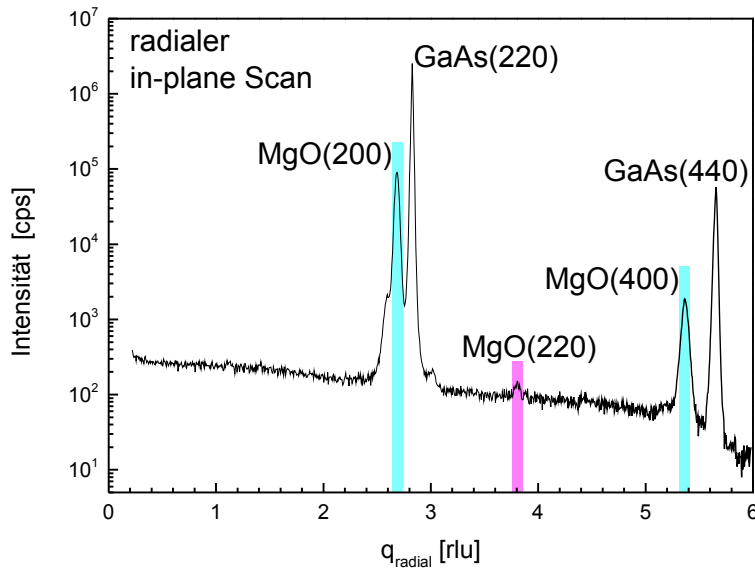
Ein Linienscan entlang dieser Achse enthält also praktisch alle relevanten Informationen einer kompletten Karte des reziproken Raumes bei einer um eine Größenordnung kleineren



**Abbildung 5.9:** XRD *in-plane*-Gitterkarte einer MgO/GaAs(001)-Struktur. Die Abscheidedauer von Mg vor dem eigentlichen MgO-Wachstum betrug hier  $t_{Mg_{pre}} = 15$  s bei einer nominellen Wachstumsgeschwindigkeit für MgO von  $v_{MgO} = 0,45$  nm/min. Neben den GaAs-Substratreflexen sind mehrere durch die MgO-Schicht erzeugte *in-plane*-Reflexe sichtbar.

Messzeit. Anhand der gemessenen Intensitäten der Reflexe vom Typ **A** oder **B** kann auf eine mögliche vorhandene *in-plane*-Beziehung der MgO-Schicht zum Substrat geschlossen werden, verbunden allenfalls mit der Unsicherheit eines eventuell polykristallinen Anteils. Um diesen gesichert ausschließen zu können, ist daher zwangsläufig die Aufnahme einer kompletten Karte im Anschluss an das Wachstum nötig.

Für die folgenden Experimente wurden entlang der beschriebenen  $H=K$ -Achse im reziproken Raum kontinuierlich Linienscans aufgenommen. Der Vorteil des hier verwendeten Versuchsaufbaus besteht wie im Abschnitt 2.2 beschrieben darin, dass diese Messungen *während* eines Wachstumsexperiments durchgeführt, Informationen über die Struktur der gewachsenen Schicht damit während ihrer Entstehung gewonnen werden können. Zu diesen Informationen gehören neben dem Auftreten oder Verschwinden von Reflexen, also epitaktischen Beziehungen zwischen Schicht und Substrat, Aussagen über die Dicke und eventuelle Verspannungen der Schicht. Üblicherweise werden die Linienscans dann in einer Grafik aufeinanderfolgend gezeichnet, sodass eine zweidimensionale Abbildung entsteht, bei der die Schichtdicke, gleichbedeutend mit der Dauer des Wachstums, über dem Beugungswinkel im reziproken Raum dargestellt ist. Als Bezeichnung für dieses dynamische Experiment der Beugung wird häufig der aus der Biologie entlehnte Terminus *in-vivo* verwendet. Im



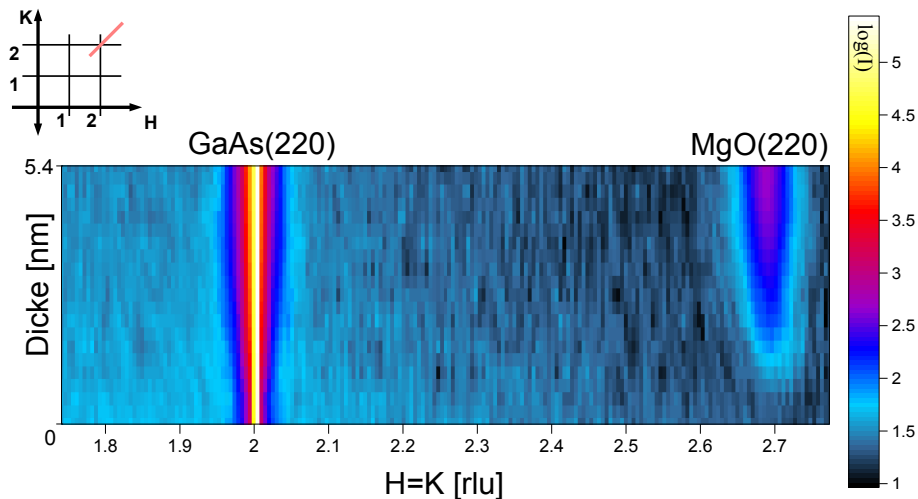
**Abbildung 5.10:** Radiale *in-plane*-Röntgenkurve einer MgO/GaAs(001)-Probe. Für den hier gezeigten Fall gilt  $H=K$ .

Gegensatz dazu werden statische Experimente von bereits gewachsenen Proben ohne Zeitabhängigkeit als *in-situ* bezeichnet.

In Abbildung 5.11 ist eine solche *in-vivo* Aufnahme einer MgO/GaAs(001)-Probe dargestellt. Die nominelle Wachstumsgeschwindigkeit für das MgO betrug hier  $v_{MgO} = 0,1 \text{ \AA}/\text{min}$ , die Prädepositionszeit für Mg  $t_{Mg_{pre}} = 30 \text{ s}$ . Die veränderten Parameter wurden bewusst so gewählt, um die zeitliche Auflösung des Experimentes durch die geringere Wachstumsrate zu erhöhen. Über das gesamte Wachstum von etwa 60 Minuten Dauer hinweg ist der Substratreflex GaAs(220) zu sehen. Deutlich zu erkennen ist eine Verbreiterung des Reflexes nach etwa 9 Minuten Wachstumszeit. Diese Verbreiterung ist entweder ein Zeichen für Verspannung der Substratoberfläche oder dafür, dass sich eine Schicht gebildet hat, deren Gitterkonstante die des Substrates angenommen hat. Für den Fall von heterogenen Strukturen ist dies nur dann möglich, wenn pseudomorphes Wachstum vorliegt. Die Gitterfehlpassung von GaAs und MgO beträgt mehr als  $-25 \%$ , pseudomorphes Wachstum ist nach Matthews und Blakeslee [104] nur für äußerst dünne Schichten im Bereich einiger Monolagen energetisch günstig, bevor das Material auf dem Substrat plastisch relaxiert und die Gitterkonstante des Volumenkristalls annimmt.

Etwa zum selben Zeitpunkt, bei dem sich der Substratreflex zu verbreitern beginnt, erscheint bei  $q_{\text{radial}} = 2,7 \text{ rlu}$  ein weiterer Reflex, dessen Position mit der für MgO(200) übereinstimmt. Ein theoretisch zu erwartender Reflex bei  $q_{\text{radial}} = 1,91 \text{ rlu}$ , der dem MgO(200)-Reflex entsprechen würde, ist während des gesamten Experimentes nicht sichtbar. Die hier dominante *in-plane*-Beziehung zwischen MgO und GaAs ist also vom Typ A.

Die Zeit, die für einen kompletten Linienscan inklusive Rückbewegung der Motoren für das Diffraktometer benötigt wird, beträgt etwa 6:30 Minuten. Sie ist damit deutlich länger als die Abscheidedauer der Mg-Schicht vor dem eigentlichen MgO-Wachstum. Die Prädeposition von Mg ist somit schon während des ersten Linienscans vollständig abgeschlossen und das MgO-Wachstum hat bereits begonnen. Der beobachtete Zeitraum von etwa 9 Minuten nach Experimentbeginn, bei dem kein Wachstum nachweisbar ist, ist typisch für eine



**Abbildung 5.11:** Radialer *in-vivo*-Linienscan einer Probe MgO/GaAs(001), welche bei  $T_S = 350 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer nominellen MgO-Wachstumsrate von  $v_{\text{MgO}} = 0,1 \text{ nm/min}$  und einer Mg-Prädepositionszeit von  $t_{\text{Mg}_{\text{pre}}} = 30 \text{ s}$  gewachsen wurde. Die vorliegende *in-plane*-Orientierung des MgO bezüglich zum Substrat ist vom Typ **A**.

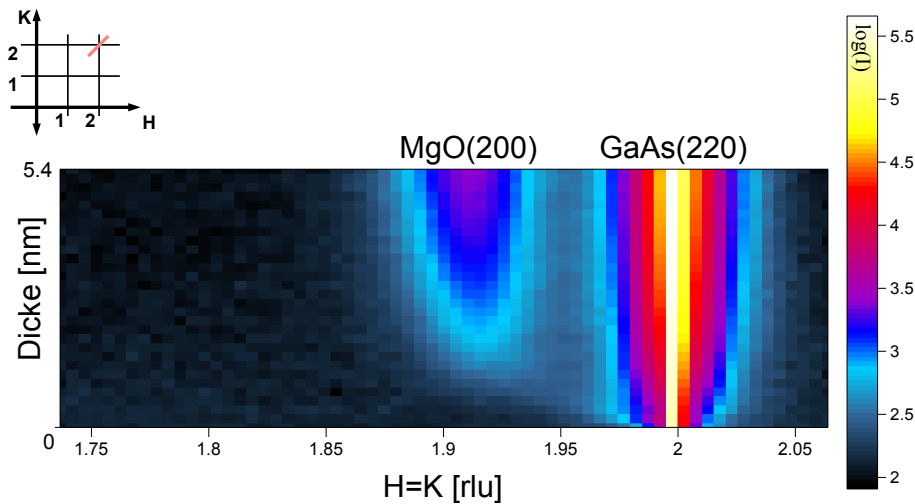
Art Inkubationszeit. Die Desorption von Mg von der Substratoberfläche ist wie erläutert aufgrund der Substrattemperatur von  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  sehr hoch. Dies deutet auf eine Mindestmenge an Mg auf der Oberfläche hin, die zunächst nukleieren muss, bevor die weitere Oxidation zu MgO möglich ist. Eine andere Erklärung wäre, dass zwar eine Schicht von endlicher Dicke abgeschieden wurde, diese aber praktisch amorph ist, weshalb sie mittels kohärenter Röntgenbeugung nicht nachgewiesen werden kann.

Ein zweites Experiment dieser Art ist in Abbildung 5.12 zu sehen. Bei selber Wachstumsgeschwindigkeit wie zuvor wurde die Prädepositionszeit für Mg auf  $t_{\text{Mg}_{\text{pre}}} = 60 \text{ s}$  verdoppelt. Zu erkennen ist nun neben dem Substratreflex GaAs(220) das Auftreten des MgO(200)-Reflexes bei  $q_{\text{radial}} = 1,91 \text{ rlu}$ . Dieser war im vorangegangenen Experiment nicht nachweisbar. Der im Vergleich zur Abb. 5.11 kleinere Messbereich wurde bewusst gewählt, um die Zeitauflösung insbesondere während der möglichen Nukleationsphase des Experiments zu erhöhen. In einem Linienscan über dieselbe Breite wurde beobachtet, dass der MgO(220)-Reflex lediglich schwach vorhanden ist, sodass die hier dominante *in-plane*-Beziehung zwischen Schicht und Substrat eindeutig vom Typ **B** ist. Ebenso zu sehen ist eine leichte Verbreiterung des Substratreflexes unmittelbar nach Beginn des Experiments, sodass auch hier ein initiales pseudomorphes Wachstum in Frage kommt.

Es ist also möglich, durch geeignete Wahl der Menge bzw. der Zeit des vor dem eigentlichen MgO-Wachstums prädeponierten reinen Mg auf dem GaAs-Substrat die *in-plane*-Orientierung der MgO-Schicht in Relation zum Substrat gezielt zu steuern.

Für eine geringe Abscheidungsdauer wächst das MgO offensichtlich vorzugsweise im Typ **A**, bei dem sich der MgO-Kristall unverändert auf dem GaAs-Kristall befindet, d.h.  $\text{MgO}[110] \parallel \text{GaAs}[110]$ . Wird dagegen bei konstanten Bedingungen für eine Minute reines Mg auf dem Substrat abgeschieden, so kommt es beim Wachstum des daran anschließenden MgO zu einer *in-plane*-Rotation, bei der die MgO-Schicht um  $45^\circ$  rotiert relativ





**Abbildung 5.12:** *in-vivo*-Röntgenexperiment an einer MgO/GaAs(001)-Struktur mit  $T_S = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_{MgO} = 0,1 \text{ nm/min}$ ,  $t_{Mg_{pre}} = 60 \text{ s}$ . Die gewachsene MgO-Schicht hat eine *in-plane*-Rotation um  $45^\circ$  erfahren, die Orientierung ist vom Typ **B**.

zum GaAs-Substrat wächst und es liegt der Typ **B** vor mit  $\text{MgO}[100] \parallel \text{GaAs}[110]$ . Diese Rotation ist eine reine *in-plane*-Drehung, da die *out-of-plane*-Orientierung - bestimmt mittels symmetrischen  $\omega$ - $2\theta$ -Scans - für alle Experimente unverändert und unabhängig von den Wachstumsbedingungen ist.

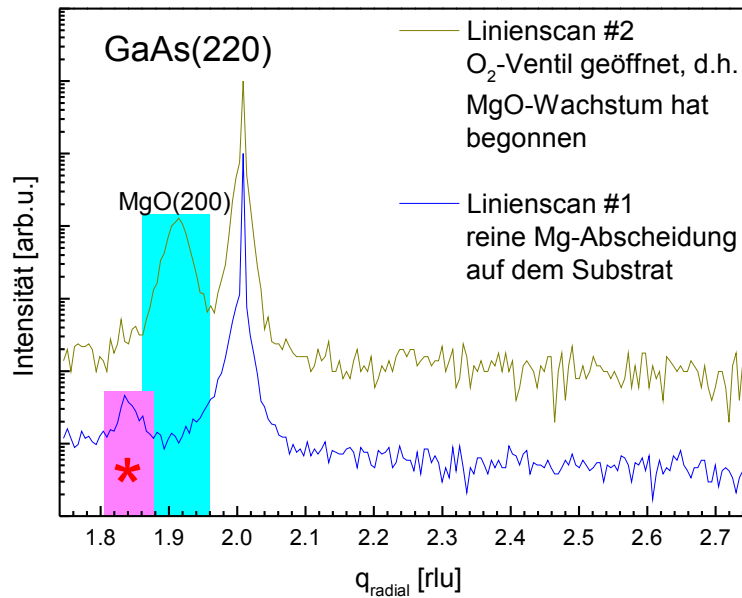
Zu klären ist nun, wodurch genau diese Rotation des MgO-Kristalls hervorgerufen wird. Da sich die beiden vorherigen Experimente, wie erläutert, nur dadurch unterschieden, wie viel bzw. wie lange Mg vor dem MgO-Wachstum abgeschieden wurde, erscheint eine Modifikation der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht durch das Mg naheliegend.

Wiederholt man das zweite Experiment, bei der sich die *in-plane*-Orientierung vom Typ B eingestellt hat, erhöht dabei die nominelle MgO-Wachstumsrate um den Faktor 4 und senkt gleichzeitig die Mg-Prädepositionszeit auf ein Viertel, so tritt zu Beginn des Wachstums, noch bevor Sauerstoff in die Wachstumskammer geleitet wird, also das eigentliche MgO-Wachstum beginnt, im radialen Linienscan ein zusätzlicher Reflex auf. Diese Beobachtung ist in Abbildung 5.13 festgehalten. Der Linienscan #1 wurde unmittelbar mit dem Öffnen des Mg-Shutters begonnen, es ist also noch kein Sauerstoff in der Wachstumskammer vorhanden. Bei  $q_{\text{radial}} = 1,84 \text{ rlu}$  ist deutlich ein zusätzlicher Reflex zu erkennen (markiert mit einem roten Sternchen), dessen Position nicht mit dem zu erwartenden MgO(200)-Reflex bei  $q_{\text{radial}} = 1,9 \text{ rlu}$  übereinstimmt. Letzterer erscheint dagegen nach dem Öffnen des Sauerstoffventils und damit nach dem Beginn des MgO-Wachstums, verdeutlicht durch den Linienscan #2.

Die Wachstumsbedingungen wurden wie beschrieben dahingehend modifiziert, dass zwar dieselbe Menge Mg abgeschieden, diese aber in kürzerer Zeit auf der Probenoberfläche deponiert wurde. Der zusätzliche Peak verschwindet im zweiten Scan, es könnte sich daher um eine Ansammlung von reinem Mg auf der GaAs-Oberfläche handeln, die durch Reaktion mit Sauerstoff vollständig verbraucht wird und nur durch die in diesem Versuch modifizierten Wachstumsbedingungen mittels Röntgenbeugung sichtbar gemacht werden konnte.

Die Abbildung 5.14 zeigt eine reziproke Gitterkarte derselben Probe aufgenommen un-



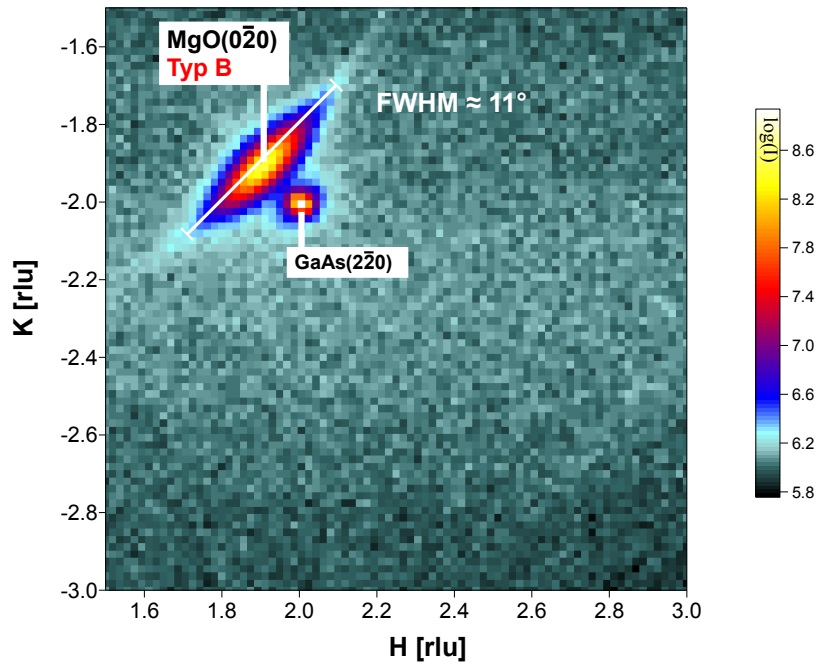


**Abbildung 5.13:** Die ersten zwei Linienscans des zugehörigen *in-vivo*-Experiments für eine Probe MgO/GaAs(001). Der erste Scan zeigt den Zustand der Probe unmittelbar nach Abscheiden von reinem Mg, bei der Aufnahme des zweiten Scans hat das MgO-Wachstum dagegen schon begonnen. Der zunächst unbekannte zusätzliche Reflex - hervorgerufen vermutlich durch Anhäufung von Mg auf der Oberfläche - ist vollständig verschwunden.

mittelbar nach dem abgeschlossenen Wachstum der etwa 30 nm dicken MgO-Schicht. Zu sehen ist neben dem sehr scharfen GaAs( $2\bar{2}0$ )-Substratreflex der MgO( $0\bar{2}0$ )-Reflex, der vorliegende Orientierungstyp ist daher eindeutig vom Typ **B**. Durch die zweidimensionale Darstellung im reziproken Raum wird vor allem die sehr breite *in-plane*-Verteilung des MgO( $0\bar{2}0$ )-Reflexes deutlich. Nach Gleichung 2.10 beträgt die Halbwertsbreite des Reflexes etwa  $11^\circ$ . Eine solche Verbreiterung eines Reflexes entsteht dann, wenn das zugrunde liegende kristalline Material nicht eine einzige feste Vorzugsrichtung, sondern viele unterschiedliche, von dieser Richtung abweichende, Orientierungen besitzt. Die MgO-Schicht wächst also in diesem Orientierungstyp nicht perfekt um  $45^\circ$  relativ zum Substrat rotiert, sondern weist in der Ebene eine deutliche Verteilung auf, die vermutlich durch das Zusammenwachsen vieler kleinerer Bereiche unterschiedlicher Orientierung entsteht. Weiterhin zu sehen ist, dass sich diese Verteilung des MgO( $0\bar{2}0$ )-Reflexes in Form von polykristallinen Ringen fortsetzt, was die Annahme vieler zusammenhängender Kristallite mit einer dominanten, aber nicht perfekten Vorzugsrichtung untermauert.

Eine solche Mosaikstruktur ist vom Wachstum von MgO auf GaAs(001) bereits bekannt, allerdings wurde von deutlich kleineren Halbwertsbreiten mit  $\text{FWHM} < 1,5^\circ$  berichtet.[127]

Die gleiche reziproke Gitterkarte wurde für eine weitere Probe aufgenommen, bei der der vorherrschende Orientierungstyp **A** eingestellt wurde (Abbildung 5.15). Die MgO-Schicht ist mit gut 19 nm nur unwesentlich dünner, als die zuvor diskutierte. Im rechten unteren Quadranten ist der stark verbreiterte MgO( $2\bar{2}0$ )-Reflex zu sehen, der eine Halbwertsbreite von knapp  $10^\circ$  aufweist, die Schicht ist also, wie zuvor erläutert, keineswegs einkristalliner Natur, sondern weist eine Vielzahl zusammenhängender Domänen mit dominanter



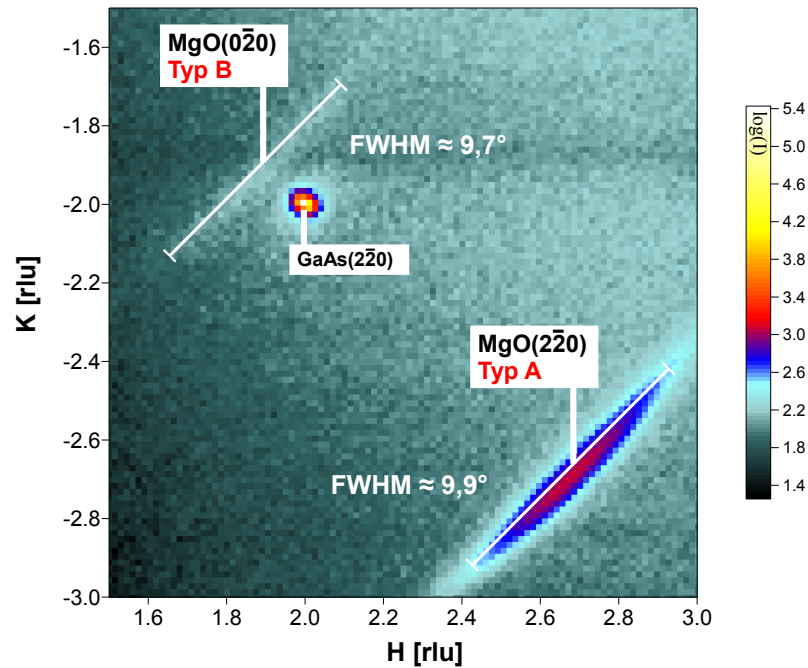
**Abbildung 5.14:** Die Abbildung zeigt eine reziproke Gitterkarte der Probe mit MgO/GaAs(001), deren erste *in-vivo*-Scans in Abb. 5.13 bereits gezeigt wurden. Die Karte wurde nach dem Abschluss des Wachstums einer 30 nm dicken MgO-Schicht aufgenommen. Zu sehen ist neben dem GaAs(220)-Substratreflex die *in-plane*-Verteilung des MgO(020)-Reflexes mit einer berechneten Halbwertsbreite (FWHM) von etwa  $11^\circ$ .

Vorzugsrichtung auf. Ansatzweise zu erkennen sind auch hier die fortführenden Ringe, die auf polykristallines Wachstum schließen lassen. Nahe beim GaAs(220)-Substratreflex ist zusätzlich sehr schwach der MgO(020)-Reflex zu erkennen, der eine ähnlich große Halbwertsbreite aufweist wie der MgO(220)-Reflex. Die epitaktische Beziehung zwischen Substrat und Schicht ist also nicht bestimmt durch das Vorhandensein eines einzelnen Orientierungstyps, sondern eine Überlagerung zweier Typen, wobei die *in-plane*-Orientierung  $\text{MgO}[110] \parallel \text{GaAs}[110]$  dominiert.

Zusammenfassend ist es also unerheblich, ob die MgO-Schicht im Orientierungstyp **A** oder **B** gewachsen wird, die Verteilung der Domänen - manifestiert in der Halbwertsbreite der verschiedenen Reflexe - ist von derselben Größenordnung.

Offensichtlich hat die Prädepositionszeit  $t_{Mg_{pre}}$  bzw. die Abscheidemenge des prädeponierten Mg auf dem GaAs-Substrat entscheidenden Einfluss auf die *in-plane*-Orientierung der darauf wachsenden MgO-Schicht. Bei der in Abbildung 5.13 gezeigten Röntgenbeugungskurve war vor dem Auftreten des MgO(200)-Reflexes ein mutmaßlich vom abgeschiedenen Mg induzierter Reflex zu sehen, der nach dem Einleiten des  $\text{O}_2$  wieder vollständig verschwand. Eine genauere Untersuchung der Mg-reichen Substratoberfläche unmittelbar vor dem MgO-Wachstum liegt also nahe.

Die Mg/GaAs(001)-Grenzfläche wurde bereits im Abschnitt 5.3.2 dieses Kapitels diskutiert. Unter anderem wurde beobachtet, dass sich reines Mg bei der gegebenen Substrattemperatur von  $T_S = 350^\circ\text{C}$  mit der arsenreichen  $c(4 \times 4)$ -Rekonstruktion der GaAs(001)-Oberfläche zu  $\text{As}_2\text{Mg}_3$  verbindet. Diese Verbindung ist von kubischer Kristallstruktur und



**Abbildung 5.15:** Eine reziproke Gitterkarte einer Probe mit MgO/GaAs(001), die im Orientierungstyp **A** gewachsen wurde. Die MgO-Schichtdicke beträgt gut 19 nm. Die Halbwertsbreiten der vorhandenen MgO-Reflexe betragen hier ungefähr  $10^\circ$  und sind damit vergleichbar mit den Halbwertsbreiten der zuvor gezeigten Probe, die im Orientierungstyp **B** gewachsen wurde.

trat hier vorherrschend in der Orientierung  $\text{As}_2\text{Mg}_3[110] \parallel \text{GaAs}[110]$  auf. Eine weitere Besonderheit ist die zweizählige Symmetrie der Verbindung auf dem Substrat, die anhand einer reziproken Gitterkarte über zwei Quadranten bestimmt wurde.

Der in Abbildung 5.13 beobachtete zusätzliche Reflex wird durch die  $\text{As}_2\text{Mg}_3(440)$ -Netzebenen erzeugt. Dieser Reflex war im Verlauf mehrerer Experimente ausschließlich dann vor dem eigentlichen MgO-Wachstum zu beobachten, wenn die nachfolgende MgO-Schicht vom Orientierungstyp **B** war. Gleichzeitig war der Reflex nicht bei allen *in-vivo*-Experimenten nachweisbar, bei denen die anschließende MgO-Schicht vom Orientierungstyp **B** gewählt wurde. Es existiert folglich eine kritische Schichtdicke des  $\text{As}_2\text{Mg}_3$ , die nötig ist, um die nachfolgende MgO-Schicht in ihrer *in-plane*-Orientierung zu modifizieren. Diese ist jedoch so dünn, dass sie nicht mehr mittels Röntgenbeugung nachgewiesen werden kann. Möglich ist indes auch, dass bei den durchgeführten *in-vivo* Experimenten gerade der Quadrant der reziproken Ebene zur Messung gewählt wurde, bei dem keine zusätzlichen Reflexe auftraten. Dies muss durch weitere *in-situ* bzw. *in-vivo* Experimente gesichert ausgeschlossen oder bestätigt werden. Gleichzeitig kann damit geklärt werden, ob das  $\text{As}_2\text{Mg}_3$  auf dem GaAs(001) eine echte zweizählige Symmetrie aufweist und deren Bildung eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für das *in-plane*-modifizierte Wachstum von MgO ist.

Einen weiteren Ansatz zum Auftreten der *in-plane*-Rotation der MgO-Schicht liefert die Morphologie der Mg/GaAs(001)-Oberfläche. Anhand von AFM-Aufnahmen waren langgestreckte, in [010]-Richtung orientierte Inseln sichtbar, deren Oberflächen eine Neigung von  $3^\circ$  relativ zur GaAs-Oberfläche einnahm. Diese neue virtuelle Oberfläche war auch in

RHEED-Aufnahmen des entsprechenden [010]-Azimuts in Form geneigter CTRs zu sehen. Das MgO-Wachstum nach Rotation der MgO-Einheitszelle um  $45^\circ$  auf diesen Inseln ist also energetisch günstiger.

### 5.3.4 Zusammenfassung

Epitaktische MgO-Schichten wurden erfolgreich mittels Molekularstrahlepitaxie und getrennter Verdampfung bzw. Einleitung von Mg bzw. O<sub>2</sub> auf GaAs(001)-Substraten gewachsen. Als optimale Wachstumstemperatur hat sich  $T_S = 350$  °C herausgestellt. Bei dieser Temperatur sind sowohl Mg als auch O<sub>2</sub> flüchtig, dennoch findet das Wachstum selbstregulierend und stöchiometrisch statt.

Bezüglich des GaAs-Substrats sind zwei verschiedene *in-plane*-Orientierungen des MgO kontrolliert einstellbar. Dies wurde durch zahlreiche *in-vivo*-Experimente an der PHARAO-Beamline am BESSY II beobachtet. Der kontrollierende Parameter ist die hier so bezeichnete Mg-Prädepositionszeit  $t_{Mg_{pre}}$ . Für die Dauer dieses Zeitraums wird vor dem eigentlichen MgO-Wachstum reines Mg auf die Probenoberfläche geleitet. Bei der gegebenen Wachstumstemperatur und Effusionsrate liegt die Mg-Bedeckung des Substrates im Submonolagenbereich. Je nach Wahl von  $t_{Mg_{pre}}$  stellt sich entweder die direkte Beziehung MgO[110] || GaAs[110] ein oder eine relativ dazu um 45° rotierte Orientierung mit MgO[100] || GaAs[110].

Die Schichten beider Orientierungen sind nicht einkristallin, sondern aus einzelnen Domänen unterschiedlicher *in-plane*-Orientierung zusammengesetzt. Für die aus reziproken Gitterkarten bestimmten *in-plane*-Reflexe wurden unabhängig von der gewählten Orientierung Halbwertsbreiten bis ungefähr 10° nachgewiesen.

Die Ursache dieser *in-plane*-Rotation liegt in der Ausbildung der As<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>-Verbindung an der Grenzfläche zum GaAs-Substrat, was ebenfalls anhand einer reziproken Gitterkarte beobachtet wurde. Die Bildung ist nur dann möglich, wenn eine signifikante Menge Mg mit den As-Atomen der c(4×4)-rekonstruierten GaAs-Oberfläche reagiert. Die so modifizierte Ausgangsoberfläche ist offensichtlich energetisch günstiger für das sich daran anschließende MgO-Wachstum in der MgO[100] || GaAs[110]-Orientierung.

## 5.4 FM/HL-Strukturen mit einer MgO-Zwischenschicht

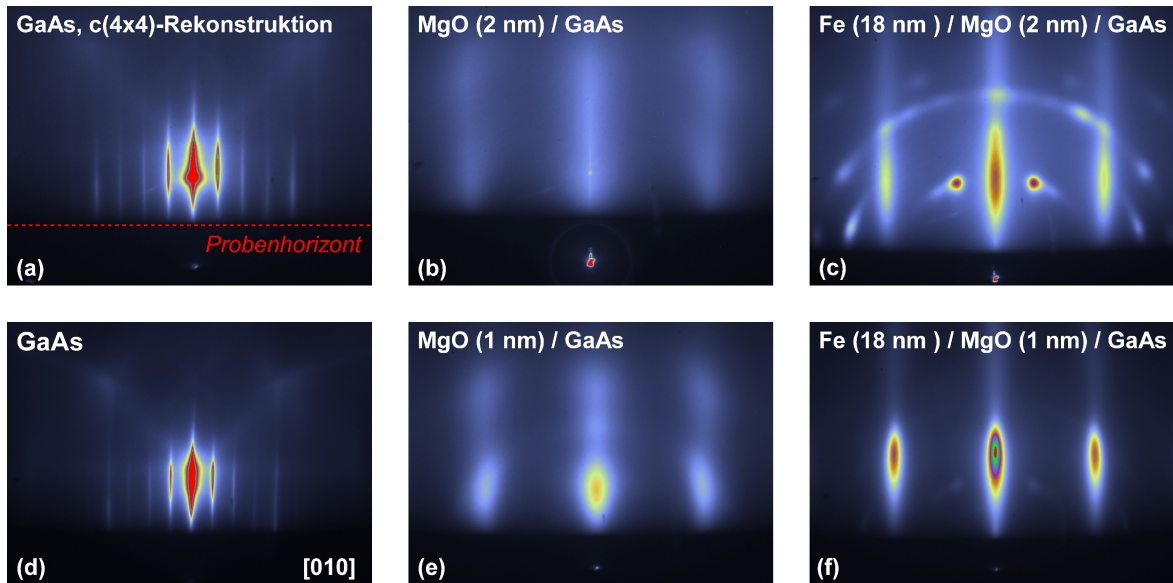
Nach zahlreichen Untersuchungen zum Verständnis des Wachstums von MgO-Schichten auf GaAs(001)-Substraten wurde damit begonnen, erste Wachstumsexperimente zur Herstellung von Ferromagnet/Halbleiter-Hybridstrukturen mit eingefügter MgO-Zwischenschicht durchzuführen. Als Injektorschicht sollte auch für diese Strukturen ursprünglich  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  verwendet werden. Wie im Abschnitt 2.2 erläutert wurde diese aus technischen Gründen durch das Wachstum einer Fe-Schicht ersetzt.

Generell ist die Epitaxie von Fe/GaAs-Hybridstrukturen ein intensiv diskutiertes Thema in der Literatur. Dabei wurde neben den strukturellen Eigenschaften [138] auch stets der Ferromagnetismus der Schichten und seine potentielle Anwendbarkeit in der Spintronik untersucht. Ein bemerkenswertes Resultat war beispielsweise das vollständige Ausbleiben eben jenes grundlegenden Magnetismus unterhalb einer kritischen Schichtdicke von Fe.[139] Für das epitaktische Wachstum von Fe auf GaAs(001) konnte mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt werden, dass die jeweilige Art der GaAs-Rekonstruktion die Struktur der Grenzfläche maßgeblich beeinflusst.[140] Diese Struktur hat wiederum entscheidende Auswirkungen auf die Spininjektionseffizienz an Fe/GaAs-Grenzflächen.[141]

An Fe/GaAs(001)-Strukturen wurde darüber hinaus die Formation einer ferromagnetischen Anisotropie, also die Ausbildung bevorzugter magnetischer Achsen beobachtet.[142] Auch hier spielt zwar die Struktur der Grenzfläche eine wichtige Rolle,[143, 144] überraschenderweise scheint die jeweilige GaAs-Rekonstruktion jedoch keinen Einfluss auf die Orientierung der magnetischen Achsen zu haben.[145] Das Studium der Anisotropien von Fe-Schichten wurde weiterhin auch auf andere Kristallorientierungen als die (001)-Richtung ausgedehnt, zum Beispiel GaAs(113).[146]

Der Einsatz von MgO als Barrierenmaterial in Fe/GaAs-Hybridstrukturen ist bereits intensiv untersucht worden.[147, 148, 149] Im vorherigen Abschnitt dieser Dissertation wurde der Einfluss einer dünnen Mg-Schicht auf die *in-plane*-Orientierung einer nachfolgenden MgO-Schicht diskutiert. An Fe/MgO/GaAs(001)-Strukturen, bei denen die MgO-Schicht mittels Sputtern gewachsen wurde, konnte eine etwa 1 nm dicke Mg-reiche Schicht an der MgO/GaAs-Grenzfläche nachgewiesen werden.[150] Diese begünstigt offensichtlich die Kristallqualität der nachfolgenden MgO-Schicht, wodurch höhere TMR-Verhältnisse beispielsweise an CoFeB/MgO/CoFeB-Tunnelstrukturen ermöglicht wurden.[151]. Weiterhin wurde der Einfluss einer MgO-Barriere auf den spinabhängigen Transport von Ladungsträgern in verschiedenen Halbleitersubstraten und bei unterschiedlichen ferromagnetischen Injektorschichten sowohl optisch als auch direkt extensiv untersucht.[152, 153, 154, 155, 156]

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wurde eine Reihe verschiedener Verfahren zum epitaktischen Wachstum einer MgO-Barriere auf GaAs-Substraten vorgestellt. Obwohl bereits einige vielversprechende Ansätze zu MBE-gewachsenen MgO-Schichten existieren, gibt es bisher keine Untersuchungen zu vollständig mittels MBE erzeugten Hybridstrukturen. Hier soll im Folgenden ein erster Ansatz einer solchen reinen MBE-Lösung aufgezeigt werden.



**Abbildung 5.16:** Exemplarische RHEED-Bilder der Probenoberfläche für die verschiedenen Wachstumsschritte zweier Proben Fe/MgO/GaAs(001) im [010]-Azimut. Die Dicke der MgO-Schicht betrug jeweils  $d = 2$  nm bzw.  $d = 1$  nm, die 18 nm dicke Fe-Schicht wurde bei Raumtemperatur abgetragen.

### 5.4.1 Wachstumsparameter

Das Wachstum der MgO-Schichten erfolgte nach der im Abschnitt 5.3.3 vorgestellten Wachstumsprozedur. Die Schichtdicke  $d$  wurde für die komplette folgende Serie von insgesamt 6 Proben im Bereich von 0,21 nm ( $\hat{=} 1$  ML) bis 2 nm schrittweise erhöht. Die *in-plane*-Orientierung der MgO-Schicht wurde für alle Proben vom Typ **A** gewählt, d.h. MgO[110] || GaAs[110] wo sich die MgO-Einheitszelle nicht-rotiert auf dem GaAs-Substrat befindet.

Die Flussrate für das Fe-Wachstum wurde auf Si(111)-Substraten kalibriert und die Dicke der so entstandenen Schichten mittels Röntgenreflektometrie bestimmt. Für alle Proben wurde eine nominelle Fe-Schichtdicke von 18 nm auf der MgO-Schicht abgeschieden. Im Folgenden werden die so erzeugten Fe/MgO/GaAs(001)-Schichtstrukturen strukturell charakterisiert. Anschließend erfolgt eine Auswertung der magnetischen Eigenschaften.

### 5.4.2 Strukturelle Charakterisierung

Die Abbildung 5.16 zeigt RHEED-Muster im [010]-Azimut für zwei ausgewählte Proben der Fe/MgO/GaAs(001)-Serie, die sich in ihrer Dicke der MgO-Schicht unterscheiden. Hiermit sollen die folgenden drei Wachstumsschritte veranschaulicht werden:

- (a) + (d): die GaAs(001)-Oberfläche mit der arsenreichen  $c(4 \times 4)$ -Rekonstruktion
- (b) + (e): nach Wachstum einer 2 nm bzw. 1 nm dicken MgO-Schicht in Orientierung **A**
- (c) + (f): nach weiterem Überwachsen mit nominell 18 nm Fe



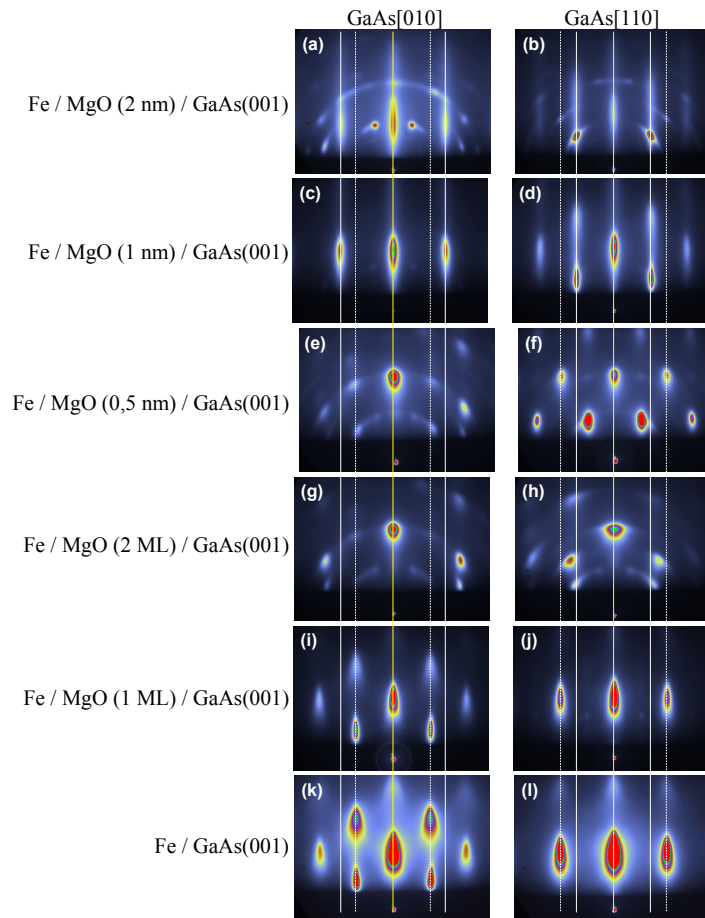
Alle RHEED-Bilder wurden in der Oxidwachstumschamber am BESSY-Messplatz in Adlershof aufgenommen. Nach Wachstum einer nominell 2 nm dicken MgO-Schicht (Abb. 5.16(b)) sind diffus begrenzte CTRs im RHEED-Bild zu sehen. Diese weisen auf eine glatte, leicht facettierte und vor allem kristalline Oberfläche der Probe hin, das Wachstum hinterließ also eine geschlossene Schicht auf dem Substrat. Wie im Abschnitt 2.3.1.5 erläutert bedeutet das, je stärker die Oberfläche facettiert ist, umso mehr weisen die CTRs eine von der Oberflächennormalen abweichende Neigung auf. Der Schnitt der CTRs mit der Ewald-Kugel führt somit zu den hier beobachteten, langgezogenen Streifen auf dem RHEED-Schirm.

Für die Probe mit einer nur 1 nm dicken MgO-Schicht (Abb. 5.16(e)) sind die Streifen nicht mehr durchgängig. Sie weisen dagegen schwach sichtbare, punktförmige Muster auf, welche ein Zeichen für weniger glattes Wachstum sind, also auf Inselbildung hinweisen. Obwohl versucht wurde, die Wachstums- und Transportbedingungen für alle Proben konstant zu halten, wurden immer wieder leicht modifizierte RHEED-Muster beobachtet. Transmissionsreflexe waren unterschiedlich stark sichtbar oder polykristalline Ringe traten auf. Eventuell sorgten Schwankungen des Restdruckes im UHV-Shuttle während des Transportes für unterschiedliche Ausgangsbedingungen des Wachstums.

Im letzten Schritt wurde in der Präparationschamber eine nominell 18 nm dicke Fe-Schicht bei RT auf den Proben abgeschieden. Das zur 2 nm dicken MgO-Schicht zugehörige RHEED-Bild (Abb. 5.16(c)) zeigt erneut ausgeprägte CTRs. Diese sind scharf begrenzt und treten an derselben Position auf wie die CTRs der MgO-Schicht zuvor. Daneben sind nahezu durchgängige Ringe zu erkennen, die an einigen Stellen durch intensivere Reflexe unterbrochen sind. Das Wachstum der Fe-Schicht geschah also in vorwiegend polykristalliner Weise, allerdings parallel zu einer mehr oder weniger einkristallinen Phase mit ausgeprägter Vorzugsrichtung. Im Vergleich dazu weist die RHEED-Aufnahme der Probe mit nur 1 nm dicker MgO-Schicht (Abb. 5.16(f)) ein perfekt scharfes Streifenmuster auf und nur schwach im Hintergrund sind einige Transmissionspunkte sichtbar. Obwohl das RHEED-Bild der MgO-Ausgangsoberfläche zumindest optisch von weniger guter Qualität war, wurde hier eine Fe-Schicht von deutlich höherer kristalliner Qualität gewachsen, also auf der 2 nm dicken MgO-Schicht.

Wie im Abschnitt 2.2 diskutiert, erfolgte das Wachstum der Fe-Schicht unter nicht optimalen Wachstums- bzw. Umgebungsbedingungen. Insbesondere die fehlende Stickstoffkühlung in der Präparationschamber hatte zur Folge, dass die Wachstumstemperatur deutlich oberhalb von RT lag. Während des Wachstums wurden mittels gekoppeltem Thermoelement am Substrateizer Temperaturen von 40-80 °C beobachtet. Auf dem Substrat selbst ist es aufgrund der räumlichen Trennung zwischen Thermoelement und Heizer deutlich wärmer. Durch Messungen der (temperaturabhängigen) Position der Bandlücke des GaAs-Substrates wurden Temperaturdifferenzen von bis zu 80 K festgestellt. In einem System aus getrennten, jedoch durch Vakuumschleusen verbundenen Wachstumskammern mit aktiver Kühlung durch flüssigen Stickstoff sind bezüglich der Kristallqualität der Fe-Schichten erheblich bessere und dabei gleichzeitig reproduzierbare Resultate zu erwarten.

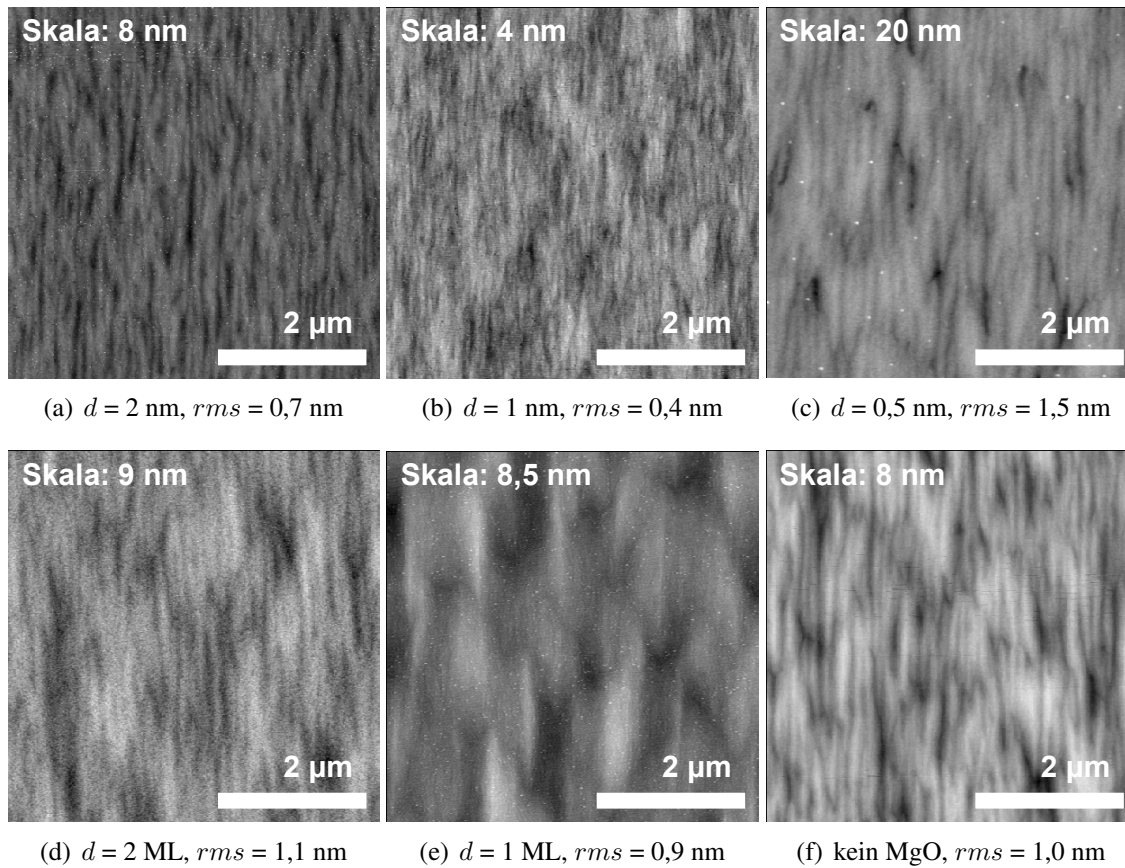
Um die Orientierungsbeziehung zwischen Fe-Schicht und GaAs(001)-Substrat mit variierender MgO-Zwischenschichtdicke  $d$  zu verdeutlichen, sind in Abbildung 5.17 RHEED-Bilder aller Proben der Fe/MgO/GaAs(001)-Serie in den zwei Azimuten [010] und [110] bezogen auf das GaAs-Substrat dargestellt. Die Teilabbildungen (k) bzw. (l) zeigen RHEED-Bilder einer unter den gleichen Wachstumsbedingungen direkt auf GaAs(001) gewachsenen Fe-Schicht. Vergleicht man jeweils die [010]-Azimute in Abb. (a) und (c) mit den [110]-



**Abbildung 5.17:** RHEED-Muster der gewachsenen Proben der Serie Fe/MgO/GaAs(001), aufgenommen unmittelbar nach dem Wachstum der Fe-Schicht für die beiden GaAs-Azimute [010] und [110]. Die MgO-Schichtdicke  $d$  nimmt in der Abbildung von 2 nm auf 1 ML ab, die Bilder (k) und (l) zeigen eine Probe ohne MgO. Die weißen durchgezogenen bzw. gestrichelten Linien verdeutlichen jeweils äquivalente epitaktische Beziehungen.

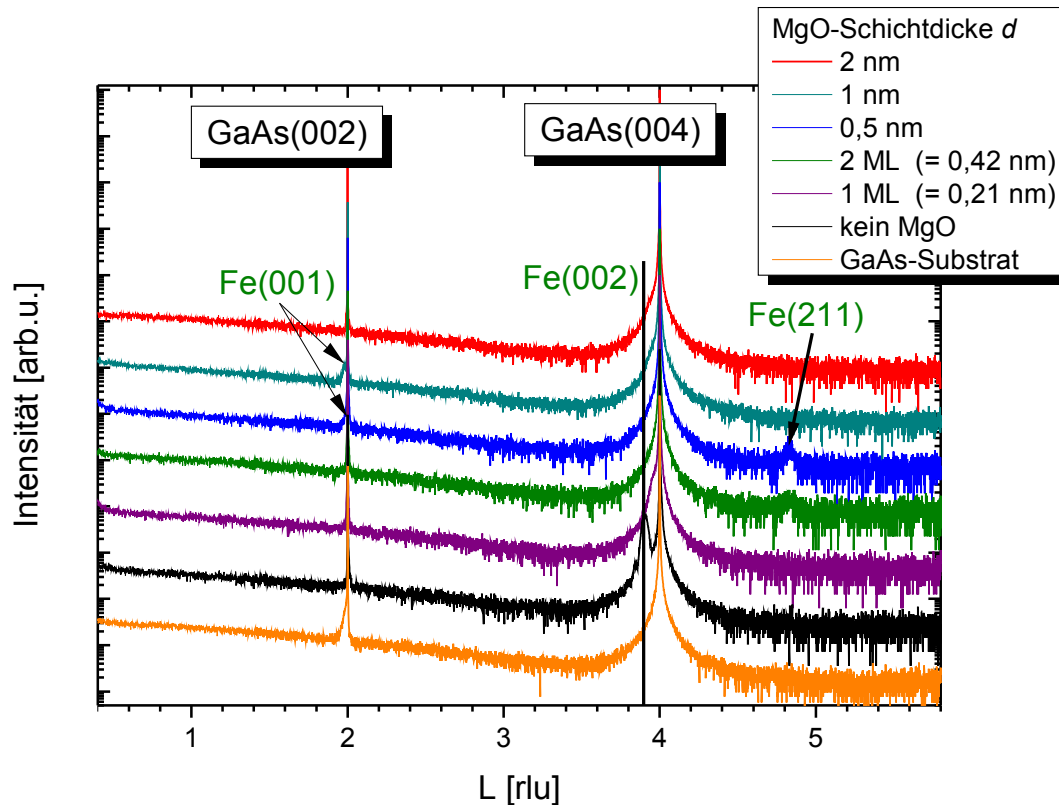
Azimuten in (j) und (l), so werden dieselben Abstände der CTRs vom spekularen Reflex deutlich. Genauso verhält es sich, wenn man Abbildung (b) und (d) des [110]-Azimuts den Abbildungen (i) und (k) gegenüberstellt, welche wiederum die [010]-Richtung zeigen. Die RHEED-Muster weisen jeweils dieselbe Oberflächenorientierung der Fe-Schicht auf. Zur Verdeutlichung markieren die weißen durchgezogenen bzw. gestrichelten Linien eine epitaktisch vergleichbare Orientierung. Mit zunehmender MgO-Schichtdicke erfährt die Fe-Schicht offensichtlich eine Rotation in der Substratebene von  $45^\circ$  relativ zur Orientierung des GaAs(001)-Substrats. Für die Probe mit  $d = 2$  ML ist noch keine den beiden Orientierungstypen zuzuordnende Beziehung nachweisbar, die kritische MgO-Schichtdicke  $d_{\text{krit}}$  für die Umorientierung liegt hier also bei 2 ML. Dies ist vergleichbar mit den Untersuchungen zu Fe-Schichten, die auf PLD-gewachsenem MgO abgeschieden wurden.[147] Dort wurde eine kritische Schichtdicke von 1 ML festgestellt.

Die Oberflächenmorphologie der Fe/MgO/GaAs(001)-Schichtstrukturen wurde mittels Rasterkraftmikroskopie *ex-situ* untersucht. Abbildung 5.18 zeigt AFM-Aufnahmen der Pro-



**Abbildung 5.18:** AFM-Aufnahmen für Fe/MgO/GaAs(001)-Schichtstrukturen mit konstanter Fe-, aber variierender MgO-Schichtdicke  $d$ . Die Größe des abgetasteten Bereiches auf der Probe beträgt für alle Aufnahmen  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , die Höhenskala ist für jede Aufnahme einzeln angegeben. Daneben sind für die gezeigten Ausschnitte die berechneten  $rms$ -Rauigkeiten angegeben..

benserie für eine feste Scangröße von  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  in Abhängigkeit von der MgO-Schichtdicke  $d$ . Die Höhenskala ist für jede Messung einzeln angegeben. Weiterhin ist die mittlere Rauigkeit der Probenoberfläche als  $rms$ -Wert für jede Probe über den kompletten Scanbereich bestimmt worden. Diese ist für die zwei Proben mit einer MgO-Dicke von 1 nm bzw. 2 nm etwa einen halben Nanometer groß, steigt für die Probe mit 5 nm auf 1,5 nm und beträgt dann für die dünnsten Schichten mit  $d = 2 \text{ ML}$  bzw. 1 ML etwa 1 nm. Im Vergleich dazu beträgt die Rauigkeit der präparierten GaAs-Ausgangsoberfläche 0,6 nm (siehe Abb. 3.1(c) im Abschnitt 3.1). Im Wesentlichen wird also die Morphologie und die Rauigkeit der Substratoberfläche vom MgO bzw. der darüberliegenden Fe-Schicht übernommen, es kommt jedoch zusätzlich für MgO-Schichten mit einer Dicke von weniger als 1 nm zu einer geringfügigen Aufrauung der Oberfläche. Ein ausgeprägtes Inselwachstum, welches häufig beim Wachstum von Metallen bei Temperaturen deutlich oberhalb von  $T_S = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  zu beobachten ist, liegt nicht vor. Ob die erwähnte Aufrauung der Oberfläche schon während des Wachstums des MgO oder erst beim Überwachsen mit Fe geschieht, kann nicht geklärt werden. Die Proben werden jedoch im Weiteren mittels Röntgenreflektometrie untersucht und die Ergebnisse mithilfe der kinematischen Beugungstheorie simuliert, was Aufschluss über eventuelle



**Abbildung 5.19:** Symmetrische out-of-plane Scans für Fe/MgO/GaAs(001)-Schichtstrukturen mit konstanter Fe-, aber variierender MgO-Schichtdicke  $d$ . Zum Vergleich sind zwei Kurven einer Probe ohne MgO-Zwischenschicht und eines reinen GaAs-Substrates beigelegt.

Rauigkeiten von Substrat oder den jeweiligen Schichten liefern wird.

Eine weitere nicht destruktive Untersuchungsmethode bezüglich struktureller Eigenschaften liefert die Röntgenbeugung. Die Abbildung 5.19 zeigt symmetrische  $\omega$ - $2\theta$ -Scans im reziproken Raum zwischen  $L = 0,6 \dots 5,8$  rlu für diese Probenserie in Abhängigkeit von der MgO-Schichtdicke  $d$ . Zum Vergleich sind Messungen für ein reines GaAs-Substrat und eine Probe ohne MgO-Zwischenschicht mit in die Abbildung eingefügt.

Für den Fall der direkt auf dem Substrat gewachsenen Fe-Schicht ist eine sehr gute Kristallqualität nachweisbar, was durch Schichtdickenoszillationen um die zu erwartende Position des Fe(002)-Reflexes deutlich wird. Die Dicke der Schicht lässt sich anhand der Oszillationen zu 13,6 nm abschätzen. Obwohl die Fe-Schicht, wie erläutert, in der Präparationskammer ohne aktive Stickstoffkühlung bei hohem Hintergrunddruck und Wachstumstemperatur weit über RT gewachsen wurde, ist eine kristalline Schicht mit guten strukturellen Eigenschaften nachweisbar.

Für die Proben mit eingefügter MgO-Zwischenschicht sind sowohl die Schichtdickenoszillationen als auch der Fe(002)-Reflex nicht mehr nachweisbar. Obwohl für das Wachstum anhand der RHEED-Aufnahmen eine epitaktische Beziehung zum Substrat sichtbar war, ist in der Röntgenbeugung keine ausgeprägte *out-of-plane*-Orientierung der Schicht sichtbar. Die RHEED-Muster (Abb. 5.16) hatten dagegen noch eindeutige *in-plane*-Vorzugsrichtungen abhängig vom Azimut aufgewiesen. Denkbar ist, dass die Fe-Schichten überwiegend po-

lykristallin aus vielen kleinen Kristalliten zusammengesetzt sind und diese Körner aufgrund ihrer geringen Größe nicht mittels Röntgenbeugung nachgewiesen werden können. Weiterhin werden Fe-Schichten üblicherweise nach dem Wachstum mit einer capping-Schicht aus Gold [140] oder Titan [149] versehen, um Oxidationsprozesse zu vermeiden.

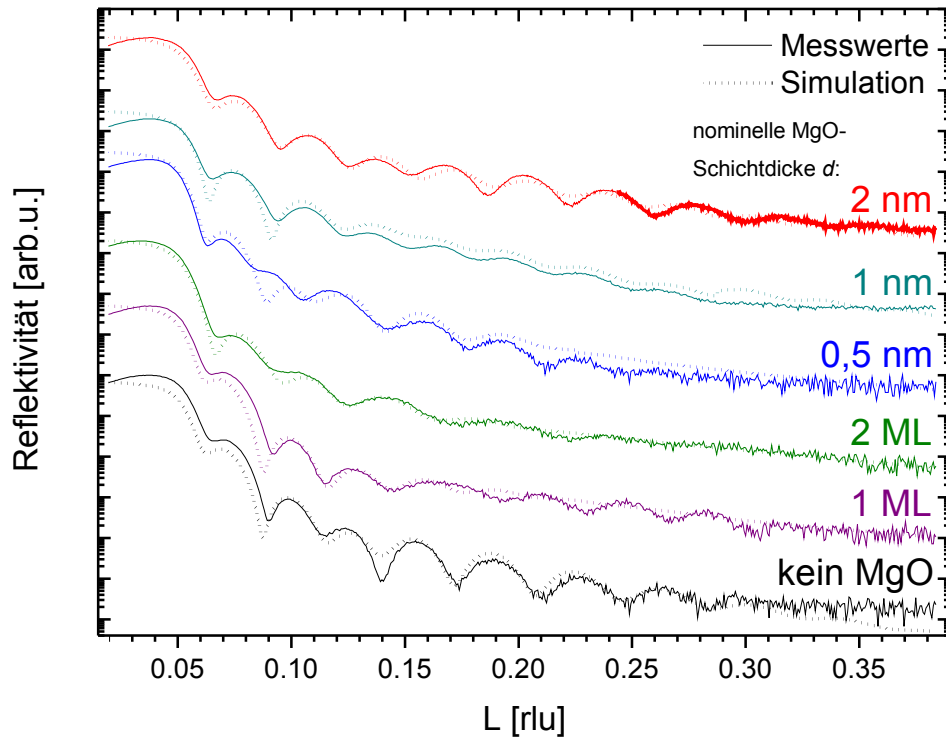
Weiterhin war bei den *in-situ* Untersuchungen der reinen MgO-Schichten auf GaAs stets der MgO(004)-Reflex zu sehen, also eine eindeutige epitaktische *out-of-plane*-Beziehung nachweisbar. Bei diesen Proben handelte es sich allerdings um Schichten mit einer Dicke  $d$  von 5 bis 30 nm. Es ist daher wahrscheinlich, dass die für die mit Fe überwachsenen Proben gewählte Schichtdicke von weniger als 2 nm zu dünn ist, um mittels Röntgenbeugung nachgewiesen zu werden.

In den Kurven der beiden Proben mit  $d = 0,5$  nm bzw.  $d = 1$  nm ist links des GaAs(002)-Reflexes jeweils ein zusätzlicher sehr schwacher Reflex erkennbar. Hierbei könnte es sich um den Fe(001)-Reflex handeln, der allerdings ein quasi-verbotener ist. Die Streuintensität solcher quasi-verbotener Reflexe  $|F_{hkl}|^2$  wird aufgrund vergleichbarer Atomformfaktoren  $f$  für bestimmte  $(hkl)$  sehr klein. Dies gilt insbesondere in Verbindungshalbleitern wie GaAs. Allerdings sind Strukturformfaktoren empfindlich für Fehlstellen, Verunreinigungen oder andere Defekte im Kristall. Quasi-verbotene Reflexe einer Kristallstruktur werden somit intensiver, je defektreicher die jeweilige Schicht ist.[157]

In der Kurve der Probe mit  $d = 0,5$  nm ist weiterhin der Fe(211)-Reflex bei  $L = 4,9$  rlu zu sehen. Die Fe-Schicht weist also mehrere *out-of-plane*-Beziehungen zum Substrat auf und liegt nicht in einkristalliner Form vor. Für die Probe mit  $d = 2$  ML ist derselbe Reflex ebenfalls schwach, in den anderen Kurven dagegen überhaupt nicht vorhanden. Ob dies auf abweichende Bedingungen während des Fe-Wachstums oder unterschiedliche Ausgangsoberflächen nach dem MgO-Wachstum zurückzuführen ist, kann nicht eindeutig geklärt werden.

In Abbildung 5.20 sind Röntgenreflektivitätskurven für die gewachsenen Fe/MgO/GaAs(001)-Schichtstrukturen dargestellt. Die durchgezogene Linie entspricht hier wiederum den aufgenommenen Messpunkten der Kurve, die gestrichelte Linie einer Simulation. Deutlich zu erkennen sind die äquidistanten Schichtdickenoszillationen, die durch die Fe-Schicht erzeugt werden. Das Vorhandensein der Oszillationen ist ein Zeichen für hohe Grenz- bzw. Oberflächenqualität, sie geben jedoch keine Auskunft über die Kristallinität der Schichten, können also auch grundsätzlich bei vollständig amorphen Schichten auftreten. Das im Vergleich zu den anderen Kurven schnellere Abklingen der Oszillationen für die Probe mit  $d = 2$  ML zeugt von einer höheren Oberflächenrauigkeit. Dies wird durch die Beobachtungen der AFM-Aufnahmen in Abb. 5.18 gestützt.

Vergleicht man die jeweilige Messkurve mit der zugehörigen Simulationskurve, so wird diese über den gesamten Messbereich korrekt von der Simulation wiedergegeben. Insbesondere die Doppeloszillationen der Proben mit  $d = 5$  Å und  $d = 2$  ML bei ungefähr  $L = 0,9$  rlu werden von der Simulation erfasst. Solche Schwebungen entstehen, wenn eine Schichtstruktur, bestehend aus vielen Einzelschichten unterschiedlicher Dichte, vorliegt. Mögliche Erklärungen sind daher starke Vermischungen durch (Inter-)Diffusion der beteiligten Stoffe oder Reaktionen an den Grenzflächen, wozu auch Oxidationsprozesse an Raumluft gehören würden. In Tabelle 5.3 sind nun alle gefundenen Simulationsparameter für die MgO-, die Fe- und noch eine zu diskutierende Oxidschicht  $Fe_xO_y$  getrennt aufgeführt. Für die simulierte Schichtdicke  $t$  der MgO-Schicht ergibt sich ein schlüssiges Bild,  $t$  fällt von gut 2 nm auf 0,4 nm ab und folgt damit, von leichter Streuung abgesehen, den zu erwartenden nominell



**Abbildung 5.20:** Normierte Röntgenreflektivitätskurven der Fe/MgO/GaAs(001)-Schichtstrukturen mit variiertem MgO-Schichtdicke  $d$ . Die durchgezogene Linie entspricht den jeweiligen Messpunkten, die gestrichelte Linie zeigt die zugehörige Simulationskurve.

gewachsenen Schichtdicken zwischen 2 nm und 1 ML (= 0,21 nm).

Die Dichte des MgO schwankt dagegen stärker um den Wert von  $\rho = 3,58 \text{ g/cm}^3$ , [102] ein mögliches Zeichen für ein ungenaues stöchiometrisches Verhältnis zwischen Mg und  $\text{O}_2$ . Anhand der reziproken GID-Karte in Abbildung 5.14 des vorherigen Kapitels 5.3.3 wurde bereits erkannt, dass das MgO keinesfalls einkristallin in perfekter Ausrichtung auf dem GaAs(001)-Substrat aufwächst, sondern eine starke *in-plane*-Verteilung aufweist. Eine mögliche Ursache könnten Stöchiometrieschwankungen durch nicht- oder nur teilweise oxidierte Mg-Cluster sein, die zu Inhomogenitäten in der Zusammensetzung bzw. letztendlich der Dichte  $\rho$  des MgO führen.

Die simulierten Rauigkeiten *rms* der MgO-Schichten streuen sehr stark und überdecken in einigen Fällen sogar die Schichtdicke  $t$ , was physikalisch wenig sinnvoll erscheint. Die Ursache hierfür ist allerdings eher mathematischer Natur, die Simulationssoftware kann theoretisch jeden Wert für eine physikalische Größe finden, um die Simulationskurve möglichst dicht an die Messkurve anzupassen.

Beim Wachstum der Fe-Schichten ist aufgrund ihrer Zusammensetzung aus nur einer Atomsorte keine stöchiometrische Unsicherheit zu erwarten. Es erscheint daher sinnvoll, in der Simulation die Dichte für alle Proben beim Literaturwert von  $\rho = 7,9 \text{ g/cm}^3$  [102] festzuhalten. Es ist darüber hinaus bekannt, dass bei der Oxidation von metallisch dünnen Schichten nicht die komplette Schicht mit dem Luftsauerstoff reagiert, sondern dieser Prozess selbstlimitierend zu einer 2 bis 3 nm dicken Oxidschicht auf der Oberfläche führt. [25] Deshalb wurde in der simulierten Schichtstruktur eine weitere Oxidschicht  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  im Mo-



nominelle MgO-Schichtdicke $d$	Simulationsparameter								
	MgO			Fe			$\text{Fe}_x\text{O}_y$		
	$\rho$	$t$	$rms$	$\rho$	$t$	$rms$	$\rho$	$t$	$rms$
2 nm	2,5	2,2	1,8	7,9	12,0	0,4	6,8	2,7	0,0
1 nm	0,7	1,6	0,1	7,9	13,8	0,7	5,1	2,0	0,9
0,5 nm	4,9	1,3	0,0	7,9	13,1	1,2	4,5	3,1	1,3
2 ML (= 0,42 nm)	1,8	0,4	0,7	7,9	11,7	1,4	4,8	3,1	1,4
1 ML (= 0,21 nm)	2,0	0,4	1,0	7,9	15,1	1,4	4,6	2,4	1,3
kein MgO		0	0	7,9	14,1	0,7	5,5	2,6	1,1

**Tabelle 5.3:** Ermittelte Simulationsparameter für die in Abbildung 5.20 gezeigten Röntgenreflektivitätskurven. Angegeben sind die Dichte  $\rho$  in  $[\text{g}/\text{cm}^3]$ , die Schichtdicke  $t$  in  $[\text{nm}]$  und die mittlere Rauigkeit  $rms$  in  $[\text{nm}]$  der jeweiligen Schichten von MgO und Fe und einer hypothetischen Oxidschicht  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ . Für das GaAs(001)-Substrat wurde eine konstante Dicke von 600  $\mu\text{m}$  angenommen. Die Dichten von Fe und vom GaAs-Substrat wurden bei ihren Literaturwerten festgehalten.

dell integriert. Ob diese vollständig aus stöchiometrischem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit einer theoretischen Dichte von  $5,2 \text{ g}/\text{cm}^3$  besteht, soll an dieser Stelle unerheblich sein, sondern lediglich als Ausgangswert genutzt werden.

Im Mittel sind die Fe-Schichten etwa 13,3 nm dick. Dies stimmt sehr gut mit der ersten groben Abschätzung von 13,6 nm überein, welche aus den Schichtdickenoszillationen der Beugungskurve der Fe/GaAs(001)-Probe gewonnen wurde. Die Oxidschicht  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  weist im Schnitt eine Dicke von 2,7 nm auf, was sich mit den früheren Beobachtungen deckt. Zusammen ergeben Fe- und Oxidschicht eine Gesamtdicke von 16 nm, was wiederum gut 12 % unterhalb der nominell abgeschiedenen Dicke von 18 nm liegt. Fluktuationen in der Flussrate der Fe-Evaporationszelle sind in dieser Größenordnung nicht zu erwarten. Eher erscheint es möglich, dass die Positionierung der Proben vor der Zelle nicht zuverlässig erfolgte. Die Substrathalter waren auf einem beliebig rotierfähigen Gerüst befestigt und mussten von Hand auf den richtigen Abstand bewegt werden. Auch beim Einstellen des Winkels zwischen Probennormale und Zellöffnung können Abweichungen nicht ausgeschlossen werden, was zum teilweisen Abschatten des Molekularstrahls und damit zu Unsicherheiten in der Fe-Schichtdicke führen würde.

Die simulierten Rauigkeiten spiegeln dagegen den Trend der zuvor aufgenommenen AFM-Bilder in Abb. 5.18 wider. Hier konnten  $rms$ -Werte im Bereich von 0,5 bis 1,5 nm auf einem Probenausschnitt von  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  bestimmt werden. Festzuhalten ist, dass die Gesamtrauigkeit vom Wachstum der Fe-Schichten bzw. dem darauf befindlichen Oxid verursacht wird, während die MgO-Schichten offensichtlich sehr glatt sind.

### 5.4.3 Magnetische Charakterisierung

Für das auf den MgO-Schichten gewachsene Fe werden ferromagnetische Eigenschaften erwartet. Um diese zu untersuchen, wurden Magnetisierungskurven in der Schichtebene mittels SQUID aufgenommen und in Abhängigkeit von der jeweiligen MgO-Schichtdicke  $d$  in Abbildung 5.21 dargestellt. Das äußere Feld  $H$  wurde nacheinander parallel zu den Kristallachsen  $[010]$ ,  $[110]$  bzw.  $[1\bar{1}0]$ , bezogen auf das GaAs(001)-Substrat, angelegt. Der dia-



magnetische Anteil des Substrats wurde bereits aus den Daten durch lineare Interpolation subtrahiert.

Für sämtliche Proben liegt offenbar ein ferromagnetisches Verhalten vor. Die Magnetisierung  $M$  der Probe folgt direkt dem äußeren angelegten Feld  $H$  und erreicht für hohe Felder eine magnetische Sättigung  $M_S$ . Für die beiden Proben mit einer nominellen MgO-Schichtdicke von  $d = 2$  nm (Abb. 5.21(a)) bzw.  $d = 1$  nm (Abb. 5.21(b)) sind die  $[110]$ - und  $[1\bar{1}0]$ -Richtung jeweils magnetisch leichte Achsen, die Magnetisierung  $M$  entspricht in Remanenz  $M_R = M(H = 0)$  nahezu der Sättigungsmagnetisierung  $M_S$ . Dagegen ist die  $[010]$ -Kristallrichtung magnetisch schwerer,  $M_R$  ist deutlich kleiner und beträgt nur noch etwa  $0,7 \cdot M_S$ . Es liegt also eine vierfache (=kubische) magnetische Anisotropie mit leichten Achsen entlang der vier GaAs $\langle 110 \rangle$ -Richtungen vor.

Die magnetisch leichte Achse entlang  $[110]$  bleibt für die beiden Proben mit  $d = 0,5$  nm (Abb. 5.21(c)) bzw.  $d = 2$  ML (Abb. 5.21(d)) erhalten, auch die mittelschwere Achse  $[010]$  kann hier wieder beobachtet werden. Allerdings hat sich die zuvor leichte  $[1\bar{1}0]$ -Achse in eine eindeutig magnetisch schwere Achse gewandelt, für die  $M(H = 0) \approx 0$  gilt. Die Magnetisierungskurve weist für  $d = 2$  ML zusätzlich eine Doppelstufenform auf, was auf ein Mehrschichtsystem mit unterschiedlichen magnetischen Ausrichtungen hindeutet.[158]

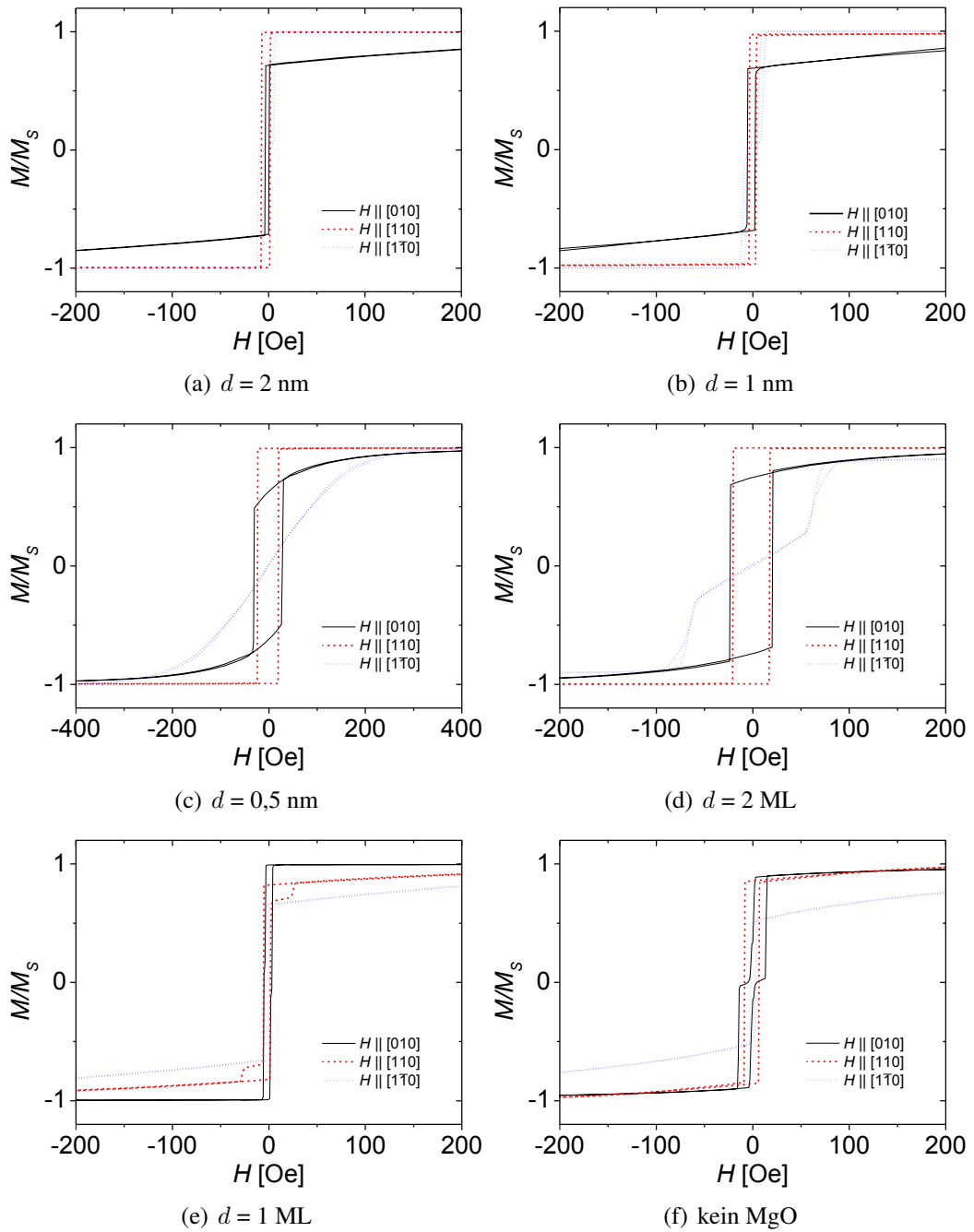
Die beiden letzten Proben mit einer nominellen MgO-Schichtdicke  $d = 1$  ML (Abb. 5.21(e)) bzw. einer direkt auf das GaAs(001)-Substrat gewachsenen Fe-Schicht (Abb. 5.21(f)) zeigen wiederum keine ausgeprägten schweren Achsen. Die  $[1\bar{1}0]$ -Achse ist nun eine mittelschwere, die  $[110]$ - bzw.  $[010]$ -Achsen dagegen sind leichte Magnetisierungsrichtungen.

Die kubische Anisotropie, bei der die leichten Achsen entlang der GaAs $\langle 100 \rangle$ -Richtungen liegen, ist für Fe/GaAs(001)-Strukturen bereits ausführlich untersucht worden.[142, 159, 143] Neben dieser kubischen wird auch eine uniaxiale Anisotropie mit einer leichten Achse entlang  $[110]$  und einer schweren entlang  $[1\bar{1}0]$  beobachtet. Dies deckt sich mit den hier gefundenen Magnetisierungsrichtungen der direkt auf GaAs gewachsenen Fe-Schicht, allerdings ist hier die schwere  $[1\bar{1}0]$ -Achse weniger stark ausgeprägt. Einzig die zwei Proben mit  $d = 2$  ML bzw.  $d = 0,5$  nm weisen jeweils eine eindeutig schwere Achse parallel zur  $[1\bar{1}0]$ -Richtung auf.

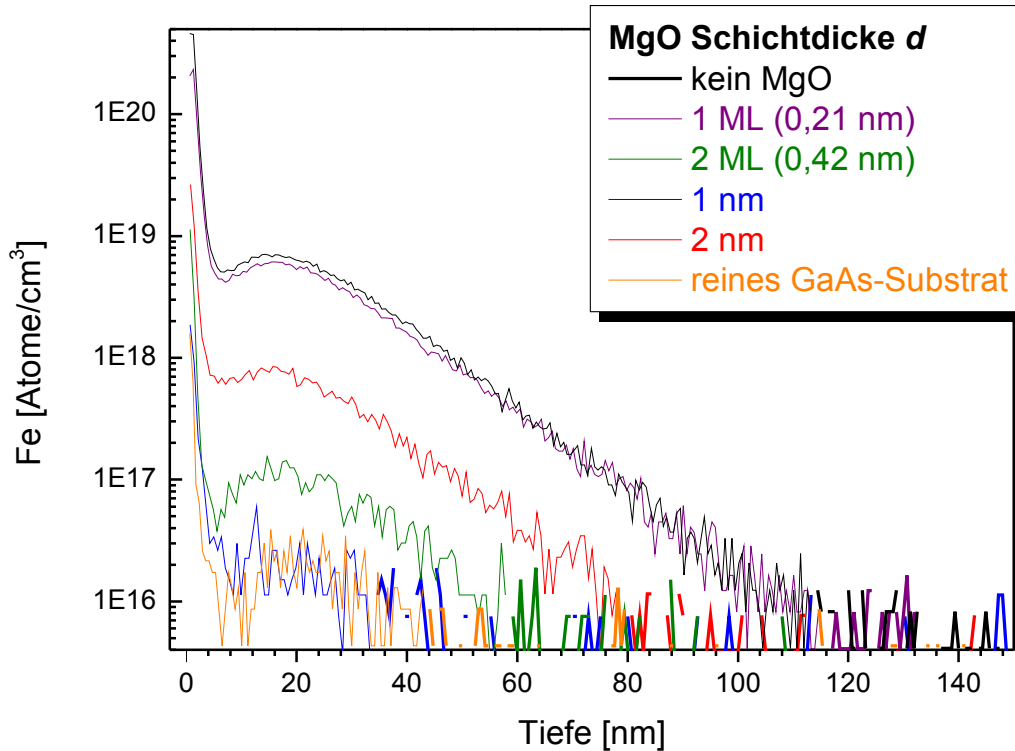
Bei der schrittweisen Erhöhung der MgO-Schichtdicke auf  $d = 2$  nm, ausgehend von der direkt auf dem GaAs(001)-Substrat gewachsenen Fe-Schicht, lässt sich somit folgende Tendenz feststellen: Die magnetisch leichte Achse entlang  $[010]$  verschiebt sich hin zu einer mittelschweren Achse; die mittelschwere Achse entlang  $[1\bar{1}0]$  wird zu einer leichten. Dies ist gleichbedeutend mit einer Rotation der kubischen Anisotropie in der Schichtebene um einen Winkel von  $45^\circ$  relativ zu den GaAs-Substratachsen. Ursache ist die in den RHEED-Aufnahmen bereits beobachtete *in-plane*-Rotation der Fe-Schicht, wenn eine in die Struktur eingefügte MgO-Schicht die kritische Schichtdicke von  $d_{\text{krit}} = 2$  ML überschreitet. Diese Beobachtung ist konsistent zu Experimenten an MBE-gewachsenen Fe-Filmen auf mittels PLD abgeschiedenen und wenige Monolagen dünnen MgO-Schichten.[147] Dort konnte die magnetisch uniaxiale Anisotropie durch das Einfügen des MgO effektiv unterdrückt werden und die kubische Anisotropie der magnetisch leichten Achsen erfuhr eine *in-plane*-Rotation um  $45^\circ$  von den GaAs $\langle 100 \rangle$ - zu den GaAs $\langle 110 \rangle$ -Richtungen.

Die kritische Schichtdicke  $d$  des MgO, die zur Umorientierung der Fe-Schicht nötig ist, kann anhand der hier gezeigten Magnetisierungskurven in einem Bereich zwischen 2 ML (= 0,42 nm) und 0,5 nm eingeordnet werden. Die Messkurven dieser zwei Proben können weder der einen Orientierung zugeordnet werden, wo die kubische Anisotropie der leich-

ten Achsen parallel zu den GaAs $\langle 100 \rangle$ -Richtungen liegt, noch der anderen Orientierung, wo die leichten Achsen entlang der GaAs $\langle 110 \rangle$ -Richtungen liegen. Für diese zwei Proben liegt vermutlich eine Art Mischzustand aus beiden Orientierungen vor, welcher auch die Doppelstufenform der Magnetisierungskurven zur Folge haben dürfte.



**Abbildung 5.21:** Auf die jeweilige Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  der Probe normierte Magnetisierungskurven der Proben Fe/MgO/GaAs(001) für verschiedene MgO-Schichtdicken, bereits korrigiert um den diamagnetischen Anteil des GaAs-Substrats. Bei der in (f) dargestellten Probe wurde Fe direkt auf GaAs(001) gewachsen. Jede einzelne der Abbildungen enthält drei Kurven, bei denen das externe Magnetfeld jeweils parallel zur Kristallachse [010], [110] bzw.  $[1\bar{1}0]$  bezüglich des GaAs(001)-Substrates anliegt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.



**Abbildung 5.22:** Diffusionsprofile der Fe/MgO/GaAs(001)-Schichtstrukturen mit variierter MgO-Schichtdicke  $d$ , aufgenommen mittels Sekundärionen-Massenspektroskopie nach Entfernen der Fe-Schicht durch HCl-Behandlung. Zum Vergleich sind zwei Kurven einer Probe ohne MgO-Zwischenschicht und eines reinen GaAs-Substrates beigefügt.

#### 5.4.4 Eignung von Magnesiumoxid als Diffusionsbarriere

Eine der wesentlichen Eigenschaften, die eine Oxidschicht in den FM/HL-Hybridstrukturen aufweisen soll, ist die Eignung als Diffusionsbarriere. Sie soll verhindern, dass Elemente der ferromagnetischen Schicht während des Wachstums in den Halbleiter diffundieren und dort (elektrisch aktive) Störstellen erzeugen, zu Reaktionsprodukten an der Grenzfläche führen oder die Stöchiometrie der ferromagnetischen Schicht verändern und so beispielsweise die Spinpolarisation verringern. Eine Möglichkeit der quantitativen Untersuchung von Fremdatomen innerhalb einer Verbindung stellt die Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) dar. Abbildung 5.22 zeigt Diffusionsprofile der Fe/MgO/GaAs(001)-Schichtstrukturen mit variabler MgO-Schichtdicke aufgenommen mittels SIMS. Dargestellt ist die Anzahl der sekundärionisierten Fe-Atome über der aktuellen Kratertiefe im Substrat. Zum Vergleich ist das Diffusionsprofil eines reinen GaAs-Substrates beigefügt (orange).

Vor der eigentlichen Durchführung der SIMS-Messungen wurden die Fe-Schichten von der Probenoberfläche entfernt. Dies geschah durch nasschemisches Ätzen mit 40 %iger Salzsäure für 8 min. Würde die Schicht nicht entfernt, würden beim Beschuss mit Primärionen - in diesem Falle ionisierter Sauerstoff mit einer Energie von 8 keV - die Fe-Atome der gewachsenen Schicht in das Substrat transportiert werden und das eigentliche Signal der diffundierten Fe-Atome überdecken.

Zu erkennen ist ein eindeutiger Trend, bei dem die Eindiffusion von Fe-Atomen in das

Substrat umso stärker unterdrückt wird, je dicker die MgO-Schicht ist. Für eine Dicke von 1 ML kann nahezu keine die Eindiffusion unterdrückende Wirkung beobachtet werden, für 2 ML ist die Diffusivität von Fe dagegen schon um fast zwei Größenordnungen schwächer. Der direkte Vergleich zwischen reinem GaAs-Substrat und der Probe mit  $d = 1$  nm zeigt keinen Unterschied, die Signale beider Kurven liegen gerade oberhalb des Detektionslimits von ungefähr  $10^{-16}$  Atome/cm<sup>3</sup>.

Interessanterweise ist für die Probe mit  $d = 2$  nm ein signifikant stärkeres Diffusionsprofil erkennbar, als für den Fall der halb so dicken MgO-Schicht. Ob dies ein reiner Messfehler oder ein realer Effekt ist, kann nicht festgestellt werden. Ein möglicher Ansatz für eine Erklärung ist, dass das MgO in einer wenige Monolagen dünnen Schicht bis maximal etwa  $d = 1$  nm Dicke eine geschlossene Schicht bildet, für Schichtdicken darüber es jedoch zu Insel- oder Domänenbildung kommen kann, die die Diffusion von Eisen zwischen diesen Inseln oder Domänen begünstigt.

Zusammenfassend ist die effektive Wirkung einer MgO-Schicht in Fe/GaAs(001)-Strukturen als Diffusionsbarriere eindeutig erwiesen. Die hier untersuchten Fe-Schichten wurden zwar bei niedrigen Wachstumstemperaturen erzeugt, bei denen Diffusionsprozesse ohnehin nur eine geringe Rolle spielen dürften. Insbesondere bei ferromagnetischen Verbindungen wie z.B. Heusler-Legierungen, deren optimale Wachstumstemperatur für Strukturen mit maximaler Kristallordnung deutlich höher liegt als bei RT, dürfte sich die Verwendung von MgO als Diffusionsbarriere jedoch als nützlich erweisen.





## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Die langjährige Erfahrung am *Paul-Drude-Institut* zum Wachstum und zur Untersuchung der effizienten Spininjektion an  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}(001)$ -Hybridstrukturen führte zu der Entscheidung, eine oxidische Barriere in den FM/HL-Schichtkomplex einzuführen, von der im Optimalfall folgende Funktionen erwartet werden:

- Tunnelbarriere: die Modifizierung der Schottky-Barriere am FM/HL-Übergang durch das Einfügen einer elektrisch isolierenden Zwischenschicht und damit die Erhöhung der Wahrscheinlichkeit des Tunnelns spinpolarisierter Ladungsträger vom Metall in den Halbleiter (Spininjektion)
- Diffusionsbarriere: das Verhindern oder effektive Unterdrücken von Diffusionsprozessen an der FM/HL-Grenzfläche und die damit verbundene Modifikation der elektronischen Eigenschaften des Halbleitermaterials durch das Wachstum einer thermisch stabilen Oxidschicht
- Spinfilter: eine zumindest für das MgO theoretisch und experimentell nachgewiesene selektive, elektrische Leitfähigkeit, wonach für Minoritätsladungsträger die Zustandsdichten im MgO mit der Schichtdicke rascher abnehmen als für Majoritätsladungsträger.

In dieser Arbeit wurde deshalb das mittels Molekularstrahlepitaxie realisierte Wachstum dünner Seltenerdoxid- bzw. MgO-Schichten und deren Einfluss auf die strukturellen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften von Ferromagnet/Halbleiter-Hybridstrukturen untersucht. Die Wachstumsexperimente wurden auf GaAs-Substraten mit den Oberflächenorientierungen (001) und (111) durchgeführt. Um möglichst optimale Bedingungen für das epitaktische Wachstum der Oxidschichten zu gewährleisten, wurde auf allen Substraten eine ideal glatte Ausgangsoberfläche durch das Wachstum einer homoepitaktischen GaAs-Pufferschicht geschaffen. Aufgrund der räumlichen Trennung der für das jeweilige Wachstum der GaAs-Pufferschichten, Oxidschichten bzw. ferromagnetischen Schichten verwendeten Wachstumsanlagen wurden die einzelnen Proben mithilfe eines Vakuumschuttles zwischen den Anlagen transportiert. Das Wachstum der Seltenerdoxide  $\text{La}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  und des Magnesiumoxids MgO wurde an einer speziellen Wachstumskammer an der PHARAO-Beamline am BESSY II Synchrotron in Berlin-Adlershof durchgeführt. Die Kammer befindet sich innerhalb eines 6-Kreis-Diffraktometers, sodass mithilfe der Synchrotronstrahlung während des Wachstums der Oxidschichten Informationen zur Kristallinität und zur Orientierung der Schichten auf dem Substrat gewonnen werden können.

### **Seltenerdoxide $\text{La}_2\text{O}_3$ und $\text{Lu}_2\text{O}_3$ in FM/HL-Hybridstrukturen**

Das Wachstum von  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schichten auf GaAs(001)-Substraten erbrachte in zwei kurzen Versuchsreihen aufgrund der hohen Gitterfehlpassung von -8 % wenig erfolgverspre-

chende Resultate. Für Substrattemperaturen  $T_S$  zwischen Raumtemperatur (RT) und 350 °C wurden überwiegend amorphe Strukturen beobachtet. Anders verhielt es sich im Falle von GaAs(111)B-Substraten. Die gewachsenen  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -Schichten wiesen bei verschiedenen Wachstumstemperaturen unterschiedliche *out-of-plane*-Orientierungen auf. Hieran konnte die allgemeine Beobachtung, dass (111)-orientierte Ausgangsoberflächen das Wachstum von Seltenerdoxiden offensichtlich begünstigen, erneut bestätigt werden.

Vom Wachstum des zum GaAs gitterangepassten  $\text{La}_2\text{O}_3$  wurden sich bessere Ergebnisse bezüglich der Kristallqualität der Schichten erhofft. Auf GaAs(001)-Substraten konnte jedoch nicht eindeutig festgestellt werden, welche der beiden bekannten Kristallphasen des  $\text{La}_2\text{O}_3$  bei den gegebenen Wachstumsparametern bevorzugt auftritt. Das kontrollierte Einstellen der Oberflächenorientierung in möglichst einkristalliner Schichtqualität ist jedoch unabdingbar für das sich anschließende epitaktische Wachstum einer ferromagnetischen Schicht. Die erfolgversprechendsten Resultate konnten beim Wachstum auf GaAs(111)B erzielt werden. Insbesondere die Beobachtung ausgeprägter RHEED-Oszillationen während des Wachstums sprach für ein hohes Maß an kristalliner Qualität der Schichten, sodass die  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Schichtstruktur als Ausgangsoberfläche für das Wachstum von FM/HL-Hybridstrukturen mit  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  als Injektorschicht gewählt wurde.

Für Wachstumstemperaturen zwischen RT und 100 °C waren die  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten von polykristalliner Struktur und morphologisch äußerst glatt. Bei 350 °C nahm zwar die Kristallinität der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht zu, gleichzeitig war jedoch ein ausgeprägtes Inselwachstum zu beobachten. Aufgrund dieser Resultate wurde das Prinzip der Solid Phase Epitaxy (SPE) angewendet, indem das  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  bei RT abgeschieden und die komplette Schichtstruktur anschließend über einen Zeitraum von drei Stunden bei 400 °C getempert wurde. Dies hatte zwar keine direkt nachweisbare Besserung der Kristallqualität der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht zur Folge, allerdings nahm die elektrische Leitfähigkeit der Schicht um mehrere Größenordnungen zu.

Für alle gewachsenen  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Strukturen wies die  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht ferromagnetisches Verhalten mit einer Anisotropie vergleichbar zu der von  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Schichten auf, jedoch zeigte eine bei höheren Wachstumstemperaturen gewachsene Schicht eine deutlich ausgeprägtere Hysteresekurve.

Die Eignung einer  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Schicht als mögliche Diffusionsbarriere wurde mittels Sekundärionenmassenspektroskopie untersucht. Hierbei zeigte sich im Vergleich zu direkt auf dem GaAs gewachsenen  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten eine stärkere Eindiffusion aller drei Elemente Co, Fe und Si in das Halbleitersubstrat, wenn die Wachstumstemperatur oberhalb von 100 °C lag. Einen möglichen Ansatz stellt wiederum die Anwendung der SPE dar. Eine so präparierte Probe wies ein um mehrere Größenordnungen schwächeres Diffusionsprofil bei gleichzeitig signifikant höherer Leitfähigkeit auf.

Trotz der praktisch vollständigen Gitteranpassung aller Wachstumskomponenten wiesen die  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten nur eine geringe Kristallqualität auf. Wachstumstemperaturen oberhalb von RT für das  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  sind aufgrund starker Eindiffusion von Co, Fe und Si in das GaAs-Substrat praktisch nicht anwendbar. Daher wurde an der bestehenden Oxidwachstumskammer die Möglichkeit geschaffen, epitaktische MgO-Schichten zu wachsen, welche wiederum bessere Ergebnisse bezüglich der Kristallqualität der ferromagnetischen Schichten ermöglichen sollten.

---

## Magnesiumoxid MgO in FM/HL-Hybridstrukturen

Anhand rein theoretischer Überlegungen zur Kristallstruktur von MgO und GaAs sind zwei *in-plane*-Beziehungen zwischen MgO-Schicht und GaAs(001)-Substrat denkbar. Durch die Formation von Koinzidengittern ist trotz der extrem großen Gitterfehlpassung von -25 % epitaktisches Wachstum möglich. Die zugehörige *in-plane*-Orientierung MgO[110] || GaAs[110] wurde hier als Typ **A** bezeichnet. Die Fehlanpassung kann weiterhin durch Rotation der MgO-Schicht in der Ebene um 45° relativ zum Substrat auf +5 % reduziert werden. Die dabei entstehende Orientierung MgO[100] || GaAs[110] wurde entsprechend als Typ **B** bezeichnet.

Mithilfe des einzigartigen Versuchsaufbaus eines kombinierten Systems aus MBE-Wachstumschamber und Röntgendiffraktometer der PHARAO-Beamline konnte das epitaktische MBE-Wachstum von MgO auf GaAs(001) realisiert und insbesondere die epitaktischen *in-plane*-Beziehungen zwischen Schicht und Substrat untersucht werden. Die konkrete Wachstumsprozedur sah zuerst die Abscheidung einer dünnen metallischen Mg-Schicht auf der c(4×4)-rekonstruierten GaAs(001)-Oberfläche vor, um Reaktionen der arsenreichen Rekonstruktion mit Sauerstoff zu verhindern. Anschließend wurde molekularer Sauerstoff O<sub>2</sub> in die Wachstumskammer eingeleitet, wodurch das MgO-Wachstum ausgelöst wurde.

Die Dauer des Abscheidens bzw. die Dicke der Mg-Schicht vor dem MgO-Wachstum hatte entscheidenden Einfluss auf die *in-plane*-Orientierung der MgO-Schicht relativ zum Substrat. Die Ausbildung der Orientierung vom Typ **B** wurde mit der Bildung von As<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub> an der MgO/GaAs-Grenzfläche in Verbindung gebracht, wenn eine signifikante Menge Mg mit den As-Atomen der c(4×4)-Rekonstruktion reagiert hatte. Bei geringer Mg-Bedeckung der GaAs-Ausgangsoberfläche war der Orientierungstyp **A** nachweisbar. Über die Prädepositionsdauer  $t_{Mg_{pre}}$  der Mg-Abscheidung ist somit die *in-plane*-Orientierung des MgO reproduzierbar kontrolliert einstellbar. Die *out-of-plane*-Orientierung bleibt davon unberührt und ist unabhängig von den Wachstumsparametern MgO[001] || GaAs[001].

Erste Versuche zum komplett mittels MBE realisiertem Wachstum einer Ferromagnet-/MgO/GaAs(001)-Hybridstruktur wurden mit Fe als Injektorschicht durchgeführt. An RHEED-Aufnahmen konnte nachgewiesen werden, dass mit schrittweise erhöhter MgO-Schichtdicke zwischen 0,2 und 2 nm die Fe-Schicht eine *in-plane*-Rotation um 45° relativ zum GaAs-Substrat erfährt. Diese Beobachtung deckte sich mit den Ergebnissen zum ferromagnetischen Verhalten, wonach auch die kubische Anisotropie der Fe-Schichten mit zunehmender MgO-Schichtdicke eine Rotation in der Schichtebene um einen Winkel von 45° relativ zu den GaAs-Substratachsen erfährt. Die für diese Umorientierung nötige kritische MgO-Schichtdicke liegt bei zwei Monolagen (= 0,42 nm). Das Wachstum der Fe-Schichten auf dem MgO erfolgte somit eindeutig epitaktisch.

Die SIMS-Profile der Fe/MgO/GaAs(001)-Strukturen weisen auf eine deutliche Schwächung der Eindiffusion von Fe in das GaAs-Substrat hin, sobald die MgO-Schichtdicke mehr als eine Monolage (= 0,21 nm) beträgt. Das mittels MBE gewachsene MgO erfüllt somit die Funktion als effektive Diffusionsbarriere in FM/HL-Hybridstrukturen.

## Ausblick

Der notwendige Shuttle-Transport aller Proben vor und nach dem Oxidwachstum zwischen den beiden Wachstumsanlagen stellt sicherlich eine der entscheidenden Störungsquellen

für das epitaktische Wachstum der Oxid- bzw. Injektorschichten dar. Während der Entstehung dieser Arbeit wurde die bestehende MBE-Wachstumschamber für das Wachstum der GaAs-Puffer- bzw.  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schichten am PDI um eine neue Oxidwachstumschamber erweitert. Somit sind die Voraussetzungen für das Wachstum aller drei Komponenten der FM/Oxid/HL-Hybridstruktur im unterbrechungsfreien UHV an einer MBE-Anlage gegeben, weshalb aufgrund reduzierter Reaktion mit Restgasmolekülen qualitativ hochwertigere Ausgangsoberflächen zu erwarten sind.

Insbesondere entfällt damit auch der zeitaufwändige Probentransport im UHV-Shuttle, sodass umfangreichere Versuchsreihen mit verschiedenen Variationen der Wachstumsparameter ermöglicht werden. Beispielsweise sind höhere Wachstumstemperaturen der Fe-Schichten der Fe/MgO/GaAs-Strukturen denkbar, um den direkten Einfluss der Wachstumstemperatur auf das die Diffusion unterdrückende Verhalten der MgO-Barriere zu untersuchen.

Die hier untersuchten Fe/MgO/GaAs-Strukturen wurden auf *n*-dotierten GaAs-Substraten gewachsen und bereits mit elektrischen Kontakten auf der Fe-Schicht und am Substrat versehen. Dies ermöglicht die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien und damit die Untersuchung der MgO-Barrieren auf ein mögliches Tunnelverhalten.

Generell könnten, wie ursprünglich für diese Arbeit vorgesehen, Hybridstrukturen mit einer MgO-Tunnelbarriere realisiert werden, die auf einer  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Schicht als Injektormaterial basieren. Unter der Voraussetzung, dass das MgO, wie vorhergesagt, eine spinfilternde Funktion aufweist, könnte somit die Halbmetallizität des  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  untersucht werden, indem die Effizienz der Spininjektion an einer solchen Hybridstruktur mit der Effizienz einer Struktur ohne eingefügte MgO-Barriere verglichen wird. Dies kann entweder durch das Wachstum und die anschließende Untersuchung der optischen Polarisation einer Spin-LED geschehen oder durch Messung des lateralen Spintransports an entsprechend prozessierten Spinventil-Strukturen.[31] Ein weiterer Ansatz ist die hier schon verfolgte Strategie, die MgO-Schichtdicke zu modifizieren. Sofern das MgO, wie vorhergesagt, mit zunehmender Schichtdicke Minoritätsladungsträger immer stärker aus dem Strom aus spinpolarisierten Ladungsträger herausfiltert, sollte sich der effektive Wert der gemessenen Spinpolarisation für ein echtes Halbmetall dabei nicht verändern. Nur für Injektormaterialien, deren Spinpolarisation per se weniger als 100 % beträgt, würde die effektive Polarisation an einer Hybridstruktur mit der MgO-Schichtdicke zunehmen.

Geklärt werden muss darüber hinaus der mögliche Einfluss der im Zuge dieser Arbeit erstmals beobachteten und kontrolliert einstellbaren *in-plane*-Orientierung der MgO-Schicht auf die Effektivität der Spininjektion an FM/HL-Hybridstrukturen. Die Injektion spinpolarisierter Ladungsträger an Hybrid- und Tunnelstrukturen erfolgte bisher überwiegend parallel zur Schichtnormalen und somit entlang der MgO[001]-Richtung. Eine frei wählbare Orientierung der MgO-Schicht in der Ebene hat zunächst oberflächlich betrachtet auf diesen Umstand keine Auswirkungen. Allerdings ist eine signifikante Menge Mg an der MgO/GaAs(001)-Grenzfläche nötig, damit die MgO-Schicht um  $45^\circ$  rotiert relativ zum GaAs-Substrat aufwächst. Für solch dünne, metallische Mg-Schichten wurde bereits ein positiver Effekt auf die Spininjektion an Fe/MgO/Fe- [160] bzw. CoFe/MgO/CoFe-Tunnelstrukturen [136] nachgewiesen.

Damit sind im Rahmen dieser Arbeit die Grundlagen für eine ganze Reihe weiterer Wachstumsexperimente gelegt.

# Literaturverzeichnis

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters*, 61:2472–2475, Nov 1988.
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*, 39:4828–4830, Mar 1989.
- [3] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters A*, 54:225–226, 1975.
- [4] Supriyo Datta and Biswajit Das. Electronic analog of the electro-optic modulator. *Applied Physics Letters*, 56:665–667, 1990.
- [5] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye. (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Applied Physics Letters*, 69(3):363–365, 1996.
- [6] A. G. Aronov and G. E. Pikus. Spin injection into semiconductors. *Soviet Physics Semiconductors*, 10:698–700, 1976.
- [7] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip, and B. J. van Wees. Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor. *Physical Review B*, 62:R4790, Aug 2000.
- [8] E. I. Rashba. Theory of electrical spin injection: Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem. *Physical Review B*, 62:R16267, Dec 2000.
- [9] B. L. Sharma. *Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications*. Plenum Press, 1984.
- [10] O. M. J. van 't Erve, G. Kioseoglou, A. T. Hanbicki, C. H. Li, B. T. Jonker, R. Malloy, M. Yasar, and A. Petrou. Comparison of Fe/Schottky and Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tunnel barrier contacts for electrical spin injection into GaAs. *Applied Physics Letters*, 84(21):4334–4336, 2004.
- [11] I. Galanakis and P. H. Dederichs. *Half-Metallic Alloys - Fundamentals and Applications*. Springer, 2005. Editor: C. Caron.
- [12] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano. Theoretical search for half-metallic films of Co<sub>2</sub>MnZ (Z = Si, Ge). *Physica B: Condensed Matter*, 245(1):1–8, 1998.

- [13] Gerhard H. Fecher, Hem C. Kandpal, Sabine Wurmehl, Claudia Felser, and Gerd Schönhense. Slater-Pauling rule and Curie temperature of Co<sub>2</sub>-based Heusler compounds. *Journal of Applied Physics*, 99:08J106/1–3, 2006.
- [14] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. *Physical Review B*, 66:174429/1–9, 2002.
- [15] P. Bruski, S. C. Erwin, M. Ramsteiner, O. Brandt, K.-J. Friedland, R. Farshchi, J. Herfort, and H. Riechert. Disorder-induced reversal of spin polarization in the Heusler alloy Co<sub>2</sub>FeSi. *Physical Review B*, 83:140409, 2011.
- [16] S. Wurmehl. *Spin Polarised Heusler Compounds*. PhD thesis, Uni Mainz, 2006.
- [17] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, and H.-J. Lin. Investigation of Co<sub>2</sub>FeSi: The Heusler compound with highest Curie temperature and magnetic moment. *Applied Physics Letters*, 88:032503, 2006.
- [18] Y. Takamura, R. Nakane, and S. Sugahara. Analysis of L<sub>21</sub>-ordering in full-Heusler Co<sub>2</sub>FeSi alloy thin films formed by rapid thermal annealing. *Journal of Applied Physics*, 105:07B109, 2009.
- [19] Y. Takamura, R. Nakane, and S. Sugahara. Quantitative analysis of atomic disorders in full-Heusler Co<sub>2</sub>FeSi alloy thin films using x-ray diffraction with CoK $\alpha$  and CuK $\alpha$  sources. *Journal of Applied Physics*, 107:09B111, 2010.
- [20] B. Jenichen, J. Herfort, T. Hentschel, A. Nikulin, X. Kong, and A. Trampert. Residual disorder and diffusion in thin Heusler alloy films. *Physical Review B*, 86:075319, 2012.
- [21] B. Jenichen, T. Hentschel, J. Herfort, X. Kong, A. Trampert, and I. Zizak. Characterization of L<sub>21</sub> order in Co<sub>2</sub>FeSi thin films on GaAs. *Journal of Physics: Conference Series*, 471:012022, 2013.
- [22] M. Hashimoto, J. Herfort, H.-P. Schönherr, and K. H. Ploog. Thermal stability and atomic ordering of epitaxial Heusler alloy Co<sub>2</sub>FeSi films grown on GaAs(001). *Journal of Applied Physics*, 98:104902/1–6, 2005.
- [23] M. Hashimoto, J. Herfort, A. Trampert, H.-P. Schönherr, and K. H. Ploog. Growth temperature dependent interfacial reaction of Heusler-alloy Co<sub>2</sub>FeSi/GaAs(001) hybrid structures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40:1631–1634, 2007.
- [24] M. Hashimoto, J. Herfort, A. Trampert, and K. H. Ploog. Growth, interface structure and magnetic properties of Heusler alloy Co<sub>2</sub>FeSi/GaAs(001) hybrid structures. *Journal of Crystal Growth*, 301-302:592–596, 2007.
- [25] T. Hentschel, B. Jenichen, A. Trampert, and J. Herfort. Ferromagnetic Heusler alloy Co<sub>2</sub>FeSi films on GaAs(110) grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45:055002, 2012.

- [26] S. P. Dash, S. Sharma, J. C. Le Breton, J. Peiro, H. Jaffres, J.-M. George, A. Lemaitre, and R. Jansen. Spin precession and inverted Hanle effect in a semiconductor near a finite-roughness ferromagnetic interface. *Physical Review B*, 84:054410, Aug 2011.
- [27] Sokrates T. Pantelides. *Deep Centers in Semiconductors*. Crc Pr Inc, 1992.
- [28] Anne L. Benjamin, Donghun Lee, and Jay A. Gupta. Tuning the electronic states of individual Co acceptors in GaAs. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 31(4):04D102, 2013.
- [29] M. Ramsteiner, O. Brandt, T. Flissikowski, H. T. Grahn, M. Hashimoto, J. Herfort, and H. Kostial.  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}/(\text{Al,Ga})\text{As}$  spin light-emitting diodes: Competition between spin injection and ultrafast spin alignment. *Physical Review B*, 78:121303/1–4, 2008.
- [30] X. Lou, C. Adelman, S. A. Crooker, E. S. Garlid, J. Zhang, K. S. M. Reddy, S. D. Flexner, C. J. Palmstrom, and P. A. Crowell. Electrical detection of spin transport in lateral ferromagnet–semiconductor devices. *Nature Physics*, 3:197–202, 2007.
- [31] P. Bruski, Y. Manzke, R. Farshchi, O. Brandt, J. Herfort, and M. Ramsteiner. All-electrical spin injection and detection in the  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}$  hybrid system in the local and non-local configuration. *Applied Physics Letters*, 103(5):052406, 2013.
- [32] L. Lari, K. Yoshida, P. L. Galindo, J. Sato, J. Sizeland, D. Gilks, G. M. Uddin, Z. Nedelkoski, P. J. Hasnip, A. Hirohata, M. Oogane, Y. Ando, and V. K. Lazarov. Correlations between atomic structure and giant magnetoresistance ratio in  $\text{Co}_2(\text{Fe,Mn})\text{Si}$  spin valves. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47:322003, 2014.
- [33] T. Miyazaki and N. Tezuka. Giant magnetic tunneling effect in  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  junction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 139:231–234, 1995.
- [34] S. Yuasa, A. Fukushima, T. Nagahama, K. Ando, and Y. Suzuki. High tunnel magnetoresistance at room temperature in fully epitaxial  $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$  tunnel junctions due to coherent spin-polarized Tunneling. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43:L588, 2004.
- [35] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando. Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal  $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$  magnetic tunnel junctions. *Nature*, 3:868–871, 2004.
- [36] S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.-H. Yang. Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with  $\text{MgO}(100)$  tunnel barriers. *Nature Materials*, 3:862, 2004.
- [37] C. Tiusan, J. Faure-Vincent, M. Sicot, M. Hehn, C. Bellouard, F. Montaigne, S. Andrieu, and A. Schuhl. Spin filtering effects in monocrystalline  $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$  magnetic tunnel junctions. *Materials Science and Engineering: B*, 126:112–119, 2006. {EMRS} 2005, Symposium B, Spintronics.



- [38] M. G. Chapline and S. X. Wang. Spin filter based tunnel junctions. *Journal of Applied Physics*, 100(12):123909, 2006.
- [39] M. Yamamoto, T. Marukame, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Arita. Fabrication of fully epitaxial magnetic tunnel junctions using cobalt-based full-Heusler alloy thin film and their tunnel magnetoresistance characteristics. *Journal of Physics D*, 39:824, 2006.
- [40] T. Ishikawa, S. Hakamata, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto. Fabrication of fully epitaxial  $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{MnSi}$  magnetic tunnel junctions. *Journal of Applied Physics*, 103:07A919, 2008.
- [41] S. H. Chun, S. J. Potashnik, K. C. Ku, P. Schiffer, and N. Samarth. Spin-polarized tunneling in hybrid metal-semiconductor magnetic tunnel junctions. *Physical Review B*, 66:100408, Sep 2002.
- [42] Wolfgang Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 5/1: Quantenmechanik*. Springer, 2013.
- [43] X. Jiang, R. Wang, R. M. Shelby, R. M. Macfarlane, S. R. Bank, J. S. Harris, and S. S. P. Parkin. Highly Spin-Polarized Room-Temperature Tunnel Injector for Semiconductor Spintronics using  $\text{MgO}(100)$ . *Physical Review Letters*, 94:056601, 2005.
- [44] X.-G. Zhang and W. H. Butler. Large magnetoresistance in bcc  $\text{Co}/\text{MgO}/\text{Co}$  and  $\text{FeCo}/\text{MgO}/\text{FeCo}$  tunnel junctions. *Physical Review B*, 70:172407, 2004.
- [45] B. Dlubak, M.-B. Martin, C. Deranlot, B. Servet, S. Xavier, R. Mattana, M. Sprinkle, C. Berger, W. A. De Heer, F. Petroff, A. Anane, P. Seneor, and A. Fert. Highly efficient spin transport in epitaxial graphene on SiC. *Nature Physics*, 8:557–561, 2012.
- [46] Wei Han, K.M. McCreary, K. Pi, W.H. Wang, Yan Li, H. Wen, J.R. Chen, and R.K. Kawakami. Spin transport and relaxation in graphene. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(4):369–381, 2012.
- [47] M. Mohamed, I. Unger, C. Janowitz, R. Manzke, Z. Galazka, R. Uecker, and R. Fornari. The surface band structure of beta- $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . *Journal of Physics: Conference Series*, 286:012027, 2011.
- [48] O.E. Taurian, M. Springborg, and N.E. Christensen. Self-consistent electronic structures of MgO and SrO. *Solid State Communications*, 55(4):351–355, 1985.
- [49] T. Watahiki, F. Grosse, W. Braun, V. M. Kaganer, A. Proessdorf, A. Trampert, and H. Riechert. Epitaxial growth and structure of  $(\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x)_2\text{O}_3$  on Si(111). *Applied Physics Letters*, 97:031911, 2010.
- [50] T. Watahiki, F. Grosse, V. M. Kaganer, A. Proessdorf, and W. Braun. Growth and structural characterization of epitaxial  $(\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x)_2\text{O}_3$  layers grown on Si(111). *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 28:C3A5, 2010.

- [51] F. Grosse, S. Bokoch, S. Behnke, A. Proessdorf, M. Niehle, A. Trampert, W. Braun, and H. Riechert. Rare-earth oxide superlattices on Si(111). *Journal of Crystal Growth*, 323:95–98, 2011.
- [52] Yi Zhao, Koji Kita, Kentaro Kyuno, and Akira Toriumi. Band gap enhancement and electrical properties of  $\text{La}_2\text{O}_3$  films doped with  $\text{Y}_2\text{O}_3$  as high-k gate insulators. *Applied Physics Letters*, 94(4):042901, 2009.
- [53] S. V. Ordin and A. I. Shelykh. Optical and Dielectric Characteristics of the Rare Earth Metal Oxide  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . *Semiconductors*, 44:558–563, 2010.
- [54] M. Hashimoto, J. Herfort, H.-P. Schönherr, and K. H. Ploog. Epitaxial Heusler alloy  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}(001)$  hybrid structures. *Applied Physics Letters*, 87:102506/1–3, 2005.
- [55] B. Jenichen, J. Herfort, K. Kumakura, and A. Trampert. Long-range order and thermal stability of thin  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  films on  $\text{GaAs}(111)\text{B}$ . *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43:285404(7), 2010.
- [56] Marian A. Herman and Helmut Sitter. *Molecular Beam Epitaxy*. Springer, 1996. Editor: Helmut Lotsch.
- [57] G. Le Lay and R. Kern. Physical methods used for the characterization of modes of epitaxial growth from the vapor phase. *Journal of Crystal Growth*, 44:197–222, 1978.
- [58] Juan M. Marquez Bertoni. *Struktur von GaAs-Oberflächen und ihre Bedeutung für InAs-Quantenpunkte*. PhD thesis, TU Berlin, 2004.
- [59] E. Bauer and Jan H. van der Merwe. Structure and growth of crystalline superlattices: From monolayer to superlattice. *Phys. Rev. B*, 33:3657–3671, Mar 1986.
- [60] E. S. Tok, T. S. Jones, J. H. Neave, J. Zhang, and B. A. Joyce. Is the arsenic incorporation kinetics important when growing  $\text{GaAs}(001)$ ,  $(110)$ , and  $(111)\text{A}$  films? *Applied Physics Letters*, 71:3278–3280, 1997.
- [61] R. J. Soulen, J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, and J. M. D. Coey. Measuring the Spin Polarization of a Metal with a Superconducting Point Contact. *Science*, 282(5386):85–88, 1998.
- [62] Pranaba Kishor Muduli. *Ferromagnetic thin films of Fe and  $\text{Fe}_3\text{Si}$  on low-symmetric GaAs(113)A substrates*. PhD thesis, HU Berlin, 2005.
- [63] Y. Chye, V. Huard, M. E. White, and P. M. Petroff. Properties of a  $\text{Fe}/\text{GaAs}(001)$  hybrid structure grown by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 80:449, 2002.
- [64] Charles Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2009. Editor: Siegfried Hunklinger.

- [65] P. A. Fenter. X-ray Reflectivity as a Probe of Mineral-Fluid Interfaces: A User Guide. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 49:149–220, 2002.
- [66] Neil W. Ashcroft and David N. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2007.
- [67] G. Gruebel, K. G. Huang, D. Gibbs, D. M. Zehner, A. R. Sandy, and S. G. J. Mochrie. Reconstruction of the Pt(111) surface: X-ray-scattering measurements. *Physical Review B*, 48:18119–18139, Dec 1993.
- [68] T. Schroeder, P. Zaumseil, G. Weidner, C. Wenger, J. Dabrowski, H.-J. Muessig, and P. Storck. On the epitaxy of twin-free cubic (111) praseodymium sesquioxide films on Si(111). *Journal of Applied Physics*, 99(1):–, 2006.
- [69] K.-H. Jost. *Röntgenbeugung an Kristallen*. Akademie-Verlag Berlin, 1975.
- [70] A. Reiher, J. Bläsing, A. Dadgar, and A. Krost. Depth-resolving structural analysis of GaN layers by skew angle x-ray diffraction. *Applied Physics Letters*, 84/(18):3537–3539, 2004.
- [71] B. Jenichen, W. Braun, V. M. Kaganer, A. G. Shtukenberg, L. Däweritz, C.-G. Schulz, K. H. Ploog, and A. Erko. Combined molecular beam epitaxy and diffractometer system for in situ x-ray studies of crystal growth. *Review of Scientific Instruments*, 74(3):1267–1273, 2003.
- [72] Sergey Stepanov <sstepanov@anl.gov>. *X-ray server: X-ray dynamical diffraction data on the Web*. <http://sergey.gmca.aps.anl.gov>, 1997.
- [73] Matthias Wuttig. *Röntgenreflektometrie*. I. Physikalisches Institut, Physik Neuer Materialien, RWTH Aachen, 2002.
- [74] Jens Als-Nielsen and Des McMorrow. *Elements of Modern X-ray Physics*. Wiley, 2011.
- [75] Wolfgang Braun. *Applied RHEED*. Springer, 1999. Editor: Gerhard Höhler.
- [76] P. P. Ewald. Zur Theorie der Interferenzen der Röntgenstrahlen in Kristallen. *Physikalische Zeitschrift*, 14:465–472, 1913.
- [77] Georg Kisters. *Strukturelle und magnetische in-situ Untersuchungen an Pd/Fe(100)-Schichtsystemen auf MgO*. PhD thesis, Uni Köln, 1994.
- [78] J. H. Batey. Quadrupole gas analysers. *Vacuum*, 37:659–668, 1987.
- [79] Digital Instruments. *Dimension 3100 Manual*. Veeco Metrology Group, 2000.
- [80] Manfred Grasserbauer, Hans Joachim Dudek, and Maria F. Ebel. *Angewandte Oberflächenanalyse mit SIMS, AES und XPS*. Akademie-Verlag Berlin, 1986.
- [81] Frank Bensch. *Der magnetische Phasenübergang und das Einsetzen des Ferromagnetismus bei dünnen Eisenschichten auf Galliumarsenid*. PhD thesis, Uni Regensburg, 2001.

- [82] Mike McElfresh. *Fundamentals of magnetism and magnetic measurements featuring Quantum Design's magnetic property measurement system*. Quantum Design, 1994.
- [83] M. Hashimoto, J. Herfort, A. Trampert, H.-P. Schönherr, and K. H. Ploog. Growth temperature dependent evolution of the interface structure in  $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}(001)$  hybrid structures. *The Journal of Vacuum Science and Technology B*, 24(4):2004–2008, 2006.
- [84] C. T. Foxon, J. A. Harvey, and B. A. Joyce. The evaporation of GaAs under equilibrium and non-equilibrium conditions using a modulated beam technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 34:1693, 1973.
- [85] H.-P. Schönherr, R. Nötzel, W. Ma, and K. H. Ploog. Evolution of the surface morphology of Fe grown on GaAs(100), (311)A, and (331)A substrates by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 89:169, 2001.
- [86] J. Y. Tsao, T. M. Brennan, J. F. Klem, and B. E. Hammons. Surface-stoichiometry dependence of  $\text{As}_2$  desorption and  $\text{As}_4$  reflection from GaAs(001). *Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 7:2138, 1989.
- [87] W.G. Schmidt, F. Bechstedt, and J. Bernholc. GaAs(001) surface reconstructions: geometries, chemical bonding and optical properties. *Applied Surface Science*, 190:264–268, 2002.
- [88] P. Chen, K. C. Rajkumar, and A. Madhukar. Growth control of GaAs epilayers with specular surface free of pyramids and twins on nonmisoriented (111)B substrates. *Applied Physics Letters*, 58(16):1771–1773, 1991.
- [89] T. Shitara, E. Kondo, and T. Nishinaga. RHEED oscillation and surface diffusion length on GaAs(111)B surface. *Journal of Crystal Growth*, 99:530–534, 1990.
- [90] D. A. Woolf, D. I. Westwood, and R. H. Williams. Surface reconstructions of GaAs(111)A and (111)B: A static surface phase study by reflection high-energy electron diffraction. *Appl*, 62:1370, 1993.
- [91] D. A. Woolf, D. I. Westwod, and R. H. Williams. The homoepitaxial growth of GaAs(111)A and (111)B by molecular beam epitaxy: an investigation of the temperature-dependent surface reconstructions and bulk electrical conductivity transitions. *Semiconductor Science and Technology*, 8:1075–1081, 1993.
- [92] A. Proessdorf, M. Niehle, M. Hanke, F. Grosse, V. Kaganer, O. Bierwagen, and A. Trampert. Epitaxial polymorphism of  $\text{La}_2\text{O}_3$  on Si(111) studied by in situ x-ray diffraction. *Applied Physics Letters*, 105(2):021601, 2014.
- [93] O. Bierwagen, A. Proessdorf, M. Niehle, F. Grosse, A. Trampert, and M. Klingsporn. Oxygen-Deficient Oxide Growth by Subliming the Oxide Source Material: The Cause of Silicide Formation in Rare Earth Oxides on Silicon. *Crystal Growth & Design*, 13(8):3645–3650, 2013.

- [94] Y. Liu, M. Xu, J. Heo, P. D. Ye, and R. G. Gordon. Heteroepitaxy of single-crystal  $\text{LaLuO}_3$  on GaAs(111)A by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, 97:162910, 2010.
- [95] X. Wang, L. Dong, J. Zhang, Y. Liu, P. D. Ye, and R. G. Gordon. Heteroepitaxy of  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_3$  on GaAs(111)A by Atomic Layer Deposition: Achieving Low Interface Trap Density. *Nano Letters*, 13(2):594–599, 2013. PMID: 23294262.
- [96] H. Okamoto. La-O (lanthanum-oxygen). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 26:292, 2005.
- [97] A. F. Andreeva and I. Y. Gil'man. Polymorphic transitions in rare earth oxides obtained by reactive evaporation. *Inorganic Materials*, 14:384, 1978.
- [98] M. F. Gaume. Composés réfractaires des métaux des terres rares: Borures, carbures, nitrures, sulfures. *Bulletin de la Société Chimique de France*, page 1862, 1986.
- [99] M. Nieminen, M. Putkonen, and L. Niinistö. Formation and stability of lanthanum oxide thin films deposited from  $\beta$ -diketonate precursor. *Applied Surface Science*, 174(2):155–166, 2001.
- [100] GESTIS-Stoffdatenbank. *Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung*, <http://www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank>, Dezember 2014.
- [101] M. C. Sullivan, M. J. Ward, A. Gutierrez-Llorente, E. R. Adler, H. Joress, A. Woll, and J. D. Brock. Complex oxide growth using simultaneous in situ reflection high-energy electron diffraction and x-ray reflectivity: When is one layer complete? *Applied Physics Letters*, 106(3):031604, 2015.
- [102] MatWeb. *Material Property Data*, <http://www.matweb.com/>, Dezember 2014.
- [103] M. Malvestuto, G. Scarel, C. Wiemer, M. Fanciulli, F. D'Acapito, and F. Boscherini. X-ray absorption spectroscopy study of  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  and  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  thin films deposited on Si(100) by atomic layer deposition. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 246(1):90–95, 2006.
- [104] J.W. Matthews and A.E. Blakeslee. Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations. *Journal of Crystal Growth*, 27(0):118–125, 1974.
- [105] T. Nishizawa and K. Ishida. The Co-Fe (Cobalt-Iron) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 5:250–259, 1984.
- [106] M. Belmeguenai, H. Tuzcuoglu, M. S. Gabor, T. Petrisor Jr., C. Tiusan, F. Zighem, S. M. Cherif, and P. Moch.  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  Heusler thin films grown on Si and MgO substrates: Annealing temperature effect. *Journal of Applied Physics*, 115(4):–, 2014.
- [107] R. Topkaya, R. Yilgin, S. Kazan, N. Akdogan, M. Obaida, H. Inam, and K. Westerholt. Annealing Effect on Structural and Magnetic Properties of  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  Heusler Alloy Films. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 25(8):2605–2609, 2012.

- [108] M. Zander, J. Herfort, K. Kumakura, H.-P. Schönherr, and A. Trampert. Epitaxial Heusler alloy  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  films on Si(111) substrates grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43:305004(5), 2010.
- [109] L. J. van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, 13:1–9, 1958.
- [110] T. Matsuda, M. Furuta, T. Hiramatsu, H. Furuta, and T. Hirao. Crystallinity and resistivity of ZnO thin films with indium implantation and postannealing. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 28(1):135–138, 2010.
- [111] J. Herfort, K. Kumakura, and H.-P. Schönherr. Epitaxial Heusler alloy  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  films on GaAs(111)B substrates. 20th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS 2009, unveröffentlicht).
- [112] K. L. Kavanagh, J. C. P. Chang, P. D. Kirchner, A. C. Warren, and J. M. Woodall. Si diffusion and segregation in low-temperature grown GaAs. *Applied Physics Letters*, 62(3):286–288, 1993.
- [113] Z. R. Wasilewski, H. C. Liu, and M. Buchanan. Studies of Si segregation in GaAs using current-voltage characteristics of quantum well infrared photodetectors. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 12(2):1273–1276, 1994.
- [114] A. Leuther, A. Förster, H. Lüth, H. Holzbrecher, and U. Breuer. DX centres, conduction band offsets and Si-dopant segregation in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  heterostructures. *Semiconductor Science and Technology*, 11(5):766, 1996.
- [115] Xu Wang, Yiyang Fei, Huibin Lu, Kuijuan Jin, X D Zhu, Zhenghao Chen, and Guozhen Yang. In-diffusion of oxygen vacancies near step edges dominates the oxidation of perovskite films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(2):026206, 2007.
- [116] E. Luna, R. Hey, and A. Trampert. Interface properties of (In,Ga)As/GaAs quantum wells grown by solid-phase epitaxy. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 30(2):–, 2012.
- [117] M. A. I. Nahid, M. Oogane, H. Naganuma, and Y. Ando. The effect of MgO barrier on the structure and magnetic properties of  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  films on n-Si(100) substrates. *Journal of Applied Physics*, 106:103907, 2009.
- [118] T. L. Goodrich, Z. Cai, M. D. Losego, J.-P. Maria, and K. S. Ziemer. Thin, crystalline MgO on hexagonal 6H-SiC(0001) by molecular beam epitaxy for functional oxide integration. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 25:1033, 2007.
- [119] M. D. Losego, H. Spalding Craft, E. A. Paisley, S. Mita, R. Collazo, Z. Sitar, and J.-P. Maria. Critical examination of growth rate for magnesium oxide (MgO) thin films deposited by molecular beam epitaxy with a molecular oxygen flux. *Journal of Materials Research*, 25:670–679, 2010.
- [120] S. Yadavalli, M. H. Yang, and C. P. Flynn. Low-temperature growth of MgO by molecular-beam epitaxy. *Physical Review B*, 41:7961–7963, 1990.

- [121] J. R. Arthur. Interaction of Ga and As<sub>2</sub> Molecular Beams with GaAs Surfaces. *Journal of Applied Physics*, 39(8):4032–4034, 1968.
- [122] J. R. Arthur and J. J. LePore. GaAs, GaP, and GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> Epitaxial Films Grown by Molecular Beam Deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 6(4):545–548, 1969.
- [123] M. Yang and C.P. Flynn. Epitaxial growth of MgO single-crystal thin-film in oxygen atmosphere. *Beam-Solid Interactions: Fundamentals and Applications, Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 279:837, 1993.
- [124] E. S. Hellman and E. H. Hartford. Effects of oxygen on the sublimation of alkaline earths from effusion cells. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 12(2):1178–1180, 1994.
- [125] E. J. Tarsa, M. De Graef, D. R. Clarke, A. C. Gossard, and J. S. Speck. Growth and characterization of (111) and (001) oriented MgO films on (001) GaAs. *Journal of Applied Physics*, 73:3276, 1993.
- [126] E. J. Tarsa, X. H. Wu, J. P. Ibbetson, J. S. Speck, and J. J. Zinck. Growth of epitaxial MgO films on Sb-passivated (001)GaAs: Properties of the MgO/GaAs interface. *Applied Physics Letters*, 66:3588, 1995.
- [127] V. Srikant, J. S. Speck, and D. R. Clarke. Mosaic structure in epitaxial thin films having large lattice mismatch. *Journal of Applied Physics*, 82:4286, 1997.
- [128] S. Wang, A. Sarkar, M. Gruber, and R. Koch. Epitaxy and stress of MgO/GaAs(001) heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 114:154511, 2013.
- [129] R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures vol. 1*. New York, 1963.
- [130] S. Ranganathan. On the geometry of coincidence-site lattices. *Acta Crystallographica*, 21(2):197–199, 1966.
- [131] M. A. Fortes. Coincidence Site Lattices. *physica status solidi (b)*, 54:311, 1972.
- [132] WebElements. *Magnesium: isotope data*, <http://www.webelements.com/magnesium/isotopes.html>, Dezember 2014.
- [133] S. Young O, C.-G. Lee, A. J. Shapiro, W. F. Egelhoff Jr., M. D. Vaudin, J. L. Ruglovs-ky, J. Mallett, and P. W. T. Pong. X-ray diffraction study of the optimization of MgO growth conditions for magnetic tunnel junctions. *Journal of Applied Physics*, 103:07A920, 2008.
- [134] S. S. P. Parkin. MgO tunnel barriers and method of formation. *U.S. Patent*, 8,008,097, 30. August 2011.
- [135] G.-X. Miao, K. B. Chetry, A. Gupta, W. H. Butler, K. Tsunekawa, D. Djayaprawira, and G. Xiao. Inelastic tunneling spectroscopy of magnetic tunnel junctions based on CoFeB/MgO/CoFeB with Mg insertion layer. *Journal of Applied Physics*, 99(8):08T305, 2006.



- [136] C. Martinez-Boubeta, Y. Ferrante, and S. S. P. Parkin. Magnetotransport properties of spin-valve structures with Mg spacer layers. *Applied Physics Letters*, 106(3):032412, 2015.
- [137] R. Juza and R. Kroebel. Über eine Hochtemperaturmodifikation des Magnesiumarsenids und eine ternäre Phase  $\text{Mg}_2\text{MnAs}_2$  gleicher Struktur. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 331(3-4):187–199, 1964.
- [138] T. Ashraf, C. Gusenbauer, J. Stangl, G. Hesser, and R. Koch. Growth, structure and morphology of epitaxial Fe(001) films on GaAs(001)c(4x4). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27:036001, 2015.
- [139] F. Bensch, G. Garreau, R. Moosbühler, and G. Bayreuther. Onset of ferromagnetism in Fe epitaxially grown on GaAs(001) (4x2) and (2x6). *Journal of Applied Physics*, 89:7133–7135, 2001.
- [140] L. R. Fleet, H. Kobayashi, Y. Ohno, J.-Y. Kim, C. H. W. Barnes, and A. Hirohata. Interfacial structure and transport properties of Fe/GaAs(001). *Journal of Applied Physics*, 109(7):07C504, 2011.
- [141] L. R. Fleet, K. Yoshida, H. Kobayashi, Y. Kaneko, S. Matsuzaka, Y. Ohno, H. Ohno, S. Honda, J. Inoue, and A. Hirohata. Correlating the interface structure to spin injection in abrupt Fe/GaAs(001) films. *Physical Review B*, 87:024401, Jan 2013.
- [142] J. J. Krebs, B. T. Jonker, and G. A. Prinz. Properties of Fe single-crystal films grown on (100)GaAs by molecular-beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 61(7):2596–2599, 1987.
- [143] G. Bayreuther, J. Prempfer, M. Sperl, and D. Sander. Uniaxial magnetic anisotropy in Fe/GaAs(001): Role of magnetoelastic interactions. *Phys. Rev. B*, 86:054418, Aug 2012.
- [144] K. Tivakornsasithorn, X. Liu, X. Li, M. Dobrowolska, and J. K. Furdyna. Magnetic anisotropy in ultrathin Fe films on GaAs, ZnSe, and Ge(001) substrates. *Journal of Applied Physics*, 116(4):043915, 2014.
- [145] R. Moosbuehler, F. Bensch, M. Dumm, and G. Bayreuther. Epitaxial Fe films on GaAs(001): Does the substrate surface reconstruction affect the uniaxial magnetic anisotropy? *Journal of Applied Physics*, 91(10):8757–8759, 2002.
- [146] P. K. Muduli, J. Herfort, H.-P. Schönherr, L. Däweritz, and K. H. Ploog. Magnetic anisotropy of Fe films on GaAs(113)A substrates. *Applied Physics A*, 81:901–906, 2005.
- [147] G. Chen, J. X. Li, J. Zhu, J. H. Liang, and Y. Z. Wu. In-plane magnetic anisotropy in Fe/MgO/GaAs(001) system. *Journal of Applied Physics*, 109:07C108, 2011.
- [148] S. Sakshath, S. V. Bhat, P. S. Anil Kumar, D. Sander, and J. Kirschner. Enhancement of uniaxial magnetic anisotropy in Fe thin films grown on GaAs(001) with an MgO underlayer. *Journal of Applied Physics*, 109:07C114, 2011.

- [149] J. W. Choi, H. j. Kim, K.-H. Kim, A. Scholl, and J. Chang. Uniaxial magnetic anisotropy in epitaxial Fe/MgO films on GaAs(001). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 360(0):109–112, 2014.
- [150] K.-H. Kim, H.-j. Kim, J.-P. Ahn, S.-C. Lee, S. Ok Won, J. Woo Choi, and J. Chang. Epitaxial growth of Fe and MgO layers on GaAs(001): Microstructure and magnetic property. *Journal of Applied Physics*, 110(11):114910, 2011.
- [151] Y. Lu, C. Deranlot, A. Vaurès, F. Petroff, J.-M. George, Y. Zheng, and D. Demailles. Effects of a thin Mg layer on the structural and magnetoresistance properties of CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, 91:222504, 2007.
- [152] Y. Lu, V. G. Truong, P. Renucci, M. Tran, H. Jaffrès, C. Deranlot, J.-M. George, A. Lemaitre, Y. Zheng, D. Demaille, P.-H. Binh, T. Amand, and X. Marie. MgO thickness dependence of spin injection efficiency in spin-light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 93:152102, 2008.
- [153] Y J Park, M C Hickey, M J Van Veenhuizen, J Chang, D Heiman, C H Perry, and J S Moodera. Efficient spin transfer phenomena in Fe/MgO/GaAs structure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23:116002, 2011.
- [154] T. Akiho, T. Uemura, M. Harada, K. Matsuda, and M. Yamamoto. Effect of MgO Barrier Insertion on Spin-Dependent Transport Properties of CoFe/n-GaAs Heterojunctions. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51:02BM01, 2012.
- [155] A. Spiesser, S. Sharma, H. Saito, R. Jansen, S. Yuasa, and K. Andoa. Electrical spin injection in p-type Si using Fe/MgO contacts. *Spintronics V*, 8461:84610K, 2012.
- [156] P. Torelli, M. Sperl R. Ciancio, J. Fujii, C. Rinaldi, M. Cantoni, R. Bertacco, M. Utz, D. Bougeard, M. Soda, E. Carlino, G. Rossi, C. H. Back, and G. Panaccione. Growth of ultrathin epitaxial Fe/MgO spin injector on (001) (Ga, Mn)As. *Nanotechnology*, 23:465202, 2012.
- [157] I. Frymark, G. Kowalski, M. Kaminska, and A. Krotkus. Structure of GaAs:Be crystals studied by X-ray quasi-forbidden reflections. *Journal of Alloys and Compounds*, 362:261–264, 2004.
- [158] C.-R. Chang, J.-S. Yang, J.C.A Huang, and C.H. Lai. Double shifted magnetization curves in magnetic bilayers. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62:1737–1748, 2001.
- [159] M. Brockmann, M. Zölfl, S. Miethaner, and G. Bayreuther. In-plane volume and interface magnetic anisotropies in epitaxial Fe films on GaAs(001). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 198-199:384–386, 1999.
- [160] Yan Wang, Jia Zhang, X.-G. Zhang, Hai-Ping Cheng, and X. F. Han. First-principles study of Fe/MgO based magnetic tunnel junctions with Mg interlayers. *Phys. Rev. B*, 82:054405, Aug 2010.