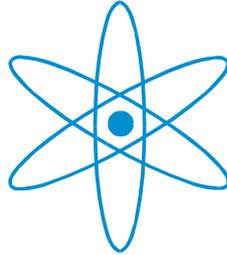
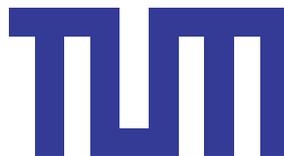


Physik-Department
Lehrstuhl E23



**Mn-dotiertes ZnO - ein
ferromagnetischer II-VI-Halbleiter**

Diplomarbeit von
Karl-Wilhelm Nielsen



Technische Universität München

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Magnetische Kopplung in magnetischen Halbleitern	3
2.1	Grundlagen	3
2.1.1	Halbleiterphysik	3
2.1.2	Magnetische Kopplungen	6
2.1.3	Orbitalmodell	8
2.2	Magnetische Kopplung im Orbitalmodell	10
2.2.1	Kinetischer Austausch	11
2.2.2	Superaustausch	12
2.2.3	Doppelaustausch	13
2.2.4	RKKY-Wechselwirkung	15
2.3	Magnetische Kopplung im Bandmodell	17
2.3.1	Zeners <i>p-d</i> -Austausch	17
2.3.2	LDA + U	18
2.4	<i>p</i> -Dotierung von ZnO	18
3	Experimentelle Techniken	21
3.1	Probenherstellung	21
3.2	Probencharakterisierung	24
3.2.1	RHEED	24
3.2.2	Röntgendiffraktometrie	24
3.2.3	Reflektometrie	25
3.2.4	SQUID-Magnetometer	26
3.2.5	Probenstrukturierung und Magnetotransport	27
3.2.6	Optische Messungen	28
3.2.7	Elektronen-Spin-Resonanz	29

4	Probenpräparation	33
5	Experimentelle Ergebnisse	37
5.1	RHEED	37
5.2	Röntgendiffraktometrie	41
5.3	Reflektometrie	43
5.4	Magnetische Eigenschaften	45
5.5	Magnetotransport	48
5.6	Hall-Effekt	57
5.7	Optische Spektroskopie	60
5.8	Elektronen-Spin-Resonanz	62
5.9	Tabellarische Übersicht	62
6	Zusammenfassung	65
	Literaturverzeichnis	67
	Dank	70

Kapitel 1

Einleitung

Aufgrund der rasanten Entwicklung auf dem Halbleitermarkt ist die Suche nach neuen Materialien und Materialsystemen von großer Wichtigkeit. Dabei nimmt die Bedeutung der sog. Spintronik, bei der neben den elektronischen Eigenschaften auch der Spin der Elektronen genutzt wird, weiter zu, da dadurch aufgrund der leichteren Beeinflussbarkeit des Spins im Vergleich zur Ladung die Entwicklung schnellerer und effektiverer Bauelemente möglich ist. Neben TMR-Kontakten und dem kürzlich entdeckten EMR sind magnetische Halbleiter (engl.: Diluted Magnetic Semiconductors, DMS), bei denen ein Teil der Atome im Halbleiter durch magnetische ersetzt wird, von großem Interesse, da es sich dabei um ein reines Halbleitersystem handelt und daher bei der Herstellung auf vorhandenes Wissen zurückgegriffen werden kann. In DMS wechselwirken die an den magnetischen Störstellen lokalisierten Ladungsträger mit den im Kristall frei beweglichen, wodurch eine magnetische Kopplung zwischen ihnen entsteht. Das Problem, das sich dabei stellt ist, dass noch kein Material gefunden wurde, bei dem die magnetische Kopplung oberhalb der Raumtemperatur aktiv ist. Die höchste erreichte Temperatur liegt bei ca. 140 K in hochwertigen (Ga,Mn)As-Filmen.

Dietl *et al.* [13] haben Berechnungen der Grenztemperaturen T_C für Mangan-dotierte Halbleiter durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 1.1 dargestellt sind. Für die Berechnungen im Kristall wurde eine Lochkonzentration von $3,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und ein Mangangehalt von 5% angenommen. Neben (Ga,Mn)N und (In,Mn)N besitzt das in dieser Arbeit untersuchte Mn-dotierte ZnO ein $T_C > 300 \text{ K}$. ZnO ist zudem eine große Bandlücke, deren Übergang leicht im ultravioletten Bereich liegt. Sollte eine p -Dotierung von ZnO möglich sein, könnte damit ein neuer Laser konstruiert werden, der auf Datenträgern eine höhere Schreiddichte erreicht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit gepulster Laserablation (PLD), die sich besonders gut zur Herstellung von Oxiden eignet, dünne Mn-dotierte ZnO-Filme mit einem Mn-Gehalt von 5% bei unterschiedlichen Parametern auf ZnO-Substrate homoepitaktisch aufgewachsen

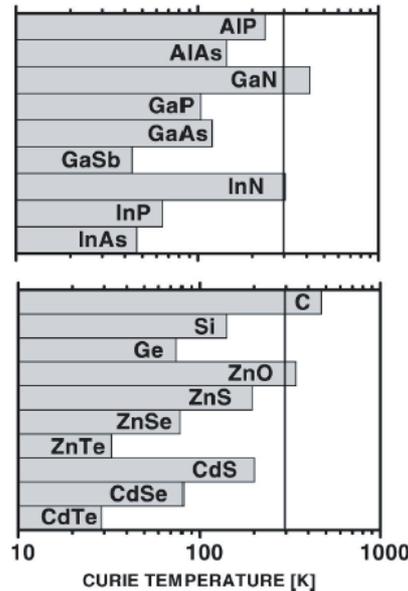


Abbildung 1.1: Übersicht über die Curie-Temperaturen von Mn-dotierten Halbleitern mit einem Mn-Gehalt von 5% und einer Lochkonzentration von $3,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [13].

und charakterisiert.

Dabei wurde versucht, folgende Fragen zu klären:

1. Können durch die Homoepitaxie Proben ausreichender Qualität, also mit einer geringen Anzahl an Kristalldefekten und Manganclustern, hergestellt werden?
2. Tritt in Mn-dotiertem ZnO trotz Elektronendotierung eine ferromagnetische Kopplung auf?
3. Kann durch eine zusätzlich Dotierung mit Stickstoff *p*-Leitung erzeugt werden?

Im **2. Kapitel** dieser Arbeit werden theoretische Modelle zur Beschreibung der Wechselwirkungen in DMS und ihre Auswirkungen auf Mn-dotiertes ZnO vorgestellt. Außerdem wird auf die Schwierigkeit des Lochdotierens in ZnO eingegangen. Im **3. Kapitel** folgt eine Beschreibung der verwendeten Geräte und Methoden zur Probenherstellung und ihrer Charakterisierung. **Kapitel 4** befasst sich mit den Parametern der Probenherstellung. Im **5. Kapitel** der Arbeit werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. In **Kapitel 6** wird die Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf Fragestellungen, die sich im Zusammenhang mit dieser Arbeit entwickelt haben, gegeben.

Kapitel 2

Magnetische Kopplung in magnetischen Halbleitern

2.1 Grundlagen

2.1.1 Halbleiterphysik

Halbleiter sind bei sehr tiefen Temperaturen Isolatoren und erst bei einer Erhöhung der Temperatur (oder bei einer anderen Form der Energiezufuhr wie z.B. durch elektrische Felder) beginnt die Leitfähigkeit zu steigen. Ein Halbleiter besitzt eine relativ kleine Bandlücke E_g zwischen Valenzband und Leitungsband. Das Valenzband ist bei sehr tiefen Temperaturen voll besetzt, während das Leitungsband leer ist. Durch thermische Anregung können Elektronen diese Lücke überwinden und zum Stromfluss beitragen. Gleichzeitig entsteht im Valenzband ein Loch (Abbildung 2.1), welches zur Leitfähigkeit beiträgt, da benachbarte Elektro-

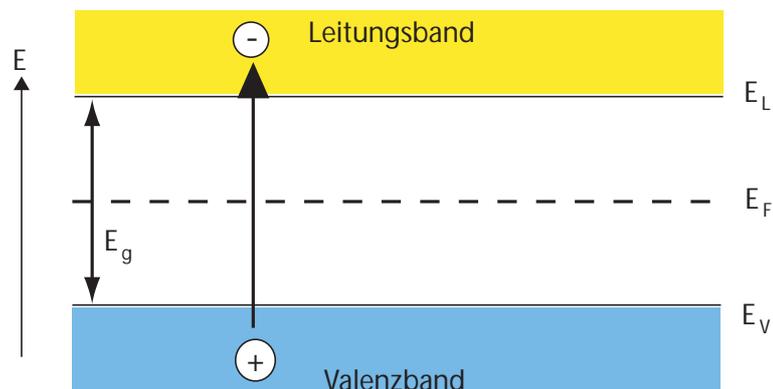
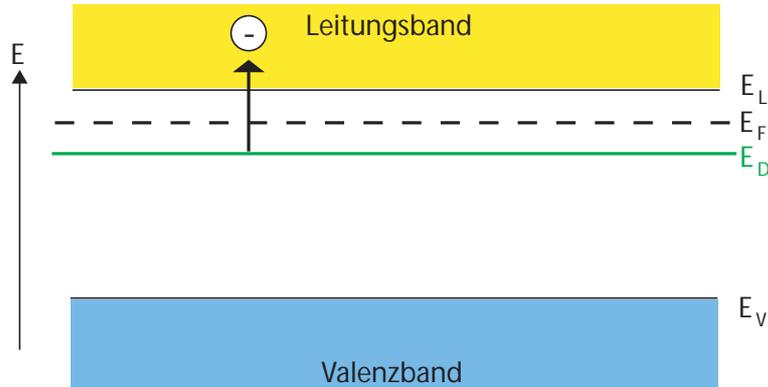


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der intrinsischen Leitung.

Abbildung 2.2: Termschema eines n -dotierten Halbleiters.

nen dieses Loch auffüllen und somit als bewegte Ladungen einen Strom bilden. Um die Zahl der Übergänge in Abhängigkeit von der Temperatur $N(T)$ vom Valenzband ins Leitungsband zu bestimmen, muss von der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion $f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$ ausgegangen werden, da es sich bei Elektronen um Fermionen handelt. In Halbleitern ist die zu überwindende Energie zur Leitungsbandkante $E_L - E_F \gg kT$ und die 1 im Nenner kann somit vernachlässigt werden und die Fermi-Dirac-Statistik geht in die Boltzmannstatistik über. Die Zahl der Übergänge $N(T)$ kann somit durch

$$N(T) = N_0 \cdot e^{-\frac{E_L - E_F}{kT}} = N_0 \cdot e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.1)$$

berechnet werden. Dabei ist E_L die Energie der unteren Leitungsbandkante, E_F die Fermienergie, k die Boltzmannkonstante und N_0 die gesamte Anzahl an Elektronen. Ladungsträger, die durch Anheben eines Elektrons vom Valenzband ins Leitungsband erzeugt werden, heißen intrinsische Ladungsträger.

Wird in einem Halbleiter ein Atom durch ein Atom einer höheren Gruppe des Periodensystems ersetzt, z.B. Silizium durch Stickstoff, so besitzt dieses Atom ein Valenzelektron mehr, als es zum Einbau in den Kristall benötigt. Diese Atome heißen Donatoren und der Kristall ist n -dotiert. Das überschüssige Elektron ist schwächer an das Atom gebunden als die an den Bindungen beteiligten Ladungsträger. Die Energielücke zwischen Donatorniveau E_D und Leitungsband ist deutlich kleiner als E_g (Abbildung 2.2) und die Zahl der Elektronen im Leitungsband ergibt sich zu:

$$N(T) = N_0 \cdot e^{-\frac{E_L - E_D}{kT}} \quad (2.2)$$

Halbleiter können auch mit Elementen aus einer niedrigeren Gruppe des Periodensystems dotiert werden, z.B. Silizium durch Bor. Diese Atome heißen Akzeptoren und der Kristall ist p -dotiert. Hier ist ein Valenzelektron weniger als Bindungen vorhanden, wodurch beim

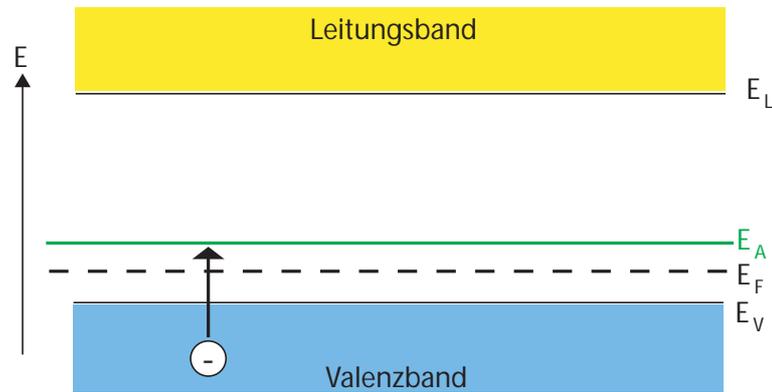
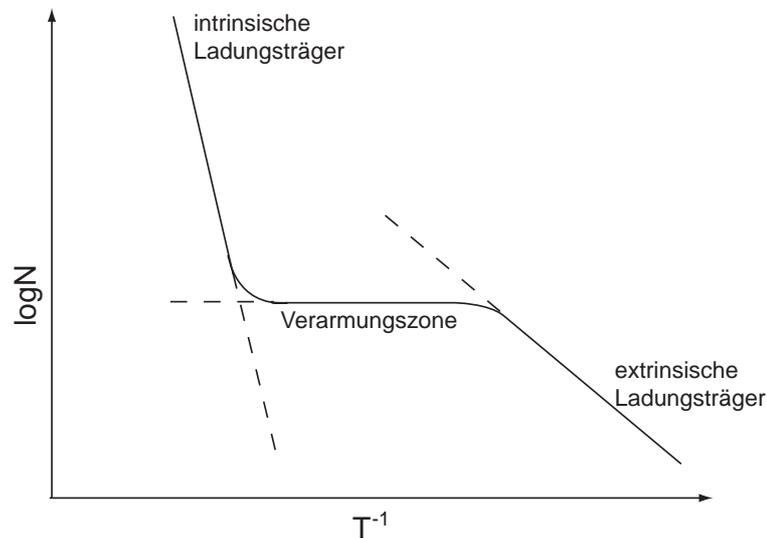
Abbildung 2.3: Termschema eines *p*-dotierten Halbleiters.

Abbildung 2.4: Verlauf der Ladungsträgerzahl über der reziproken Temperatur.

Einbau in den Kristall ein stark an das Atom gebundenes Loch entsteht. Dieses kann durch ein Elektron aus dem Valenzband aufgefüllt werden, wodurch sich ein Loch im Valenzband (Abbildung 2.3) bildet. Die zum Anheben nötige Energie ist wie bei Donatoren kleiner als E_g . Die Zahl der Löcher im Valenzband läßt sich folgendermaßen berechnen:

$$N(T) = N_0 \cdot e^{-\frac{E_A - E_V}{2kT}} \quad (2.3)$$

wobei E_A die Energie des Akzeptorniveaus und E_V die der Valenzbandkante ist. Ladungsträger, die durch Dotierung des Halbleiters mit Donatoren oder Akzeptoren entstehen, heißen extrinsisch.

In Abbildung 2.4 ist die Anzahl der Elektronen im Leitungsband in Abhängigkeit von der

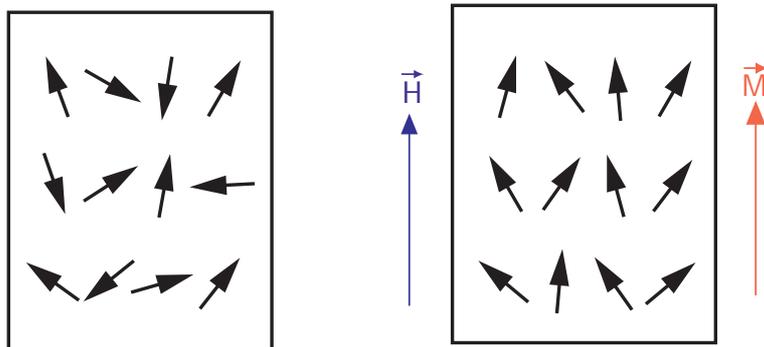


Abbildung 2.5: Ausrichtung von ungekoppelten Spins (a) ohne Magnetfeld und (b) mit Magnetfeld.

reziproken Temperatur für einen n -dotierten Halbleiter dargestellt. Dabei ist der Logarithmus der Ladungsträgerzahl aufgetragen, um den exponentiellen Anstieg aufzuzeigen. Die Temperatur ist reziprok aufgetragen, um Geraden zu erhalten. Die Kurve ist in drei Zonen unterteilt. Der erste Bereich bei niedrigen Temperaturen stellt die extrinsischen Ladungsträger dar. Die Steigung der Geraden ist proportional zu $-(E_L - E_D)$ (vgl. Gleichung (2.2)). In der zweiten Zone sind alle Donatoren ionisiert, so dass sich trotz steigender Temperatur die Zahl der Ladungsträger kaum ändert. In der dritten Zone steigt die Kurve aufgrund der intrinsischen Leitfähigkeit proportional zu $-(E_L - E_F)$ (vgl. Gleichung (2.1)) an.

Halbleitende Elemente, wie z.B. Silizium oder Germanium befinden sich in der vierten Hauptgruppe des Periodensystems. Verbindungen aus Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe können ebenfalls halbleitend sein. Das gleiche gilt für Elemente der zweiten und sechsten Hauptgruppe. Diese Verbindungen heißen III-V- bzw. II-VI-Halbleiter.

2.1.2 Magnetische Kopplungen

Innerhalb eines Festkörpers können Elektronen aufgrund ihres Spins vereinfachend als Elementarmagnete betrachtet werden. Wird ein externes Feld angelegt und sind die Elektronen nicht untereinander gekoppelt, werden die Spins in Richtung des Magnetfeldes ausgelenkt, wodurch ein gemittelt magnetisches Moment entsteht (Abbildung 2.5). Dieses Verhalten wird Paramagnetismus genannt. Die Magnetisierungskurve eines paramagnetischen Materials steigt anfangs linear an und geht bei hohen Feldern in Sättigung, wenn alle Spins entlang des Feldes ausgerichtet sind (siehe Abbildung 2.7 (a)).

Die Spins der Elektronen können auch untereinander wechselwirken. Die direkte Kopplung wird über die Überlappung der Elektronenhüllen vermittelt und kann ferromagnetisch oder antiferromagnetisch sein [23]. Bei Ferromagnetismus richten sich die benachbarten Spins parallel, bei Antiferromagnetismus antiparallel an. In Ferromagneten bildet sich eine sog.

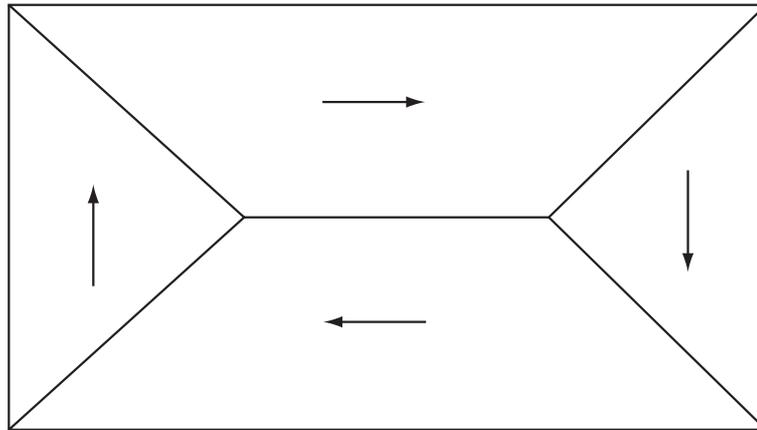


Abbildung 2.6: Domänenstruktur eines Ferromagneten.

Domänenstruktur aus, die in Abbildung 2.6 gezeigt ist. Die Pfeile kennzeichnen die Spinrichtung innerhalb der Domänen. Im feldfreien Fall ergibt das magnetische Gesamtmoment 0. Der Verlauf der Magnetisierung ist in Abbildung 2.7 (b) dargestellt. Wird ein Feld angelegt, verläuft die Kurve ähnlich wie bei einem Paramagneten. Sie wird als Neukurve bezeichnet und ist in Abbildung 2.7 gestrichelt dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass es sich bei Para- und Ferromagnetismus um unterschiedliche Mechanismen handelt und diese Aussage nur qualitativ gilt, so wird die Sättigungsmagnetisierung M_S eines Ferromagneten bei wesentlich kleineren Feldern erreicht als bei einem Paramagneten. Wird das Feld wieder abgeschaltet, verbleibt in einem Ferromagneten eine Restmagnetisierung M_R , die sog. Remanenz. Somit geht der Ferromagnet nicht in den in Abbildung 2.6 gezeigten Zustand zurück, sondern die Domänen bleiben größtenteils ausgerichtet. Erst wenn ein Feld in die Gegenrichtung angelegt wird, verschwindet die Magnetisierung. Dieses Feld heißt Koerzitivfeld H_K . Wird H_K unterschritten, fällt die Magnetisierung weiter und geht in Sättigung. Wird das Feld wieder abgeschaltet, existiert auch hier eine Restmagnetisierung, deren Betrag gleich groß wie bei positiven Feldern ist. Analog verhält es sich mit den Koerzitivfeldern. Bei weiterem Wechseln der Magnetfeldrichtung verläuft die Magnetisierung entlang der in Abbildung 2.7 durchgezogenen Linie. Die gestrichelt dargestellte Neukurve wird nur beim ersten Anlegen eines Magnetfeldes durchlaufen. Aufgrund der thermischen Energie, die stärker als die ferromagnetische Kopplung werden kann, ist der Ferromagnetismus nur unterhalb einer bestimmten Temperatur T_C , der Curie-Temperatur, beobachtbar.

Auch die antiferromagnetische Kopplung ist nur unterhalb einer Grenztemperatur, der sog. Néel-Temperatur T_N , messbar.

Sind in einem Material zwei konkurrierende Wechselwirkungen aktiv, kommt es unterhalb einer Grenztemperatur häufig zur Bildung eines Spinglases. Dabei frieren die Spins ein und

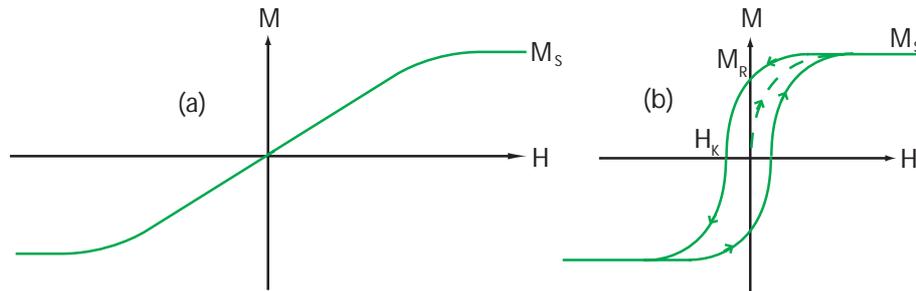


Abbildung 2.7: Magnetisierungskurven eines (a) Paramagneten und (b) Ferromagneten.

bilden eine Momentaufnahme der Magnetisierung. Dieser Zustand ist nicht stabil, da er viele entartete Grundzustände besitzt. D.h. wird die Temperatur über die Grenztemperatur erhöht und danach wieder erniedrigt, bildet sich nach dem Zufallsprinzip eine andere Formation der Spins aus.

2.1.3 Orbitalmodell

Pauli postulierte, dass innerhalb eines Systems keine zwei Elektronen in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen (Pauli-Verbot). Dabei kann jeder möglichen Kombination der Hauptquantenzahl n , der Nebenquantenzahl l und der magnetischen Quantenzahl m ein Orbital zugeordnet werden. In diesen Orbitalen können sich jeweils zwei Elektronen aufhalten, die sich aber in ihrem Spin unterscheiden müssen. Die Form der Orbitale zeigt auch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen im Raum. In diesem Modell wird zwischen verschiedenen Arten von Orbitalen unterschieden. Für $l = 0$ ergibt sich ein sog. s -Orbital, das Kugelform besitzt. Da die Einstellungen der magnetischen Quantenzahlen durch

$$m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l \quad (2.4)$$

bestimmt werden, existiert für jedes n nur ein s -Orbital mit $m = 0$. Für $l = 1$ ergibt sich nach Gleichung (2.4) $m = -1, 0, 1$; hier existieren also drei sog. p -Orbitale. Ihre Form gleicht Hanteln, die entlang der Raumachsen ausgerichtet sind. Ist $l = 2$, ergeben sich für m fünf Möglichkeiten $-2, -1, 0, 1, 2$ und damit fünf d -Orbitale, deren Form in Abbildung 2.8 dargestellt ist. Drei dieser Orbitale bestehen aus vier Keulen, die zwischen den Raumachsen liegen, diese werden als t_{2g} -Orbitale bezeichnet. Die anderen zwei sind entlang der Achsen orientiert und heißen e_g -Orbitale.

In einem Atom oder Molekül sind die einzelnen Orbitale eines Typs entartet, wohingegen in einem Festkörper diese Entartung durch das Kristallfeld aufgehoben werden kann. Auf-

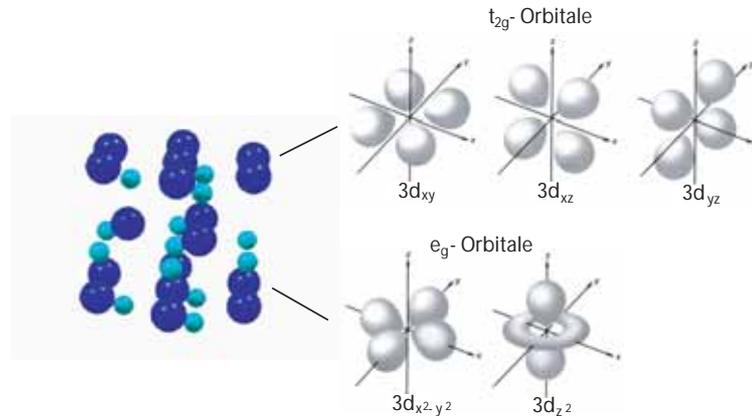


Abbildung 2.8: Kristallfeldaufspaltung am Beispiel von Mangan in Mn-dotiertem ZnO.

grund der Lage der verschiedenen Orbitale im Raum kann es in bestimmten Richtungen zu einem größeren Überlapp mit den Orbitalen der Nachbaratome kommen, so dass diese Orbitale aufgrund der Coulombabstoßung energetisch verschoben werden. In Abbildung 2.8 ist das anhand der d -Orbitale von Mangan in Mn-dotiertem ZnO dargestellt. Hier werden die t_{2g} -Orbitale aufgrund ihres Überlapps mit den Nachbaratomen angehoben, während die e_g -Orbitale abgesenkt werden. Dieser Überlapp ist auch der Grund, warum in Mn-dotiertem ZnO nur die t_{2g} -Orbitale an den magnetischen Wechselwirkungen teilnehmen.

Nach der ersten Hundschen Regel wird jedes Orbital eines Typs zuerst mit einem Elektron mit Spin $s = +\frac{1}{2}$ besetzt, d.h. das Orbital ist energetisch in Zustände mit Spin \uparrow und Spin \downarrow aufgespalten. Die Energielücke wird Hundsche Kopplungsenergie J_H genannt und ist in der Regel größer als die Kristallfeldaufspaltung (Abbildung 2.9).

Mit Hilfe des Orbitalmodells kann auch erklärt werden, warum bei magnetischen Kopplungsmechanismen, bei denen freie Ladungsträger nötig sind, um eine magnetische Kopplung zu erzeugen, in Mn-dotiertem ZnO Löcher gegenüber Elektronen bevorzugt werden. Ein freies Elektron besetzt den energetisch niedrigsten Zustand, also ein s -Orbital. Ein Loch bildet sich, wenn ein Elektron ein volles Orbital verlässt. Dabei ist es natürlich am günstigsten, ein Elektron aus der energetisch höchsten Schale zu entfernen. Bei Sauerstoff wäre das ein p -Orbital, so dass in Mn-dotiertem ZnO Elektronen s - und Löcher p -artig sind. Die in den d -Orbitalen der magnetischen Ionen lokalisierten Elektronen sind d -artig. Die p - d -Kopplungskonstante ist aufgrund der größeren Orbitalüberlappung mit 1 eV ca. 50-mal größer als die s - d -Kopplungskonstante, somit ist die Kopplung, die durch Löcher vermittelt wird, stärker als die durch Elektronen übertragene. In Mn-dotiertem ZnO wird für Löcher ein T_C oberhalb der Raumtemperatur erwartet, während für Elektronen $T_C < 1$ K sein soll [13].

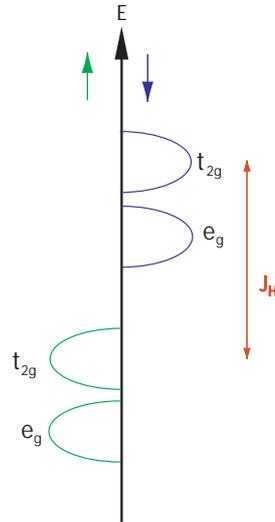


Abbildung 2.9: Darstellung der Hund'schen Kopplungsenergie.

2.2 Magnetische Kopplung im Orbitalmodell

In Mn-dotiertem ZnO ist die in Kapitel 2.1.2 beschriebene direkte Kopplung nicht stark genug, um die magnetischen Eigenschaften von ferromagnetischen Halbleitern zu erklären. Eine Möglichkeit ist es ausgehend vom in Kapitel 2.1.3 vorgestellten Orbitalmodell die Kopplung anhand von Orbitalüberlappungen und Wechselwirkungen zwischen lokalisierten und freien Ladungsträgern zu erklären. Theoretisch können die magnetischen Ionen als Störung des Kristalls aufgefasst und mit Hilfe der Störungstheorie berechnet werden. Als Ausgangspunkt wird dabei der Anderson-Hamilton-Operator verwendet, der auch in der Hochtemperatur-Supraleitung Verwendung findet [40]. In ihm sind Wechselwirkungen zwischen den lokalisierten Ladungsträgern und die Hybridisierung enthalten.

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} a_{\vec{k}\sigma}^\dagger a_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\sigma} E_d a_{d\sigma}^\dagger a_{d\sigma} + \sum_{\vec{k}\sigma} (V_{\vec{k}d} a_{d\sigma}^\dagger a_{d\sigma} + V_{d\vec{k}} a_{\vec{k}\sigma}^\dagger a_{\vec{k}\sigma}) + U a_{d\uparrow}^\dagger a_{d\uparrow} a_{d\downarrow}^\dagger a_{d\downarrow} \quad (2.5)$$

Dabei ist \vec{k} der Wellenvektor des freien Ladungsträgers und σ sein Spin. $V_{\vec{k}d}$ bzw. $V_{d\vec{k}}$ sind die Elemente der Übergangsmatrizen zwischen freien und lokalisierten Zuständen. a^\dagger bzw. a sind die Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren des jeweiligen Ladungsträgers. Der erste Term repräsentiert die Energie der freien Ladungsträger, der zweite die der in d -Orbitalen lokalisierten Elektronen. Der dritte Term stellt die Hybridisierung zwischen freien und lokalisierten Zuständen dar. Der letzte Term repräsentiert die Coulombwechselwirkung zwischen den lokalisierten Elektronen mit U als Coulombintegral zwischen zwei Ladungsträgern.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels sollen Austauschmechanismen anhand des jeweiligen Störungs-Hamiltonoperators, aber auch aus phänomenologischer Sicht vorgestellt werden.

2.2.1 Kinetischer Austausch

Der kinetische Austausch führt zu einer Kopplung zwischen lokalisierten und freien Valenzband-Elektronen. Der Hamiltonoperator für diesen Austausch lautet:

$$H_{kE} = -\frac{1}{3}n\beta\langle s \rangle J \quad (2.6)$$

Dabei ist s der Spin der lokalisierten Elektronen, J der Gesamtdrehimpuls des freien Zustands, n die Dichte der magnetischen Ionen und β die Austauschkonstante. Abhängig von dieser Konstante führt der kinetische Austausch zu ferromagnetischer ($\beta > 0$) oder antiferromagnetischer Kopplung ($\beta < 0$). Das Vorzeichen von β lässt sich anhand von Abbildung 2.10 bestimmen. Dabei ist die Hund'sche Kopplung aus Platzgründen vernachlässigt. [17]

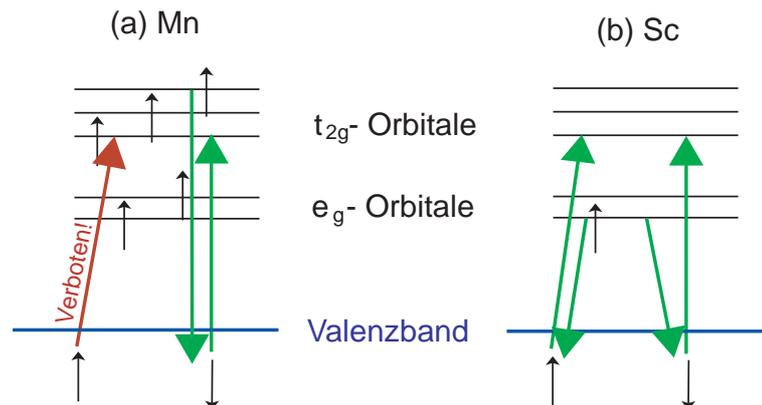


Abbildung 2.10: Darstellung des kinetischen Austauschs für (a) Mangan (Mn) und (b) Scandium (Sc).

Im Fall von Mangan (Abbildung 2.10 (a)) sind alle d -Orbitale einfach besetzt, d.h. aufgrund des Pauli-Verbots haben freie Elektronen mit $s = -\frac{1}{2}$ eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den d -Orbitalen, während diese für $s = +\frac{1}{2}$ verschwindet. Das bedeutet, dass es für ein Elektron mit Spin-down möglich ist, vom Valenzband in ein d -Orbital zu "hüpfen", während ein anderes Elektron mit $s = +\frac{1}{2}$ das d -Orbital verlässt. Dies ist durch die grünen Pfeile rechts in Abbildung 2.10 (a) dargestellt. Der rote Pfeil links deutet den verbotenen Übergang eines Elektrons mit $s = +\frac{1}{2}$ in das d -Orbital an. Somit entsteht eine antiferromagnetische Kopplung zwischen dem d -Orbital und dem Valenzband, da Elektronen mit entgegengesetztem Spin ausgetauscht werden. Somit ist $\beta < 0$.

In Abbildung 2.10 (b) ist der kinetische Austausch für Scandium dargestellt. Hier ist nur ein e_g -Orbital einfach besetzt, während die t_{2g} -Orbitale frei sind. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für Elektronen beider Spineinstellungen im d -Orbital ist endlich, d.h., dass der kinetische Austausch sowohl für $s = +\frac{1}{2}$, als auch für $s = -\frac{1}{2}$ möglich ist. Dies ist durch die grünen Pfeile in Abbildung 2.10 dargestellt, links für $s = +\frac{1}{2}$ und rechts für $s = -\frac{1}{2}$. Aufgrund der Hundschen Kopplung ist der Übergang eines Elektrons mit $s = +\frac{1}{2}$ energetisch günstiger. Der kinetische Austausch führt hier zu Ferromagnetismus. Somit ist $\beta > 0$. Alle hier beschriebenen Übergänge sind virtuell, da die Energie, die durch den Hüpfprozess gewonnen wird, klein gegenüber der aufzubringenden Coulombenergie ist. Zustände, die durch virtuelle Übergänge entstehen, gehen nach kurzer Zeit in den Ausgangszustand zurück. [17]

2.2.2 Superaustausch

Der Superaustausch koppelt die magnetischen Ionen über das Valenzband. Der Hamiltonoperator hierfür lautet:

$$H_{SE} = -2J_{SE}\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad (2.7)$$

Dabei ist J_{SE} die Austauschkonstante des Superaustauschs und \hat{S}_i der Spinoperator des Elektrons i mit $i = 1, 2$.

Wie beim kinetischen Austausch tauschen das Valenzband und die d -Orbitale der magnetischen Ionen Elektronen aus. In Abbildung 2.11 ist der Superaustausch zwischen zwei Mangan-Ionen dargestellt. Abbildung 2.11 (a) zeigt die antiferromagnetische Kopplung. Von beiden Valenzbandzuständen geht ein Elektron an jeweils eines der magnetischen Ionen über (1. und 2. in Abbildung 2.11), während diese ein Elektron an den jeweils anderen Valenzbandzustand abgeben (3. und 4.). Somit sind die Mangan-Ionen über die Valenzbandzustände antiferromagnetisch gekoppelt. In Abbildung 2.11 (b) ist gezeigt, dass der Versuch, bei Mangan eine ferromagnetische Kopplung zu konstruieren, am Pauli-Verbot scheitert (roter Pfeil).

Beim Superaustausch treten vier virtuelle Übergänge auf, d.h. es handelt sich um einen quantenmechanischen Prozess vierter Ordnung. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Austausch ist somit gering, aber trotzdem ist der Superaustausch in Abwesenheit freier Ladungsträger der dominante Austauschmechanismus in Mn-dotiertem ZnO. [17]

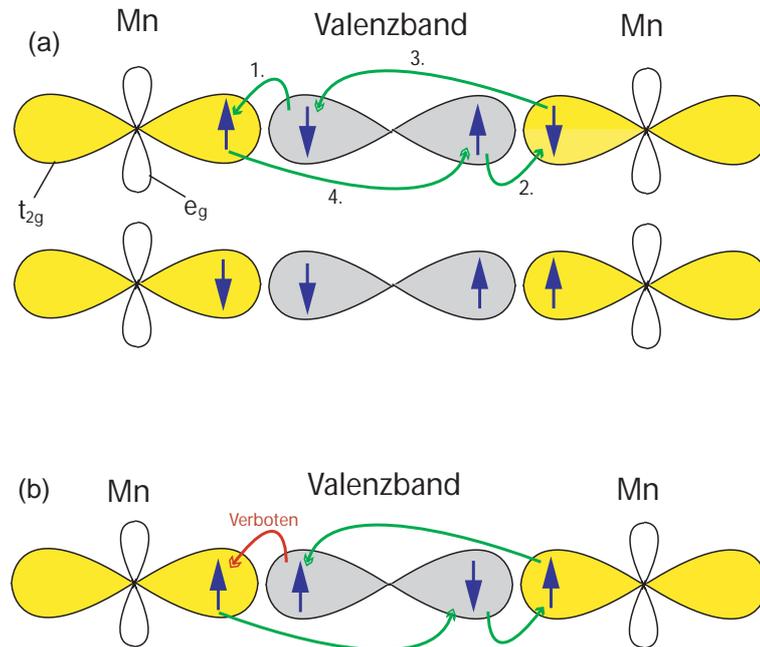


Abbildung 2.11: Superaustausch, (a) antiferromagnetische Kopplung, (b) ferromagnetische Kopplung zwischen zwei Mn-Ionen [2].

2.2.3 Doppelaustausch

Beim Doppelaustausch hüpft ein Elektron direkt oder über die Valenzbandzustände von einem magnetischen Ion zum anderen. Im Gegensatz zum Superaustausch ist dieses Hüpfen reell, das Elektron bewegt sich also tatsächlich durch den Kristall. Der Hamiltonoperator für den Doppelaustausch lautet:

$$H_{DE} = J_{DE} \cdot [(\hat{a}_{2k\uparrow}^\dagger \hat{a}_{1k\uparrow} + \hat{a}_{2k\downarrow}^\dagger \hat{a}_{1k\downarrow}) + (\hat{a}_{1k\uparrow}^\dagger \hat{a}_{2k\uparrow} + \hat{a}_{1k\downarrow}^\dagger \hat{a}_{2k\downarrow})] \quad (2.8)$$

Die erste Klammer beschreibt den Übergang eines Elektrons aus dem k -ten Orbital des ersten Ions in das k -te des zweiten Ions. Dabei ist \hat{a}_{iks}^\dagger (\hat{a}_{iks}) der Erzeugungs- (Vernichtungs-) operator eines Elektrons des i -ten Ions mit Spin s . J_{DE} ist die Austauschkonstante für den Doppelaustausch. Die zweite Klammer beschreibt das Gleiche für den Übergang vom zweiten zum ersten Ion.

Der Übergang zwischen den magnetischen Ionen ist nur möglich, wenn eines der Orbitale höchstens einfach besetzt ist, d.h. es müssen zwei verschiedene Valenzzustände vorhanden sein. Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, ist es für ein Orbital aufgrund der Hundschen Kopplung energetisch günstiger, ein Elektron mit $s = +\frac{1}{2}$ einzufangen, als ein Elektron mit $s = -\frac{1}{2}$ [2]. In Abbildung 2.12 ist der Doppelaustausch für Mn^{2+} und Mn^{3+} gezeigt. Die Pfeile unter den Mangan-Ionen geben die Richtung des Rumpfspins an. Der Doppelaustausch führt hier

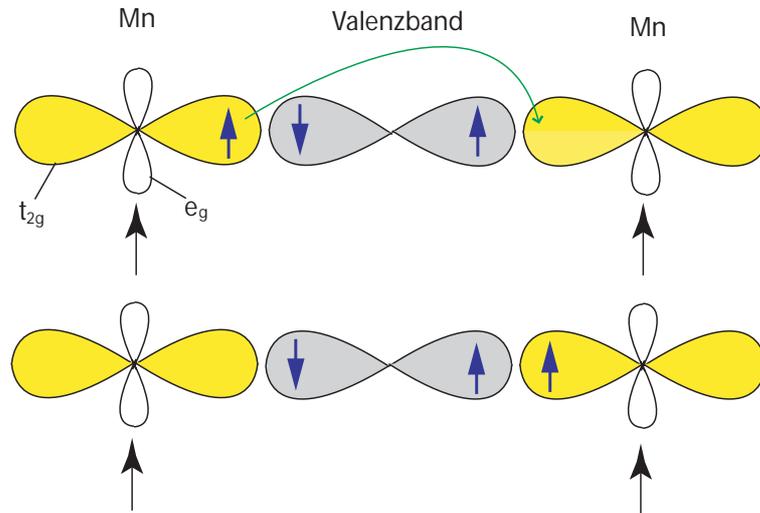


Abbildung 2.12: Darstellung des Doppelaustauschs im Orbitalmodell [2].

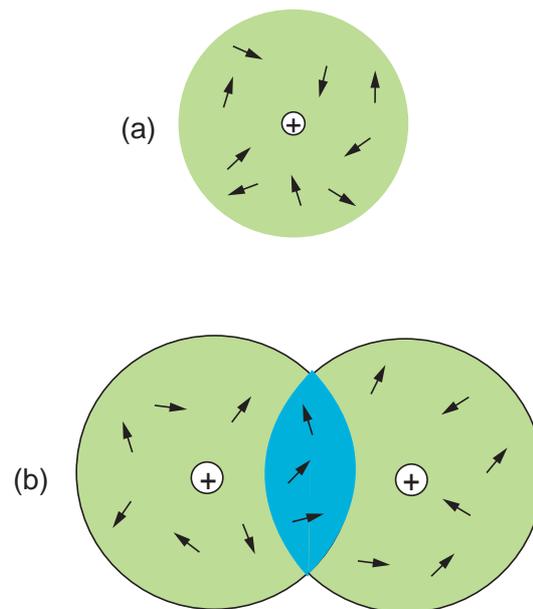


Abbildung 2.13: (a) zeigt den Aufbau eines einzelnen BMPs, in (b) ist die Wechselwirkung zwischen zwei BMPs dargestellt.

zu Ferromagnetismus.

Eine weitere Voraussetzung für das Auftreten des Doppelaustauschs ist, dass der Abstand der Mangan-Ionen kleiner als der Beweglichkeitsradius des Elektrons ist, da sonst kein Übergang möglich ist. Dieser Abstand ist in magnetischen Halbleitern so groß, dass der Doppelaustausch nicht stattfinden kann [13].

Nachdem dieses Modell zur Beschreibung des Ferromagnetismus in DMS schon aufgegeben war, wurde es später wieder aufgegriffen und weiterentwickelt, indem die Existenz sog. gebundener magnetischer Polaronen (engl.: bound magnetic polarons (BMP)) angenommen wurde. Diese bestehen aus freien Ladungsträgern, die vom Coulombpotenzial der magnetischen Ionen beeinflusst werden und um diese eine Wolke bilden. Die Spinrichtung der Ladungsträger ist dabei statistisch verteilt. (Abbildung 2.13 (a)) [10]. Überlappen sich zwei oder mehrere dieser BMPs, d.h. wird ein bestimmter Anteil der Ladungsträger und ihre Spins von mehreren magnetischen Ionen beeinflusst, so kann es laut Berechnungen von Durst [39] innerhalb bestimmter Parameter zu einer ferromagnetischen Kopplung der Ionen untereinander kommen (Abbildung 2.13 (b)). Die Stärke der Wechselwirkung, die durch einen Ladungsträger übertragen wird, hängt von der Ausrichtung seines Spins und dem der Mangan-Ionen ab. Auf eine genauere Beschreibung dieser Rechnungen wird an dieser Stelle verzichtet. Diese Wechselwirkung wird auch Zener-Doppelaustausch genannt und ist der dominierende Mechanismus in III-V-Halbleitern, wie (Ga,Mn)As. In Mn-dotiertem ZnO ist dieser Austausch unterdrückt, da die Tendenz der BMPs, sich um die Mangan-Ionen zu bilden, nicht vorhanden ist [13]. Dies liegt an der Isovalenz des Mangan- zum Zink-Ion und der damit verbundenen Abwesenheit einer überschüssigen Ladung am Mn-Gitterplatz. Somit existiert kein Coulombpotenzial, das die Ladungsträger bindet.

2.2.4 RKKY-Wechselwirkung

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Austauschmechanismen ist für die RKKY-Wechselwirkung, die nach ihren Entdeckern M. A. Rudermann, C. Kittel, T. Kasuya und K. Yosida benannt wurde, eine große Zahl an freien Ladungsträgern nötig. Es soll auch hier mit dem Hamiltonoperator begonnen werden [17]:

$$H_{RKKY} = - \sum_{k,q} (J_{RKKY})_{k,k+q} e^{i\vec{q}\vec{R}_i} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_{k,k+q} - \sum_{k,q} (J_{RKKY})_{k+q,k} e^{i\vec{q}\vec{R}_j} \hat{S}_j \cdot \hat{S}_{k+q,k} \quad (2.9)$$

mit

$$(J_{RKKY}) = - \frac{\rho(\varepsilon_F) k_F^3 (N_0 \alpha)^2}{2\pi} \cdot \frac{\cos(2k_F R)}{(2k_F R)^3} \quad (2.10)$$

Der Operator stellt die Spin-Spin-Wechselwirkung zweier magnetischer Ionen, die sich an den Orten \vec{R}_i bzw. \vec{R}_j befinden, mit einem freien Ladungsträger am Ort \vec{q} dar. \vec{R}_{ij} ist der Abstand der beiden magnetischen Ionen, J_{RKKY} die RKKY-Austauschkonstante, $\hat{S}_{i,j}$ der Spinoperator des magnetischen Ions i bzw. j , \hat{s} der des freien Ladungsträgers, k_F die Fermiwellenzahl, $N_0 \alpha$ das Austauschintegral der s - d -Wechselwirkung und $\rho(\varepsilon_F)$ die Ladungsträgerdichte an der Fermikante.

Der Hamiltonoperator bestimmt die Energie, d.h. er muss für einen stabilen Zustand ein Minimum besitzen. Bei kleinen Abständen ist die Austauschkonstante J_{RKKY} positiv, also muss $\hat{S}_j \cdot \hat{s}_{k+q,k} < 0$ gelten, die Kopplung ist also antiferromagnetisch. Wechselt J_{RKKY} das Vorzeichen, muss dieses Produkt positiv sein, d.h. die RKKY-Wechselwirkung führt hier zu Ferromagnetismus. Da J_{RKKY} mit wachsendem Abstand R oszilliert, wechselt auch der RKKY-Austausch, abhängig vom Abstand des Ladungsträgers zum magnetischen Ion, zwischen Antiferromagnetismus und Ferromagnetismus.

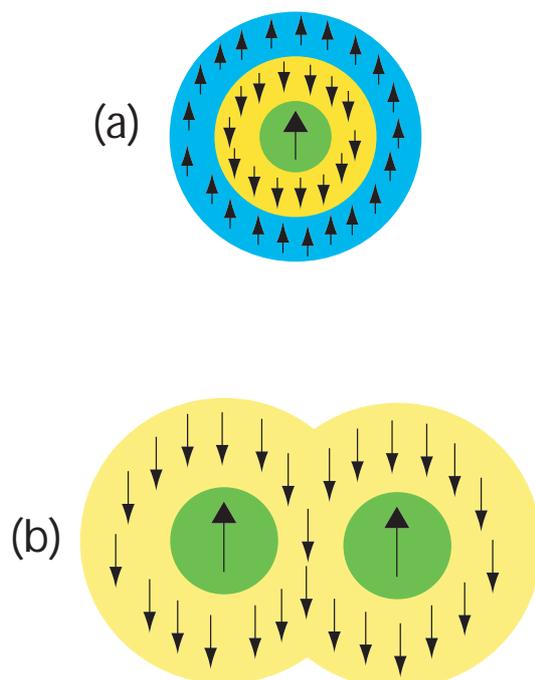


Abbildung 2.14: RKKY: (a) zeigt die wechselnden Polarisationsrichtungen (b) die Kopplung zweier Mn-Ionen [2].

Phänomenologisch kann man sich das magnetische Ion als einen in das Kristallgitter eingebauten Spin vorstellen, den die ihn umgebenden Ladungsträger abzuschirmen versuchen, indem sie sich antiparallel um ihn anordnen (Abbildung 2.14 (a)). Ab einem bestimmten Abstand ist der Spin des magnetischen Ions abgeschirmt, aber nun existiert eine polarisierte Zone, die das magnetische Ion umgibt und die Elektronen ordnen sich nun so an, dass sie diese Zone abschirmen usw.

In Mn-dotiertem ZnO mit einer Mn-Konzentration von 5 %, das im Rahmen dieser Arbeit untersucht wird, liegt der durchschnittliche Abstand zweier Mangan-Ionen innerhalb der ersten Zone, so dass sie untereinander ferromagnetisch koppeln (Abbildung 2.14 (b)). Somit

stellt der RKKY-Austausch eine mögliche Erklärung für die ferromagnetische Kopplung in Mn-dotiertem ZnO dar [17].

2.3 Magnetische Kopplung im Bandmodell

Eine andere Möglichkeit, sich dem Problem theoretisch zu nähern ist, von den in der Halbleiterphysik üblichen Bandstrukturrechnungen auszugehen und hier den Magnetismus als neuen Effekt einzuführen.

2.3.1 Zeners p - d -Austausch

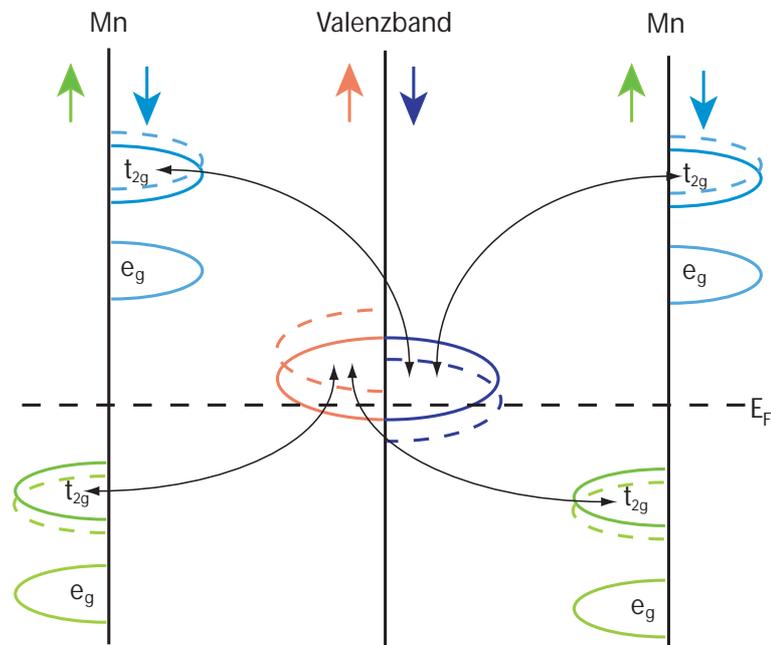


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung von Zeners p - d -Austausch [28].

Ein Modell, das auf diesem Prinzip basiert, ist Zeners p - d -Austausch, der in Abbildung 2.15 schematisch dargestellt ist. Die p -Elektronen des Valenzbands hybridisieren mit den d -Elektronen der magnetischen Ionen. Dies führt zu einer Aufspaltung des Valenzbands in bindende und antibindende Orbitale. Diese Hybridisierung führt zu einer Spinpolarisation der freien Ladungsträger an der Fermikante. Durch diese Polarisation gewinnt das System mehr Energie als es für die Hybridisierung aufwendet und geht somit in einen energetisch günstigeren Zustand über. Voraussetzung für diesen Mechanismus ist das Vorhandensein von

unbesetzten Valenzbandzuständen, da sonst die Übergänge nicht stattfinden können. Außerdem müssen sich diese freien Zustände innerhalb der Energielücke zwischen $s = +\frac{1}{2}$ - und $s = -\frac{1}{2}$ - d -Orbitalen befinden, da sonst keine Hybridisierung stattfinden würde. Außerdem müssen die magnetischen Ionen parallel angeordnet sein, da sonst bei einem Ion das $s = +\frac{1}{2}$ -, bei dem anderen das $s = -\frac{1}{2}$ -Band besetzt ist, was aufgrund der Hybridisierung energetisch ungünstig ist [28].

In Mn-dotiertem ZnO stellt Zeners p - d -Austausch einen möglichen Mechanismus zur ferromagnetischen Kopplung dar.

2.3.2 LDA + U

Das zweite auf Bandstrukturechnungen basierende Modell ist LDA (local density approximation) + U. Dabei wird die Bandstruktur des Halbleiters mit der LDA berechnet und dann ein Wechselwirkungsterm U eingeführt, der die Coulombkräfte innerhalb des Kristalls beschreibt. Durch diesen Term werden die Energien der d -Orbitale der magnetischen Ionen ähnlich wie bei Zeners p - d -Austausch verschoben, die $s = +\frac{1}{2}$ -Zustände also nach unten und die $s = -\frac{1}{2}$ -Zustände nach oben [26].

Diese Methode beschreibt den Grundzustand eines DMS ziemlich gut, während bei angeregten Zuständen Probleme auftreten. Außerdem ist die Verbindung zum Experiment nicht direkt erkennbar, da der Parameter U so gewählt wird, dass das optimale Ergebnis erzielt wird, stellt aber keinen experimentellen Wert dar.

Im Folgenden werden Ergebnisse von Sato *et al.* [33] vorgestellt. Diese Berechnungen zeigen in II-VI-DMS eine Konkurrenz zwischen Ferromagnetismus und spinglasartigem Verhalten. Wie in Abbildung 2.16 gezeigt, hängt die Art der dominanten Kopplung von der Dotierung mit magnetischen Ionen ab. Dabei ist die Differenz der Kopplungsenergien zwischen Ferromagnetismus und Spinglas über der Ladungsträgerkonzentration in Mn-dotiertem ZnO aufgetragen. Eine Erhöhung der Mangan-Konzentration führt in Abwesenheit von freien Ladungsträgern zu einem Spinglas. Je mehr Mangan-Ionen vorhanden sind, desto größer ist die Dominanz des Spinglases. Dasselbe gilt für n -dotiertes Material. Sind Löcher im Kristall vorhanden, liegt für geringe Mn-Konzentrationen Ferromagnetismus vor, für höhere Mangan-Anteile ist eine höhere p -Dotierung nötig, damit Ferromagnetismus auftritt.

2.4 p -Dotierung von ZnO

Wie in Kapitel 2.1.3 gezeigt, ist das Vorhandensein von Löchern in Mn-dotierten ZnO eine Notwendigkeit. Allerdings stellt das ein großes Problem bei der Herstellung dar, weil sich in einem ZnO-Kristall eine große Anzahl von Defekten und Fremdatomen befindet, die zu einer

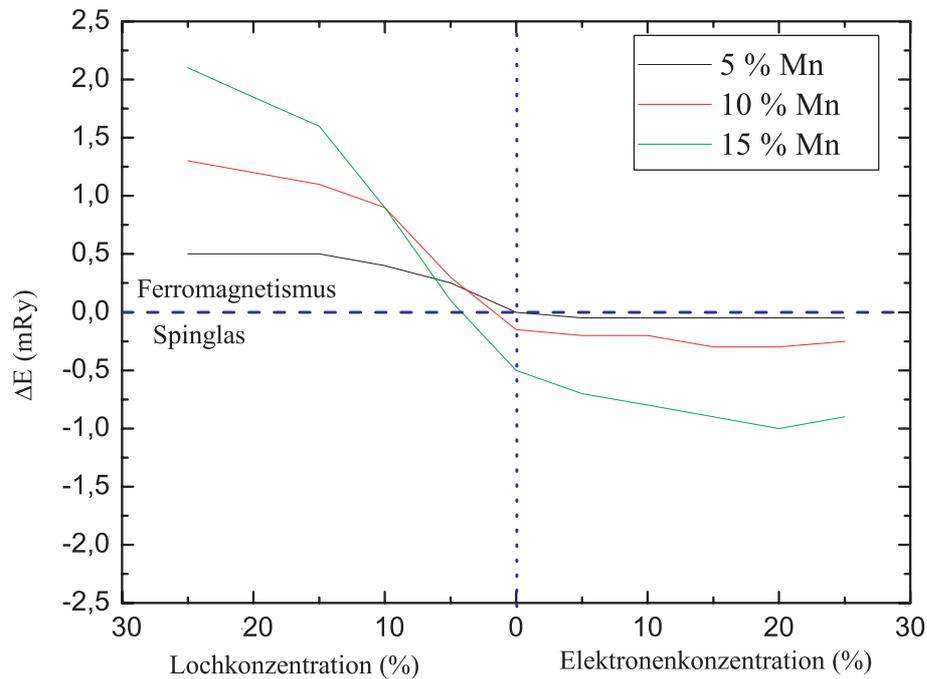


Abbildung 2.16: Abhängigkeit der Kopplung von der Dotierung in Mn-dotiertem ZnO [33].

starken *n*-Dotierung führen, deren Kompensation meines Wissens nach bisher noch keiner Gruppe gelungen ist.

Im folgenden werden Bandstrukturechnungen von Park *et al.* [27] vorgestellt, die mit Hilfe der LDA durchgeführt wurden.

Es gibt zwei Möglichkeiten in ZnO Löcher zu erzeugen. Zum einen kann das Zink-Ion durch ein Element der ersten Hauptgruppe ersetzt werden, zum anderen kann das Sauerstoff-Ion durch ein Element der fünften Gruppe ausgetauscht werden. Aus der ersten Hauptgruppe sind nur Lithium, Natrium und Kalium möglich, die übrigen Elemente der Gruppe scheiden aufgrund ihres großen Ionen-Radius aus. Für Lithium und Natrium ist es günstiger, einen Zwischengitterplatz einzunehmen, was zu *n*-Dotierung führt. Kalium bildet einen Kalium-Sauerstoff-Komplex, bei dem sich eine O-O-Bindung bildet, was ebenfalls zu einer *n*-Dotierung führt. Somit scheidet das Ersetzen eines Zink-Ions durch ein Element der ersten Hauptgruppe aus. In der fünften Hauptgruppe kommen aufgrund ihrer Größe nur Stickstoff, Phosphor und Arsen in Frage. Bei Phosphor und Arsen bildet ähnlich wie bei Kalium ein Phosphor(Arsen)-Sauerstoff-Komplex mit einer Phosphor(Arsen)-Sauerstoff-Bindung. Diese führt wieder zu einer *n*-Dotierung, d.h. auch Phosphor und Arsen ungeeignet sind. Allerdings hat die Gruppe von Norton *et al.* kürzlich Ergebnisse veröffentlicht, bei denen Messungen auf eine *p*-Dotierung einer mit Phosphor dotierten ZnO-Probe hinweisen, die

aber noch nicht verifiziert werden konnten [25]. Somit bleibt nur noch Stickstoff als Kandidat übrig. Nach diesen Rechnungen ist es für Stickstoff günstiger, das Zink zu ersetzen, als Defekte zu bilden, d.h. Stickstoff ist ein möglicher Kandidat für p -dotiertes ZnO.

Kapitel 3

Experimentelle Techniken

3.1 Probenherstellung

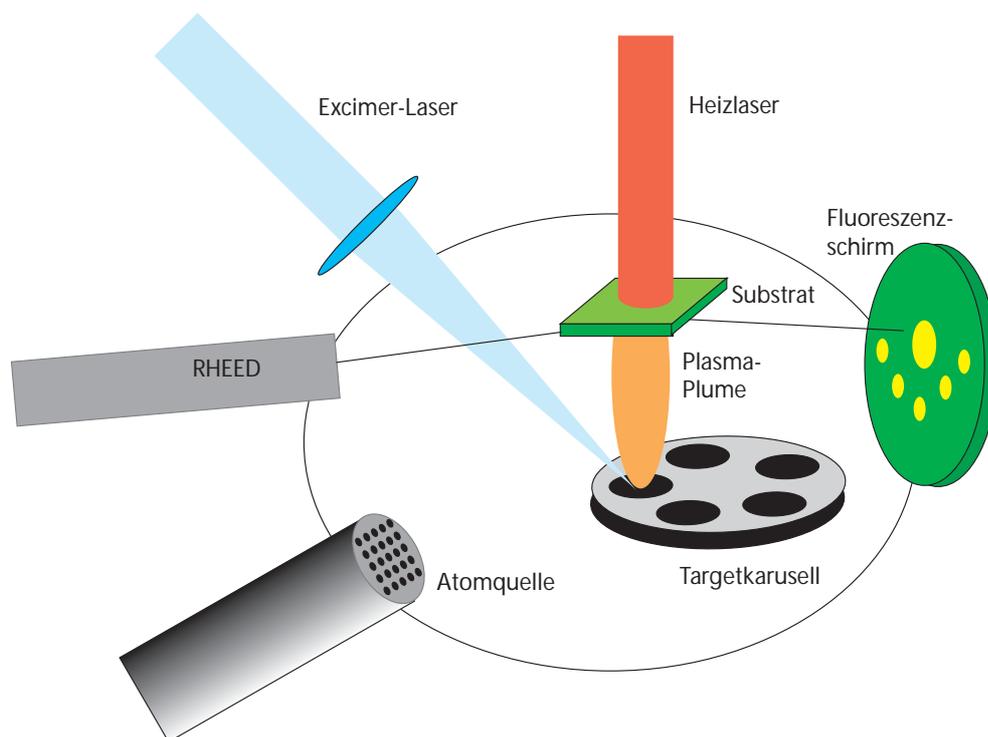


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der verwendeten PLD-Anlage.

Die Proben bestehen aus dünnen epitaktischen Filmen, die auf ein Substrat aufgewachsen wurden. Zum Wachsen der Filme wurde gepulste Laserablation (engl.: Pulsed Laser Deposition, PLD) verwendet. Der Aufbau einer PLD-Anlage ist in 3.1 dargestellt. Mit Hilfe

eines Excimer-Lasers werden Laserpulse auf ein Target geschossen, das aus dem richtigen stöchiometrischen Verhältnis des Probenmaterials besteht. Durch den Laser werden die Bindungen im Target aufgebrochen und eine sog. Plasma Plume bildet sich, in dem die Targetatome nach oben steigen und sich am darüber angebrachten Substrat, das mit einem Infrarotlaser geheizt wird, anlagern. Das Wachstum findet in einer Gasatmosphäre statt, die Qualität der Proben hängt von den Parametern wie Substrattemperatur, Art des Prozessgases, Gasdruck, Energiedichte auf der Targetoberfläche, Pulsfrequenz und dem Abstand zwischen Target und Substrat ab. Die Substrattemperatur regelt die Oberflächenbeweglichkeit der ankommenden Atome und stellt Energie zur Bildung einer epitaktischen Schicht zur Verfügung. Die Art des Prozessgases und der Gasdruck beeinflusst die Ausbreitungsgeschwindigkeit und -mechanismus des Plasmas [4]. Die Laser-Energiedichte muss ausreichend groß sein, damit die Bindungen aufgebrochen und Material ablatiert werden kann. Über die Pulsfrequenz des Excimer-Lasers und dem Abstand zwischen Target und Substrat kann der Materialfluss an der Probenoberfläche geregelt werden.

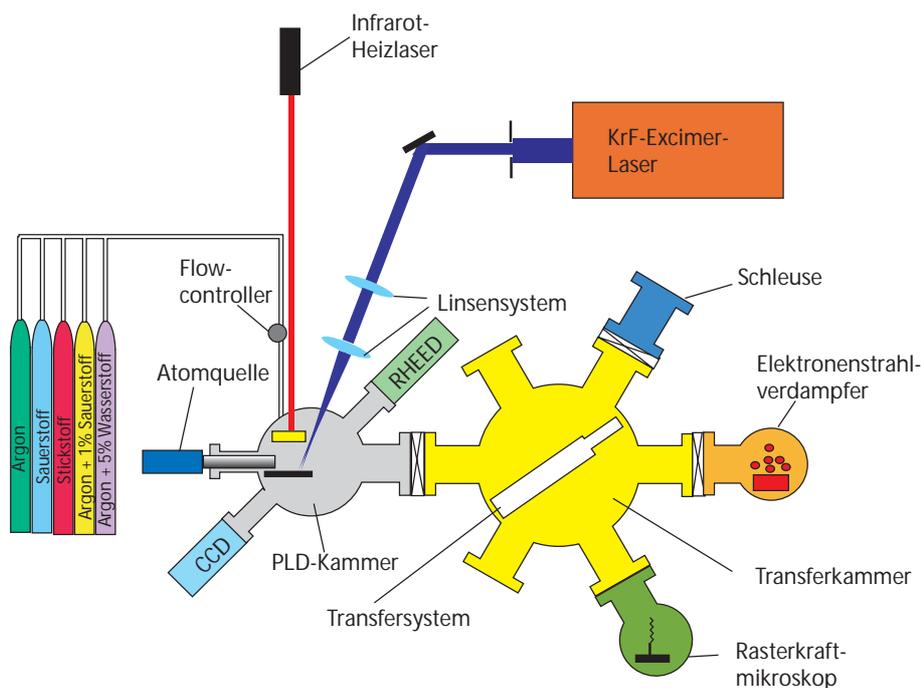


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der verwendeten UHV-Anlage.

Es wurden zwei KrF-Excimer-Laser verwendet, der ExciStar M100 von TuiLaser und der Complex 201 von Lambda Physik. Ein Vergleich der Laser ist in der Tabelle unten gegeben. Das Substrat wurde mit einem Infrarot-Laser LH90 von Surface mit einer Wellenlänge $\lambda = 940\text{nm}$ geheizt.

	ExciStar M100	Compex 201
Strahlenergie	190 mJ	450 mJ
Energiedichte	$2 \frac{J}{cm^2}$	$2 \frac{J}{cm^2}$
max. Frequenz	100 Hz	10 Hz
Wellenlänge	248 nm	248 nm

An der PLD-Kammer ist außerdem noch eine Atom-Quelle OXM1 von Oxford Applied Research montiert. Mit ihrer Hilfe ist es möglich die Moleküle des Prozessgases zu spalten und Atome in die Kammer einzuleiten. Der Aufbau der Atomquelle ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Mikrowellen werden mit einem Magnetron erzeugt und mit einem Mikrowellenleiter in die Plasmakammer geleitet. Dort bilden sie mit einem über ein Nadelventil eingeleitetes Gas ein Mikrowellenplasma, in dem die Gasmoleküle in neutrale Atome gespalten werden. Dies ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Atome verlassen die Plasmakammer durch kleine Öffnungen und gelangen in die PLD-Kammer. Hinter den Öffnungen sind geladene Platten angebracht, die unerwünschte Ionen herausfiltern. An die Quelle ist neben der Spannungsversorgung für den Mikrowellengenerator eine Autotune-Einheit ATM103 und ein Plasma Controller PCR103 angeschlossen. Der ATM103 sorgt dafür, dass keine Mikrowellenleistung reflektiert wird, der Plasma Controller regelt den Atomfluss indem er die Stärke des vom Plasma emittierten Lichts überwacht. Die von der Quelle erzeugten Atome sind thermisch und hoch reaktiv, wodurch ein gutes Filmwachstum möglich ist. Die verwendete UHV-Anlage ist in

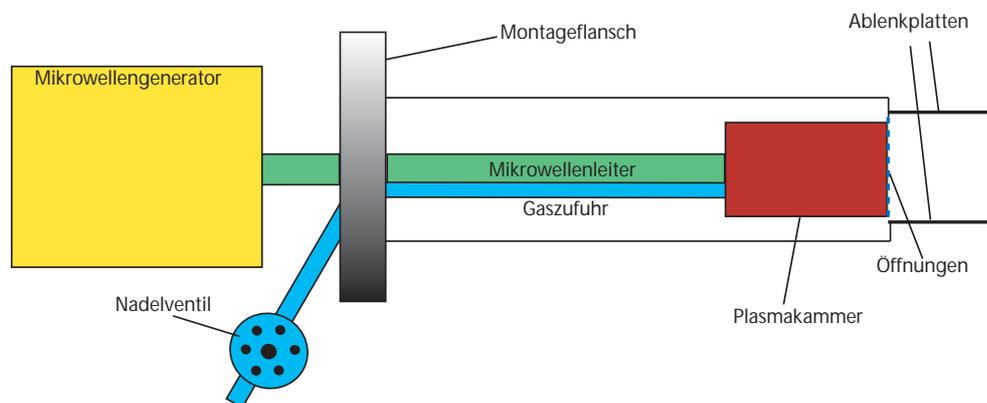


Abbildung 3.3: Aufbau einer Atomquelle.

Abbildung 3.2 dargestellt. Die Probe gelangt durch die Schleuse in die Transferkammer und über diese in die PLD-Kammer. An der Anlage ist ein in-situ-Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic Force Microscope, AFM) angebracht, mit dem die Rauigkeit der Probenoberfläche bestimmt werden kann. Eine federgelagerte Spitze mit einem atomaren Durchmesser wird in Kontakt mit der Oberfläche gebracht. Die Probe wird mit der Spitze abgerastert und die

auf die Feder wirkenden Kräfte in ein Bild der Oberfläche umgewandelt. Der Elektronenstrahlverdampfer wurde in dieser Arbeit nicht verwendet. Die Funktionsweise ist in [36] beschrieben.

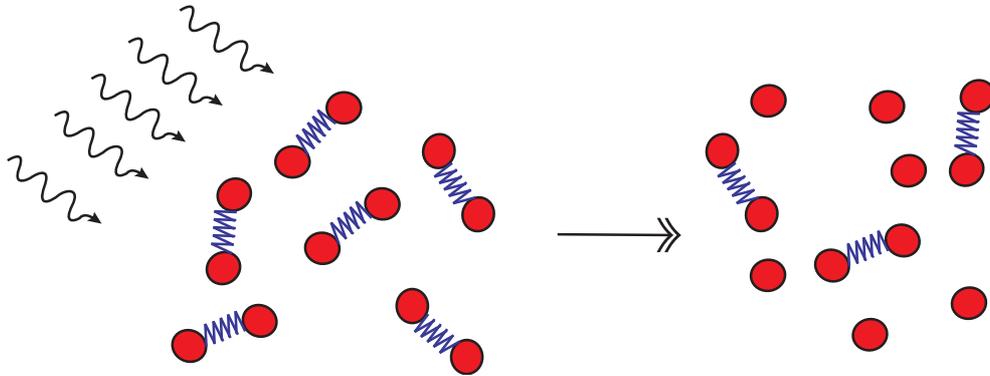


Abbildung 3.4: Darstellung der Bildung eines Mikrowellenplasmas.

3.2 Probencharakterisierung

3.2.1 RHEED

Während der Probenherstellung kann das Wachstum mithilfe eines RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)-Systems überwacht werden. Elektronen werden unter kleinem Winkel (2° - 4°) auf die Substratoberfläche geschossen. Dort werden sie an den Kristallebenen des Films auf einen Fluoreszenzschirm gebeugt. Die einzelnen Reflexe werden während des Wachstums mit einer CCD-Kamera beobachtet und mit der Software kSA 400 V 3.72 ausgewertet. Bei epitaktischem Wachstum können RHEED-Oszillationen beobachtet werden. Ist eine Monolage gewachsen ist die Oberfläche glatt und die Intensität maximal. Bei einer halben Lage ist der Reflex am dunkelsten, da die Oberfläche eine maximale Rauigkeit besitzt. Anhand der Zahl der Oszillationen kann die Zahl der Monolagen und somit die Filmdicke bestimmt werden. Eine ausführliche Beschreibung der Methode ist in [22] gegeben.

3.2.2 Röntgendiffraktometrie

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie kann die kristalline Struktur der gewachsenen Filme überprüft werden. Dabei werden Röntgenstrahlen an den Kristallebenen des Films, bzw. des Substrats gebeugt und in einem Detektor registriert. Ein Maximum tritt auf, wenn die Bragg-Bedingung

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

erfüllt ist. d ist dabei der Kristallebenenabstand, θ der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung, λ die Wellenlänge der Strahlung und n eine natürliche Zahl.

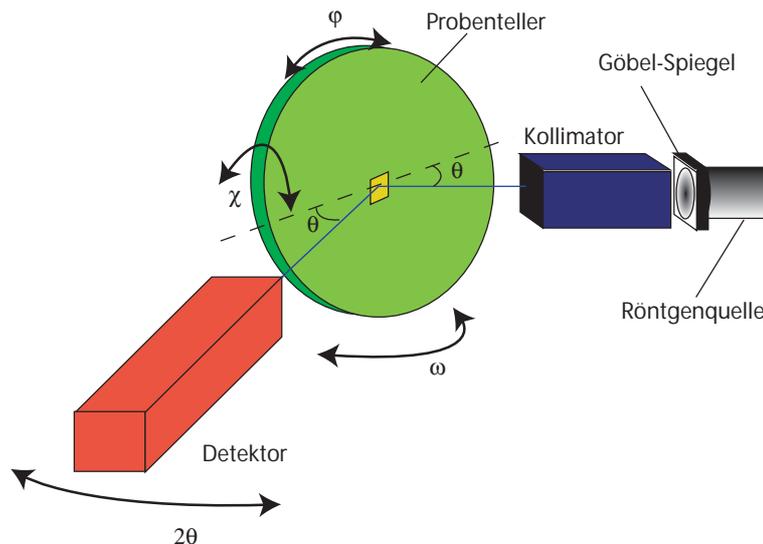


Abbildung 3.5: Aufbau der verwendeten Röntgenanlage.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Vier-Kreis-Röntgen-Diffraktometer vom Typ Discover D8 verwendet, das von der Firma Bruker-AXS vertrieben wird. Die Anode der Röntgenröhre besteht aus Kupfer. Mithilfe eines Goebelspiegels kann die Intensität der K_{α} -Linien verzehnfacht werden. Ein asymmetrischer Vierfachkollimator filtert die $K_{\alpha 2}$ -Linie heraus, so dass eine monochromatische $K_{\alpha 1}$ -Strahlung entsteht und das Auftreten von sog. Doppelpeaks, das auf die Aufspaltung der K_{α} -Linie zurückzuführen ist, vermieden wird. Der Aufbau der Anlage ist in Abbildung 3.5 skizziert, die vier variablen Winkel ω , χ , ϕ und 2θ sind darin durch Pfeile gekennzeichnet. An den Vierfachkollimator kann noch ein Pinhole montiert werden, das den Strahl fokussiert und damit die Auflösung der Anlage erhöht. Allerdings wird die Intensität um eine Größenordnung reduziert.

3.2.3 Reflektometrie

Die oben beschriebene Röntgenanlage kann auch dazu verwendet werden, die Dicke und Dichte des Films, sowie die Rauigkeit seiner Oberfläche zu bestimmen. Fällt Röntgenstrahlung unter kleinem Winkel auf die Probenoberfläche, so wird sie sowohl an

der Filmoberfläche, sowie an der Grenzfläche zwischen Film und Substrat reflektiert (Abbildung 3.6). Dabei interferieren die Teilstrahlen abhängig vom Einfallswinkel konstruktiv oder destruktiv, so dass Oszillationen entstehen. Der Abstand der Maxima ist ein Maß für die Dicke des Films und je größer der Winkel ist, bei dem noch Intensität gemessen werden kann, desto glatter ist die Oberfläche. Die Dichte des Films kann über die Höhe der Oszillationen und den Punkt des Abfalls der Kurve bestimmt werden. Eine genauere Darstellung der Methode ist in [22] gegeben.

Zur Auswertung wurde die RefSim-Software der Firma Bruker-AXS verwendet.

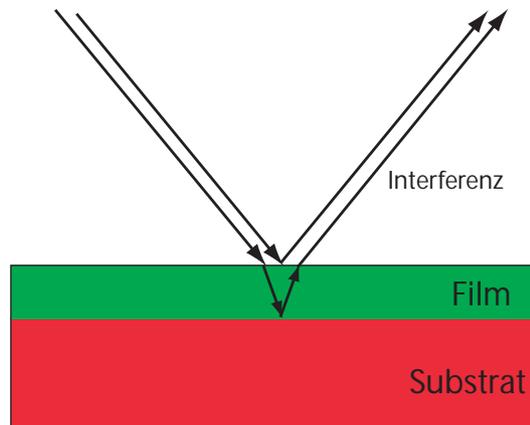


Abbildung 3.6: Interferenz eines an der Oberfläche reflektierten mit einem an der Grenzfläche Film-Substrat reflektierten Röntgenquant.

3.2.4 SQUID-Magnetometer

Die Magnetisierungsmessungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer MPMS XL7 von Quantum Design (Superconducting Quantum Interference Device) durchgeführt. Der Messaufbau besteht aus einem supraleitenden Draht, der zu vier Windungen gebogen ist (Abbildung 3.7). Die äußeren Windungen sind im Uhrzeigersinn gewickelt, die beiden inneren gegen den Uhrzeigersinn. Dieser Aufbau wird Gradiometer zweiter Ordnung genannt. Der Draht befindet sich im Magnetfeld eines supraleitenden Magneten das senkrecht auf den Windungen steht. Bei dem verwendeten Gradiometer ist der Abstand zwischen den äußeren und inneren Windungen 1,5 cm.

Die Probe wird mit einem leicht diamagnetischen Kleber mit der Bezeichnung Fixogum® der Firma Marabu in einen Strohhalm geklebt. Die Probe wird nun zwischen den beiden inneren Windungen mit einem Motor auf und ab bewegt. Durch das magnetische Moment der Probe wird in den Windungen ein Strom induziert, der durch ein RF-SQUID

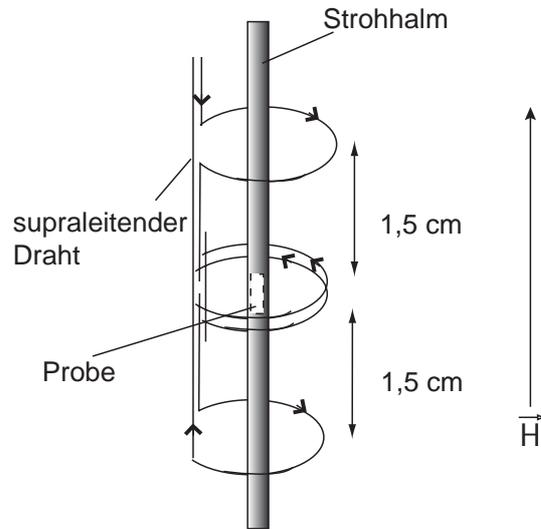


Abbildung 3.7: Aufbau eines Gradiometers zweiter Ordnung.

verstärkt und in eine Spannung umgewandelt wird, die proportional zum magnetischen Moment der Probe ist. Mit dieser Methode können magnetische Momente bis zu 10^{-6} emu gemessen werden. Der Strohhalm selbst liefert kein Signal, da er sich aufgrund seiner Länge immer innerhalb aller vier Windungen befindet und sich somit die von ihm induzierten Ströme aufheben. Dazu müssen die Windungen allerdings genau gleich groß sein, was die Herstellung stark erschwert.

Der Temperaturbereich, in dem mit der Anlage gemessen werden kann, reicht von 2 K bis 800 K. Ab 400 K muss die Probe allerdings an einem Silberdraht befestigt werden, da der Strohhalm und der Kleber höhere Temperaturen nicht aushalten können. Außerdem muss ein Ofeneinsatz montiert werden.

3.2.5 Probenstrukturierung und Magnetotransport

Um an den hergestellten Proben Transportmessungen durchzuführen, wurden die in Abbildung 3.8 gezeigte Messbrücke mittels optischer Lithographie aufgebracht. Dabei wird mit einer Lackschleuder eine $1,4 \mu\text{m}$ dicke Lackschicht aufgebracht, die durch eine über ein Mikroskop abgebildete Maske mit UV-Licht beleuchtet und daraufhin entwickelt wird. Somit entsteht ein Bereich auf dem Film, auf dem kein Lack zu finden ist und der die Form einer verkleinerten Maske besitzt. Im ersten Lithographieprozess wurde auf dem in Abbildung 3.8 weißen Bereich der Photolack entfernt. Daraufhin wurde der Film in diesem Bereich mit einer Argon-Ätzanlage entfernt. Die Maske beim zweiten Lithographieprozess hatte die Form der gelben Zone. Auf den Film wurden 40 nm Gold gesputtert und das überschüssige Gold

mit einem Lift-Off entfernt. Eine eingehende Erläuterung der optischen Lithographie ist in [35] gegeben. Die Struktur besteht aus sechs 40 nm dicken Goldkontakten und einem in Abbildung 3.8 schwarz eingezeichneten Messsteg, durch den zwischen Kontakt 1 und 2 der Strom fließt. An den Kontakten 3 und 4 wird die Längsspannung, an 3 und 5 die Hallspannung abgegriffen.

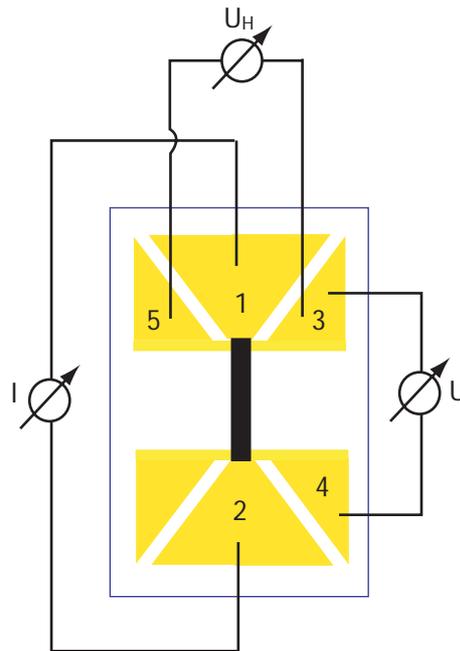


Abbildung 3.8: Darstellung einer Messbrücke, die zu Transportmessungen verwendet wurde.

Die Messungen wurden in zwei Magnetkryostaten von Oxford durchgeführt. Die Magneten in den Kryostaten können bis zu 10 T, bzw. 17 T erzeugen. Der Temperaturbereich reicht von 1,4 K bis 500 K. Die Spannungsmessungen wurden mit einem Keithley 2010 Multimeter durchgeführt. Der Strom wurde mit einer Keithley 2400 Stromquelle erzeugt.

3.2.6 Optische Messungen

Optische Messungen werden durchgeführt, um die Energien der in Kapitel 2.1.1 dargestellten Übergänge zu bestimmen. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus ist in Abbildung 3.9 gezeigt. Je nach Wellenlängenbereich wird das Licht durch eine Halogen- oder Deuteriumlampe erzeugt, das von Kollimatoren spektral zerlegt wird, so dass Licht einer Wellenlänge herausgefiltert werden kann. Der Wellenlängenbereich reicht von 180 nm bis 3200 nm. Das monochromatische Licht wird durch einen Strahlteiler aufgespalten. Ein

Strahl dient als Referenz, mit dem anderen wird die Probe gemessen. Bei einer Transmissionsmessung wird die Probe in den Strahlengang gebracht, Bei einer Reflexionsmessung muss eine Spiegelkonstruktion verwendet werden, um den Strahl erst auf die Probenoberfläche und dann wieder zurück in den ursprünglichen Strahlengang zu lenken. Die beiden Strahlen werden schließlich in einem Detektor gemessen und verglichen. Reicht die Energie eines Photons nicht aus, um einen Übergang anzuregen, wird es transmittiert. Ist die Energie des Photons größer als die Energie eines Übergangs, wird das Photon von der Probe absorbiert. Somit wird bei einer Transmissionsmessung bei einer bestimmten Wellenlänge, die der Energie des Übergangs zwischen zwei Bändern entspricht, ein starker Abfall in der Intensität gemessen.

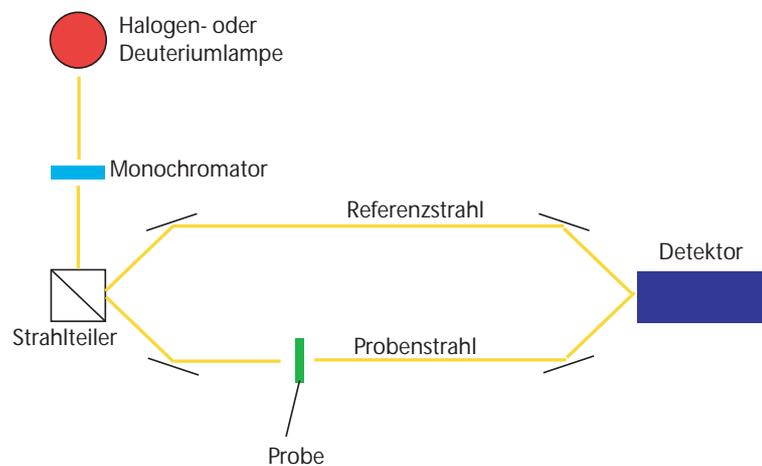


Abbildung 3.9: Messaufbau für Reflexions- und Transmissionsmessungen.

3.2.7 Elektronen-Spin-Resonanz

Mit der Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) kann bestimmt werden, welche magnetischen Atome in der Probe vorhanden sind, indem die Übergangsenergien der Hyperfeinaufspaltung bestimmt werden. Die Hyperfeinaufspaltung für große Magnetfelder ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Die Pfeile kennzeichnen die erlaubten Übergänge, für die entweder $\Delta m_i = \pm 1$ oder $\Delta m_j = \pm 1$ gilt. i ist die Drehimpulsquantenzahl des Kern, j die der Hülle. Die Energieaufspaltung der Niveaus ist durch

$$\Delta E = g_J \cdot \mu_B \cdot m_J - \frac{\mu_I \cdot \mu_J \cdot \vec{B}_0}{J \cdot I} \quad (3.2)$$

gegeben [24]. \vec{B}_0 ist das mittlere Magnetfeld im Kern und J , bzw. I der Gesamtdrehimpuls der Hülle, bzw. des Kerns.

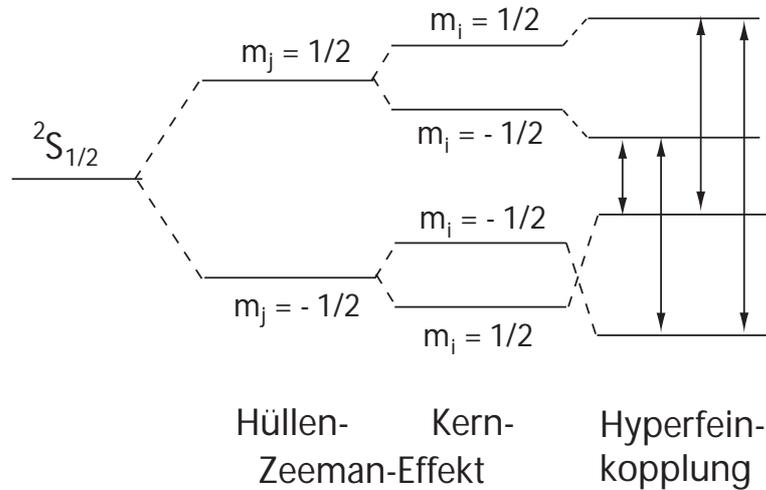


Abbildung 3.10: Darstellung der Hyperfeinaufspaltung [18]

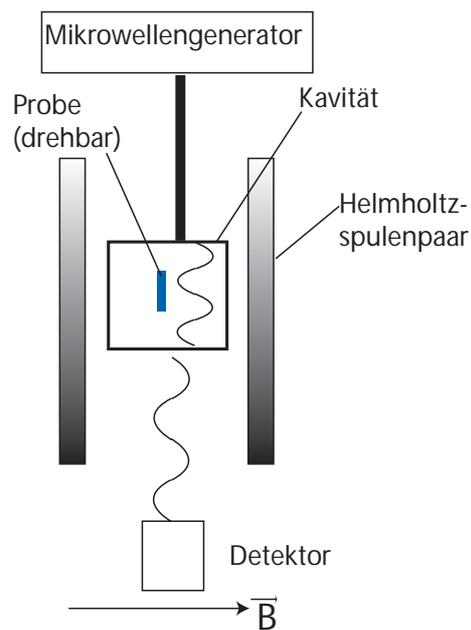


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung einer ESR-Messapparatur.

Der Messaufbau ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Bei der ESR werden Mikrowellen in einen Resonator (Kavität) eingestrahlt, in der sich stehende Wellen ausbilden, damit keine Leistung reflektiert wird. Die Probe wird im Resonator platziert. Mit der Justierschraube wird die Störung der Kavität, die durch die Anwesenheit der Probe verursacht wird, ausgeglichen.

Dieser Aufbau befindet sich zwischen einem Helmholtz-Spulenpaar, das am Probenort ein homogenes Feld erzeugen. Wird das Magnetfeld verändert, ändert sich die in Gleichung (3.2) beschriebene Energieaufspaltung. Entspricht die Energie eines erlaubten Übergangs der der Mikrowellen, wird ein Teil der Mikrowellenleistung absorbiert. Dadurch ändert sich deren Wellenlänge, was zur Folge hat, dass die Kavität nicht mehr die richtigen Ausmaße besitzt, um stehende Wellen auszubilden. Somit wird ein Teil der Leistung reflektiert und in einem Detektor registriert. Da \vec{B}_0 für jedes Element aufgrund der unterschiedlichen Anzahl an Protonen und Neutronen unterschiedlich ist, ergibt sich für jedes von ihnen ein anderes Spektrum.

Kapitel 4

Probenpräparation

ZnO ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 3,3 eV. Diese Energie entspricht einer Wellenlänge von 375 nm, liegt also knapp außerhalb des sichtbaren Spektrums. ZnO ist weiß transparent. Die Kristallstruktur von ZnO ist hexagonal, die Gitterkonstanten sind $a = 3,2427 \text{ \AA}$ und $c = 5,1948 \text{ \AA}$. Abbildung 4.1 zeigt die Gitterstruktur von ZnO. Die Dichte von ZnO beträgt $5,712 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Im Verlauf dieser Arbeit wurden 5 % der Zink- durch Mangan-Atome ersetzt. Der erwartete Abstand zwischen zwei Mangan-Atome ist in Richtung der c -Achse beträgt $57,12 \text{ \AA}$, in Richtung der a -Achse $60,51 \text{ \AA}$.

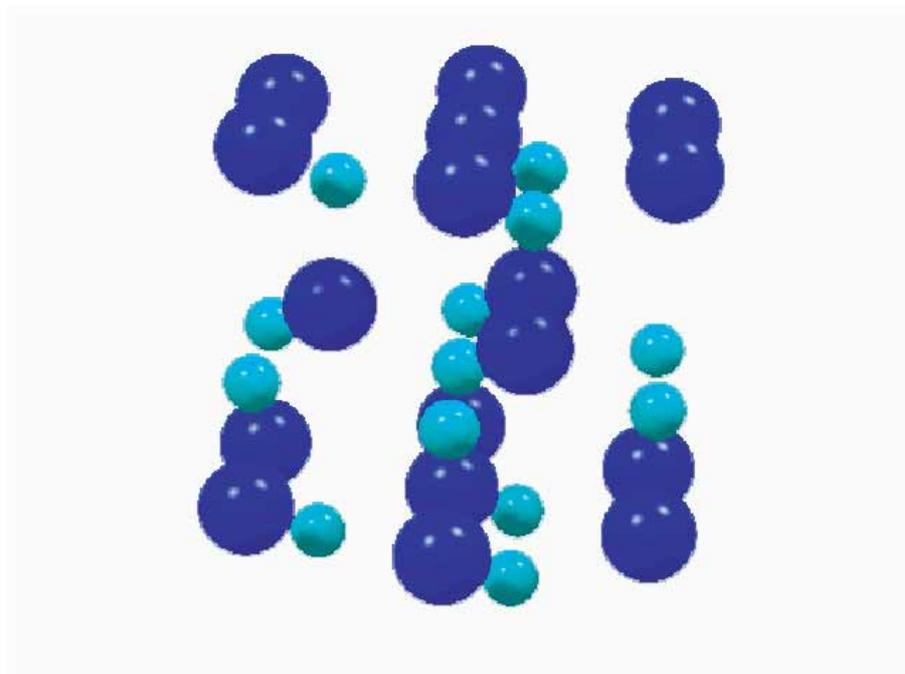


Abbildung 4.1: Kristallstruktur von ZnO

Die Proben wurden, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, mit PLD hergestellt. Das Target bestand aus Mn-dotiertem ZnO mit einem Mangan-Gehalt von 5 %. Als Substrate wurden *c*-Achsenorientierte ZnO-Einkristalle verwendet, die vor dem Einschleusen in die UHV-Anlage mit Aceton und Isopropanol gereinigt wurden. Die Gitterkonstanten und -struktur von Substrat und ablatiertem Film unterscheiden sich kaum, weshalb im Film so gut wie keine Verspannungen auftreten und somit unerwünschte Effekte wie zusätzliche Kristallfeldaufspaltungen vermieden werden sollten.

Die Herstellung der Filme erfolgte in drei Serien, die zwar mit dem gleichen Targetmaterial durchgeführt wurden, aber bei verschiedenen Temperaturen und mit unterschiedlichen Prozessgasen und -drücken. Die erste Serie wurde bei einer Temperatur von 200°C gewachsen. Als Prozessgas wurde Argon verwendet, der Druck in der PLD-Kammer betrug $4,8 \cdot 10^{-3}$ mbar. Als Excimer-Laser wurde der ExciStar M100 von TUI verwendet, die Anzahl der Laserpulse betrug 3000 bei einer Frequenz von 3 Hz. Die Farbe der Filme war dunkelbraun bis schwarz, weshalb sie im weiteren als schwarze Filme bezeichnet werden. Bei der zweiten Serie wurde die Temperatur auf 600 °C erhöht und ein Argon(99%)-Sauerstoff(1%)-Gemisch verwendet, der Druck lag bei $5,9 \cdot 10^{-3}$ mbar. Als Excimer-Laser wurde der Lambda Physik Compex 201 bei einer Frequenz von 2 Hz verwendet. Die Filme dieser Serie waren gelb, sie werden ab sofort gelbe Filme genannt. Die dritte Serie wurde ebenfalls bei 600°C gewachsen. Das Prozessgas bestand hier allerdings aus atomarem Stickstoff, der mit der in Kapitel 3.1 beschriebenen Atomquelle hergestellt wurde, um die Film zusätzlich mit Stickstoff zu dotieren, wodurch eine *p*-Dotierung erreicht werden soll. Der Druck betrug $3,1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die Lasereinstellungen entsprachen denen der zweiten Serie. Die Farbe war wie das Substrat weiß transparent. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden sie als N-dotierte Filme bezeichnet. Die Prozessparameter der Serien werden hier nochmal tabellarisch zusammengefasst.

	Schwarze Filme	Gelbe Filme	N-dotierte Filme
Temperatur	200°C	600°C	600°C
Druck	$4,8 \cdot 10^{-3}$ mbar	$5,9 \cdot 10^{-3}$ mbar	$3,1 \cdot 10^{-4}$ mbar
Gas	Argon	Argon(99%) Sauerstoff(1%)- Gemisch	atomarer Stickstoff
Laser	M100	Compex 201	Compex 201
Frequenz	3 Hz	2 Hz	2 Hz

Die Temperaturen sind mit 200°C bzw. 600°C niedrig gewählt. Treffen sich zwei Mangan-Atome während der Ablation an der Oberfläche, gehen sie mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Bindung ein und bilden sog. Cluster. Außerdem lagern sich die Mangan-Atome bevorzugt an

Kristalldefekten an, da das für sie energetisch günstiger ist als in den Kristall eingebaut zu werden. Durch die geringen Temperaturen wird die Oberflächenbeweglichkeit reduziert, so dass der Großteil der Mangan-Atome weder auf ein anderes Mangan-Atom noch auf einen Defekt treffen sollten und somit gezwungen sind, sich in den Kristall einzufügen.

In Abbildung 4.2 ist ein Bild gezeigt, das mit Tunnelelektronenmikroskopie (TEM) aufgenommen wurde. Es zeigt auf der rechten Seite die Kristallstruktur des Substrats und links die des Films. Das Substrat besitzt eine annähernd perfekte Struktur, während an der Grenzfläche zwischen Film und Substrat eine hohe Anzahl an Defekten zu erkennen ist. Innerhalb des Films ist die Zahl geringer. Somit ist in schwarzen Filmen die Bildung von Manganclustern wahrscheinlich.

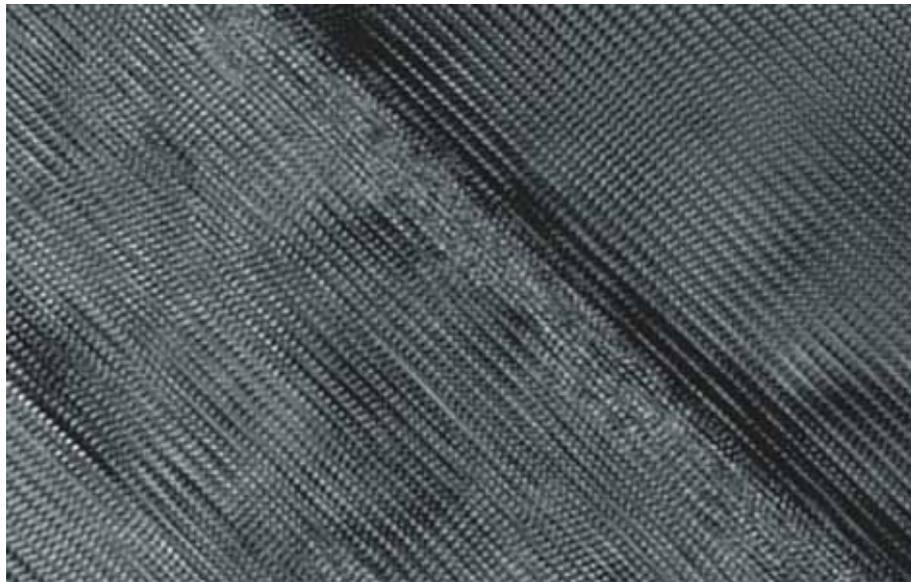


Abbildung 4.2: TEM-Bild eines schwarzen Films

Leider konnten aus Zeitgründen keine TEM-Messungen von gelben und N-dotierten Filmen durchgeführt werden.

Kapitel 5

Experimentelle Ergebnisse

5.1 RHEED

Um RHEED-Messungen auszuwerten muss zuerst geklärt werden, wieviele Oszillationen pro gewachsener Einheitszelle auftreten. Eine Oszillation tritt dann auf, wenn mit dem stöchiometrischen Verhältnis des Targetmaterials eine glatte Oberfläche erzeugt werden kann. In Abbildung 5.1 ist dargestellt, dass pro gewachsener Einheitszelle von ZnO zwei Oszillationen auftreten müssen. Die unterste Lage besteht hier aus drei Zinkatomen (türkis), die voll der Einheitszelle zugeordnet werden. Die nächste Lage wird durch sieben Sauerstoffatome gebildet, die äußeren muss die Einheitszelle mit den zwei benachbarten teilen, so dass der Einheitszelle von jedem dieser Atome ein Drittel gehört. Das Atom im Zentrum der Lage befindet sich ganz in der Einheitszelle. Somit besitzt die Einheitszelle $6 \cdot \frac{1}{3} + 1 = 3$ Sauerstoffatome. Somit kann eine Schicht, die aus beiden unteren Lagen besteht mit dem stöchiometrischen Verhältnis von ZnO (1 : 1) gebildet werden, wodurch eine RHEED-Oszillation entsteht. Das gleiche gilt für die nächsten beiden Lagen. Es müssen also zwei Oszillationen pro Einheitszelle auftreten. Das Ersetzen von Zink- durch Manganatome ändert daran nichts, da sich die Kristallstruktur kaum ändert.

Die Ablation des schwarzen Films erfolgte in 6 Pulspaketen mit je 500 Pulsen. In Abbildung 5.2 ist die Messung der Intensität eines gebeugten Strahl über die Zeit während der ersten 500 Pulse aufgetragen. Der Beginn und das Ende der Ablation sind mit roten Pfeilen gekennzeichnet.

Zu Beginn der Ablation steigt die Intensität an, was verwunderlich ist, da vor der Ablation der Elektronenstrahl an der glatten Oberfläche gestreut werden und durch das Einsetzen der Ablation die Rauigkeit zunehmen müsste. Das deutet auf einen sog. Antireflex hin, der sich entgegengesetzt zu einem normalen Reflex verhält. Dafür spricht auch der Abfall nach Beendigung der Ablation. Diese wird durch eine Relaxation der Oberfläche verursacht, al-

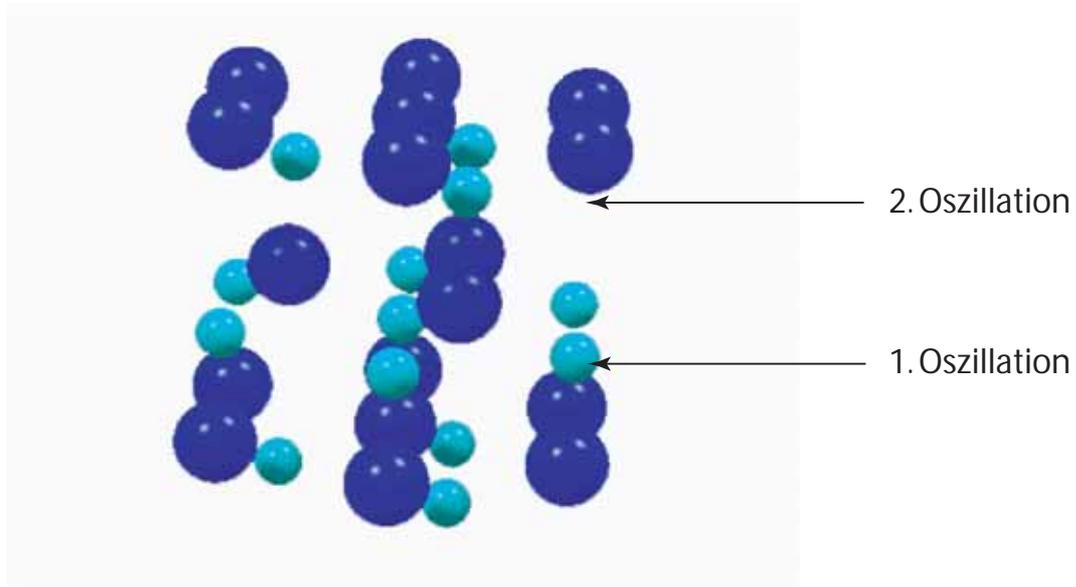


Abbildung 5.1: RHEED-Messung eines schwarzen Films.

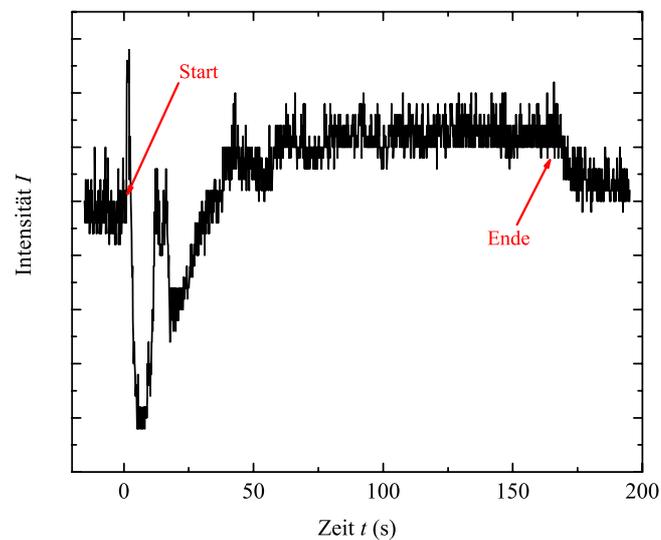


Abbildung 5.2: RHEED-Messung eines schwarzen Films.

lerdings sollte die Intensität steigen, da die Rauigkeit vermindert wird. Gegen den Antireflex spricht, dass die Intensität nach dem Anstieg unter den Anfangswert fällt, was bedeutet, dass die Oberfläche hier glatter als zu Beginn wäre. Der Abfall und Anstieg in Abbildung 5.2

könnte eine Oszillation sein. Dagegen spricht der Doppelpeak beim zweiten Anstieg, der mit Lagenwachstum nicht erklärt werden kann. Wird davon ausgegangen, dass es sich um eine RHEED-Oszillation handelt, kann die Pulszahl bestimmt werden, die nötig ist, um eine Einheitszelle Mn-dotiertes ZnO zu wachsen. Der Abstand der Maxima beträgt 10,2 s, was bei der verwendeten Frequenz von 3 Hz 30,6 Pulsen entspricht. Somit ist die Anzahl an Laserpulsen, die nötig ist, eine Monolage Mn-dotiertes ZnO zu wachsen 70,2. Die Anzahl der Monolagen N kann also durch

$$N = \frac{3000}{70,2} = 49,02 \quad (5.1)$$

berechnet werden. Somit ergibt sich eine Filmdicke von ca. 25 nm. Dabei wurde der durch die Röntgendiffraktometrie ermittelte Wert für die Gitterkonstante c verwendet, der der Höhe einer Monolage entspricht. Die Dicke wurde auch mit Reflektometrie zu ca. 86 nm bestimmt (siehe Kapitel 5.3). Dieser Wert ist über dreimal so hoch wie der durch die vermeintliche RHEED-Oszillation ermittelte, was den Schluss zulässt, dass es sich in Abbildung 5.2 nicht um eine Oszillation handelt. In Abbildung 5.3 sind Aufnahmen gezeigt, die während des

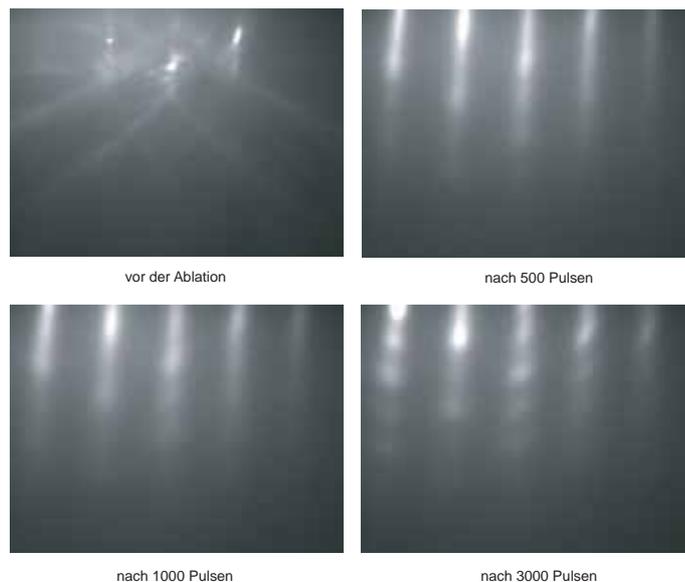


Abbildung 5.3: Aufnahmen der vom Leuchtschirm während des Wachstums eines schwarzen Films.

Wachstums eines schwarzen Films mit der Kamera vom Fluoreszenzschirm aufgenommen wurden. Zu Beginn des Wachstums sind drei scharfe Punkte zu sehen, die durch Beugung am Substrat zustande kommen. Nach 500 Pulsen sind diese verschwunden und ein Streifenmuster ist sichtbar. Nach 1000 Laserpulsen werden innerhalb der Streifen Punkte sichtbar, die am Ende der Ablation deutlicher zu sehen sind, während die Streifen verblasst sind. Eine

RHEED-Messung für einen gelben Film ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Hier sind drei Oszillationen zu sehen, deren Abstand 3,6 s beträgt, was aufgrund der Pulsfrequenz von 2 Hz 7,2 Pulsen entspricht. Die Filmdicke ist also analog zum schwarzen Film etwa 110 nm. Dieser Wert ist stark fehlerbehaftet, da er sich auf nur drei Oszillationen stützt. Da es nicht möglich war, die Dicke des Films mit Hilfe der Reflektometrie genauer zu bestimmen, ist die RHEED-Messung die einzige Möglichkeit, die Filmdicke zu bestimmen, weshalb dieser Wert trotz des großen Fehlers im Weiteren verwendet wird.

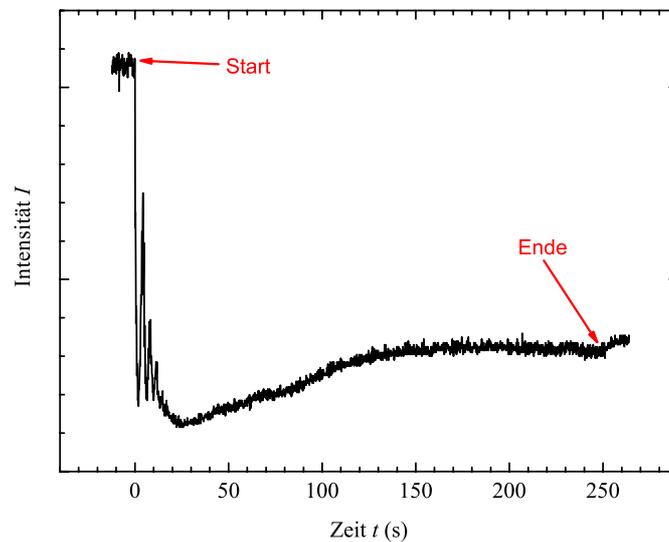


Abbildung 5.4: RHEED-Messung eines gelben Films.

In Abbildung 5.5 sind Bilder vom Fluoreszenzschirm gezeigt. Hier sind anders als beim schwarzen Film sechs Reflexe zu sehen, da das RHEED-System auf die zweite Ordnung eingestellt wurde. Am Ende der Ablation sind diese scharfen Reflexe immer noch vorhanden, was auf kristallines Wachstum hindeztet, da mit dem RHEED-System nur die obersten Monolagen untersucht werden.

Beim N-dotierten Filmen konnten keine RHEED-Messungen durchgeführt werden, da die Kamera durch die Mikrowellenstrahlung der Atomquelle beeinträchtigt war. Wird davon ausgegangen, dass sich aufgrund der gleichen Wachstumsbedingungen genauso viele Monolagen wie bei dem gelben Film gebildet haben, ist die Filmdicke $d_N \approx 110$ nm.

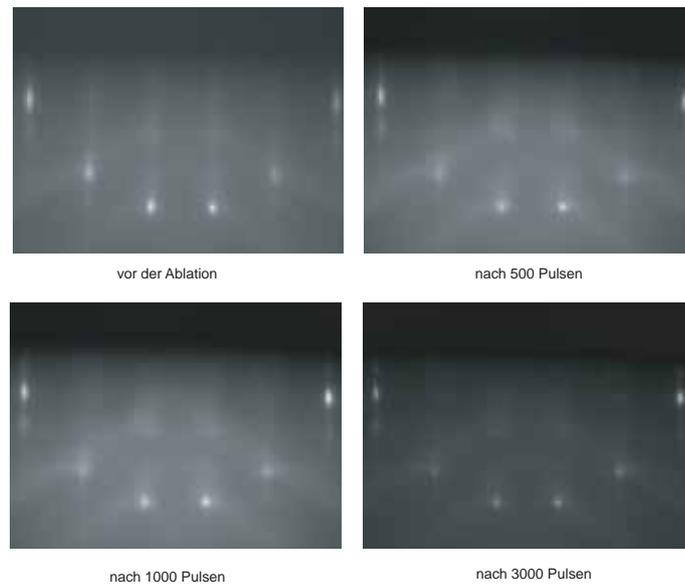


Abbildung 5.5: Aufnahmen der vom Leuchtschirm während des Wachstums eines gelben Films.

5.2 Röntgendiffraktometrie

Die Gitterkonstanten der gewachsenen Filme können mit Hilfe der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Röntgendiffraktometrie bestimmt werden. In Abbildung 5.6 ist ein c -Achsen-Scan eines schwarzen Films gezeigt. Die schwarze Kurve wurde von $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,01^\circ$ gemessen. Dabei treten der (002)- und der (004)-Reflex des Substrats auf, Filmpeaks und Fremdphasen sind nicht zu sehen. Die rote Kurve wurde mit pin-hole gemessen und somit eine höhere Auflösung erzielt. Damit wurde der Bereich um den (002)-Substratreflexes in $0,001^\circ$ -Intervallen gemessen. Der Peak zeigt hier eine leichte Asymmetrie, aber ob das an einem extrem breiten Filmpeak liegt, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Der Film könnte auch die gleiche Gitterkonstante haben wie das Substrat.

Ein c -Achsen-Scan eines gelben Films ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Er wurde von $2\theta = 10^\circ - 150^\circ$ in $0,01^\circ$ -Schritten durchgeführt. Neben den (002)-, (004)- und (006)-Reflexen des Substrats treten auch die des Films auf. Die rote Kurve ist eine Vergrößerung des Bereichs um den (002)-Reflex. Die Gitterkonstante c_{Film} ergibt sich zu $5,24 \text{ \AA}$ und ist größer als c_{Substrat} mit $5,21 \text{ \AA}$. Die beiden kleinen Peaks bei 17° und 53° sind die eigentlich verbotenen (001)- und (003)-Reflexe, die durch Verspannungen im Film oder Substrat auftreten können. Um die in-plane-Gitterkonstante a zu bestimmen, muss ein Filmreflex gefunden werden, der sowohl von a als auch von c abhängt, da ein nur von a abhängiger Peak senkrecht auf der Normalen der Oberfläche steht und nicht mit der Röntgenanlage messbar sind,

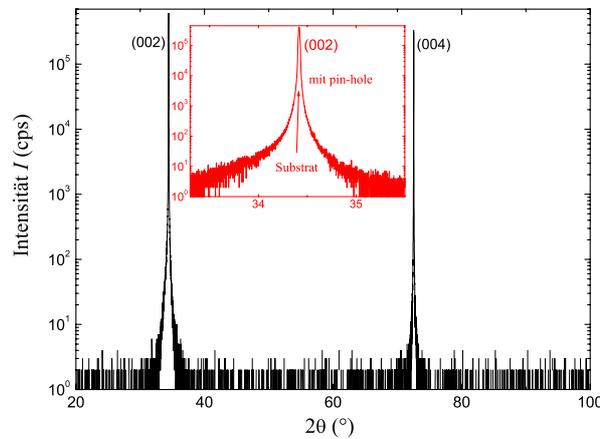


Abbildung 5.6: c -Achsen-Scan eines schwarzen Films.

da es nicht möglich ist, den Röntgenstrahl auf den dünnen Film zu fokussieren. Die Methode ist ausführlich in [22] dargestellt. In dieser Arbeit wurde der (101)-Reflex verwendet. Um diesen zu finden, wird erst der Substratreflex gesucht. Dazu werden an der Anlage die Literaturwerte ($\omega = 18,05^\circ$, $2\theta = 36,11^\circ$, $\chi = 61,61^\circ$) eingestellt und ein ϕ -Scan durchgeführt, der aufgrund der hexagonalen Struktur von ZnO sechs Reflexe liefert. Von diesen kann einer frei gewählt werden und mit diesen Einstellungen wird ein θ - 2θ -Scan durchgeführt, bei dem neben dem Substrat- auch der Filmreflex auftritt. Dies ist in Abbildung 5.7 (b) für einen gelben Film gezeigt. Der höchste Peak ist der Substratpeak. Links davon ist der Filmpeak zu sehen, bei dem $a_{\text{Film}} = 3,26 \text{ \AA}$ und somit gleich a_{Substrat} ist. Diese Übereinstimmung zeigt, dass der Film epitaktisch gewachsen ist, da die zur Normalen Substratoberfläche senkrechte Gitterkonstante a vom Film übernommen wurde. Der Unterschied zwischen c_{Substrat} und c_{Film} könnte durch eine Verspannung im Film zustande kommen. Dagegen spricht, dass $a_{\text{Target}} = 3,26 \text{ \AA} \approx a_{\text{Film}}$, aber $c_{\text{Target}} = 5,21 \text{ \AA} < c_{\text{Film}}$ ist. Der Unterschied in der c -Achse kann durch Sauerstoffmangel im Film erklärt werden, da durch das Fehlen eines Sauerstoffatoms sich die positiven Ladungen der Zink-Atome stärker abstoßen und die Gitterkonstante größer wird. Das Volumen einer Einheitszelle der gelben Filme ist 144 \AA^3 .

Für N-dotierte Filme ist ein c -Achsen-Scan in Abbildung 5.8 gezeigt. Für die Gitterkonstanten ergibt sich $c_{\text{Substrat}} = 5,21 \text{ \AA}$, $c_{\text{Film}} = 5,08 \text{ \AA}$. Der (101)-Peak des Films konnte nicht gemessen werden, so dass im weiteren angenommen wird, dass der Film wie die beiden vorhergehenden Serien epitaktisch gewachsen ist, also $a_{\text{Substrat}} = a_{\text{Film}} = 3,26 \text{ \AA}$. Der Unterschied in der Gitterkonstante c von Film und Substrat kann durch die Ersetzung von Sauerstoffatomen durch die kleineren Stickstoffatome erklärt werden. Das Volumen einer

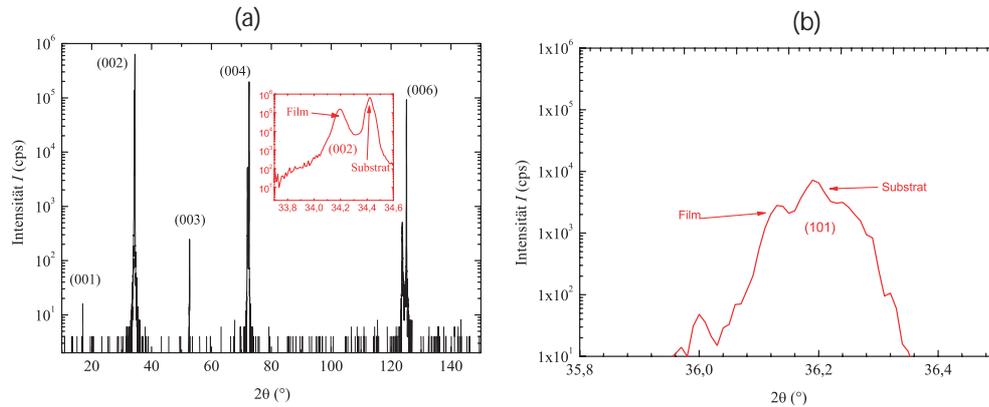


Abbildung 5.7: (a) c -Achsen-Scan, (b) (101)-Peak eines gelben Films.

Einheitszelle beträgt ca. 140 \AA^3

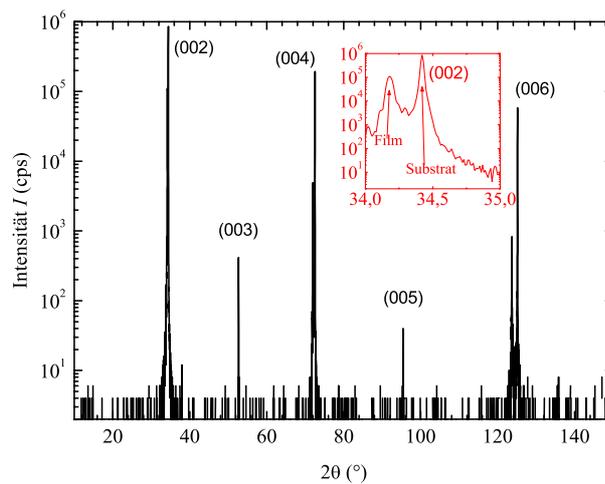


Abbildung 5.8: θ - 2θ -Scan eines N-dotierten Films.

5.3 Reflektometrie

Wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben, kann mit Hilfe der Reflektometrie die Dicke, Dichte und Oberflächenrauigkeit eines Films bestimmt werden. Für einen schwarzen Film ist in Abbildung 5.9 eine Reflektometriemessung von $2\theta = 0,5^\circ$ bis 4° gezeigt. Der Scan wurde in $0,002^\circ$ -Schritten durchgeführt. Die Dichte wird am Punkt des Abfalls bestimmt,

$\rho_{\text{schwarz}} \approx \rho_{\text{Substrat}}$. Der Abstand der Oszillationen zeigt, dass $d_{\text{schwarz}} \approx 86$ nm ist, also größer als der über die RHEED-Oszillationen bestimmte Wert. Im Folgenden wird der über die Reflektometrie bestimmte Wert verwendet. Bei $2\theta = 8^\circ$ ist die Intensität des reflektierten Strahls immer noch höher als das Rauschen, was auf eine sehr glatte Oberfläche hindeutet.

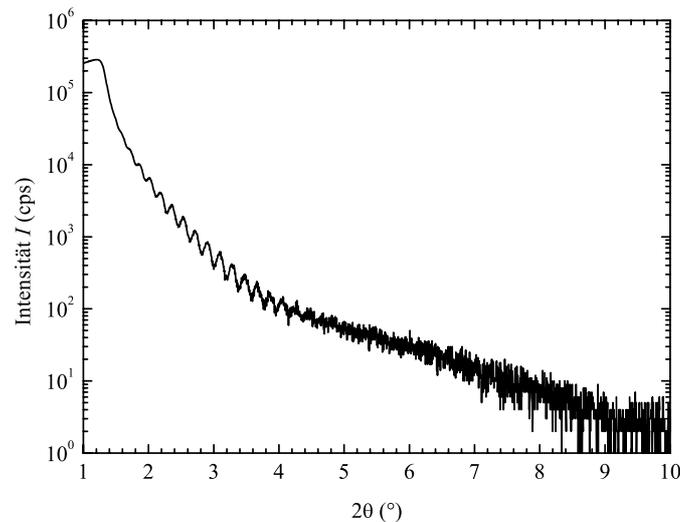


Abbildung 5.9: Reflektometriemessung eines schwarzen Films.

Für gelbe und N-dotierte Filme wurden ebenfalls Reflektometriemessungen durchgeführt (Abbildung 5.10). Allerdings wurden dabei keine Oszillationen beobachtet. Die Dichte wurde am Punkt des Abfalls bestimmt und ist in beiden Fällen $\approx \rho_{\text{Substrat}}$. Bei dem gelben Film ist bis etwa $2\theta = 3,4^\circ$ Intensität vorhanden, was auf eine gute Qualität der Oberfläche hindeutet. Bei dem N-dotierten Film ist die Intensität vom reflektierten Strahl bei $1,5^\circ$ verschwunden, der Film ist also rau.

Neben der Reflektometrie wurde zur Untersuchung der Oberfläche das in Kapitel 3.1 beschriebene Rasterkraftmikroskop verwendet. In Abbildung 5.11 (a) bzw. 5.11 (b) ist das Bild eines schwarzen bzw. gelben Films gezeigt. Die Rauigkeit des schwarzen Films beträgt ca. 15 nm, die des gelben ca. 30 nm. Die Oberfläche des schwarzen Films ist also glatter als die des gelben, was die Messung der Reflektometrie bestätigt. Der N-dotierte Film wurde nicht mit der Rasterkraftmikroskopie gemessen, da bereits unter dem Mikroskop eine große Rauigkeit festgestellt wurde.

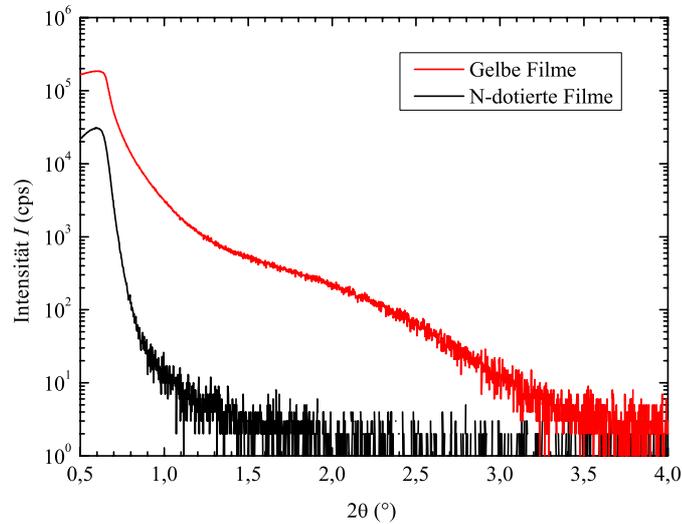


Abbildung 5.10: Reflektometriemessung eines gelben Films.

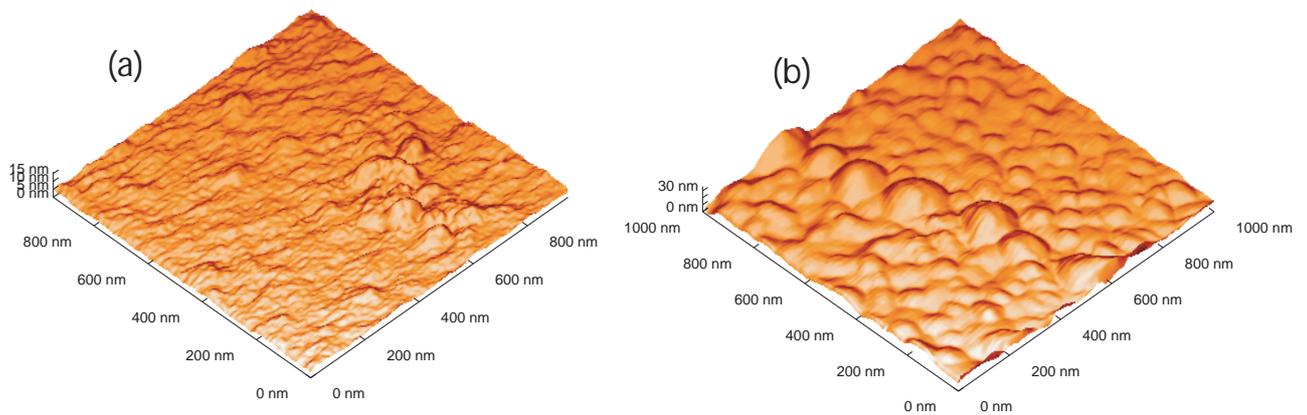


Abbildung 5.11: AFM-Bild eines (a) schwarzen bzw. (b) gelben Films.

5.4 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften der Proben wurden in Abhängigkeit vom Magnetfeld und von der Temperatur bestimmt. Die Magnetisierung ist in der Einheit $\frac{\mu_B}{EZ}$ angegeben. μ_B ist das Bohrsche Magneton, EZ steht für eine Einheitszelle. Die Zahl der Einheitszelle N_{EZ} kann berechnet werden, indem das Volumen des Films durch das einer Einheitszelle geteilt wird. Das Volumen eines Films ist durch Fläche des Substrats ($2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$) \times Dicke des Films, die in Kapitel 5.1 bzw. 5.3 bestimmt wurde, gegeben. Das Volumen der Einheitszelle

für gelbe und N-dotierte Filme wurde in Kapitel 5.2 berechnet, für schwarze Filme wurde näherungsweise das Volumen einer Targeteinheitszelle verwendet, das ca. 144 \AA^3 beträgt. Für schwarze Filme ist $N_{EZ} = 1,5 \cdot 10^{16}$, für gelbe und N-dotierte ist $N_{EZ} = 1,9 \cdot 10^{16}$. In Abbildung 5.12 ist die Magnetisierung über dem Magnetfeld bei verschiedenen Tempera-

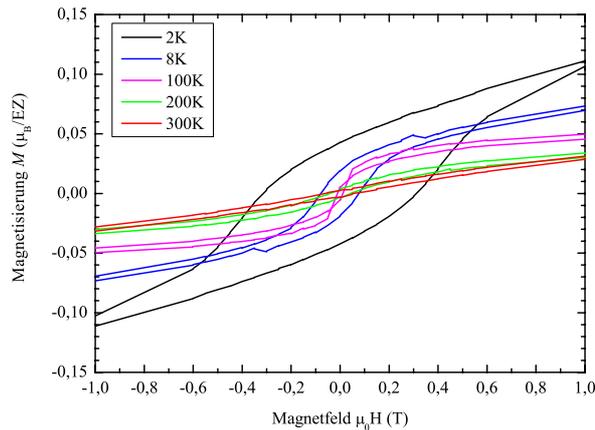


Abbildung 5.12: $M(H)$ -Messungen eines schwarzen Films bei verschiedenen Temperaturen.

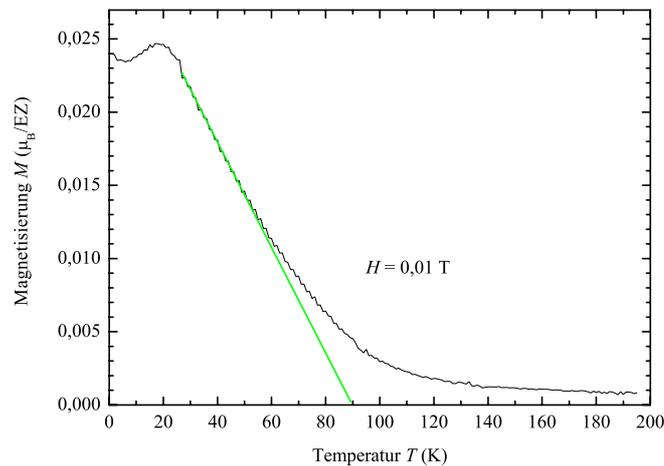


Abbildung 5.13: $M(T)$ -Kurve eines schwarzen Films.

turen für einen schwarzen Film aufgetragen. Das diamagnetische Signal des Substrats wurde

subtrahiert. Der Film besitzt bei 2 K eine Hysterese mit einer Remanenz von $M_R = 0,04 \frac{\mu_B}{\text{EZ}}$, die mit wachsender Temperatur abnimmt. Bei 100 K ist die Remanenz verschwunden und die Probe ist paramagnetisch. Die Aufspaltung der Hin- und Rückrichtung, die in Abbildung 5.12 bei höheren Temperaturen zu sehen ist, liegt innerhalb des Messfehlers der Apparatur und ist kein ferromagnetischer Effekt. Die Curie-Temperatur T_C kann mit Hilfe einer Messung der Magnetisierung M in Abhängigkeit der Temperatur T bestimmt werden. An die Kurve wird im Bereich ihrer Steigung eine Gerade angefitet. Bei dem Punkt auf der Gerade mit $M = 0$ kann T_C abgelesen werden. Die $M(T)$ -Messung eines schwarzen Films mit $\mu_0 H = 0,01$ T ist in Abbildung 5.13 gezeigt. Die Fitkurve ist grün eingezeichnet. Es ergibt sich ein T_C von ca. 90 K. Bei gelben Filmen wurde auch bei tiefen Temperaturen keine Hysterese beob-

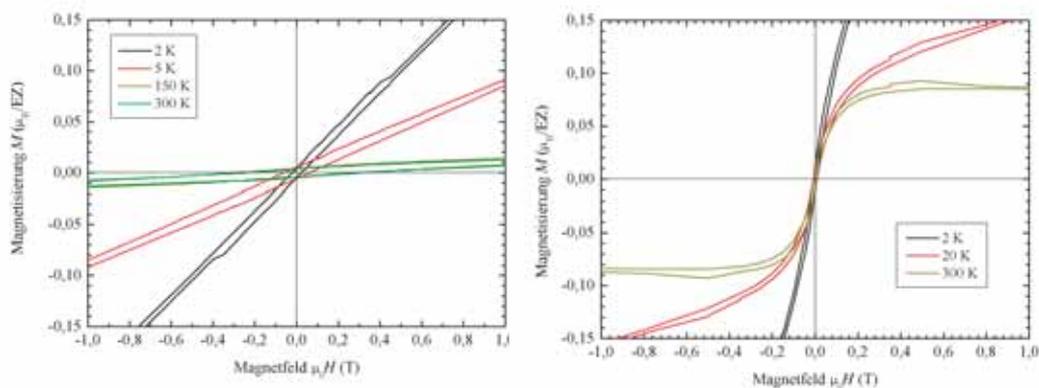


Abbildung 5.14: $M(H)$ -Messungen eines (a) gelben und (b) N-dotierten Films bei verschiedenen Temperaturen.

achtet (Abbildung 5.14 (a)). Die Aufspaltung ist auch hier auf den Messfehler des SQUID-Magnetometers zurückzuführen, da sie im gesamten Temperaturbereich unverändert bleibt. Die Probe ist paramagnetisch, die Magnetisierung nimmt mit steigender Temperatur ab (Abbildung 5.15 (a)).

N-dotierte Filme zeigen wie der gelbe Film paramagnetisches Verhalten (Abbildung 5.14(b)) und ihre Magnetisierung nimmt mit steigendem T ab (Abbildung 5.15 (b)).

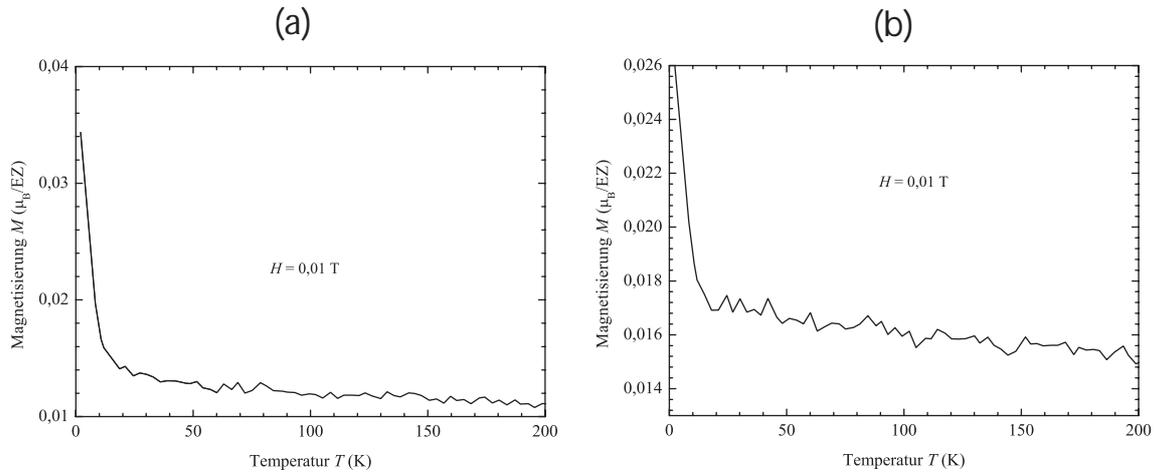


Abbildung 5.15: $M(T)$ -Kurve eines (a) gelben und (b) N-dotierten Films.

5.5 Magnetotransport

Um die elektronischen Eigenschaften der Proben zu bestimmen, wurden Widerstandsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur ($R(T)$) und in Abhängigkeit des Magnetfeldes ($R(H)$) bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Durch die Messung von $R(T)$ kann bestimmt werden, ob es sich bei der Probe um einen Isolator, einen Halbleiter oder ein Metall handelt. Bei einem Isolator wird bei allen Temperaturen ein sehr hoher Widerstand gemessen, da keine oder nur sehr wenige freie Ladungsträger vorhanden sind. Bei einem Halbleiter sinkt der Widerstand mit steigender Temperatur, da wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, mehr Elektronen die Bandlücke überwinden können. In Metallen steigt der Widerstand mit der Temperatur, da die Elektronen stärker an Phononen und Gitterfehlern gestreut werden. Existieren in einem Metall magnetische Verunreinigungen, so kommt es zu einem zusätzlichen Streumechanismus zwischen dem magnetischen Moment der Verunreinigung und den freien Ladungsträgern. Der Widerstand nimmt dadurch bei tiefen Temperaturen proportional zu $\log T$ zu. Dieses Phänomen wird Kondo-Effekt genannt. [16]

In Abbildung 5.16 sind die $R(T)$ -Kurven aller gemessenen Proben dargestellt. Sie zeigen alle halbleitendes Verhalten, da sie bei tiefen Temperaturen mehr oder weniger stark ansteigen. Der Widerstand des Substrats (blaue Linie) wird unter 150 K so groß, dass es den der Filme um mehr als zwei Größenordnungen übersteigt. Somit hat es auf die an den Filmen durchgeführten Messungen keinen Einfluss. Das zweite Substrat (grüne Kurve) wurde in der PLD-Kammer unter Prozessbedingungen (Gas, Druck, etc.) auf 600°C hochgeheizt, um den Einfluss der Prozessvorbereitungen auf die Substratoberfläche zu untersuchen. Der Widerstand ist im Vergleich zum unbehandelten Substrat bei 250°C um eine Größenordnung

kleiner und bleibt über den ganzen Temperaturbereich hinweg annähernd konstant. Durch den Anstieg der Temperatur entstanden wahrscheinlich Sauerstofffehlstellen, die zu einer n -Dotierung führen. Der Widerstand des schwarzen Films liegt zwischen 80 K und 250 K konstant im $k\Omega$ -Bereich und steigt dann bis 10 K exponentiell an. Bei weiterem Absenken der Temperatur wird die Probe dann isolierend. Der Widerstand der gelben Probe ist bei 250 K ca. $3 k\Omega$ und steigt bis zu $100 k\Omega$ bei tiefem T ohne isolierend zu werden. Der N -dotierte Film besitzt den kleinsten Widerstand, der von 200Ω bei hohen bis $20 k\Omega$ bei niedrigen Temperaturen reicht. Auch hier ist kein Übergang zum Isolator zu beobachten. Die Unterschiede im Widerstand der Proben kann auf eine verschieden große Anzahl an Ladungsträgern zurückgeführt werden. Auch unterschiedlich große Konzentrationen an Gitterfehlstellen, an denen die Ladungsträger gestreut werden, sind möglich.

Wird an eine Probe ein Magnetfeld \vec{H} senkrecht zur Stromrichtung \vec{I} angelegt, werden die

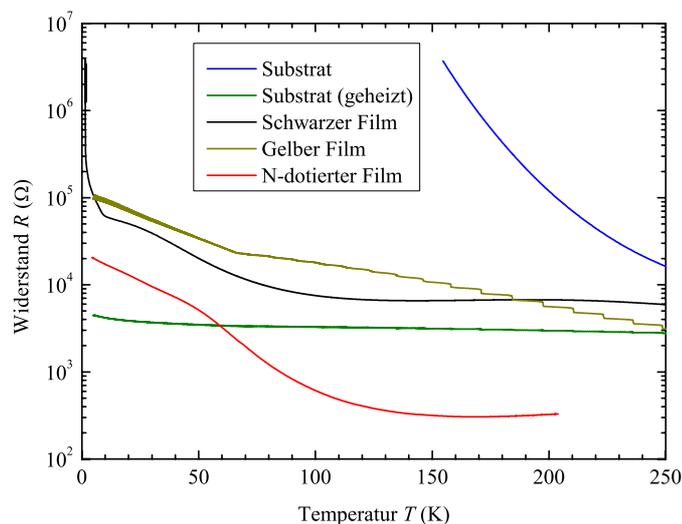


Abbildung 5.16: $R(T)$ -Kurven der gemessenen Proben.

Ladungsträger durch die Lorentz-Kraft auf eine Kreisbahn abgelenkt. Dadurch wird die mittlere Weglänge entlang der Stromrichtung zwischen zwei Stößen verkleinert und der Widerstand somit erhöht. Dies ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Dieser Effekt hat bei tiefen Temperaturen bei 10 T eine Größe von bis zu 5%, bei Raumtemperatur ist er eher gering. Ist $\vec{H} \parallel \vec{I}$ wird der Widerstand nicht beeinträchtigt. Dieser positive Magnetowiderstand (engl.: magnetoresistance, MR) kann durch andere MRs überlagert werden [16].

In Abbildung 5.18 ist die Messung des Widerstands in Abhängigkeit des Magnetfelds bei einer Temperatur von 5 K gezeigt. Die Messungen wurden zwischen -8 T bis 8 T unter ver-

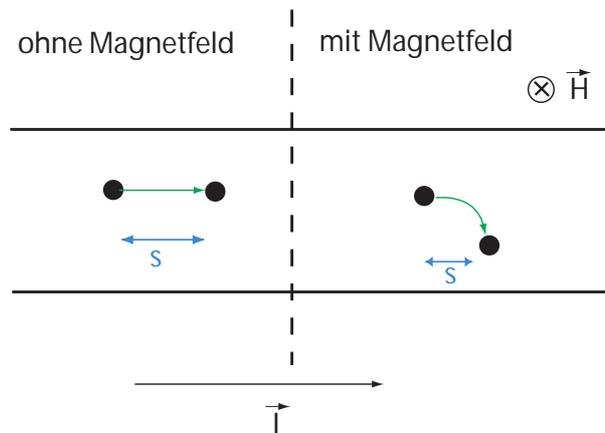
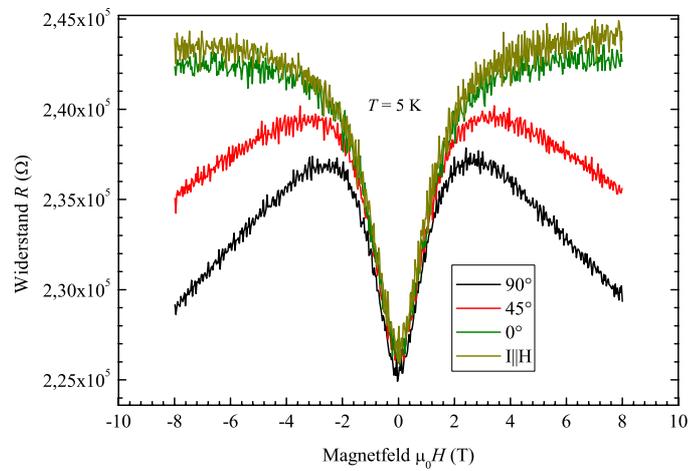


Abbildung 5.17: Änderung der freien Weglänge entlang der Stromrichtung s durch Anlegen eines Magnetfeldes.

schiedenen Winkeln (90° , 45° , 0°), die das magnetische Feld mit der Substratoberfläche einschließt, durchgeführt. Das Magnetfeld steht dabei senkrecht zur Stromrichtung. Außerdem wurde eine $R(H)$ -Kurve aufgenommen, bei der das Magnetfeld parallel zur Stromrichtung angelegt wurde.

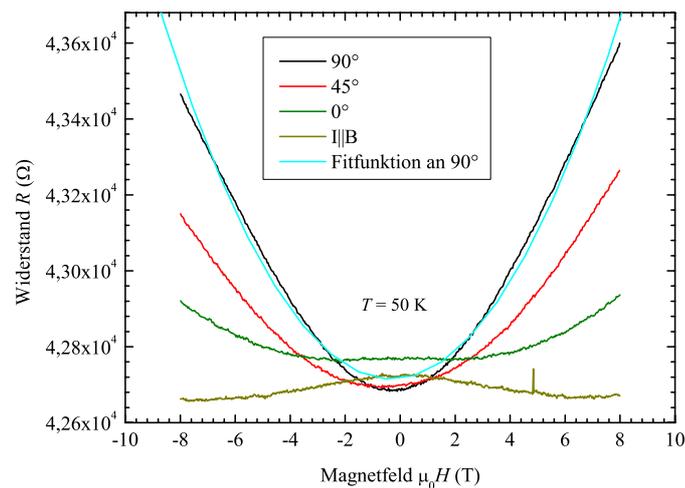
Steht \vec{H} senkrecht zur Oberfläche, wird ein positiver Magnetowiderstand von 5% gemessen, der bei ca. 3 T sein Vorzeichen ändert und in einen negativen MR übergeht. Bei 45° ist der positive MR bei 3 T größer ist und der Abfall bei höheren Feldern geringer. Liegt \vec{H} parallel zur Oberfläche an, steigt R bis 6 T an und geht dann in Sättigung. Die Größe des MR beträgt 8,4%. Dabei ist es egal, ob der Strom parallel oder senkrecht zu \vec{H} fließt.

Nach [20] ist die $sp-d$ -Kopplung für den positiven MR zwischen 0 T und 3 T verantwortlich. Durch die in Kapitel 2 vorgestellten Wechselwirkungen zwischen freien und lokalisierten Momenten wird die freie Weglänge der Elektronen verringert und der Widerstand erhöht. Eine Erhöhung des Magnetfeldes führt zu einer Ausrichtung der in den d -Orbitalen lokalisierten Spins, die die Austauschprozesse unterstützt, da die Hybridisierung erhöht wird. Ab 3 T ist die Streuung an Spinunordnung der dominierende Prozess. Das d -Band der Majoritätsspinrichtung wird unter das Fermi-niveau abgesenkt, wodurch die Majoritätsladungsträger nicht mehr in die d -Zustände gestreut werden können. Somit wird die freie Weglänge erhöht und der Widerstand gesenkt [16]. Der MR, der durch Streuung an Spinunordnung entsteht, ist von der Richtung des Magnetfelds \vec{H} abhängig, während der durch die $sp-d$ -Kopplung verursachte positive MR von \vec{H} unabhängig ist. Bei 50 K wurden die gleichen Messungen wie bei 5 K durchgeführt (Abbildung 5.19). Der positive MR nimmt mit sinkendem Winkel ab, da die magnetische Flussdichte verringert wird. Für $\vec{I} \parallel \vec{H}$ ist der Widerstand der Probe annähernd konstant, da entlang des Magnetfelds keine Lorentzkraft

Abbildung 5.18: $R(H)$ -Messung eines schwarzen Films bei 5 K.

wirkt.

Der Widerstand ist proportional zu H^2 , wie an der Fitkurve zu sehen ist. Das Gleiche gilt auch für die folgenden Messungen. Die leichte Asymmetrie der Parabeln liegt am nicht exakt geraden Stromfluss durch die Messbrücke. Dadurch wird ein Teil des linearen Hallwiderstands mitgemessen. Abbildung 5.20 zeigt $R(H)$ -Messungen eines schwarzen Films bei 100 K.

Abbildung 5.19: $R(H)$ -Messung eines schwarzen Films bei 50 K.

Die Probe besitzt einen kleinen positiven MR, der wie bei 50 K mit kleiner werdendem Winkel abnimmt. Ist \vec{I} parallel zu \vec{H} , ist R annähernd konstant. Diese Ergebnisse können auf den oben beschriebenen normalen positiven MR zurückgeführt werden. Die $R(H)$ -Messungen für $T = 150$ K (Abbildung 5.21) verlaufen bis auf die Größe des MR wie bei 100 K. Die Werte der einzelnen Effekte sind in Kapitel 5.9 aufgelistet.

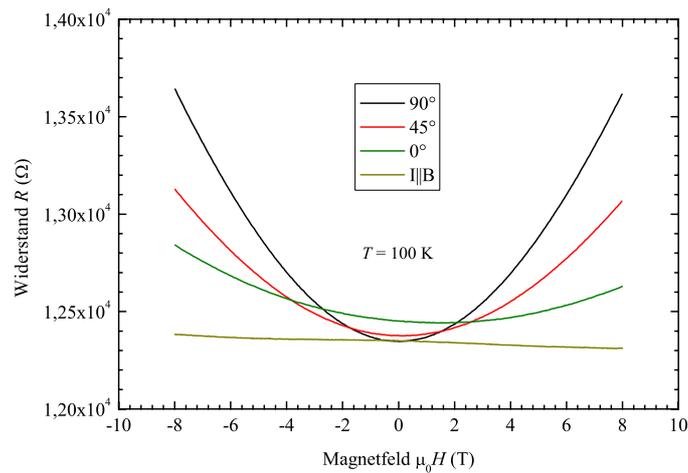


Abbildung 5.20: $R(H)$ -Messung eines schwarzen Films bei 100 K.

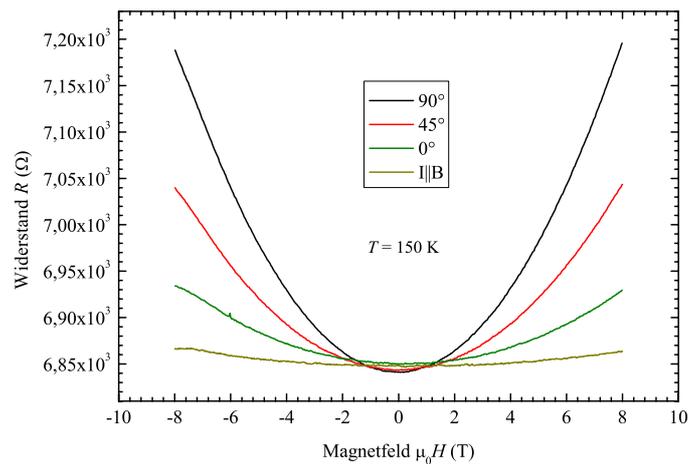


Abbildung 5.21: $R(H)$ -Messung eines schwarzen Films bei 150 K.

Der gelbe Film wurde unter gleichen Bedingungen gemessen, wie der schwarze Film. Bei 5 K bzw. 50 K zeigt die Probe unabhängig von ihrer Orientierung negativen MR von etwa 10 % bzw. 5 % , der durch Streuung an Spinunordnung zustande kommt.

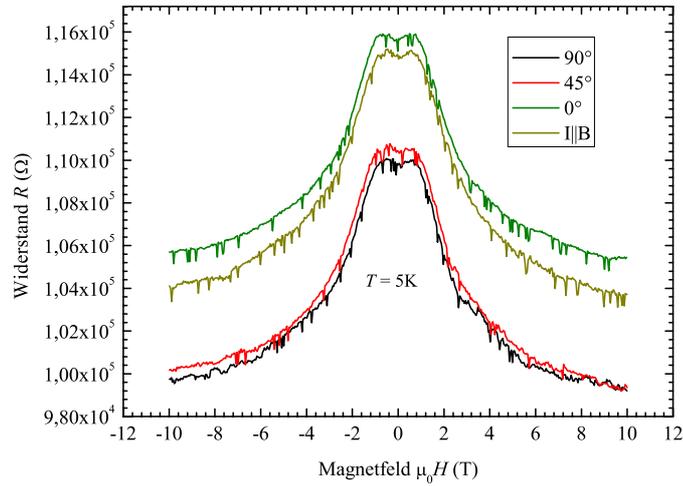


Abbildung 5.22: $R(H)$ -Messung eines gelben Films bei 5 K.

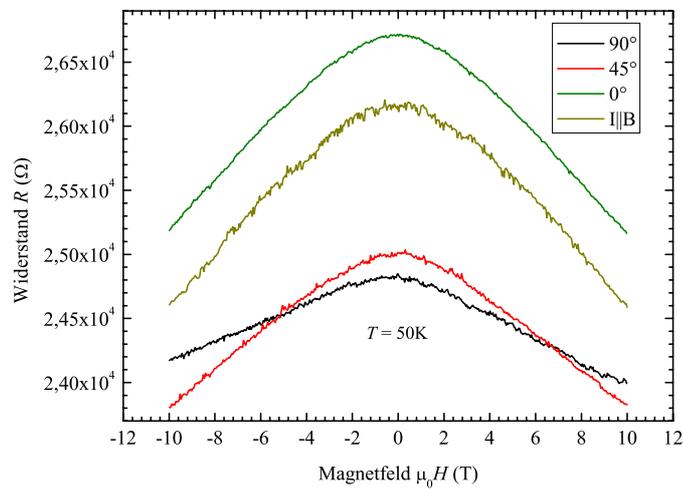


Abbildung 5.23: $R(H)$ -Messung eines gelben Films bei 50 K.

Bei 100 K bzw. 150 K hat das Vorzeichen des MR gewechselt und ist nun positiv. Wie bei dem schwarzen Film nimmt der Effekt mit sinkendem Winkel ab und ist bei parallel zur

Oberfläche angelegtem Feld nahezu verschwunden.

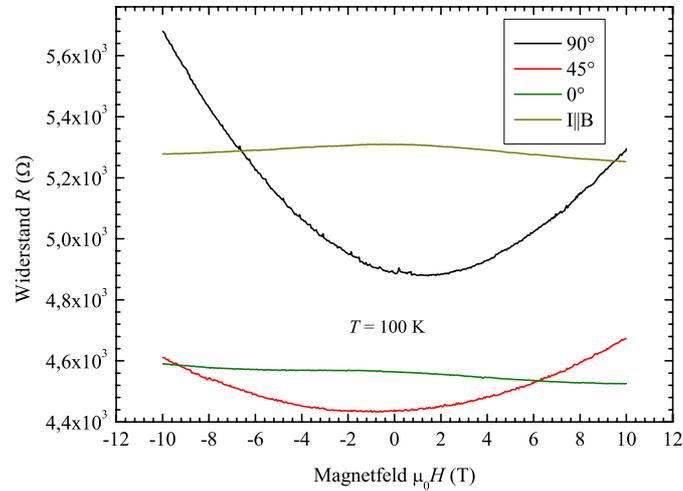


Abbildung 5.24: $R(H)$ -Messung eines gelben Films bei 100 K.

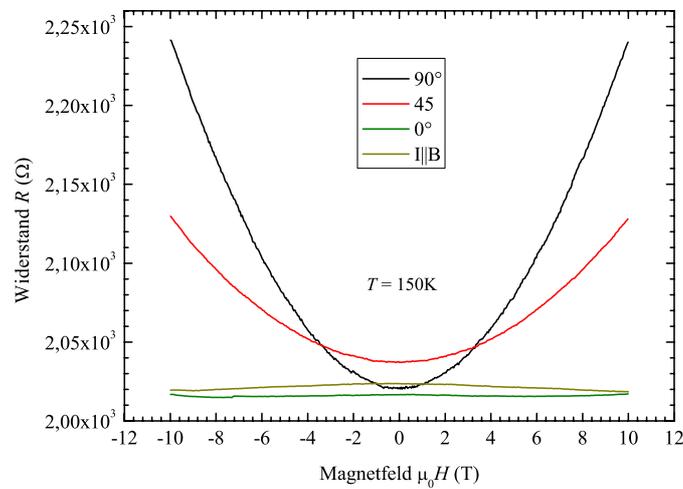


Abbildung 5.25: $R(H)$ -Messung eines gelben Films bei 150 K.

Die $R(H)$ -Messungen des N-dotierten Films wurden wie bei den gelben und schwarzen Filmen bei 5 K, 50 K, 100 K und 150 K durchgeführt, aber es wurde aus Zeitgründen nur mit einem senkrecht zur Oberfläche angelegtem Magnetfeld gemessen. Bei 5 K besitzt die Probe einen negativen MR von etwa 0,02 %, der bei ca. 6 T in Sättigung geht (Abbildung 5.26).

Diesem MR liegt die Streuung an Spinunordnung zugrunde. Bei höheren Temperaturen wurde wie bei den anderen Proben ein positiver MR gemessen.

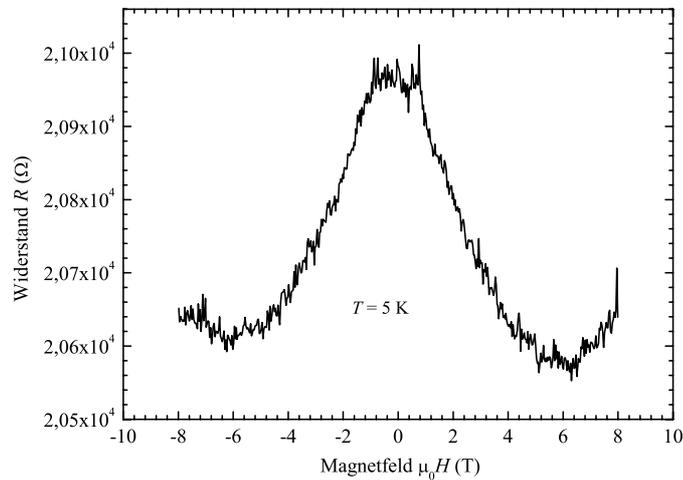


Abbildung 5.26: $R(H)$ -Messung eines N-dotierten Films bei 5 K.

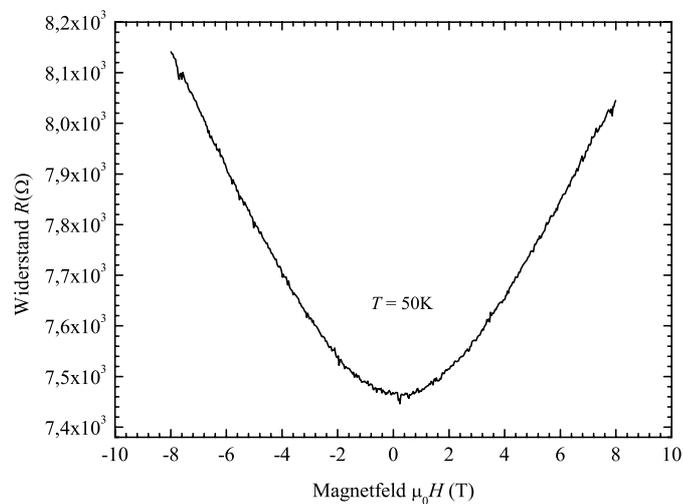
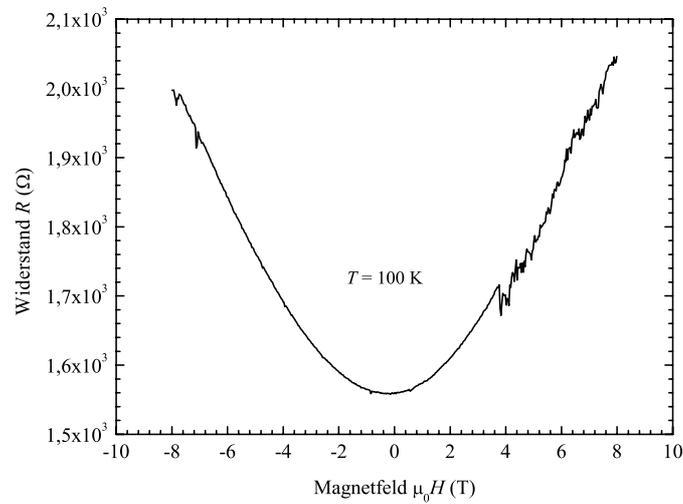
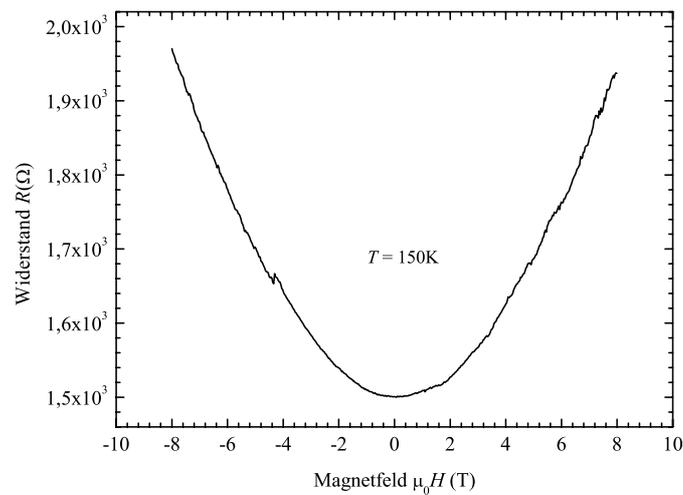


Abbildung 5.27: $R(H)$ -Messung eines N-dotierten Films bei 50 K.

Die Magnetotransportmessungen haben gezeigt, dass bei 5 K in allen Filmen Streuung an Spinunordnung stattfindet, wodurch ein negativer MR entsteht. N-dotierte Filme zeigen diesen Effekt auch bei 50 K. Bei schwarzen Filmen tritt bei kleinen Feldern zusätzlich ein

Abbildung 5.28: $R(H)$ -Messung eines N-dotierten Films bei 100 K.Abbildung 5.29: $R(H)$ -Messung eines N-dotierten Films bei 150 K.

auf die in Kapitel 2 beschriebenen magnetischen Kopplungen, beruhender positiver MR auf. Dies stimmt mit den Magnetisierungsmessungen überein, bei denen nur die schwarzen Filme eine Hysteresekurve zeigten. Gelbe und schwarze Filme besitzen bei 50 K, 100 K und 150 K einen kleinen positiven MR, der maximal 10 % beträgt. Ausnahmen bilden die N-dotierten Filme bei 100 K und 150 K. Hier beträgt der MR 33 %. Die Größe der einzelnen MR-Effekte

sind in Kapitel 5.9 aufgelistet.

Bei den gezeigten $R(H)$ -Kurven, die bei gleichem T unter unterschiedlichem Winkel gemessen wurden, fällt auf, dass bei $H = 0$ nicht immer der gleiche Wert gemessen wird, obwohl dort der Widerstand vom Winkel unabhängig sein müsste. Dieser Unterschied kann durch leichte Schwankungen in der Temperatur liegen. Außerdem musste die Probe zwischen den Messungen der verschiedenen Winkeleinstellungen aus dem Kryostaten ausgebaut und gedreht werden. Dadurch könnten sich die Kontaktstellen leicht verändert haben.

5.6 Hall-Effekt

Wird senkrecht zu einem Leiter ein Magnetfeld H angelegt, werden die Ladungsträger durch die Lorentzkraft abgelenkt und lagern sich an den Seitenwänden des Leiters an (Abbildung 5.30). Dadurch entsteht ein elektrisches Feld, das der Lorentzkraft entgegenwirkt, bis es diese kompensiert. An den Wänden liegt die Hallspannung U_H an, für die im Falle des Gleichgewichts gilt:

$$U_H = \frac{1}{n \cdot q} \cdot \frac{B \cdot I}{d} = R_H \cdot \frac{B \cdot I}{d} \quad (5.2)$$

q ist die Ladung, n die Dichte der Ladungsträger, I der Strom, der durch den Leiter fließt, R_H die Hall-Konstante und d die Dicke des Leiters.

Über den Halleffekt kann die Art der Ladungsträger bestimmt werden, da Elektronen

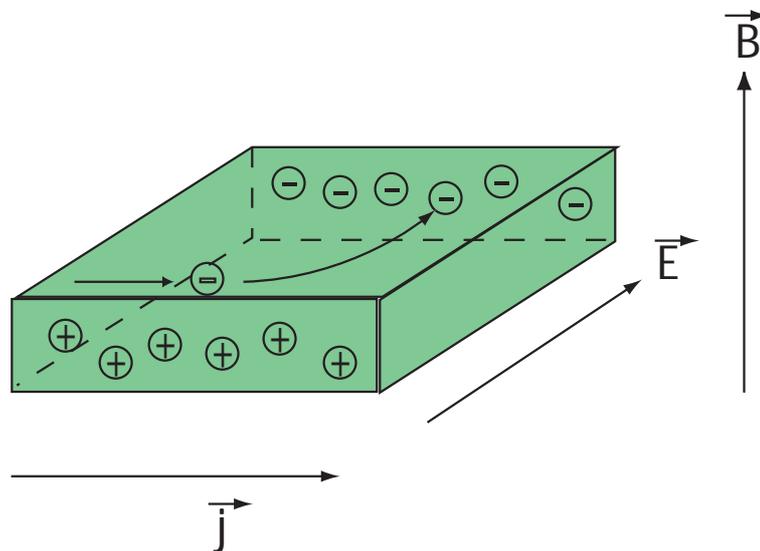


Abbildung 5.30: Darstellung des Hall-Effekts

und Löcher im Magnetfeld in unterschiedliche Richtungen abgelenkt werden. Auch die

Ladungsträgerdichte kann durch Messen von U_H bestimmt werden. Wird zusätzlich die Längsspannung U_L gemessen, kann zudem noch die Beweglichkeit der Ladungsträger μ mit

$$\mu = \frac{1}{q \cdot n \cdot \rho} \quad (5.3)$$

berechnet werden. ρ ist der spezifische Längswiderstand der Probe.

Im Folgenden werden Art, Dichte und Beweglichkeit der Ladungsträger in Proben aller drei Serien bei einer Temperatur von 50 K bestimmt. In Abbildung 5.31 ist der Hallwiderstand $R_{Hall} = \frac{U_H}{I}$ über dem Magnetfeld B aufgetragen. Die Kurve sollte theoretisch eine Gerade sein, da nach 5.2

$$\frac{R_{Hall}}{B} = \frac{1}{n \cdot q \cdot d} = const \quad (5.4)$$

ist. Der Grund für das Abweichen der Kurve in Abbildung 5.31 von der Geradenform ist der Anteil der Längsspannung, die aufgrund des nicht exakt zum Magnetfeld senkrechten Stromflusses mitgemessen wird. Deshalb wurde eine lineare Fitkurve erzeugt, die R_{Hall} gut beschreiben sollte. Die Steigung der Gerade beträgt $151,064 \frac{\Omega}{T}$, die Dicke des Films ist 84,98 nm. Nach Gleichung (5.4) ist die Ladungsträgerdichte $n = 4,81 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Das in Abbildung 5.31 gezeigte Schaltbild zeigt, dass aufgrund der positiven Steigung der Gerade in der Probe Elektronen vorhanden sind, da diese bei positiver Magnetfeldrichtung durch die Lorentzkraft in Richtung des angelegten Minuspols abgelenkt werden und U_H somit erhöht wird. Die Beweglichkeit der Elektronen in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld ist in Abbildung 5.31 grün dargestellt. Wie erwartet verhält sie sich die Beweglichkeit indirekt proportional zu $R(H)$ (siehe Abbildung 5.18). Für den gelben Film ergibt sich eine Ladungs-

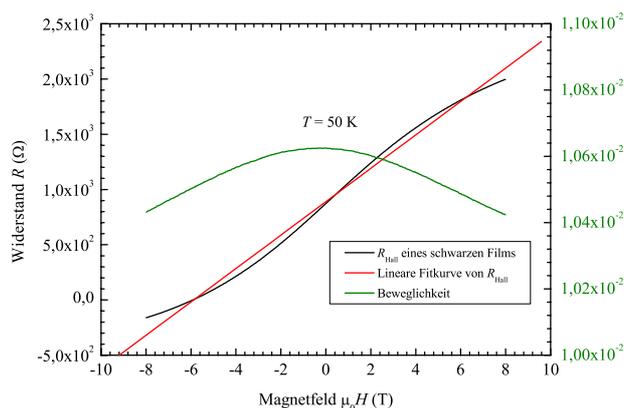


Abbildung 5.31: Messung von R_{Hall} eines schwarzen Films

trägerdichte $n = 2,79 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Auch hier handelt es sich um Elektronen, da sie wie in

Abbildung 5.32 zeigt, in Richtung des Pluspols abgelenkt werden und U_H kleiner wird, d.h. eine positive Steigung von R_{Hall} bedeutet, dass Elektronen vorhanden sind. Ihre Beweglichkeit ist in Abbildung 5.32 grün dargestellt. Für N-dotierte Filme ergibt sich aus der Mes-

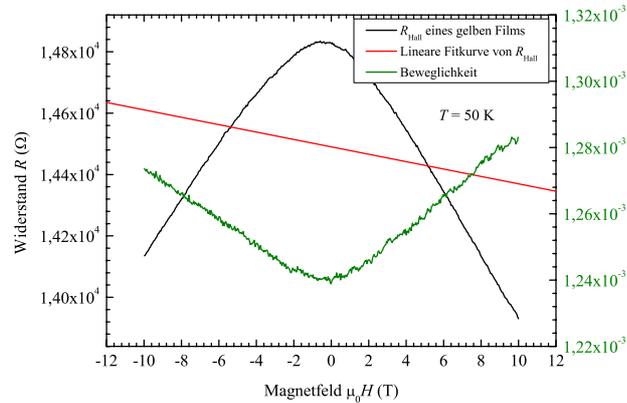


Abbildung 5.32: Messung von R_{Hall} eines gelben Films

sung von R_{Hall} (Abbildung 5.33) eine Ladungsträgerdichte von $n = 1,90 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Das Vorhandensein von Elektronen ergibt sich wiederum aus dem Schaltbild in Abbildung 5.33. Die Beweglichkeit ist auch hier als grüne Kurve dargestellt. Die Messung des Halleffekts

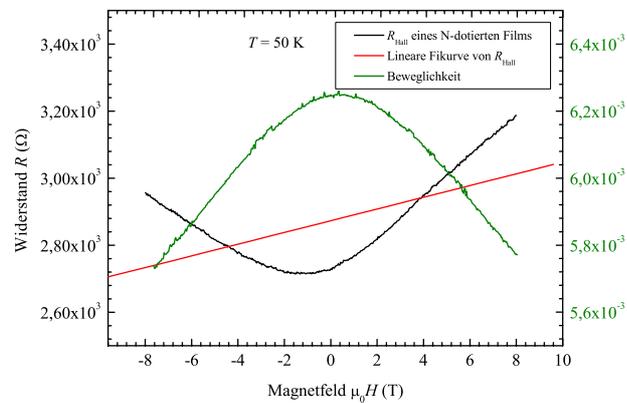


Abbildung 5.33: Messung von R_{Hall} eines N-dotierten Films

hat ergeben, dass in allen Filmen eine vergleichbare Ladungsträgerdichte vorhanden ist. Somit müssen die Unterschiede im Widerstand mit der Anzahl der Kristalldefekte zusammenhängen. Die schwarzen und gelben Filme haben demnach eine schlechte Kristallqualität, da ihr Widerstand sich im $k\Omega$ -Bereich bewegt. Für schwarze Filme stimmt das mit dem

in Kapitel 4 gezeigten TEM-Bild überein. N-dotierte Filme besitzen einen im Vergleich zu den anderen einen um eine Größenordnung kleineren Widerstand und haben somit wenig Kristalldefekte.

5.7 Optische Spektroskopie

Mit der in Kapitel 3.2.6 beschriebenen Anlage wurden an den Filmen und einem Substrat Reflexionsmessungen in einem Wellenlängenbereich zwischen 180 nm und 1000 nm in 2 nm-Intervallschritten durchgeführt. Außerdem wurde die Transmission zwischen 180 nm und 3200 nm in 4 nm-Schritten gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.35 bzw. 5.34 gezeigt. Die Transmissionsmessungen zeigen, dass alle gemessenen Proben eine Absorpti-

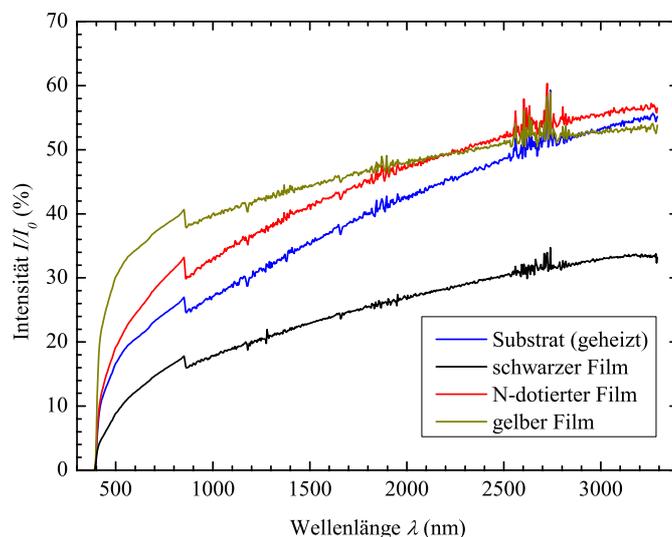


Abbildung 5.34: Transmissionsmessungen

onskante bei ca. 410 nm, was einer Energie von ca. 3 eV entspricht, besitzen. Diese Energie liegt im Bereich der Bandlücke von ZnO. Die Absorption wird also durch die Substrate, auf dem die Filme aufgebracht sind, verursacht. Der Sprung bei 860 nm wird durch den Lampenwechsel verursacht. Die Reflexionsmessungen zeigen bei dem Substrat und dem gelben Film im Bereich der Bandlücke einen Peak. Bei dem schwarzen und dem N-dotierten Film hat dieser eine geringere Intensität, was auf eine schlechte Oberflächenqualität zurückgeführt werden kann, die beim N-dotierten Film von Anfang an vorhanden war, die Oberfläche des schwarzen Films könnte durch vorhergehende Messungen Schaden genommen haben. Die

Ursache für diese Peaks liegt an der Verknüpfung von Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion ε über die Kramers-Kronig-Relationen:

$$\operatorname{Re}\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \cdot P \cdot \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\omega' \operatorname{Im}\varepsilon(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (5.5)$$

ω ist die Frequenz der eingestrahlten Welle. Das bedeutet, dass eine Änderung in $\operatorname{Im}(\varepsilon)$, der die Absorption bestimmt, automatisch auch eine Änderung der auf $\operatorname{Re}(\varepsilon)$ beruhenden Reflexion zur Folge hat.

Bei der Reflexionsmessung wurde beim gelben Film im Bereich gelben Lichts (ca. 600 nm) kein Peak beobachtet, was darauf hindeutet, dass die Farbe des Films durch Photolumineszenz verursacht wird.

Die Abwesenheit von weiteren Kanten in den Transmissions- und Peaks in den Reflexionsmessungen zeigt, dass die Filme die gleiche oder eine größere Bandlücke als das Substrat besitzen. Das heißt, dass es zumindest im Bereich der Bandlücke keine Störstellenbänder gibt, was die in Kapitel 5.2 getroffene Feststellung, dass im Film keine Fremdphasen vorhanden sind, stützt.

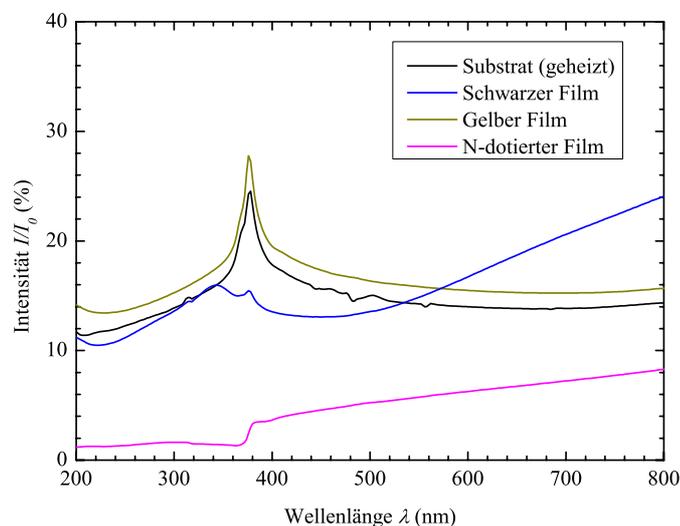


Abbildung 5.35: Reflexionsmessungen

5.8 Elektronen-Spin-Resonanz

In den Abbildungen 5.36 und 5.37 sind ESR-Messungen für einen schwarzen Film bei verschiedenen Winkeln zwischen Magnetfeld und c -Achse dargestellt. Für Mangan ergeben sich aufgrund der Aufspaltung des Kern- und Hüllenspins in jeweils sechs Niveaus 25 mögliche Übergänge, die in Abbildung 5.36 in Abhängigkeit des Winkels, den das Magnetfeld mit der Oberfläche einschließt, zu sehen sind. Die Abhängigkeit der Übergänge vom Winkel (blaue Linien) liegt am Dipolmoment der Elektronen. Die Schärfe der Linien zeigt, dass es sich um Mangan-Ionen innerhalb des Substrats handelt, da die Schärfe der Linien vom Abstand der Manganionen abhängt. Somit müssten die durch den Film verursachten Linien viel breiter sein. In Abbildung 5.37 ist das Vorhandensein von Eisen-Ionen gezeigt. Die Abhängigkeit der Übergänge vom Winkel sind rot markiert. Die scharfen Übergänge zeigen, dass auch die Eisenionen im Substrat liegen.

Nachdem die Übergänge der im Film vorhandenen Mangan-Ionen durch die im Substrat verdeckt werden, wurde auf Messungen der gelben und N-dotierten Filme verzichtet.

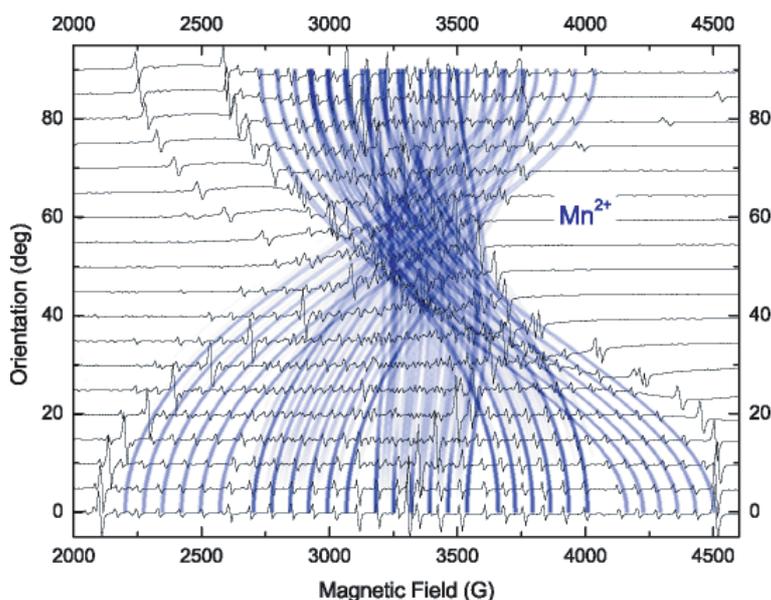


Abbildung 5.36: ESR-Messung eines schwarzen Films

5.9 Tabellarische Übersicht

Die Messergebnisse werden nun in tabellarischer Form zusammengefasst. Die angegebenen Magnetowiderstände wurden bei einem senkrecht zur Oberfläche angelegtem Magnetfeld

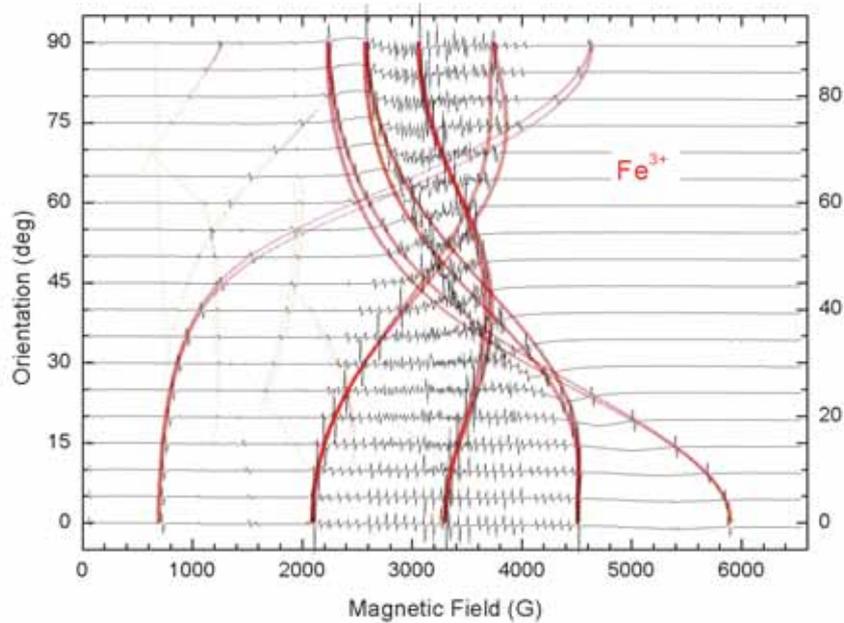


Abbildung 5.37: ESR-Messung eines schwarzen Films

$\mu H_0 = 8 \text{ T}$ gemessen.

	Schwarze Filme	Gelbe Filme	N-dotierte Filme
Gitterkonstante a	-	3,26 Å	-
Gitterkonstante c	-	5,24 Å	5,21 Å
Volumen einer Einheitszelle	-	144 Å ³	-
Filmdicke	86 nm	110 nm	110 nm
Remanenzmagnetisierung	0,04 $\frac{\mu_B}{\text{EZ}}$	0	0
Curietemperatur T_C	90 K	-	-
Widerstand $R(5\text{K})$	100 kΩ	100 kΩ	20 kΩ
Widerstand $R(50\text{K})$	20 kΩ	35 kΩ	5 kΩ
Widerstand $R(100\text{K})$	7 kΩ	18 kΩ	0,6 kΩ
Widerstand $R(150\text{K})$	7 kΩ	11 kΩ	0,3 kΩ
Magnetowiderstand 5 K	-	-9 %	-0,01 %
Magnetowiderstand 50 K	2 %	-3 %	9,4 %
Magnetowiderstand 100 K	10 %	6 %	33 %
Magnetowiderstand 150 K	5 %	7,4 %	33 %
Ladungsträgerdichte	$4,81 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$2,79 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Kapitel 6

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Mn-dotiertes ZnO untersucht und überprüft, ob es sich zur Herstellung eines magnetischen Halbleiters (engl.: Diluted Magnetic Semiconductor, DMS) mit einem $T_C > 300$ K eignet. Dafür wurden mit einer PLD-Anlage dünne Filme aus Mn-dotiertem ZnO bei unterschiedlichen Bedingungen homoepitaktisch auf ZnO-Substrate gewachsen. Die Temperaturen wurden mit 200°C bzw. 600°C niedrig gewählt, um die Oberflächenmobilität der Manganionen auf dem Substrat zu verringern und die Bildung von Clustern, die einen unerwünschten Ferromagnetismus verursachen, zu vermeiden. Ebenso ist es wichtig, die Anzahl an Kristalldefekten möglichst niedrig zu halten, da sich die Manganionen bevorzugt an diesen anlagern. Das Wachstum erfolgte in drei Serien, die Filme der ersten wurden bei 200°C in einer Argonatmosphäre hergestellt und sind schwarz. Mit Tunnelelektronenmikroskopie wurde eine hohe Anzahl von Defekten gemessen, die auch für den hohen Widerstand verantwortlich ist. Die schwarzen Filme zeigen bei tiefen Temperaturen eine Hysterese und besitzen ein $T_C < 90$ K. Bei 5 K zeigten die Filme bei den Magnetotransportmessungen einen positiven MR, der auf die Hybridisierung zwischen freien und an den d -Orbitalen der Manganionen lokalisierten Ladungsträgern und den damit verbundenen Austauschmechanismen zurückgeführt werden kann. Der gemessene Ferromagnetismus ist wahrscheinlich auf Anlagerungen von Manganionen an den Kristalldefekten zurückzuführen.

Die Messung des Halleffekts ergab, dass die schwarzen Filme n -dotiert sind und eine Ladungsträgerdichte $n = 4,81 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ besitzen.

Die zweite Serie wurde bei einer Temperatur von 600°C gewachsen. Die Atmosphäre bestand aus einem Argon(99%) Sauerstoff(1%)-Gemisch. Die Filme sind gelb und besitzen wie die schwarzen Proben einen hohen Widerstand, was auf eine hohe Zahl an Defekten hindeutet. Gelbe Filme zeigen keinen Ferromagnetismus, weder bei Magnetisierungs- noch bei Magnetotransportmessungen und sind n -dotiert mit $n = 2,79 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Bei der dritten Probenserie, bei der die Wachstumstemperatur ebenfalls bei $T = 600^\circ\text{C}$ lag, wurde versucht den Film mit atomarem Stickstoff zu dotieren, der mit einer Atomquelle erzeugt wird. Damit soll es nach Norton *et al.* möglich sein, in Mn-dotiertem ZnO eine p -Dotierung zu erreichen. Die Hallmessungen ergaben allerdings, dass die Filme n -dotiert sind. Die Ladungsträgerdichte beträgt $1,90 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Die Proben zeigten wie die gelben Filme keinen Ferromagnetismus.

Die in dieser Arbeit hergestellten Proben zeigen, dass immer eine n -Dotierung unabhängig von den Herstellungsparametern vorhanden ist, die nach T. Dietl *et al.* die Herstellung eines DMS mit einem $T_C > 300 \text{ K}$ verhindert. Somit stellt, sollte das Problem der p -Dotierung nicht gelöst werden, Mn-dotiertes ZnO keine Möglichkeit dar, in einem Halbleiter eine ferromagnetische Kopplung zu erhalten.

In weiteren Arbeiten kann die Frage geklärt werden, ob es möglich ist, durch die Herstellung von künstlichen Festkörpern, die aus vielen 2-3 Monolagen dicken Schichten unterschiedlicher Materialien bestehen, einen DMS herzustellen.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Akai, Phys. Rev. Lett **81**, 3002 (1998).
- [2] L. Alff, Skript zur Vorlesung Magnetismus, TU München (2003).
- [3] D. E. Angelescu und R. N. Bhatt, Phys. Rev. B **65**, 075211 (2001).
- [4] S. I. Anisimov, B. S. Luk'yanchuk und A. Luches, Appl. Surface Science **96-98** 24 (1996).
- [5] N. Ashcroft and N. Mermin, Solid State Physics, Collage Edition (1976).
- [6] M. Balkanski und R. F. Wallis, Semiconductor Physics And Applications, Oxford University Press, Oxford, (2000).
- [7] J. Blinowski und P. Kacman, Phys. Rev. B **46**, 12298 (1992).
- [8] J. Blinowski, P. Kacman, und T. Dietl, cond-mat/0201012 (2002).
- [9] T. Dietl und J. Spalek, Phys. Rev. Lett. **48**, 355 (1981).
- [10] T. Dietl, J. Spalek, und L. Świerkowski, Phys. Rev. B **33**, 7303 (1985).
- [11] T. Dietl, A. Haury, und Y. Merle d'Yubigné, Phys. Rev. B **5**, R3347 (1996).
- [12] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukara, J. Cibert und D. Ferrand Science **287**, 1019 (2000).
- [13] T. Dietl, H. Ohno, und F. Matsukara, Phys. Rev. B **63**, 195205 (2001).
- [14] T. Dietl, Semicon. Sci. Technol. **68**, 3644 (1996).
- [15] A. C. Durst, R. N. Bhatt und P. A. Wolff, Phys. Rev. B **65**, 235205 (2002).
- [16] R. Gross und A. Marx, Skript zur Vorlesung Magnetoelektronik, TU München (2003).
- [17] P. Kacman, Semicon. Sci. Technol. **16**, R25-R39 (2001).
- [18] G. M. Kalvius, Physik IV, 5. Aufl., Oldenbourg, München (1999).

-
- [19] J. Kanamori und K. Terakura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1433 (2001).
- [20] J. H. Kim, W. K. Choo, H. Kim, D. Kim und Y. Ihm, *J. Kor. Phys. Soc.* **42** 258-262 (2003).
- [21] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 12. Aufl., Oldenbourg, München (1999).
- [22] J. Klein, Dissertation, Universität zu Köln (2001).
- [23] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart (1993).
- [24] T. Mayer-Kuckuk, *Atomphysik*, 5. Aufl., Teubner, Stuttgart (1997).
- [25] D. P. Norton Doping ZnO For Charge And Spin Electronics, zur Veröffentlichung in *Annalen der Physik* (2003).
- [26] C. H. Park, S. K. Kwon und B. I. Min, *Physica B* **281-282** 703 (2000).
- [27] C. H. Park, S. B. Zhang und Su-Huai Wei, *Phys. Rev. B* **66**, 073202 (2002).
- [28] J. B. Philipp, P. Majewski, D. Reisinger, S. Geprägs, M. Opel, A. Erb, L. Alff und R. Gross zur Veröffentlichung in *Phys. Rev. B* (2003).
- [29] L. M. Sandratskii und P. Bruno, *Phys. Rev. B* **67**, 214402 (2002).
- [30] L. M. Sandratskii und P. Bruno, *Phys. Rev. B* **66**, 134435 (2003).
- [31] D. D. Sarma, P. Mahadevan, T. Saha-Dasgupta, S. Ray und A. Kumar, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2549 (2000).
- [32] K. Sato und H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 555 (2000).
- [33] K. Sato und H. Katayama-Yoshida, *Semicon. Sci. Technol.* **17**, 367 (2002).
- [34] M. Schonecke, Dissertation, TU München (2004).
- [35] U. Schoop, Dissertation, Universität zu Köln (2000).
- [36] J. Schuler Dissertation, TU München (2004).
- [37] M. Umchara, *Phys. Rev. B* **61**, 12209 (2000).
- [38] Y. Uspenskii, E. Kulatov, H. Mariette, H. Nakayama und H. Ohta, *J. Magn. and Magn. Mat.* **258-259** 248 (2003).
- [39] P. A. Wolff, R. N. Bhatt und A. C. Durst, *J. Appl. Phys.* **79**, 5296 (1996).
- [40] Yosida, K. Yosida, *Theory Of Magnetism*, 2.Aufl., Springer, Heidelberg, (1998).

[41] C. Zener, Phys. Rev. **81**, 440 (1950).

[42] C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Prof. Dr. Gross für die Möglichkeit bedanken, am Walther-Meissner-Institut eine Diplomarbeit anzufertigen. Die Diskussionen mit ihm waren sehr hilfreich.

Dr. Lambert Alff sei für die sehr gute Betreuung dieser Arbeit gedankt. Er hatte jederzeit ein offenes Ohr für Probleme und half stets, diese zu lösen.

Dr. Jan Boris Philipp hat mir eine ausführliche Einführung in die Dünnschichttechnik gegeben, die für den Erfolg dieser Arbeit maßgeblich war. Seiner Frau Sonja Pausch sei für den köstlichen Schokoladenkuchen gedankt, der so manche frustrierende Messung wett machte.

Dr. Andreas Erb möchte ich für die Herstellung der Targets und dem Vorbild einer praktizierten Völkerverständigung danken.

Ich möchte auch Dr. Matthias Opel für seine Geduld bei meinen Computerproblemen, die hauptsächlich aus Abstürzen meines Benutzerprofils bestanden, danken. Seine Einführung in die Bedienung des SQUID-Magnetometers war sehr interessant.

Dank gebührt auch Tobias Graf, Hans Hübl und Barbara Baur vom Walter-Schottky-Institut, für das Durchführen und die Betreuung der optischen Messungen und der ESR. Die Diskussionen mit Tobias haben meine Arbeit voran gebracht.

Danken möchte ich Jürgen Simon vom Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Bonn für die Durchführung der TEM-Messungen.

Petra Majewski, Daniel Reisinger und Mitja Schonecke sei für die Betreuung der Messungen, Diskussionen und das schnelle Eingreifen bei so manchen Fehlern während meiner Zeit am WMI gedankt.

Dank möchte ich Thomas Brenninger dafür aussprechen, dass er auch während des größten Stresses ruhig bleibt und deshalb immer konstruktiv zur Lösung der Probleme beiträgt.

Prof. Dr. B. S. Chandrasekhar, Dr. Matthias Opel, Jürgen Schuler und Bettina Welter sei gedankt, dass sie mich in ihr Büro aufgenommen haben und dafür gesorgt haben, dass meine Diplomarbeit in einer freundlichen Atmosphäre angefertigt werden konnte.

Danken möchte ich auch meinen Diplomandenkollegen Stefanie Wagner, Stephan Geprägs, Heribert Knoglinger und Georg Wild für Hilfe und Diskussionen.

Zum Schluss möchte ich meinen Eltern danken, die mir durch ihre finanzielle und moralische Unterstützung das Studium der Physik ermöglicht haben. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.