Ferromagnetismus bei Raumtemperatur in mehrphasigen (Ga,Mn)N Schichten und Heterostrukturen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Dong-Du Mai
aus Sàigòn, Việtnam

Göttingen, 2009

D7

Referent: Frau Prof. Dr. A. Rizzi
Korreferent: Frau Prof. Dr. A. Bonanni
Tag der mündlichen Prüfung: 15.07.2009

Die klitzekleine Einzigkeit,
mein's Seins ist die Zerrissenheit.
Nur manchmal reicht es mir die Hand:
Bin der, der sucht und doch nicht fand!
...
Der Vorhang fällt und ich versinke,
in Dank - bevor ich wende mich
zum Abschied. Ein hochmutes Winken:
Oh doch! Ich finde - finde mich.

(Ulrich Pennig)

meiner Familie

Abstract

- en -

(Ga,Mn)N is a GaN-based dilute magnetic semiconductor (DMS) and thus a promising system for semiconductor spintronic applications. Within the scope of this thesis thin layers of Mn doped GaN were grown by radio-frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy (MBE) under various growth conditions and characterized with respect to their structural and magnetic properties. Structural characterizations exhibit a mediocre crystal quality which leads - in certain cases - to the formation of frustrated antiferromagnetic coupling and thus spin-glass behavior among the Mn atoms. Ferromagnetism at room temperature could not be achieved as Mn impurities could not be incorporated in such quantity to establish the Mn-Mn interaction (double-exchange) without precipitation.

Although the first results could elucidate the parameter space of Mn incorporation it was not possible to establish room temperature ferromagnetism in (Ga,Mn)N thin layers. Due to the fact that increasing the Mn incorporation leads to formation of precipitates it is essential to make other approaches. By replacing the Si(111) substrate with GaN template the crystal quality of the MBE grown layers increases noticeably. (Ga,Mn)N thin layers with 3% Mn concentration grown on templates exhibit ferromagnetic behavior at room temperature. Measured magnetization of about 10^{-3} μ_B per Mn atom leads to the assumption that only a fractional amount of incorporated Mn are involved in ferromagnetic coupling. Further investigations shall clarify the influence of (Al,Ga)N/(Ga,Mn)N heterojunctions on Mn incorporation and magnetization. The grown heterostructures exhibit not only a strong increase in magnetization but also an increase of the coercive field by a factor of 20. Mechanical strain and band bending effects at the heterojunctions however does not seem to have a direct influence on Mn incorporation and thus the Mn-Mn ferromagnetic coupling. The magnetism appears to be stabilized locally and does not depend on the layer thickness. Further analysis by TEM, EDX and analysis of the SQUID data reveal several magnetic phases in the (Ga,Mn)N layer: a superparamagnetic phase with a uniaxial anisotropy and a blocking behavior at $T_B \approx 8$ K composed of MnGa nanoclusters with an average diameter of 1.25 nm and a magnetic moment of 210 μ_B/cluster, a room-temperature ferromagnetic phase of high coercivity consisting of large accumulations of MnGa clusters (100 nm diameter) and a ferro/paramagnetic phase of dilute Mn in GaN with $T_C \approx 12$ K and a magnetic moment of 2 μ_B/Mn. The latter corresponds to current theoretical calculations which predict no room-temperature ferromagnetism for (Ga,Mn)N with Mn concentrations below 20%.

Through this investigation a better understanding of the growth, Mn incorporation process and magnetic behaviour of (Ga,Mn)N layers and heterostructures could be achieved. However the results also indicate that (Ga,Mn)N DMS does not seem to be praticable for spintronic applications, but MnGa as layers or precipitations in GaN still have a certain potential as spin-injectors.

-

Abstract
- de -

(Ga,Mn)N ist ein prominenter Vertreter der verdünnten, magnetischen Halbleiter (Diluted Magnetic Semiconductor) auf III-N Basis und damit ein vielversprechendes System für Halbleiter Spintronic Anwendungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Mn dotierte GaN Schichten mit Hilfe von Plasma unterstützter Molekularstrahlepitaxie (MBE) unter verschiedenen Wachstumsbedingungen hergestellt, um sie auf ihre strukturellen und magnetischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Strukturelle Charakterisierungen mit TEM und XRD zeigen dabei eine durchschnittliche Kristallqualität, welche - in einigen Fällen - zur Bildung von Spin-Glas-Kopplungen unter den Mn-Atomen führt. Ferromagnetismus bei Raumtemperatur konnte nicht erreicht werden, da Mn-Ionen nicht in der Menge eingebaut werden können, um die Mn-Mn Wechselwirkung (Doppel-Austausch) zu aktivieren, ohne dabei Ausscheidungen zu verursachen. Anhand dieser Ergebnisse konnte der Mechanismus des Mn-Einbaus, der Mn-Mn Wechselwirkung und - allgemein - des Wachstumsprozesses von (Ga,Mn)N besser verstanden werden.
Obwohl mit diesen ersten Ergebnissen der Parameterraum für optimales (Ga,Mn)N Wachstum bestimmt werden konnte, ist es nicht möglich, Raumtemperatur Ferromagnetismus in diesen Schichten zu etablieren. Die Tatsache, dass mit höherem Mn-Einbau die Bildung von Mn-Ausscheidungen gefördert wird, macht es notwendig, auf andere Ansätze zurück zu greifen. Mit dem Wechsel von Si(111)-Substraten auf GaN Template-Schichten konnte die Kristallqualität der gewachsenen Schichten entscheidend gesteigert werden. Bis zu 3% Mn dotiertes GaN zeigt dann ferromagnetische Eigenschaften bei Raumtemperatur. Die dabei gemessene geringe Magnetisierung lässt die Vermutung zu, dass nur ein Bruchteil der eingebauten Mn-Menge an der ferromagnetischen Kopplung beteiligt ist. Im weiteren Verlauf der Untersuchung werden Einflüsse von (Al,Ga)N/(Ga,Mn)N-Heterogrenzflächen auf Mn-Einbau und Magnetisierung hin untersucht. Die gewachsenen Heterostrukturen weisen reproduzierbar nicht nur einen bis zu 40-fach stärkeren Anstieg in der Magnetisierung auf, sondern auch eine 20-fache Vergrößerung des Koerzitivfeldes. Mechanische Verspannungen und elektronische Bandverbiegungseffekte an der Heterostrukturgrenze scheinen jedoch keinen direkten Einfluss auf Mn-Einbau und damit auf die ferromagnetische Kopplung zu haben. Die Magnetisierung scheint nur in bestimmten Bereichen der Probe vorhanden zu sein und ist unabhängig von der gewachsenen Schichtdicke. Weitere Untersuchungen durch TEM, EDX und Analysen der SQUID-Daten deuten auf mehrere magnetische Phasen in der (Ga,Mn)N Schicht hin: eine superparamagnetische Phase mit uniaxialer Anisotropie und einem Blocking-Verhalten bei $T_B \approx 8$ K bestehend aus MnGa-Nanoausscheidungen mit einem mittleren Cluster-Durchmesser von 1.25 nm und einem magnetischen Moment von 210 μ_B/Cluster, eine ferromagnetische Phase bei Raumtemperatur mit hoher Koerzivität bestehend aus großen Ansammlungen von MnGa-Ausscheidungen (100 nm Durchmesser) und schließlich eine ferro/paramagnetische Phase getragen durch verdünntes Mn in GaN mit einer Curie-Temperatur von $T_C \approx 12$ K und einem magnetischen Moment von 2 μ_B/Mn. Letztere Ergebnisse entsprechen auch neueren theoretischen Vorhersagen, die keinen Raumtemperatur-Ferromagnetismus für (Ga,Mn)N mit einer Mn-Konzentration unterhalb von 20% erwarten.
Durch die Untersuchung des Wachstums sowie des Mn-Einbauprozesses und der magnetischen Eigenschaften von (Ga,Mn)N Schichten und Heterostrukturen konnte ein besserer Zugang mit tiefergehendem Verständnis zu diesem Materialsystem erreicht werden. Jedoch zeigen die Ergebnisse auch, dass (Ga,Mn)N DMS nur bedingt für Spintronik Anwendungen geeignet ist. Allerdings könnte MnGa als Schicht oder Ausscheidungen in GaN ein Potential als Spininjektor besitzen.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Theorie der verdünnten magnetischen Halbleiter **3**
2.1 Elektronische Zustände von Mn in GaN . . . 3
2.2 Kopplungsmechanismen in (Ga,Mn)N . . . 6
2.3 Fermi-Niveau und magnetische Kopplung . . . 8
2.4 Magnetische Perkolation . . . 9
2.5 Entmischung in (Ga,Mn)N . . . 10
Fazit . . . 13

3 Epitaxie und in-situ Analyse von Mn-dotiertem GaN **15**
3.1 Grundlagen der Molekularstrahl-Epitaxie . . . 15
3.2 MBE & RHEED von GaN . . . 23
3.3 (Ga,Mn)N-Epitaxie . . . 33

4 Experimentelle Analyse-Methoden **35**
4.1 Supraleitendes Quanteninterferenz-Magnetometer (SQUID) . . . 35
4.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . . 42
4.3 Ergänzende Mess- & Analyse-Methoden . . . 44
4.3.1 PL . . . 44
4.3.2 XRD . . . 45

5 Single-Layer (Ga,Mn)N DMS **47**
5.1 Eigenschaften von hochverdünntem (Ga,Mn)N . . . 48
5.2 Untersuchungen an (Ga,Mn)N mit höherem Mn-Einbau . . . 50
Résumé . . . 55

6 (Al,Ga)N/(Ga,Mn)N-Heterostrukturen **57**
6.1 Analyse der feldabhängigen Magnetisierung . . . 61
6.2 TEM-Strukturuntersuchung . . . 67
6.3 Analyse der temperaturabhängigen Magnetisierung . . . 69
6.4 Untersuchung der bei Raumtemperatur ferromagnetischen Mn-Phase . . . 73
Résumé . . . 77

7 Zusammenfassung **81**

Anhang A: Anmerkungen zu den Proben G0429 & G0580 **85**

Anhang B: Anmerkungen zur SIMS-Messung an G0429 **87**

Anhang C: Anmerkungen zur Anisotropie der SPM-Cluster **89**

Anhang D: Überblick über die (Ga,Mn)N-Proben 91

Anhang E: Betrachtung der Einheiten und Konstanten im Gauß- & SI-System 95

Abkürzungsverzeichnis 97

Abbildungsverzeichnis 100

Literaturverzeichnis 106

1 Einleitung

Die Spinelektronik (kurz Spintronik) hat seit über zwei Dekaden intensive Forschungstätigkeit erfahren, nachdem mit der Entdeckung des *GMR-Effektes*[1, 2] im Jahre 1988 der Grundstein für dieses Forschungsfeld gelegt worden war. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde die Ladung und der Spin von Elektronen immer getrennt voneinander betrachtet. In konventionellen elektronischen Bauelementen wie FETs (kurz für Field Effect Transistors) werden Ladungen mit Hilfe von elektrischen Feldern manipuliert, wobei der Spin keine Rolle spielt. In der Datenspeichertechnologie wiederum findet nur der Elektronenspin in seiner makroskopischen Form (etwa in der Magnetisierung eines Ferromagneten) Anwendung. Erst mit *GMR* zeigt sich, dass eine Steuerung des Elektronenflusses auch durch die Ausnutzung des Elektronenspins möglich ist - Spintronik. Ein Spin-Transistor[3] könnte etwa über magnetische Kontakte spinpolarisierte Ströme injizieren bzw. detektieren, während im dazwischen liegenden Kanal (einem zweidimensionalen Elektronengas - kurz 2DEG) eine Manipulation der Spinorientierung über den Rashba-Effekt durch eine Gate-Elektrode erfolgen würde. Dadurch könnten etablierte Bauelemente um Eigenschaften wie Programmierfähigkeit und/oder Nicht-Flüchtigkeit erweitert werden. Experimentell konnte bisher nur die Spininjektion realisiert werden. Dabei wurde gezeigt, dass verdünnte magnetische Halbleiter[4] (kurz DMS für Dilute Magnetic Semiconductor) in der Mehrzahl auf GaAs-Basis[5, 6] als Spininjektor geeigneter als ferromagnetische Metalle[7] erscheinen. Allerdings waren die erreichbaren *Curie-Temperaturen* T_C von (Ga,Mn)As auf den Bereich bis etwa 100 K begrenzt[8]. Durch Dotierung und Nachbehandlung des Materials ist inzwischen die maximal erreichte T_C auf etwa 170 K gestiegen[9, 10]. Die ferromagnetische Kopplung bei Raumtemperatur, eine wichtige Vorausetzung für die technische Anwendbarkeit der Spintronik, konnte also nicht von (Ga,Mn)As erfüllt werden[11].
Zu Beginn des neuen Jahrtausends wurden dann theoretische Arbeiten vorgestellt, die einen vielversprechenden Einsatz eines anderen III-V-Systems in der Spintronik voraussagten[12, 13]. (Ga,Mn)N-DMS erschien vielen als vielversprechende Alternative, da unter bestimmten Vorraussetzungen Mn-dotiertes GaN, dessen wesentlicher Unterschied zum (Ga,Mn)As die kleinere Gitterkonstante ist, welche eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Mn-Atomen erlauben würde, eine T_C oberhalb Raumtemperatur aufweisen würde und der Spintransport durch die erwiesenermaßen hohe Kohärenzlänge von GaN gegeben zu sein scheint[14]. Diese Theorie wurde zum Stein des Anstoßes für viele experimentelle Arbeiten sowie weiterführende theoretische Entwicklungen. Allerdings zeichneten die Ergebnisse der Untersuchungen kein klares Bild der magnetischen Eigenschaft von (Ga,Mn)N[15]. So wurde die Kopplung zwischen Mn-Atomen mal als antiferromagnetisch[16, 17], als paramagnetisch[18] oder als ferromagnetisch mit einer T_C weit oberhalb der Raumtemperatur beschrieben, wobei letztgenannte Wechselwirkung sowohl durch Ausscheidungen[19] als auch durch verdünntes Mn in GaN[20, 21]...[22, 23, 24]...[25] verursacht worden sein könnte. Einige Resultate sprachen sich dafür aus, dass der Antiferromagnetismus nur durch Präzipitationen ausgelöst wurde[26, 27] und bestätigten ihrerseits ausscheidungsfreies (Ga,Mn)N als DMS. Diese Annahme schien durch experimentelle Arbeiten zur Spininjektion[28] unter hohen Magnetfeldern von der (Ga,Mn)N-Schicht in (In,Ga)N-Quantentöpfe und der indi-

rekten Bestätigung der Spinpolarisation durch die Emission zirkular-polarisierten Lichts untermauert werden zu können. Weiterführende theoretische Arbeiten[29, 30] zeigten jedoch, dass durch die unzureichende Beschreibung des System mittels *mean-field*-Näherung die ursprünglich berechnete Mn-Konzentration von 5% (bei einer Löcherkonzentration von $3.5 \cdot 10^{20}$ cm^{-3}) für eine ferromagnetische Kopplung bei Raumtemperatur nicht ausreichend ist. Mit Einbeziehung der Betrachtung einer statistischen Mn-Verteilung in GaN sowie einer starken Lokalisierung der Mn-Zustände erfolgte unter Berücksichtigung der Kurzreichweitigkeit des für die Kopplung verantwortlichen *Doppelaustauschs* eine neue Abschätzung der Mindestkonzentration auf 20%[31]. Experimentell wurden diese theoretischen Arbeiten dahingehend bestätigt, dass mit Hilfe der Molekularstrahl-Epitaxie gewachsene, ausscheidungsfreie (Ga,Mn)N-Schichten bei 6.3% Mn-Konzentration lediglich eine T_C von 8 K[32] erreichten. Damit erschien es fraglich, ob der oft beobachtete Ferromagnetismus in den experimentellen Arbeiten tatsächlich durch verdünntes Mn in GaN erklärt werden konnte. Vielmehr würden nicht nachgewiesene Nanocluster zur Erklärung in Frage kommen[33, 34]. Die Erweiterung des theoretischen Ansatzes um die Möglichkeit einer Entmischung bedingt durch die attraktive *Coulomb-Wechselwirkung* der Mn-Atome zueinander konnte allerdings den Grenzwert von 20% ein wenig senken, indem die Annahme gemacht wurde, dass lokale (Ga,Mn)N-Bereiche mit hoher Mn-Konzentration ausreichen würde, die ferromagnetische Kopplung zu stabilisieren, solange diese Bereiche über Mn-Perkolationspfade miteinander verbunden sind[35, 36].
Zum aktuellen Zeitpunkt ist somit weder theoretisch noch experimentell eindeutig geklärt, ob (Ga,Mn)N ein DMS bei Raumtemperatur darstellt und inwieweit seine Eignung für Spintronik-Anwendung gegeben ist. Zur Verbesserung dieses Zustands könnte eine detaillierte und systematische Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Wachstumsbedingung, Kristallqualität, Mn-Einbau sowie magnetischem Verhalten beitragen. Dieser Motivation folgend dokumentiert die vorliegende Arbeit die Untersuchung an (Ga,Mn)N-Schichten und -Heterostrukturen und die daraus resuktierenden Ergebnisse, die insgesamt zu einem besseren Verständnis des Halbleitersystems (Ga,Mn)N führen könnte. Sie ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 werden die theoretischen Ansätze und Modelle zur Beschreibung von (Ga,Mn)N-DMS vorgestellt. Dies beinhaltet sowohl die zu Beginn gemachten Annahmen zum magnetischen Verhalten als auch die darauf aufbauenden verbesserten Beschreibungen, die durch mehrere experimentelle Beobachtungen bestätigt werden konnten. Kapitel 3 befasst sich mit den thermodynamischen Grundlagen der Molekularstrahl-Epitaxie und beschreibt am Beispiel von GaN und (Ga,Mn)N die möglichen Wachstumsbedingungen. In diesem Zusammenhang wird auch die in-situ Charakterisierungsmethode RHEED vorgestellt, die ein äußerst nützliches Werkzeug zur Analyse und Bestimmung von Wachstumsparametern darstellt. Weitere Charakterisierungsmethoden, die strukturelle und magnetische Eigenschaften dieses Halbleitersystems erfassen, sollen in Kapitel 4 vorgestellt werden. Im darauf folgenden Kapitel werden dann die Ergebnisse der Untersuchung an (Ga,Mn)N Single-Layer gezeigt, die erste Erkenntnisse über die Korrelation zwischen den zuvor erwähnten Parametern liefern. Motiviert durch die Resultate wurden (Al,Ga)N/(Ga,Mn)N-Heterostrukturen gewachsen und charakterisiert, deren Ergebnisse in Kapitel 6 besprochen werden. Die Interpretationen werden schließlich in einem Résumé über das System zusammenfassend in Kapitel 7 behandelt. Hierin spiegelt sich auch die Einschätzung wider, unter welcher Voraussetzung (Ga,Mn)N für Spintronik-Anwendungen weiterhin geeignet erscheint.

2 Theorie der verdünnten magnetischen Halbleiter

In diesem Kapitel sollen grundlegende physikalische Mechanismen und ihre theoretischen Berechnungen erörtert werden, die für das Verständnis der magnetischen Eigenschaften in verdünnten magnetischen Halbleitern (kurz DMS für Dilute Magnetic Semiconductors) von Bedeutung sind. Dies bezieht sich vor allem auf die elektronischen Zustände des Übergangsmetalls sowie seine (statistische) Verteilung im Wirtskristall. Eine realistische Beschreibung dieser Parameter würde eine Aussage über die Fähigkeit des Systems zu ferromagnetischer Kopplung erlauben. Es wird sich im Laufe des Kapitels zeigen, dass die zu Anfang aufgestellten theoretischen Ansätze zur Beschreibung von DMS für (Ga,Mn)N nur bedingt zutreffend sind, weil zum Beispiel die Kurzreichweitigkeit der Austauschkopplung nicht berücksichtigt wurde. Das magnetische Verhalten von (Ga,Mn)N wird sowohl aus theoretischer als auch aus experimenteller Sicht bis heute kontrovers diskutiert.

2.1 Elektronische Zustände von Mn in GaN

Entsprechend der Theorie für isolierte Übergangsmetalle im Halbleiter[37] wird das elektronische Spektrum dieser Verunreinigungen im III-V Halbleiter GaN bestimmt durch die Struktur der chemischen Bindungen (Hybridisierung) zwischen den kristallfeld- und austausch-aufgespalteten 3d-Orbitalen der Übergangsmetalle und den p-Orbitalen der Valenzelektronen. Das magnetische Verhalten wird dabei durch Coulomb- und Austausch-Wechselwirkung zwischen den am Mn lokalisierten 3d-Elektronen hervorgerufen.
Um die elektronischen Zustände des Mn besser zu verstehen, wird eine Betrachtung der Molekülorbitaldarstellung nach Zunger[37] vorgeschaltet (siehe Abb. 2.1). Am rechten Rand der Abbildung sind die spinaufgespalteten (+/-) p-artigen t_{2g}-Zustände (p_x, p_y, p_z) der Ga-Leerstelle dargestellt, die von einem Mn-Atom besetzt werden soll. Zu sehen sind die drei p-Elektronen des Stickstoffs sowie die zwei s-Elektronen und ein d-Elektron des Mn-Ions, die an die Matrix abgegeben werden müssen, damit das Mn einen Ga-Platz einnehmen kann[1]. Die s-Elektronen des Stickstoffs sind nicht mehr abgebildet. Die noch nicht hybridisierten d-Zustände des Mn sind am linken Rand der Abbildung zu sehen. Diese Zustände sind durch das Kristallfeld des Wirtskristalls in drei entartete Zustände mit t_{2g}-Symmetrie, die aus Linearkombinationen der Orbitale d_{xy}, d_{yz} und d_{zx} gebildet werden, und zwei entartete Zustände mit e_g-Symmetrie, die aus Linearkombinationen von d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ bestehen, aufgespalten, welche aufgrund der Austauschwechselwirkung weiter in SpinUp- und SpinDown-Zustände aufgespalten sind. Die energetischen Zustände nach der Hybridisierung werden in der Mitte dargestellt. Diese findet zwischen den p-artigen t_{2g}-Zuständen der Leerstelle und den d-artigen t_{2g}-Zuständen des Mn statt. Dagegen bleiben

[1] Ga: [Ar] $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^1$ - N: [He] $2s^2$ $2p^3$ - Mn: [Ar] $3d^5$ $4s^2$

die e_g-Levels unangetastet, weil das GaN keine lokalisierten e_g-Zustände in diesem Energiebereich besitzt. Die zweifach entarteten e_g-Zustände bilden dabei ein nichtbindendes Dublett und die dreifach entarteten t_{2g} ein bindendes Pseudotriplett. Theoretischen Berechnungen zufolge beträgt diese Aufspaltung etwa 1.2 eV[38]. Während im Zinkblende GaN die t_{2g}-Symmetrie ein echtes Triplett ist, besteht das Pseudotriplett des t_{2g} im Wurtzit GaN aus einem Dublett und einem um 0.1 eV erhöhten Singlett. Diese Aufspaltung ist nahezu unabhängig davon, in welchem Ladungszustand Mn sich befindet.

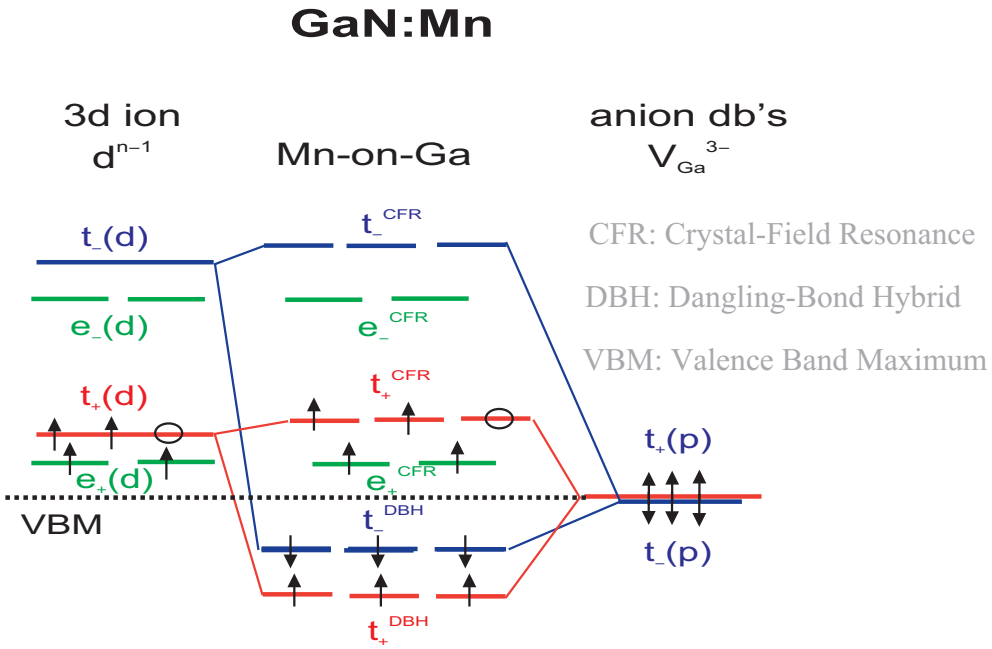


Abbildung 2.1: [37] Termschema nach Zunger für (Ga,Mn)N.
Rechts: Abgebildet sind die p-artigen t_{2g}-Zustände (p_x, p_y, p_z) der Ga-Leerstelle. Die Zustände sind spinaufgespalten (+/-) und mit den Valenzelektronen (5 N & 3 Mn) bereits auf die s-artigen und p-artigen t_{2g}-Zustände verteilt (s-artige Elektronen des Stickstoffs sind nicht mit abgebildet!).
Links: Die d-artigen Zustände des Mn sind bereits kristallfeld- und spin-aufgespalten, aber noch nicht hybridisiert; dabei sind 3 Elektronen (2 s & 1 d) schon an die Matrix (also rechts auf die Leerstelle) abgegeben. Durch das Kristallfeld sind die d-Zustände in die zweifach entarteten e_g-Zustände (d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$) und die dreifach entarteten t_{2g}-Zustände (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) aufgespalten.
Mitte: Mn nach der Hybridisierung bleiben e_g-Zustände unverändert (keine Hybridisierung mit den Valenzband p-Zuständen). Die t_{2g}-Zustände des Mn formen die bindenden Zustände t_{2g}^{CFR} (lokalisiert im gap => Störstellenband) und die antibindenden Zustände t_{2g}^{DBH} (lokalisert im Valenzband).

Die beiden zuletzt genannten Typen werden als t_{2g}^{CFR} (*Crystal Field Resonance*), in welcher die d-Komponenten dominieren, und t_{2g}^{DHB} (*Dangling Bond Hybrid*), der durch den überwiegenden Beitrag des p-artigen Valenzbandes gekennzeichnet ist, bezeichnet. Von besonderer Bedeutung ist hier die relative Position der CFR-Zustände gegenüber dem Valenzband. Im Falle von GaN liegt der CFR-Level tief im Bandgap. Diese Natur des t_{2g}-Levels mitten im verbotenen Bereich wurde sowohl experimentell[39] bestimmt als auch theoretisch von mehreren Autoren[40, 13, 41, 42, 43, 44] vorhergesagt. Unter diesen Bedingungen kann sich somit ein d-artiges Störstellenband im Bandgap von GaN herausbilden.

Ein substitutionelles Mn auf einem Ga-Platz im intrinsischen GaN agiert als ein einfacher Akzeptor, da es - bedingt durch die kovalente Bindung - nur vier d-Elektronen auf das e_g-Duplett bzw. t_{2g}-Pseudotriplett verteilen kann. Damit ist das t_{2g}-Level nur teilweise gefüllt, und das subsitutionelle Mn befindet sich im neutralen Akzeptorzustand $Mn^{3+}(d^4)$. Aus dieser Überlegung heraus kann das Fermi-Level E_F nur im 3d-Störstellenband auf der Höhe des t_{2g}-Pseudotripletts liegen. Berechnungen mit Hilfe von *Local Spin Density Approximation* (LSDA) für eine große Einheitszelle mit 72 Atomen[2] von *Boguslawski et al.*[38] gehen hierbei von einer Position 1.7 eV über dem Valenzbandmaximum aus, was sich mit experimentellen Daten[45] (1.8 eV) gut deckt. Im Falle einer Kodotierung und/oder bedingt durch Defekte kann sich die Fermi-Energie und damit der Ladungszustand des Mn verändern. Dabei kann Mn Zustände von d^2 bis d^5 (d.h. Mn^{5+} bis Mn^{2+}) einnehmen (Abb. 2.2). Die d^5 bedeutet, dass Mn durch Einnahme eines weiteren Elektrons seine t_{2g}(SpinUp)-Zustände komplett gefüllt bekommt und somit E_F nicht mehr im Störstellenband sondern darüber liegt. Entsprechend heisst dies für d^2, dass die t_{2g}(SpinUp)-Zustände komplett leer sind und E_F darunter liegt. Letzterer Zustand würde dazu führen, dass keine magnetische Kopplung zwischen den Mn-Ionen mehr möglich ist. Wird von Kodotierung oder von Defekten abgesehen, zeigt sich Mn als neutraler Akzeptor in seinem d^4-Zustand. Mit einem zu 2/3 gefüllten t_{2g}(SpinUp)-Zustand und leeren SpinDown-Zuständen, wird das Fermi-Niveau im Störstellenband festgehalten. Das System gilt als halbmetallischer Ferromagnet mit einem Moment von $4\,\mu_B$ pro Mn-Atom.

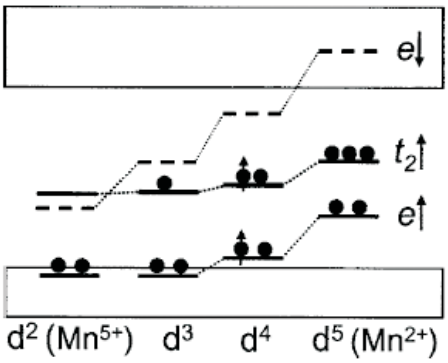


Abbildung 2.2: [38] Berechnete Energie-Level für Ladungszustände von $Mn^{2+}(d^5)$ bis $Mn^{5+}(d^2)$. Für $Mn^{5+}(d^2)$ und $Mn^{4+}(d^3)$ liegen die e_g(SpinUp)-Zustände im Valenzband. Die gestrichelten Linien geben die leeren e_g(SpinDown)-Zustände wieder.

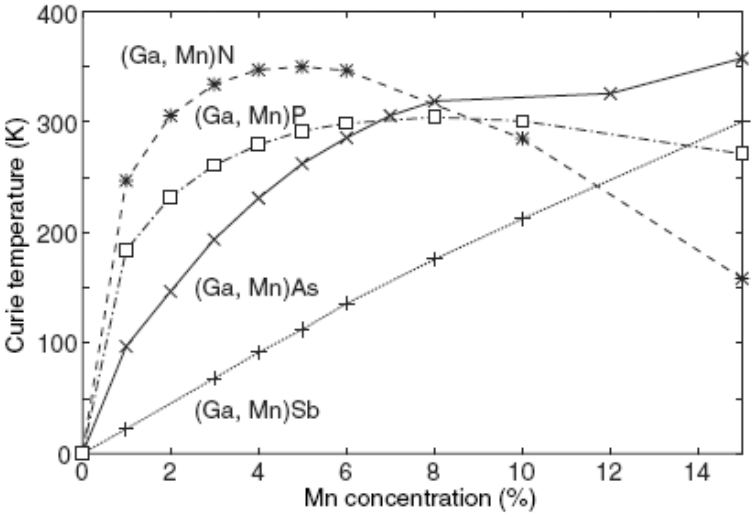


Abbildung 2.3: [30] T_C von Mn dotierten III-V-Halbleitern mit Hilfe von MFA berechnet als Funktion der Mn-Konzentration c.

[2]Die Substitution eines Ga-Atoms durch ein Mn-Atom entspricht demnach einer Konzentration von 2.8%

Mit Hilfe der *Mean Field Approximation* (MFA) lässt sich die *Curie-Temperatur* T_C in Abhängigkeit von der Mn-Konzentration berechnen. Abbildung 2.3 zeigt mögliche T_C^{MFA} von (Ga,Mn)N im Vergleich zu ähnlichen III-V-Halbleitern. Aus dieser Betrachtung mit den entsprechenden Annahmen heraus scheint Mn dotiertes GaN demnach die beste Voraussetzung als DMS-Material zu besitzen. Mit 2% Mn-Konzentration ist das System bereits ferromagnetisch bei Raumtemperatur. Für Konzentrationen bis 5% kann grob eine $\sqrt{c}$-Abhängigkeit festgestellt werden.

2.2 Kopplungsmechanismen in (Ga,Mn)N

Die theoretischen Resultate[30, 43, 46] in diesem Abschnitt sind Ergebnisse von sog. *ab-initio* Berechnungen basierend auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT). So wie im vorhergehenden Abschnitt werden auch hier die elektronischen Wechselwirkungen durch LSDA beschrieben. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Berechnungen vorgestellt und deren Interpretationen diskutiert.

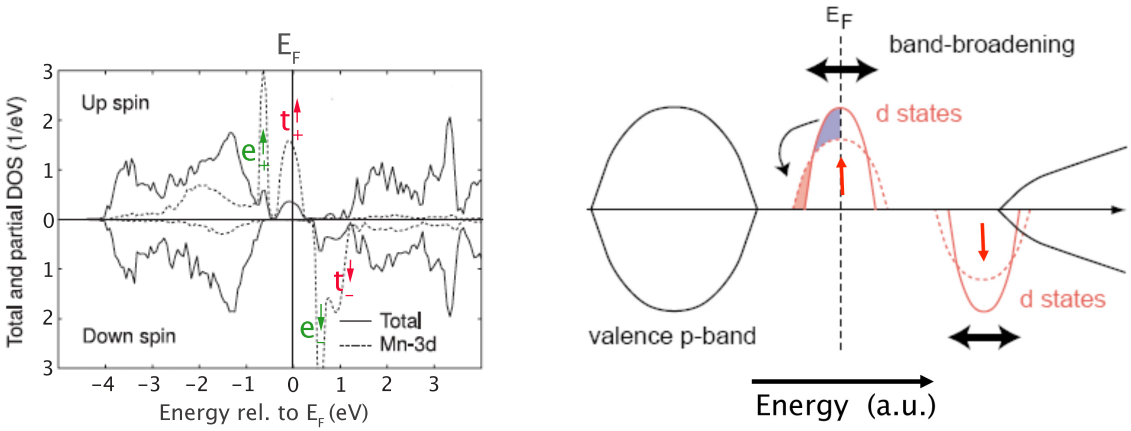


Abbildung 2.4: [46]
Links: Zustandsdichte (DOS) von (Ga,Mn)N mit 5% Mn-Einbau. Die durchgezogene Linie zeigt die mittlere DOS des gesamten Systems an, während die gestrichelte Linie die lokale DOS des Mn-Atoms darstellt.
Rechts: Entsprechend der Verbreiterung des Störstellenbandes mit steigender Konzentration der parallel ausgerichteten Mn-Ionen werden Zustände zu niedrigeren Energien verschoben. Dies führt zu einem Energiegewinn, solange das Fermi-Niveau E_F sich im t_{2g}-Band befindet.

Die Abbildung 2.4 (links) zeigt die berechnete Zustandsdichte (*Density Of States*) für ein System mit 5% Mn substitutionell auf Ga-Plätzen verbaut. Die obere Kurve stellt die SpinUp-DOS, die untere die SpinDown-DOS dar. Hierbei dominiert über einen weiten Bereich die DOS von GaN, da die nach der Hybridisierung entstandenen (antibindenden) t_{2g}^{DHB}-Zustände durch den überwiegenden Beitrag des p-artigen Valenzbandes gekennzeichnet ist. Nur an den Bandextrema und im Gap zeigt sich das Mn durch seine lokalisierten d-Zustände (nichtbindende e_g-Zustände sowie bindende t_{2g}^{CFR}-Zustände). Im Ladungszustand Mn^{3+} sind die e_g(SpinUp)-Level komplett gefüllt und die t_{2g}(SpinUp) zu 2/3 besetzt, während alle SpinDown-Zustände leer bleiben, so dass das Fermi-Niveau

(in Abbildung 2.4 auf 0 eV gelegt) in das Störstellenband fällt. Dies ist die Voraussetzung für die jetzt folgende Betrachtung der magnetischen Wechselwirkung, welche als *Doppelaustausch* Mechanismus im rechten Teil der Abbildung 2.4 schematisch dargestellt ist. Diese 1951 von *Zener*[47] propagierte indirekte Wechselwirkung beschreibt eigentlich das Verhalten von Mn d-Elektronen in Perowskiten. Dieses Modell lässt sich jedoch auch sehr gut auf bestimmte DMS-Systeme anwenden. Dabei geht Zener zum einen davon aus, dass Leitfähigkeit und Ferromagnetismus in diesen Systemen eng miteinander verbunden sind und zum anderen, dass das für die Elektronenbewegung notwendige "Hopping" der d-Elektronen nur dann geschieht, wenn die Elektronenzustände im Störstellenband parallel ausgerichtet sind.
Auf das (Ga,Mn)N-System bezogen bedeutet dies eine parallele Ausrichtung vieler Mn t_{2g}(SpinUp)-Zustände, wenn ein "Hopping" von Elektronen ermöglicht werden soll. Das wiederum führt zu einer Vergrößerung der Konzentration c an t_{2g}(SpinUp)-Zuständen im Vergleich zum "vorher" ungerichteten System, welches eine generelle Verbreiterung der d-Zustände nach sich zieht. Sie geht wie bereits beschrieben mit $\sqrt{c}$ einher[46]. Liegt nun das Fermi-Niveau im Störstellenband, kann diese Verbreiterung einen Energiegewinn für das gesamte System bedeuten. Somit verhält es sich nach Außen hin wie ein Ferromagnet. Das von *Zener* postutlierte "Hopping" kann hierbei auch als "virtuelles Hopping" verstanden werden.

Wenn jedoch das Fermi-Level nicht im Störstellenband sitzt, sondern darüber wie im Fall für Mn^{2+}-Ionen, so bewirkt eine Vergrößerung der t_{2g}(SpinUp)-Zustände und die daraus resultierende Verbreiterung der d-Zustände keinen effektiven Energiegewinn. Ein solches System würde also nicht ferromagnetisch koppeln wollen. Für diesen Fall kann es Energie aus antiferromagnetisch zueinander orientierten Mn-Paaren mittels sog. *Superaustausch* gewinnen. Die Abbildung 2.5 zeigt einen solchen schematischen Aufbau mit zwei antiparallel zueinander befindlichen (benachbarten) Mn-Ionen $\vec{S_i}$ und $\vec{S_j}$. Erfolgt nun eine Hybridisierung der d(SpinUp)-Zustände von $\vec{S_i}$ mit den d(SpinUp)-Zuständen von $\vec{S_j}$ und umgekehrt, so bilden sich "kovalent-bindende" und "antibindende" Zustände aus. Dadurch werden die energetisch tiefer liegenden d-Zustände nach unten und die höher liegenden nach oben gedrückt. Dies führt zu einem Energiegewinn, solange das Fermi-Niveau E_F zwischen diesen Zuständen liegt. Es kann gezeigt werden, dass dieser mit c skaliert[46]. Im Vergleich mit dem *Doppelaustausch*, welcher die ferromagnetische Kopplung favorisiert, ist der Energiegewinn jedoch geringer. Schließlich geht beim *Doppelaustausch* die Verbreiterung des Störstellenbandes und damit der Energiegewinn mit $\sqrt{c}$ einher.

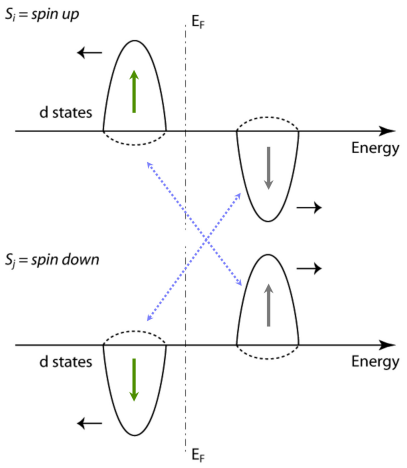


Abbildung 2.5: [46] Skizze des *Superaustausch* Mechanismus mit den Zustandsdichten zweier Verunreinigungen $\vec{S_i}$(up) und $\vec{S_j}$(down)

Die Lage des Fermi-Niveaus ist also von entscheidender Bedeutung für die magnetische Kopplung in (Ga,Mn)N DMS. Liegt E_F im Störstellenband, wird der *Doppelaustausch* favorisiert, da der Energiegewinn größer ausfällt. Der antiferromagnetische *Superaustausch*

kommt erst dann zum Tragen, wenn E_F sich oberhalb des Störstellenbandes befindet und der Energiegewinn aus dem *Doppelaustausch* nicht verschwindet. Inwiefern diese Problematik von Bedeutung ist, soll im weiteren Verlauf diskutiert werden.

2.3 Fermi-Niveau und magnetische Kopplung

Die folgende theoretische Betrachtung wurde mit Hilfe von *ab initio* LSDA Rechnungen[38] an einer großen Superzelle mit 72 Atomen durchgeführt. Dies bedeutet für den Mn-Einbau auf einem Ga-Platz, dass bereits mit einer einzigen Substitution effektiv eine Konzentration von 2.8% erreicht wird. Für eine Diskussion über die Art der magnetischen Kopplung bzgl. der Fermi-Level Position sind mindestens zwei Mn-Atome und damit 5.6% Mn-Konzentration notwendig. Im Folgenden werden nun die Energien der ferromagnetischen (FM) und antiferromagnetischen (AFM) Anordnung ihrer Spins untersucht. Aus der Energiedifferenz ΔE^{A-F} zwischen AFM- und FM-Zustand lässt sich die Kopplung $J(r)$ durch $\Delta E^{A-F} = \sum_i J(r_i)$ ausdrücken, wobei die Summe über alle beteiligten Nachbarn läuft. Ausgehend von der Annahme, dass die Kopplung durch die lokalisierten d-Zustände von kurzreichweitiger Natur ist, wird der maximale Abstand, bei dem eine Wechselwirkung noch als wahrscheinlich erachtet wird, mit 7.5 Å angegeben, was in dieser Superzelle einer Distanz eines Mn-Ions zu einem acht Plätze entfernten Nachbarn entspricht.

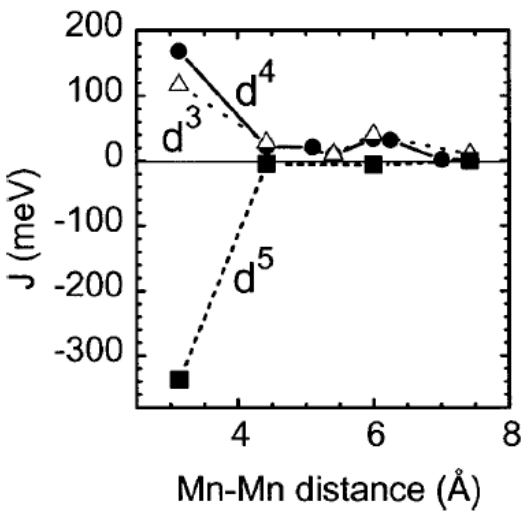


Abbildung 2.6: [38] Kopplungskonstante J als Funktion der Entfernung zweier Mn-Ionen. Berechnet wird J für die Ladungszustände d^5, d^4 und d^3. Die Distanz variiert von 3.13 Å (nächster Nachbar) bis 7.42 Å (achter Nachbar).

Abbildung 2.6 zeigt die berechnete Kopplungskonstante J als Funktion der Mn-Mn Distanz. Im Ladungszustand $Mn^{2+}(d^5)$ sind die t_{2g}-Zustände komplett gefüllt, womit E_F auf eine Position oberhalb des Störstellenbandes geschoben wird. Es wird eine starke aber kurzreichweitige AFM-Kopplung beobachtet. Dieses Ergebnis zeigt damit viel Ähnlichkeit mit dem im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen *Superaustausch* Mechanismus. Anders verhält es sich für die Ladungszustände d^4 und d^3. Beide weisen eine etwas schwächere und ebenfalls kurzreichweitige FM-Kopplung auf, die auch stark abnimmt, sobald die Mn-Mn Distanz über 4 Å geht. Eine weitere Besonderheit ist der große J-Unterschied zwischen d^4 und d^3, welcher darauf hindeutet, dass eine höhere Konzentration an (lokalisierten) Löchern die ferromagnetische Kopplung in (Ga,Mn)N nicht verstärkt, anders als dies z.B. bei (Ga,Mn)As der Fall ist, dessen Kopplung durch den sog. *pd-Exchange* und freie Löcher erfolgt. Auch dieses Ergebnis passt zum beschriebenen Mechanismus des *Doppelaustausch*.

Ausgehend von der Tatsache, dass diese Berechnungen auf einer Superzelle und damit auf geordnete Aufstellung der Mn-Ionen basieren, kann der Einfluss der statistischen Verteilung nicht berücksichtigt werden. Um letztlich ein realistischeres Bild für die Kopplung in (Ga,Mn)N zu erhalten, sollte dieser Aspekt genauer untersucht werden.

2.4 Magnetische Perkolation

Die bisherigen Berechnungen insbesondere bzgl. der Übergangstemperatur T_C basieren auf der *Mean Field Approximation* (MFA) und sind daher nicht imstande, den Einfluss der statistischen Verteilung von Mn in GaN zu berücksichtigen. Schließlich wird bei MFA keine Informationen über den Wechselwirkungsbereich benötigt, da einzig die Summe aller Kopplungskonstanten J_{0i} in der Gleichung

$$T_C \sim \frac{1}{3} c M^2 \sum_{i \neq 0} J_{0i} \tag{2.1}$$

auftaucht. Der Effekt der zufälligen Verteilung und damit die Berücksichtigung der Mn-Mn Abstände müsste mitgenommen werden, um ein realistischeres Bild für (Ga,Mn)N zu erhalten[48, 31, 29]. Zu diesem Zweck wird im Folgenden eine Hybrid-Methode vorgestellt. Im ersten Schritt wird die elektronische Struktur von (Ga,Mn)N basierend auf LSDA mit Hilfe der *Korringa-Kohn-Rostoker Coherent Potential Approximation* (KKR-CPA) berechnet. Um die Unordnung berücksichtigen zu können, wird die Austauschkopplung J_{ij} zwischen zwei Mn-Atomen i und j abstandsabhängig bestimmt. Die aufwändige Rechnung erlaubt dabei eine realistischere Beschreibung von J_{ij}, da erstmalig Mn-Mn-Abstände mit berücksichtigt werden. Ein Vorteil besteht darin, dass die Beschreibung der magnetischen Momente $\vec{M}_i$ und $\vec{M}_j$ im Kristall durch einen "simplen" (klassischen) *Heisenberg Hamiltonian*

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \, \vec{M}_i \vec{M}_j \tag{2.2}$$

wiedergegeben werden kann und somit größere Superzellen (mit einer erheblich größeren Anzahl an Atomen) weniger rechenintensiv werden. Die Abbildung 2.7 zeigt J_{ij} für verschiedene Mn-Konzentrationen. Zu sehen ist die bereits erwartete kurzreichweitige FM-Kopplung, die schnell abfällt, sobald die Distanz mehr als einen nächsten Nachbarn beträgt unabhängig davon, welche Mn-Konzentration vorliegt. Wird zunächst nur die Austauschenergie J_{ij} zwischen zwei direkten Nachbarn betrachtet, so scheint kein Unterschied zwischen der MFA- und dieser Hybrid-Methode erkennbar zu sein. Mit $J_{01} = 13.5\ mRy = 186\ meV$ entspricht sie in etwa dem Betrag, der auch aus MFA-Rechnungen hervorgeht. Da Letztere die Abstände der Mn-Atome zueinander außer Acht lässt und es nicht als möglich erachtet werden kann, dass in einer (Ga,Mn)N Schicht mit 1% Einbau alle Mn-Atome als nächste Nachbarn vorliegen, kann Gleichung 2.1 zur Bestimmung von T_C nicht ausreichen. Ein System ist somit nur dann makroskopisch ferromagnetisch, wenn FM-Kopplungen über den gesamten Kristall aufrecht erhalten werden kann. Dies

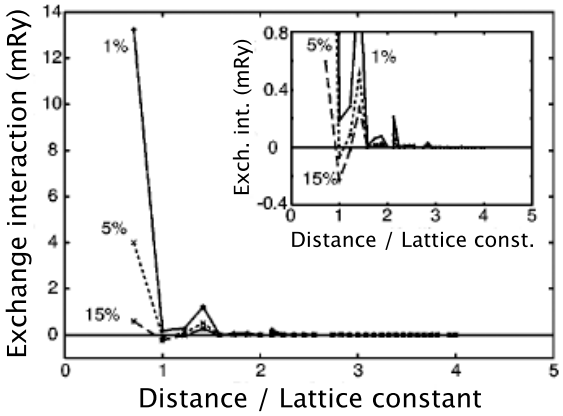


Abbildung 2.7: [29] Austauschkopplung J_{ij} berechnet für verschiedene Mn-Konzentrationen mit KKR-CPA. Im Vergleich zu der anderen Berechnung (Abb. 2.6) ist eine generell schwächere Kopplung festzustellen. Bei etwa 5% Mn und NN-Abstand weist die genauere CPA-Abschätzung eine Kopplung von $J_{01}^{\mathrm{CPA}} = 4$ mRy $= 55$ meV auf, womit sie weit niedriger ausfällt als diejenige der MFA-Abschätzung mit $J_{0i}^{\mathrm{MFA}} = 180$ meV.

ist als Perkolationsproblem nicht nur in DMS-Systemen bekannt[29]. Um diesen Effekt zu berücksichtigen wird nun der *Heisenberg Hamiltonian* (Gleichung 2.2) herangezogen, in dem allerdings nur die Nächste-Nachbar (NN) Wechselwirkung mit einfließt. Ein solches System wäre mit einer Mn-Konzentration von 100% ein perfekter Ferromagnet, während mit steigender Anzahl an nicht-magnetischen Plätzen die FM-Kopplung immer schwächer wird und das System unterhalb einer bestimmten Konzentration (Perkolationsgrenzwert c_p) in die paramagnetische Phase kippt, weil durch die größer gewordene Entfernung die ferrmagnetische Kopplung nicht länger aufrecht erhalten werden kann. Dieser Grenzwert c_p wird im *Nearest-Neighbor* Modell mit 20% Mn-Konzentration angegeben.
Monte Carlo Simulationen (MCS) gelten für diese Betrachtung als geeignetes Mittel. Dabei wurden 30 Mn-Konfigurationen in Betracht gezogen, um eine gute Mittelung gewährleisten zu können. Abbildung 2.8 zeigt die MCS-Ergebnisse im Vergleich zu früheren MFA-Berechnungen.

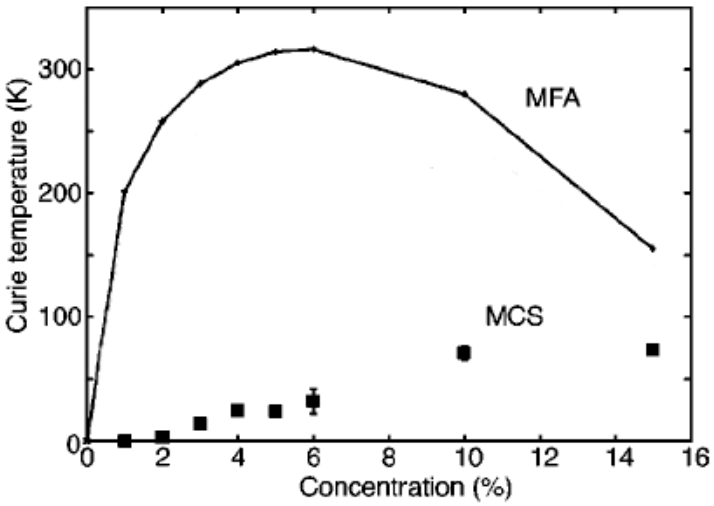


Abbildung 2.8: [29] *Curie-Temperaturen* von (Ga,Mn)N in Abhängigkeit von der Konzentration. MFA-Berechnungen zeigen eine deutliche Überschätzung der T_C, da im Vergleich zu MCS kein Perkolationseffekt berücksichtigt werden kann.

Die Resultate lassen die Vermutung zu, dass mit MFA-Rechnungen die *Curie-Temperatur* besonders bei niedrigen Konzentrationen um ein Vielfaches zu hoch geschätzt wurde. Wird die Abstandsabhängigkeit mit berücksichtigt, zeigt sich eine deutliche Absenkung der T_C. Diese theoretischen Resultate decken sich gut mit einigen experimentellen Veröffentlichungen, jedoch haben andere Gruppen auch Raumtemperatur-Ferromagnetismus nachweisen können. Ob dies von Mn-Ausscheidung herrühren kann, ist nicht mit Sicherheit auszuschließen. Eine Möglichkeit, dass diese FM-Kopplung doch durch verdünntes Mn in GaN hervorgerufen wird, soll im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

2.5 Entmischung in (Ga,Mn)N

Mit dem letzten Abschnitt wird klar, daß ohne Berücksichtigung der statistischen Mn-Verteilung und magnetischen Perkolation die Abschätzung der T_C zu ungenau ausfällt.

Befindet sich die Mn-Konzentration, der entscheidende Parameter für die erwähnten Effekte, nun unterhalb einer bestimmten Perkolationsgrenze - nämlich 20%, so bleibt die erhoffte, starke magnetische Kopplung wegen des zu großen Mn-Mn Abstands aus und das System verhält sich paramagnetisch. Bei den vorhergehenden Berechnungen wurde jedoch außer Acht gelassen, dass die Mn-Verteilung in GaN zwar statistisch jedoch nicht homogen sein muss. Da Übergangsmetalle im Allgemeinen eine geringe Löslichkeit in GaN aufweisen, können sich Entmischungen bilden. Dabei werden lokale Dichteschwankungen im Kristall verstärkt, die sich zu ungeordneten Strukturen entwickeln. Übergangsmetalle (TM) unterstützen diese Betrebungen zusätzlich durch ihre attraktive Wechselwirkung[35] zueinander. Es entstehen so hochkonzentrierte TM-Anreicherungen, die gegebenenfalls miteinander verbunden sind. Im Folgenden wird diese Idee für (Ga,Mn)N angewendet, um zu zeigen, dass in solchen entmischten Bereichen hohe T_C Werte erreicht werden können[35, 36, 49].

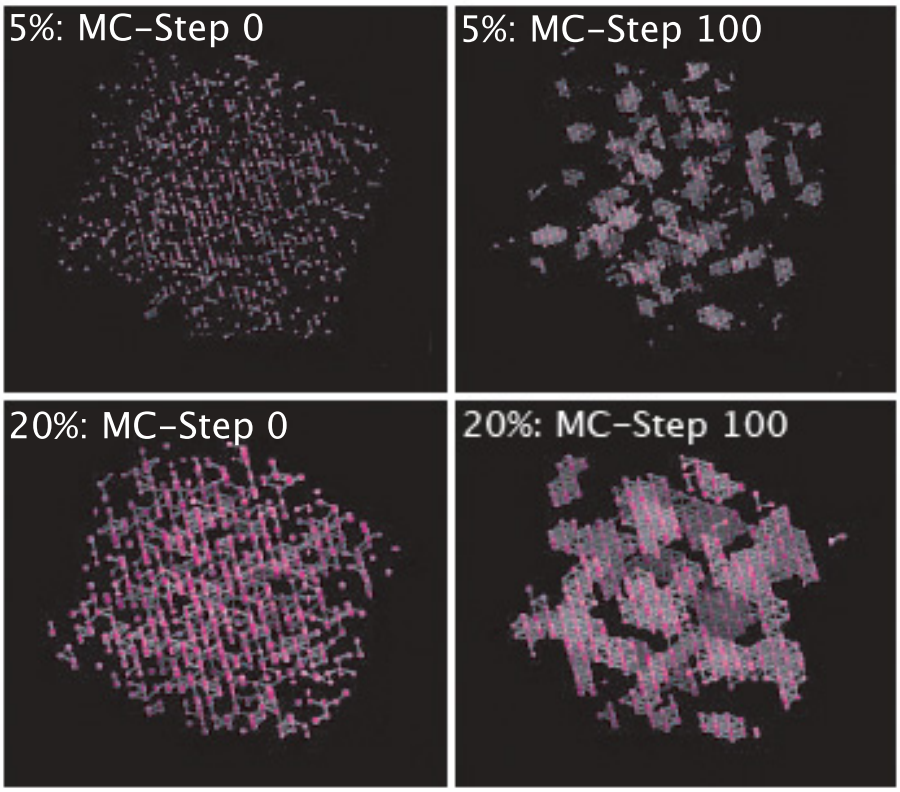


Abbildung 2.9: [35] Mn Konfigurationen in GaN. Die Bilder links zeigen zufällige Mn-Verteilung, was dem Ausgangspunkt der Simulation entspricht. Die Bilder rechts (nach 100 MC-Steps) weisen entmischte Bereiche auf. Für die obere Reihe wurde 5% Mn-Konzentration und für untere Reihe 20% herangezogen. Die Nächste-Nachbar Mn-Mn Paare sind durch Striche miteinander verbunden.

Hierzu werden *Monte Carlo Simulationen* mit 1000 Mn-Atomen in 17x17x17 (bei 5% Mn) bzw. 11x11x11 (bei 20% Mn) fcc Strukturen durchgeführt. Ausgehend von einer statistischen Verteilung der magnetischen Verunreinigung wird zuerst ein Mn-Atom gewählt, das dann an einem zufällig gewählten Nächsten-Nachbarn gesetzt wird. Unter Berücksichtigung des MC-Kriteriums wird die Energiedifferenz zwischen der ursprünglichen Position und der neu gewählten Position berechnet. Nach dem Start der Simulation soll das System bis zum thermischen Gleichgewicht relaxieren.

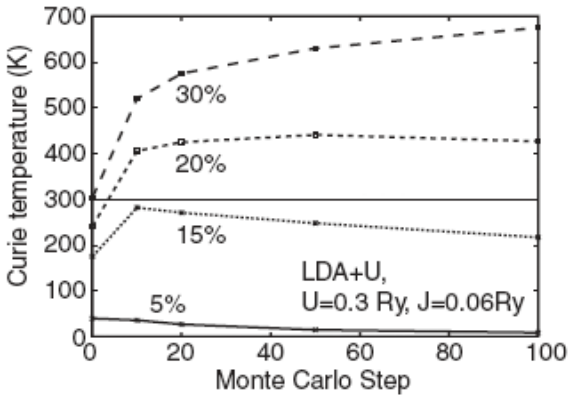


Abbildung 2.10: [35] *Curie-Temperaturen* von (Ga,Mn)N als Funktion der MC-Steps. Für Systeme mit weniger als 20% ist die T_C nun etwas gestiegen, bleibt jedoch weiter unter 300K.

Abbildung 2.9 zeigt die Mn-Positionen in (Ga,Mn)N vor (MC-Step 0) und nach der Entmischung (MC-Step 100) für 5% (oben) und 20% (unten). Zu Beginn ist Mn homogen im System verteilt. Der Perkolationsgrenzwert beträgt 20% für die fcc-Struktur, so dass für beide Konzentrationen kein Perkolationspfad bestehen kann. Nach 100 MC-Schritten kann eine deutliche Entmischung und damit mehr NN-Bindungen festgestellt werden. Allerdings ist bei 5% Mn-Konzentration immer noch kein Perkolationspfad sichtbar, so dass hier kein hohes T_C erwartet werden kann. In der 20% Simulation jedoch finden sich entmischte Strukturen, die untereinander verbunden sind. Hier sollte eine hohe T_C möglich sein. Dabei werden die MC-Sequenzen nach 10, 20, 50 und 100 Schritten unterbrochen und die jeweiligen *Curie-Temperaturen* berechnet. Abbildung 2.10 zeigt diese Ergebnisse. Die Austauschwechselwirkung wurde für Distanzen bis zum 15. Nachbar mit LDA+U wiedergegeben. Anstatt der standard LDA wurde diese Näherung gewählt, um die Überschätzung der AFM-Wechselwirkung bei hohen Konzentrationen zu vermeiden. Zu sehen ist eine deutliche Steigerung der T_C mit fortschreitender Entmischung. Allerdings zeigt das System auch hier nur RT-Ferromagnetismus bei Konzentrationen über 20%. Es wird davon ausgegangen, dass die attraktive Wechselwirkung zwischen Mn-Atomen zur Bildung von kleinen, isolierten Ausscheidungen (Cluster) führen kann, die nur zum Ferromagnetismus beitragen, wenn sie auch über Perkolationspfade miteinander verbunden sind. Die dazu benötigte Mindestkonzentration entspricht dem Perkolationsgrenzwert, und dieser liegt nach wie vor bei 20%.

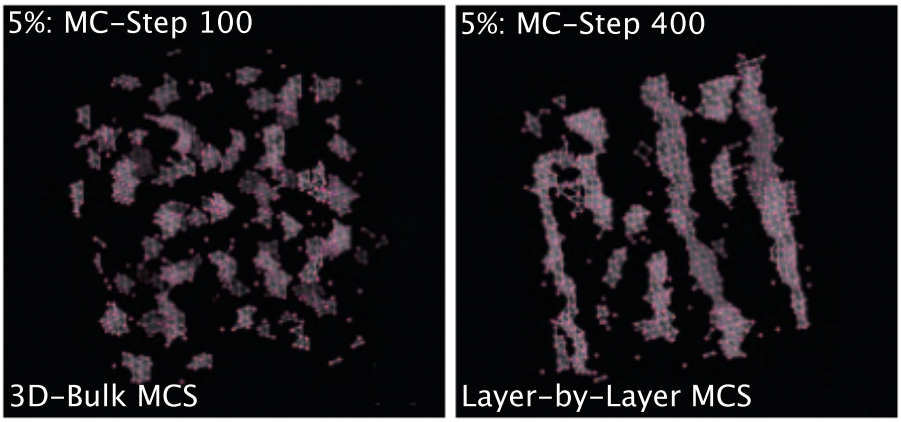


Abbildung 2.11: [36] Entmischung im *Layer-by-Layer* gewachsenen (Ga,Mn)N mit 5% Konzentration. Das Bild links zeigt noch einmal das Mn-Profil im Volumensimulation nach 100 MC-Steps. Rechts sind die neuen Ergebnisse (nach 400 MC-Steps) aus den *Layer-by-Layer* Berechnungen zusehen. Die entmischten Bereiche und auch Ansätze für Perkolationspfade sind sehr deutlich zu erkennen. Die Nächste-Nachbar Mn-Mn Paare sind wieder durch Striche miteinander verbunden.

Inwieweit diese Erkenntnisse sich auf ein epitaktisch gewachsenes System anwenden lassen, zeigt eine Weiterentwicklung dieser Simulation durch *Fukushima et al.*[36]. Dabei wird versucht, das *Layer-by-Layer* Wachstum nachzuempfinden, indem die Parameter nur für jeweils eine Monolage berechnet werden. Die Ergebnisse werden dann festgehalten, wenn die nächste Lage betrachtet wird. So ist die Diffusion auf die jeweilige Oberfläche reduziert, was dementsprechend auch für die NN-Betrachtung gilt. Wird diese Prozedur endlich oft wiederholt, ergibt sich am Ende ein Volumen bestehend aus einzelnen MC-simulierten Schichten. Abbildung 2.11 zeigt ein Vergleich der Ergebnisse der Volumen- und *Layer-by-Layer*-Simulation für 5% Mn-Konzentration in GaN. Das linke Bild zeigt nocheinmal das Mn-Profil der Volumensimulation nach 100 MC-Steps, wie es bereits in Abb. 2.9 zu sehen war. Rechts sind die neuen Ergebnisse (nach 400 MC-Steps) aus den *Layer-by-Layer* Berechnungen dargestellt. Die entmischten Bereiche und auch Ansätze von Perkolationspfaden sind sehr deutlich zu erkennen. Im Vergleich zur 3-dimensionalen (*Bulk*) Entmischung ist die *Layer-by-Layer* Entmischung aus Quasi-1D-Strukturen zusammengesetzt. Diese Entwicklung ist zum Teil der Simulationsbedingung geschuldet, da die Mn-Ionen nicht die Möglichkeit haben, aus ihrer Monolage heraus mit Mn-Ionen aus benachbarten Schichten zu interagieren. Nichtsdestotrotz kann hier gezeigt werden, dass auch bei Konzentrationen unterhalb des Perkolationsgrenzwertes sich Ansätze für Pfade aus NN-Mn-Paaren herausbilden können. Obwohl lange Ketten von Mn-Ionen in diesen Quasi-1D-Strukturen gefunden wurden, bleibt die Kopplung zwischen den Strukturen selbst recht schwach. Auch bilden sich diese Ketten nur entlang der Wachstumsrichtung und können damit den gesamten Kristall nicht ausfüllen. Solange die Perkolationspfade jedoch nicht vollständig ausgebildet sind, bleibt die berechnete *Curie-Temperatur* bei 20 K. Wenn es nun eine Möglichkeit gäbe, diese 1D-Strukturen über den gesamten Kristall miteinander wechselwirken zu lassen, dann wäre Ferromagnetismus bei hoher T_C in diesem System denkbar. Diese Idee wird in Abbildung 2.12 an (Zn,Cr)Te mittels *Delta-Doping* umgesetzt. Während die beiden Schichten (oben und unten) mit jeweils 5% Cr dotiert sind, bestehen die dazwischen liegenden Lagen aus 80% Cr-Ionen. Durch die daraus entstehende Entmischung bilden sich Perkolationspfade aus, die auch die 5%-Cr-Schichten erreichen. Mit Hilfe dieses Tricks steigt die theoretische *Curie-Temperatur* T_C auf 346 K an. Obwohl diese Idee nicht an (Ga,Mn)N ausprobiert wurde, sollte das Ergebnis sich nicht grundsätzlich von (Zn,Cr)Te unterscheiden.

Abbildung 2.12: [36] Eine Simulation der Perkolationspfade zwischen 1D-Strukturen durch *delta-doping* in (Zn,Cr)Te.

Fazit

Es hat sich gezeigt, dass anfängliche Aussagen über (Ga,Mn)N als potentielles DMS-System mit der Fähigkeit zu Raumtemperatur-Ferromagnetismus[12, 50, 41] neu überarbeitet werden müssen. Die bisherigen Ergebnisse zeigen zwar die Möglichkeit des Systems zur ferromagnetischen Kopplung via *Doppelaustausch*, wenn der geeigente Ladungszustand eingestellt

wird, aber auch in welchem Maße die Verteilung der Verunreinigung im Wirtskristall eine Rolle spielt. Theoretische Modelle, deren Vorhersagen (z.B. bei (Ga,Mn)As) große Übereinstimmungen mit experimentellen Beobachtungen zeigen, weisen für (Ga,Mn)N Schwächen auf. Das Außerachtlassen eines statistischen Einbaus der Mn-Atome in die GaN-Matrix und damit die Nichtbeachtung der Kurzreichweitigkeit der Austauschkopplung führt letztlich zu einer höheren Abschätzung der ferromagnetischen Übergangstemperatur T_C als *Monte Carlo Simulationen* sie angeben. Letztere mit ihrer Angabe über niedrige T_C bei geringer Konzentration dämpft erheblich die zuvor gesetzten Erwartungen in (Ga,Mn)N als Raumtemperatur-DMS.
Während einige experimentelle Untersuchungen diese Ergebnisse bestätigen und die Annahme für einen hohen Perkolationsgrenzwert ($c_p(Mn)$ um 20%) untermauern, melden andere Gruppen *Curie-Temperaturen* weit über 300K bei verhältnismäßig geringen Konzentrationen[51, 52, 26] unterhalb c_p. Um die Diskrepanz zwischen diesen experimentellen Ergebnissen und der Theorie zu überbrücken, werden Nanocluster als Ursache für die hohe T_C herangeführt[36, 34]. Dabei wird angenommen, dass innerhalb eines Nanoclusters eine starke ferromagnetische Kopplung herrscht und die Ausscheidung nach Außen hin ein großes Moment anzeigt. Weil sie jedoch nicht miteinander wechselwirken, verhält sich das System wie ein Superparamagnet. Allerdings ist die Rotation eines magnetischen Moments in der Realität nie unbehindert. In der Regel wird sie von einer magnetischen Anisotropie-Energie blockiert. Sie ist proportional zum Volumen der Präzipitation, so dass bei genügend großer Ausdehnung diese eine merkliche Relaxationszeit für die Magnetisierung erreichen. Dieses Phänomen wird als *Blocking* bezeichnet. Ist die Zeitspanne bei Magnetisierungsmessungen kürzer als die Relaxationszeit, so kann ein hysteretischer Effekt entstehen, ohne dass tatsächlich eine ferromagnetische Korrelation zwischen den Nanoclustern herrscht. Ab einer bestimmten Größe der Ausscheidung kann auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine Rolle spielen. Diese ist richtungsabhängig und weist für eine statistische Verteilung der magnetischen Verunreinigung ein Spin-Glas Verhalten auf. Sind die Cluster allerdings geordnet, kann die Wechselwirkung ferromagnetischer Natur sein[36].
So können Mn-Ausscheidungen unter Umständen auch ferromagnetisches Verhalten zeigen. Wenn diese Präzipitationen experimentell jedoch nicht nachgewiesen werden können, bliebe die Frage nach der magnetischen Kopplung, ihre Reichweite und einem genauen Perkolationsgrenzwert wieder offen.

3 Epitaxie und in-situ Analyse von Mn-dotiertem GaN

Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte (Ga,Mn)N wurde ausschließlich mit Molekularstrahl-Epitaxie (kurz MBE für Molecular Beam Epitaxy) hergestellt, weshalb diese Methode hier im Detail vorgestellt werden soll. Der erste Abschnitt befasst sich dabei mit einer kurzen theoretischen Betrachtung des MBE-Prinzips und geht dabei auf grundlegende Aspekte dieser Technik ein. Im weiteren Verlauf des Kapitels sollen dann am Beispiel GaN die Epitaxie-Parameter sowie die in-situ Analyse RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) eingeführt und erläutert werden. Anhand der Erkenntnisse dieser Kurzstudie werden im Anschluss daran die Wachstumsbedingungen für (Ga,Mn)N bestimmt.

3.1 Grundlagen der Molekularstrahl-Epitaxie

Unter Epitaxie wird ein kontrolliertes Wachstum einer kristallinen Phase (Epilayer) mit gleicher oder ähnlicher Kristallstruktur auf einem Basiskristall (Substrat) verstanden. Dabei kann grundsätzlich zwischen Homo- und Heteroepitaxie unterschieden werden. Ersteres beschreibt ein Wachstum, bei dem sowohl das abzuscheidende Material als auch das Substrat aus dem gleichen Element oder der gleichen Verbindung bestehen. Diese Form der Epitaxie hat den Vorteil, dass Effekte, die durch Gitterfehlanpassungen[1] oder generell mechanische Verspannungen hervorgerufen werden, im Idealfall nicht existieren und die Kristallqualität daher einzig und allein von den Wachstumsbedingungen während der Epitaxie abhängt. Nachteilig wirkt sich allerdings die Tatsache aus, dass die Homoepitaxie nicht bei allen Verbindungen eingesetzt werden kann, weil das entsprechende Substrat nicht verfügbar ist. So muss beim Wachstum von GaN auf ein Quasisubstrat (mit MOVPE gewachsenes GaN auf Al_2O_3-Substrat) mit einer Defektdichte von mindestens 10^6 cm^{-2} zurückgegriffen werden.
Thermodynamisch betrachtet handelt es sich bei Molekularstrahl-Epitaxie um einen kontrollierten Übergang eines oder mehrerer Elemente von der gasförmigen in eine feste (meist kristalline) Phase abseits des thermodynamischen Gleichgewichts. Dies bedeutet letztendlich, dass in der Epitaxie-Zone der Gasdruck des Molekularstrahls p^{res} höher liegen muss als der Dampfdruck p^{eq} des Elements im Gleichgewicht. Das epitaktische Wachstum wird im *offenen System* definiert, weil die äußere Umgebung (Effusionszellen sowie Material zur Bereitstellung des Molekularstrahls) nicht gänzlich davon getrennt werden kann (siehe Abb. 3.1). Dies bedeutet für die extensiven Größen wie *innere Energie U*, *Entropie S* und *Volumen V*, dass sie nicht erhalten sein müssen. Letztlich kann aber trotzdem die Annahme eines unendlichen Materialreserviors (konstanter Gasdruck p^{res}) gemacht werden,

[1] Ein generelles Problem bei der Heteroepitaxie, da Substrat und Epilayer aus verschieden Verbindungen bestehen und damit abweichende Kristallstrukturen haben können.

um die Betrachtung der thermodynamischen Vorgänge in der Wachstumszone (mixed phase) zu vereinfachen. Wird die Umwelt nun als Wärmereservior bei konstanter Temperatur ($T^{sys} = T^{substrate}$) angenommen, so kann der Austausch von Entropie als treibende Kraft verstanden werden. Die *Gibbs'sche freie Energie* G, ein Maß für die Tendenz eines Systems, in der gegebenen Phase zu verbleiben ($\Delta G < 0$) oder in eine andere Phase überzugehen ($\Delta G > 0$), kann dann über

$$G^{sys}(p,T) = U^{sys} + TS^{sys} + pV^{sys} \tag{3.1}$$

bestimmt werden. Das thermodynamische Gleichgewicht ist gegeben durch das Minimum der Gibbs-Energie ($\Delta G = 0$), so dass das Streben eines Systems nach Minimierung der Energie mit der o.g. treibenden Kraft verbunden und durch die *Systementropie* S^{sys} beschrieben werden kann.

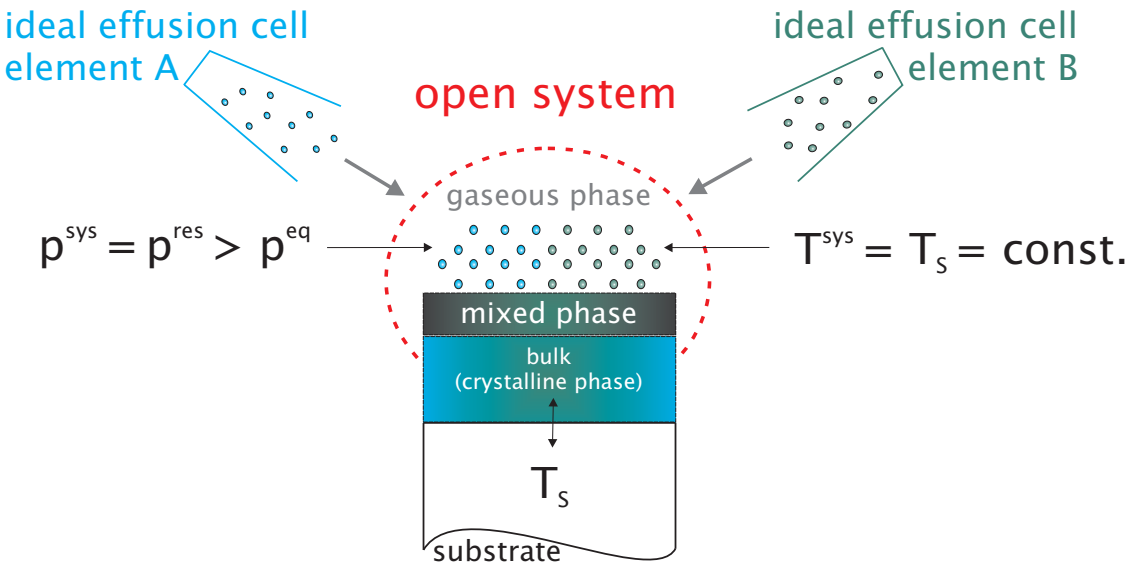


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Prinzips der Molekularstrahl-Epitaxie. In dem offenen System ist ein Wachstum durch $p^{res} > p^{eq}$ bei konstanter Temperatur (d.h. außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts) gegeben.

Da die Übergänge in einem System für den allgemeinen Fall einen reversiblen und irreversiblen Anteil enthält, muss die Entropie geschrieben werden als

$$dS^{sys} = \underbrace{dS^{sys}_{irr}}_{>0} + \underbrace{dS^{sys}_{rev}}_{-dS^{env}}$$

Hierbei ist zu beachten, dass der reversible Anteil dS^{sys}_{rev} zwar positive oder negative Werte annehmen kann, jedoch immer exakt von der Änderung der Entropie der Umwelt dS^{env} kompensiert werden muss. Die Erhaltung der Entropie und damit die Stabilität des Systems wäre durch reversible Transformationen gegeben, wenn der irreversible Anteil gegen Null strebt. Mit $dS^{sys}_{irr} > 0$ ist damit ein Maß für den Abstand eines Systems vom thermodynamischen Gleichgewicht definiert. Durch die Relation $dS^{sys}_{rev} = -dS^{env} \neq 0$ und Gl. 3.1 ergibt sich:

$$dS^{sys}_{irr} = -\frac{1}{T}\, dG^{sys} \tag{3.2}$$

Damit kann der Abstand vom thermodynamischen Gleichgewicht nun auch als der Betrag angesehen werden, um den die Gibbs-Energie gesenkt wird. In der Nähe des Gleichgewichts gilt $dG^{sys} \approx 0$, womit auch dS_{irr}^{sys} gegen Null strebt. Die Systementropie wäre dann erhalten und alle Phasenübergänge reversibel. Transformationen weit entfernt vom Gleichgewicht äußern sich durch $dG^{sys} \neq 0$ bzw. $dS_{irr}^{sys} > 0$, womit die Gesamtentropie nicht mehr erhalten ist und der Übergang irreversibel wird. Es ist somit anzunehmen, dass im offenen System MBE der Übergang von der Gas- in die kristalline Phase bei konstanter Temperatur und Druck nicht im thermodynamischen Gleichgewicht geschehen wird.

Im Folgenden soll am einfachen Beispiel einer Si-Homoepitaxie die Überlegung durchgeführt werden, unter welchen Bedingungen ein Wachstum möglich ist. Hierzu wird zunächst die molare Gibbs-Energie g^α einer Phase α mit N Teilchen eingeführt.

$$g^\alpha(p,T) = \frac{G^\alpha(p,T,N)}{N} = h^\alpha(p,T) - Ts^\alpha(p,T) \tag{3.3}$$

Zur Berechnung von g^α werden dabei die entsprechende molare Enthalpie h^α und Entropie s^α verwendet. Dabei werden verschiedene theoretische Wege für die Berechnung der Enthalpie, Entropie und Gibbs-Energie für feste/flüssige (s/l) bzw. gasförmige (v) Phasen beschritten. Die semi-empirische Thermodynamik bietet einen Lösungsansatz zur Beschreibung fester/flüssiger Phasen, wobei der Schwerpunkt in der Bestimmung der molaren (isobaren) Wärmekapazität $c_p^{s/l} = Tds^{s/l}/dT$ liegt, aus dem die Integrale für $s^{s/l}$ und $h^{s/l}$ hervorgehen[53]. Sie lässt sich für die genannten Phasen über

$$c_p^{s/l} = \left(\frac{T^2}{T^2 + \Theta_T^2}\right)(c_0 + c_1 T) \tag{3.4}$$

gut approximieren. Dabei bezeichnet Θ_T eine semi-empirische kritische Temperatur, bei der der c_p-Wert der Hälfte seines Sättigungswertes c_0 entspricht[2], während die Konstante c_1 den Korrekturfaktor für hohe Temperaturen wiedergibt. Für die molare Entropie und Enthalpie folgt daraus

$$\begin{aligned} s^{s/l}(p,T) &= s(p,T_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{c_p(p,T')}{T'}\, dT' && (3.5) \\ &= s_0 + \frac{c_0}{2}\left[ln\left(T'^2 + \Theta_T^2\right)\right]_{T_0}^{T} + c_1\left[T' - \Theta_T\, arctan\left(\frac{T'}{\Theta_T}\right)\right]_{T_0}^{T} \\ h^{s/l}(p,T) &= h(p,T_0) + \int_{T_0}^{T} c_p(p,T')\, dT' && (3.6) \\ &= h_0 + c_0\left[T' - \Theta_T\, arctan\left(\frac{T'}{\Theta_T}\right)\right]_{T_0}^{T} + \frac{c_1}{2}\left[T'^2 - \Theta_T^2\, ln\left(T'^2 + \Theta_T^2\right)\right]_{T_0}^{T} \end{aligned}$$

Die Berechnung der Gasphase erfolgt dann über die sog. first-principles statistische Mechanik-Näherung. Hierbei nimmt die Zustandsumme Z mit

$$Z = \sum_{i=1}^{n} \omega_i\, e^{-\frac{\varepsilon_i(N,V)}{k_B T}}$$

[2] c_0 steht in enger Relation zum *Dulong-Petit*-Wert der isochoren Wärmekapazität c_v

für ein ideales Gas mit N Teilchen sowie deren quantenmechanische Energie-Zustände $\varepsilon_i(N,V)$ und Entartungen ω_i eine zentrale Rolle ein. Die Ableitungen von Z definieren dann die Größen Enthalpie und Entropie. Die molare Gibbs-Energie ergibt sich dann zu

$$g^v = h^v - Ts^v = -k_B T \frac{lnZ}{N} \tag{3.7}$$

Anders als bei einer festen Phase müssen hier noch die verschiedenen Beiträge der Freiheitsgrade berücksichtigt werden. Um das Beispiel einfach zu halten, wird hier nur monomeres Si in die Betrachtung mit einbezogen, so dass die Berechnung des Rotations- sowie Schwingungsanteil entfallen können. Es müssen lediglich die Translation und die elektronischen Zustände beachtet werden. Die Betrachtung dieser Gleichungen sowie die Bestimmung einzelner Parameter sind bei *Jeffrey Y. Tsao - Materials Fundamentals of MBE* in Kapitel 2 zu finden[53] und sollen hier nur in soweit Beachtung finden, wie sie für das Verständnis einer einfachen Epitaxie vonnöten sind.
Die Berechnung der Gibbs-Energie für die amorphe, kristalline und flüssige Phase (Abb. 3.2: links) zeigt einen Verlauf mit negativer Steigung, da die Steigung der Gibbs-Energie immer dem Negativen der Entropie entspricht (Gl. 3.2). Solange alle Phasen positive Entropien haben, muss die Gibbs-Energie mit steigender Temperatur sinken. Ein Vergleich der Gibbs-Energie der amorphen (rote Kurve) zur kristallinen Phase (schwarze Kurve) zeigt zudem, dass über dem gesamten Temperaturbereich die kristalline Phase (das System mit der niedrigeren Entropie und folglich niedrigeren Gibbs-Energie) bevorzugt wird. Lediglich oberhalb von 1700 K wird die flüssige Phase gegenüber der kristallinen favorisiert (grüne Kurve). Der Schnittpunkt bei 1680 K markiert demnach die Schmelztemperatur von Si.

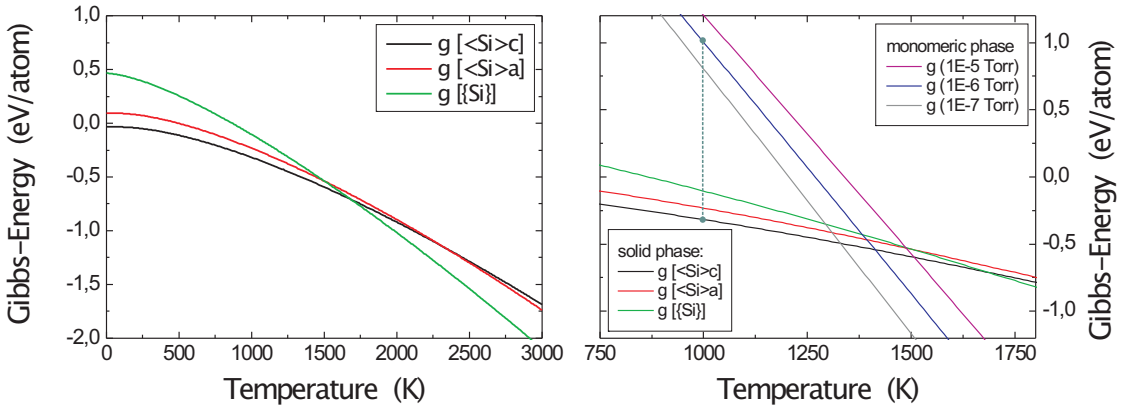


Abbildung 3.2: Berechnung der Gibbs-Energie für die amorphe $\langle Si \rangle^a$, kristalline $\langle Si \rangle^c$ und flüssige $\{Si\}$ Phase sowie die monomere Phase $(Si)^v$ bei verschiedenen Partialdrücken.

Werden die druckabhängigen Gasphasen des monomeren Si mit in Betracht gezogen, so ergeben sich weitere Erkenntnisse, die gerade für die Epitaxie von Bedeutung sind (Abb. 3.2: rechts). Der Schnittpunkt einer Gasphasenkurve mit einer Kurve der Feststoffphase etwa definiert den entsprechenden Dampfdruck der Feststoffphase bei gegebenem Umgebungsdruck, der in diesem Fall mit 10^{-5} Torr, 10^{-6} Torr oder 10^{-7} Torr angegeben ist. Zudem geben die $(Si)^v$-Kurven die Gibbs-Energie des Partialsdrucks bei einer entsprechenden Temperatur wieder, womit ein Vergleich zwischen Dampf- und Partialdruck der gegebenen

Phasen ermöglicht wird. Die Voraussetzung für eine Epitaxie ist dann erfüllt, wenn die molare Gibbs-Energie der $(Si)^v$-Phase für einen festen Partialdruck und bei gegebener Temperatur, z.B. $g\left(10^{-6}\text{ Torr}\right)_{1000\text{ K}} \approx 1.01$ eV/atom, größer ist als die des dazu gehörigen Dampfdrucks der festen Phase (in diesem Beispiel $g\left(\langle Si\rangle^c\right) \approx -0.32$ eV/atom). In dieser Betrachtung kann sogar die sog. *"Driving Force"* hinter einem solchen Phasenübergang berechnet werden: Wird eine typische Epitaxie bei einer Substrattemperatur von $\mathrm{T_S} = 1000$ K und einem Partialdruck von 10^{-6} Torr durchgeführt, so beträgt der Energiegewinn aus der Transformation in etwa 1.3 eV/atom und liegt damit weit höher als bei anderen möglichen Übergängen (fest/flüssig bei gleicher $\mathrm{T_S} \sim 0.2$ eV/atom).

Anhand dieses einfachen Beispiels konnte gezeigt werden, unter welchen thermodynamischen Bedingungen eine Molekularstrahl-Epitaxie möglich ist. Die Betrachtung für ein komplexeres System wie GaN fällt allerdings wesentlich umfangreicher aus, da mehrere Elemente und deren Wechselwirkungen zueinander berücksichtigt werden müssen und ist daher mit den teilweise recht simplen Annahmen hier kaum zu bewerkstelligen. So muss nicht nur die Gibbs-Energie Gleichung um ein weiteres Element erweitert werden, sondern auch eine weitere Größe eingeführt werden: das chemische Potential μ. Dies war bisher nicht notwending, da nur ein Element in der jeweiligen Phase exisitierte. Mit μ werden die Eigenschaften eines Elements in der Phase beschrieben, was in einem binären oder ternären System unumgänglich wird. Es gilt für zwei beliebige Elemente a/b einer Phase α mit der entsprechenden Konzentration x^α

$$g^\alpha(p,T,x^\alpha) = \frac{G^\alpha(p,T,N_a^\alpha,N_b^\alpha)}{N_a^\alpha + N_b^\alpha}$$

Und durch die partielle Ableitung der Gibbs-Energie nach $N_{a/b}$ ergibt sich das chemische Potential zu

$$\mu_a^\alpha(p,T,x^\alpha) = \left[\frac{\partial G^\alpha(p,T,N_a^\alpha,N_b^\alpha)}{\partial N_a^\alpha}\right]_{N_b^\alpha}$$

$$\mu_b^\alpha(p,T,x^\alpha) = \left[\frac{\partial G^\alpha(p,T,N_a^\alpha,N_b^\alpha)}{\partial N_b^\alpha}\right]_{N_a^\alpha}$$

Wird das angeführte Beispiel um ein weiteres Material wie Germanium erweitert, so kann folgende Bedingungen an die Epitaxie gestellt werden: Es ist notwendig, dass das chemische Potential der Ge-Gasphase $(Ge)^v$ größer als das des kristallinen Si $\langle Si\rangle^c$ aber auch des kristallinen Ge $\langle Ge\rangle^c$ sein muss, weil sich ansonsten keine Abscheidung aus der Gasphase einstellt. Damit sich allerdings beide Gasphasen an der Si-Oberfläche zu einer flüssigen/festen Si-Ge-Phase bilden, muss

$$\mu_{tot}^v = \mu_{Si}^v + \mu_{Ge}^v$$

oberhalb von $\langle Si - Ge\rangle^c$ liegen, weil die beiden Gasphasen sich sonst getrennt voneinander auf dem Si-Substrat auskristallisieren. Diese zustätzlichen Bedingungen schränken das Epitaxie-Fenster im Vergleich zum "reinen" Si-Wachstum deutlich ein. Zur Bestimmung der Energien bzw. Parameter über theoretische Annahmen und empirische Methoden wird ansonsten wie folgt vorgegangen: Anhand der experimentell zu bestimmenden Wärmekapazität und der kritischen Temperatur Θ_T kann die molare Enthalpie, Entropie und letztendlich die Gibbs-Energie mit Hilfe von experimentell ermittelten Enthalpie-

und Entropie-Konstanten (s_0, h_0) bei einer Referenztemperatur T_0 mittels der in diesem Abschnitt besprochenen Gleichungen berechnet werden[53].

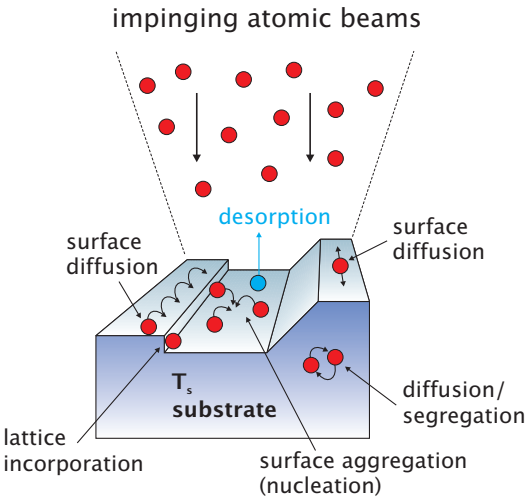


Abbildung 3.3: Oberflächenprozesse während des epitaktischen Wachstums

Werden die thermodynamischen Überlegungen als eine notwendige Randbedingung aufgefasst, die eine Epitaxie überhaupt möglich macht, so erlaubt die Untersuchung der Prozesse an der Oberfläche des Substrates Rückschlüsse über den Wachstumsmodus und damit über die Kristallqualität der epitaktischen Schicht. Auftreffende Atome/Moleküle werden adsorbiert und diffundieren auf der Substratoberfläche, ehe sie sich entweder einbauen (bevorzugt an einer Stufe[3]) oder wieder ins Vakuum desorbieren (Abb. 3.3). Sowohl die Oberflächendiffusion als auch die Desorption sind von der Substrattemperatur und von der strukturellen Beschaffenheit des Kristalls abhängig. Thermodynamisch lassen sie sich als Summanden des chemischen Potentials pro Atoms $\mu(n)$ zusammenfassen und hängen in einer komplexen Weise von der Schichtdicke des Epilayers sowie der Gitterfehlanpassung zwischen Substrat und Adsorbatschicht ab. Aus dem Zusammenspiel dieser Größen ergeben sich die verschiedenen Wachstumsmodi mit den damit verbunden zu erwartenden Kristallqualitäten. Im Folgenden sollen die drei grundlegenden Mechanismen und eine Unterart davon, die für das spätere Vorgehen von Bedeutung sein wird, vorgestellt werden.

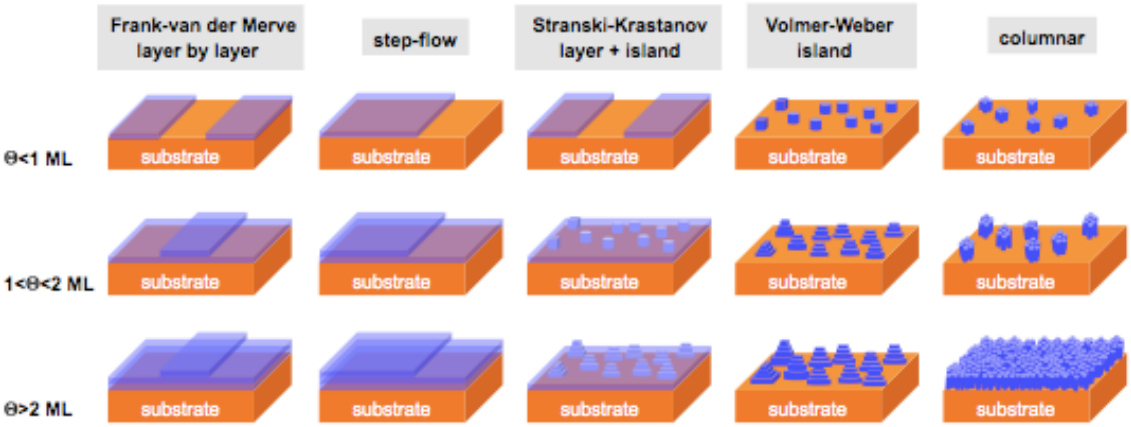


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Hauptwachstumsmodelle sowie häufig vorkommende Unterarten für die ersten beiden Monolagen.

[3]Weil an einer atomaren Stufe die Energie der entstandenen Barriere φ_B, die sog. *Schwöbelbarriere*, höher ausfällt als die der Diffusion φ_{Diff} erhält dieser Adsorptionsplatz eine höhere Bindungsenergie $\varphi_S = \varphi_B - \varphi_{\text{Diff}} > 0$.

Ist die Oberflächenadhäsion stärker als die Kohäsion zwischen den Adsorbatatomen, so stellt sich das *Frank-van-der-Merve* oder auch 2D-Lagenwachstum ein (Abb. 3.4: links). In der Regel erreicht *Frank-van-der-Merve* Wachstum eine hohe Kristallqualität mit glatter Oberfläche, wobei mögliche Defektzentren an den "Nahtstellen" der zusammengewachsenen Lagen liegen. Werden die Substrate allerdings nicht parallel zu ihre Kristallorientierung, sondern um einige Grade verkippt geschnitten, entstehen mit dem sog. *Miscut* viele abgestufte Terrassen, so dass die bevorzugt an der Terrassenkante beginnende Schicht die versetzt darunter liegenden Schichten überwachsen kann, ohne "Nahtstellen" ausbilden zu müssen. Dieses sog. *Step-Flow* Wachstum ist allerdings nur möglich, wenn die Diffusionslänge der Adsorbatatome auf der Substratoberfläche größer ist als die Terrassenausdehnung einer Stufe, damit es sehr unwahrscheinlich wird, dass ein Atom nicht die Energie aufbringen kann, um eine Terrassenkante zu erreichen. Ist die Oberflächenadhäsion allerdings schwächer ausgeprägt als die Adsorbatkohäsion, dann stellt sich bei genügend großer Diffusionslänge das *Volmer-Weber* oder Inselwachstum ein (Abb. 3.4: rechts). Die attraktive Adatom-Adatom Wechselwirkung kann schließlich zur Bildung von Inseln an der Oberfläche führen, die beim Zusammenwachsen eine hohe Defektdichte und Oberflächenrauhigkeit aufbauen. Tritt das Zusammenwachsen nicht ein, so bleibt das Wachstum columnar. Die Kristallqualität innerhalb eines solchen *Whiskers* ist in der Regel vergleichsweise hoch, weil das System nahezu verspannungsfrei wächst. Als eine Kombination aus diesen beiden Wachstumsmodi kann das sog. *Stranski-Krastanov* Wachstum verstanden werden (Abb. 3.4: Mitte). Am Anfang der Epitaxie gilt dabei die *Frank-van-der-Merve*-Bedingung, so dass das System ein 2D-Lagen- oder Step-Flow Wachstum einstellt. Wann genau dann die *Volmer-Weber*-Bedingung eintritt und damit Inselwachstum herrscht, hängt von der gewachsenen Schichtdicke und den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Substrates und des 2D-Films aus Adsorbatatomen an der Oberfläche (Wetting-Layer) wie etwa Oberflächenenergie oder Gitterparameter ab. Durch die Wahl der geeigneten Wachstumsbedingungen, auf die in Abschnitt 3.2 näher eingegangen wird, können für die in dieser Arbeit hergestellten Proben *Volmer-Weber* oder *Stranski-Krastanov* Wachstum nahezu ausgeschlossen werden. *Step-Flow* bzw. *Frank-van-der-Merve* Wachstum wird unterstützt durch die Verwendung von (Quasi-)Substraten mit einem definierten Miscut. Bei den späteren (Ga,Mn)N-Proben, die durch (Al,Ga)N-Schichten ergänzt werden, soll mit der Optimierung der Wachstumsparameter wie Substrattemperatur T_S und Metall-Stickstoff-Verhältnis nach Möglichkeit ebenfalls Lagenwachstum stabilisiert werden, da durch Versetzungen und Gitterfehlanpassungen ein nicht zu vernachlässigender Einfluss auf Wachstum und damit Kristallqualität vorhanden sein wird.

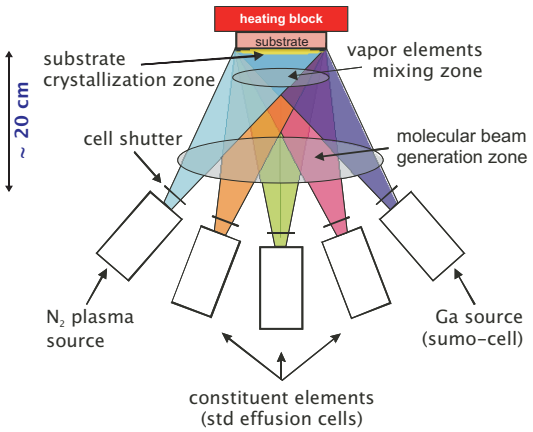


Abbildung 3.5: Skizze des technischen Prinzips der Molekularstrahl-Epitaxie

Im letzten Abschnitt soll noch kurz auf einige technische Details im Hinblick auf allgemeine Epitaxie-Bedingungen eingegangen werden. Hierzu zählen Überlegungen hinsichtlich der Vakuumbedingung, aus denen die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle sowie die Verunreinigungsdichte der Schichten hervorgehen. Auch soll die Bestimmung der Gasdrücke

diskutiert werden, da an ihnen Aussagen über den Teilchenstrom für spätere Auswertungen gemacht werden können.
Die schematische Darstellung des Epitaxie-Prinzips in Abbildung 3.5 zeigt, dass die Molekularstrahlen, die in den (als ideal angenommenen) *Knudsen-Effusionszellen* erzeugt werden, ohne Wechselwirkung mit sich und den anderen Materialien bis zur Durchmischungszone gelangen, bevor die Abscheidung auf dem Substrat erfolgt. Die hierfür notwendige mittlere freie Weglänge muss demnach größer als die Distanz zwischen Materialquelle und Epitaxie-Zone sein. Aus der *Maxwell-Boltzmann* Geschwindigkeitsverteilung kann aus der mittleren Geschwindigkeit $\bar{v}$ und der mittleren Zeitspanne zwischen zwei Kollisionen τ die freie Weglänge λ abgeleitet werden[54].

$$\lambda = \bar{v}\tau = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\ \sigma\ p^v} \tag{3.8}$$

Dabei bezeichnet σ den Kollisionsquerschnitt und p^v den Dampfdruck des betrachteten Elements. Für Ga mit $p^v = 10^{-4}$ Torr bei $T = 970$ K ergibt dies eine freie Weglänge von $\lambda = 4.6$ m. Bei einem Abstand zwischen Effusionszelle und Substrat von ca. 20 cm ist damit die Bedingung für MBE ohne Weiteres erfüllt. Dass für das Wachstum trotzdem ein Hintergrunddruck p^{env} von 10^{-10} Torr und niedriger gefordert wird, liegt an der Erwartung für eine Mindestreinheit der Schicht. Die Verunreinigungsdichte kann nämlich um den Faktor wie der Hintergrunddruck gesenkt werden. Bei einer Atomdichte von $8.9 \cdot 10^{22}$ cm^{-3} für GaN wäre eine Verunreinigung von etwa 10^{16} cm^{-3} (1ppm) zu erwarten, wenn p^{env} um den gleichen Faktor auf 10^{-11} Torr gesenkt wird.
Wird nun davon ausgegangen, dass die typische Zellenöffnungsgröße D wesentlich geringer ausfällt als die mittlere Weglänge λ, so kann angenommen werden, dass alle Moleküle, die die Effusionszelle verlassen können, den gleichen Geschwindigkeits- und Richtungsbetrag besitzen. Damit kann der Molekularfluss bestimmt werden zu[55]

$$\Phi = \frac{dN_e}{A_e dt} = (p^v - p^{\text{env}}) \sqrt{\frac{N_A}{2\pi\ k_B T\ M}}$$

wobei A_e die Öffnungsfläche und $M\ [\frac{g}{mol}]$ die molare Masse bezeichnet. Wird weiter angenommen, dass $p^v \gg p^{\text{env}}$ gilt, dann lässt sich die obige Gleichung vereinfachen zu

$$\Phi = 3.51 \cdot 10^{22}\ \frac{p^v}{\sqrt{MT}} \tag{3.9}$$

Der Molekularstrom an der Effusionszelle ist damit direkt proportional zum Dampfdruck und weist eine $1/\sqrt{T}$-Abhängigkeit auf. Um diese Gleichung allerdings für die späteren Analysen verwenden zu können, müssen zum einen noch geometrische Gegebenheiten der verwendeten *Veeco Gen II* MBE-Anlage berücksichtigt und zum anderen ein paar technische Überlegungen über die Druckmessung durchgeführt werden. Die geometrische Berücksichtigung umfasst dabei die relative Position der Effusionszelle zum Substrat, welches mit dem Winkel ϕ beschrieben werden kann, und den tatsächlichen Abstand r_A zwischen Quelle und Epitaxie-Zone. Damit ergibt sich Gl. 3.9 zu

$$\Phi'_A = 1.118 \cdot 10^{22}\ \frac{p^v A_e\ \cos\phi}{r_A^2 \sqrt{MT}} \tag{3.10}$$

Um daraus Φ_A berechnen zu können, sollte zuerst eine kurze Betrachtung der Druckmesstechnik in einer MBE-Anlage erfolgen. Drücke im sog. Ultra-Hoch-Vakuum (kurz UHV)

werden meist über Ionisations-Vakuummeter mit einer Glühkathode bestimmt. Dabei werden Elektronen aus der Kathode durch ein elektrisches Feld im Ionenkäfig beschleunigt und nehmen so viel Energie auf, dass sie die Teilchen des Molekularstromes, der durch den Käfig fließt, ionisieren können. Die dadurch gebildeten positiv geladenen Moleküle gelangen an einen auf negativem Potential gelegten Kollektor und geben dort ihre Ladung ab. Dieser abgeführte Ionenstrom I ist ein Maß für die Teilchendichte und somit direkt proportional zum Druck des Molekularstrahls. Zudem sind diese sog. *Ion Gauges* auf Stickstoff bei $T_0 = 20\,°\mathrm{C}$ geeicht und können daher Partialdrücke andererer Elemente nur unter Berücksichtigung der Ionisationswahrscheinlichkeit η wiedergeben. Der vom *Ion Gauge* ausgegebene zum Molekularstrahl äquivalente Druck BEP p_{BEP} (Beam Equivalent Preassure) lässt sich also über die Relation

$$p_{\mathrm{BEP}} \;\rightarrow\; I \propto \eta n \propto \eta \frac{p^v}{T/T_0} \qquad \text{mit} \;\; p^v V = nRT$$

ausdrücken. Damit ergibt sich der Fluss Φ_A am Substrat zu

$$\Phi_A = 1.118 \cdot 10^{22} \; \frac{A_e \;\cos\phi}{\eta \; r_A^2 \sqrt{M}} \; \frac{\sqrt{T}}{T_0} \; p_{\mathrm{BEP}} \tag{3.11}$$

Ist die Ionisationswahrscheinlichkeit η für das jeweilige Element bekannt, so kann die Teilchenflussdichte ohne Weiteres mit Hilfe von Gl. 3.11 berechnet werden. Da allerdings p_{BEP} direkt proportional zu p^v ist und für die Bestimmung der Wachstumsparameter nur die relative Änderung des Teilchenangebotes im Verhältnis zu anderen Größen von Bedeutung ist, kann die Wachstumsoptimierung auch unter Verwendung des vom *Ion Gauge* ausgegebenen Drucks p_{BEP} als relativer Teilchenfluss durchgeführt werden.
Im Folgenden soll auf dieser Grundlage eine Betrachtung von GaN-MBE erfolgen, an deren Beispiel die oberflächensensitive in-situ Analysemethode RHEED, welche indirekt weitere Erkenntnisse über bestimmte kinetische Prozesse liefern kann, eingeführt wird.

3.2 MBE & RHEED von GaN

Die theoretische Berechnung der Temperaturabhängigkeit von Gibbs-Energien für das binäre System GaN und deren experimentelle Bestätigung ist weiterhin Gegenstand der momentanen Forschung. Im Rahmen dieser Arbeit sollen diese Ergebnisse[56] daher zusammen mit einer approximativen Berechnung der Ga- und N-Gasphase kurz vorgestellt werden. Die Gibbs-Energie g^s_{GaN} der kristallinen Phase $\langle GaN \rangle^c$ wurde dabei aus der experimentellen Bestimmung der isobaren Wärmekapazität c^s_p hergeleitet. Für die Berechnung des temperaturabhängigen Dampfdrucks der Ga-Gasphase $(Ga)^v$ wurde wieder ein monomeres Gas angenommen, um die Berechnung auf zwei Freiheitsgrade (Translation und elektronischer Freiheitsgrad) beschränken zu können. Es zeigt sich allerdings, dass in diesem Fall die angeregten elektronischen Zustände ebenfalls nicht ohne Schwierigkeiten berechnet werden können. Stickstoff z.B. wird im Rahmen dieser Arbeit von einer rf-Plasmaquelle mit einer Leistung zwischen 300 W und 500 W bereitgestellt. In die Berechnung der angeregten Zustände müsste daher diese Tatsache mit hineinfließen, was eine Abschätzung wesentlich komplizierter macht. Die Gibbs-Energie der Gasphase $g^v_{Ga/N}$ für das jeweilige Element ist damit auf den Anteil der Translation $g^{v,trans}_{Ga/N}$ beschränkt. Mit zwei weiteren Annahmen,

nämlich dass c_p bei tiefen Temperaturen gegen Null strebt und damit Gl. 3.4 mit $c_1 = 0$ entspricht, sowie $s_{trans}(T_0 = 0) = 0$ gilt, folgt

$$s^v_{trans}(T) = \frac{c_{0,trans}}{2}\, ln\left(\frac{T^2 + \Theta^2_{T,trans}}{\Theta^2_{T,trans}}\right) \tag{3.12}$$

$$h^v_{trans}(T) = c_{0,trans}\left[T - \Theta_{T,trans}\, arctan\left(\frac{T}{\Theta_{T,trans}}\right)\right] \tag{3.13}$$

Der Sättigungswert der Wärmekapazität wird mit $c_{0,trans} = 5/2\ k_B$ angegeben. Aus der Abschätzung der kritischen Temperatur $\Theta_{T,trans}$ durch

$$\Theta_{T,trans} = \frac{p^{2/5}}{ek_B}\left(\frac{2\pi\hbar}{m}\right)^{3/5} = 1.593\ K\left(\frac{p}{760\ Torr}\right)^{2/5}\left(\frac{1\ amu}{m}\right)^{3/5}$$

kann $g^{v,trans}_{Ga/N}$ berechnet werden. Zusammen mit den Ergebnissen von *Jacob et al.* können damit Parameter für die GaN-Epitaxie abgeleitet werden.

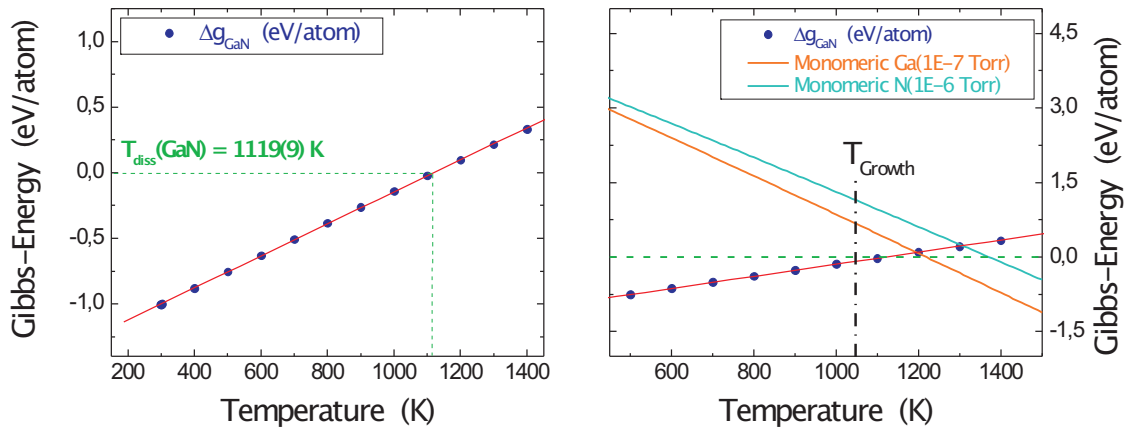


Abbildung 3.6: Experimentelle Daten[56] (Δg_{GaN}) und Ergebnisse aus approximativen Berechnungen der translatorischen Gibbs-Energie der Ga- und N-Gasphasen (rechts).

Aus der Betrachung der kristallinen Phase kann zudem die Dissoziationstemperatur für GaN bestimmt werden (Abb. 3.6: links). $T_{diss} = 1119(9)$ K markiert dabei auch die obere Temperaturgrenze für die Epitaxie, da mit der beginnenden Zersetzung der Energiegewinn aus dem Übergang von der Gas- in die kristalline Phase (insbesondere für $(Ga)^v$) gegen Null geht. Auch wenn in der isobaren Gibbs-Energie Berechnung der Gasphasen nur der Translationsanteil berücksichtigt werden konnte, so erlaubt diese Abschätzung dennoch grobe Aussagen über die GaN-Epitaxie (Abb. 3.6: rechts). Die für fast alle GaN- und (Ga,Mn)N-Proben in dieser Arbeit gewählte Wachstumstemperatur (= Substrattemperatur) bei ca. 1050 K weist immer noch eine verhältnismäßig hohe *"Driving Force"* auf, obwohl die Epitaxie recht nahe am Dissoziationspunkt durchgeführt wird. Die Abschätzung des genauen Energiegewinns würde hier allerdings wegen der vielen Vereinfachungen kaum aussagekräftig sein. Wie aus dem Graph desweiteren zu entnehmen ist, könnte mit einer niedrigeren Wachstumstemperatur der Energiegewinn bei der

Transformation vom gasförmigen Ga und N zu kristallinem GaN vergrößert werden, was den Epitaxieprozess generell fördern sollte. Dies stimmt insofern, als dass Einflüsse wie die Kinetik der Teilchen über und auf der Substratoberfläche oder strukturelle Gegebenheiten noch nicht berücksichtigt worden sind. Wie groß diese ausfallen können, zeigt der nächste Textabschnitt zusammen mit einer Einführung in die in-situ Analyse-Methode RHEED.

Im Falle von GaN kann anhand der Variation der Parameter Ga-Angebot (BEP_{Ga}), Stickstoff-Fluss (F_{N_2}) und -Leistung (P_{N_2}) sowie Substrattemperatur T_S Einfluss auf das Wachstum und damit auf die Kristallqualität genommen werden. So müsste ein 4-dimensionaler Parameterraum abgedeckt werden, sollte eine komplette Analyse der jeweiligen Einflüsse durchgeführt werden. Dies ist in den meisten Fällen allerdings nicht notwendig, da durch Zusammenfassung geeigneter Variablen qualitativ gleichwertige Aussagen gemacht werden können. So muss das Ga-Angebot und der N-Fluss nicht unabhängig voneinander betrachtet werden, wenn eigentlich nur das Verhältnis der beiden Elemente zueinander an der Substratoberfläche von Bedeutung ist. Auch kann die N-Leistung ebenfalls mit dem Fluss als N-Angebot zusammengefasst werden, weil die Leistung im Prinzip nur das Verhältnis zwischen atomarem und molekularem N (angeregt) wiedergibt. Der Parameterraum kann zur Vereinfachung auf die Variablen Metall-Stickstoff-Verhältnis BEP_{Ga}/Φ_{N_2} und Substrattemperatur T_S reduziert werden. In der Praxis wird als weiterer Schritt T_S konstant gehalten, um nur die Änderung des Teilchenverhältnisses und dessen Einfluss auf das Wachstum zu betrachten.

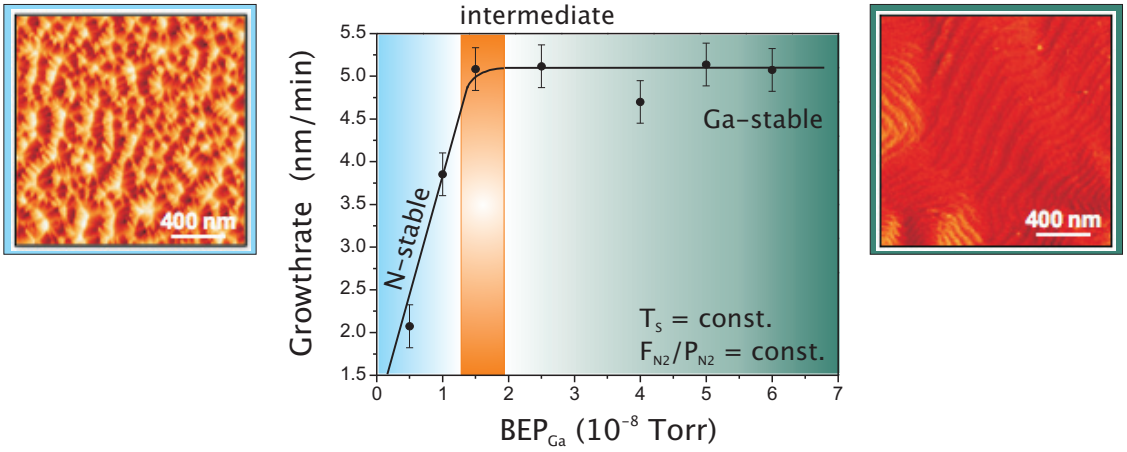


Abbildung 3.7: Wachstumsdiagramm von GaN bei gegebener Substrattemperatur T_S und N-Angebot (F_{N_2}/P_{N_2}). Die Auftragung der Wachstumsrate gegen Ga-BEP erlaubt eine Darstellung der verschiedenen Wachstumsregime und deren Einfluss auf die Qualität der Schichten.

Die Auftragung der Wachstumsrate gegen die Ga-BEP in einem sog. Wachstumsdiagramm erlaubt dabei Rückschlüsse über die möglichen Epitaxie-Bedingungen. Im N-reichen Regime wird das Wachstum durch das Ga-Angebot limitiert, so dass mit steigendem Angebot auch die Wachstumrate erhöht wird. Unter dieser Bedingung scheinen die GaN-Schichten *Volmer-Weber* Wachstum zu bevorzugen, so dass dies zu einer Verschlechterung der Kristallqualität und einer Aufrauhung der Oberfläche führt (Abb. 3.7: links). Dies zeigen auch theoretische Berechnungen von *Zywietz*, *Northrup* und *Neugebauer*[57, 58]. Unter der Annahme, dass unter Ga-limitierten Bedingungen N-Adatome die GaN-Oberfläche dominieren,

zeigt sich eine Erhöhung der Diffusionsbarriere auf 1.3 eV für ankommende Ga-Atome, welche diese zu einer kürzeren Diffusionsstrecke und gar zum Verbleib in der Landezone zwingt, so dass der Einbau an energetisch ungünstigere Stellen ermöglicht wird (Abb. 3.8: links). Damit wäre auch das defektreichere Wachstum zu erklären. Im intermediären Bereich stablisiert sich das Teilchenverhältnis bei 1:1. Diese Stöchiometrie zwischen N- und Ga-Atome begünstigen insofern das Wachstum, als dass die untersuchten Schichten im Vergleich zu den im N-reichen Bereich gewachsenen Schichten an Rauhigkeit abnehmen. Es ist daher anzunehmen, dass auch die Kristallqualität sich verbessert haben könnte. Im Ga-reichen Bereich ist die Wachstumsrate "gesättigt", da die GaN-Bildung nun durch den Stickstoff begrenzt ist (Abb. 3.7: rechts).

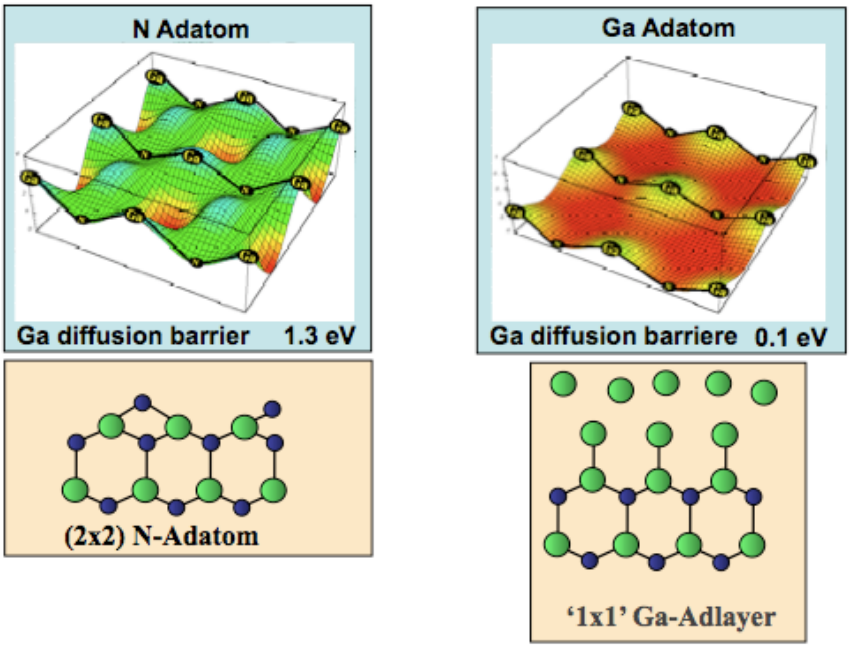


Abbildung 3.8: [57, 58] Theoretische Berechnung der Ga-Diffusionsbarriere für das N-reiche (links) und Ga-reiche Wachstumsregime (rechts). Zu beobachten ist eine Absenkung der Barriere um eine Größenordnung, wenn Ga-Adatome die GaN-Oberfläche bedecken.

Durch die Besetzung der GaN-Oberfläche mit Ga-Adatomen wird die Diffusionsbarriere um mehr als eine Größenordnung auf 0.1 eV herabgesenkt (Abb. 3.8: rechts), so dass ankommendes Ga sich nahezu frei auf der Oberfläche bewegen kann. Der dadurch begünstigte Einbau an Terrassenkanten fördert das Lagen- bzw. Step-Flow Wachstum. Dies wird auch durch die AFM-Aufnahme der GaN-Oberfläche anhand von mono-atomaren Terrassen bestätigt (Abb. 3.7: rechts).
Obwohl alle unter dieser Bedingung gewachsenen Proben eine ausgezeichnete Kristallinität aufweisen, so zeigt sich doch eine nicht unwesentliche Entwicklung ab: Überschreitet das Ga-Angebot einen gewissen Wert, akkumuliert das überschüssige Ga auf der Oberfläche zu Metallinseln anstatt komplett ins Vakuum zu desorbieren. Es gibt jedoch einen Bereich jenseits der Stöchiometrie, bei der perfektes GaN ohne die Bildung von diesen Ga-Inseln gewachsen werden, was darauf hindeutet, dass sich an der Oberfläche nur so viel Ga-Adatome befinden, um die Diffusionsbarriere zu senken, allerdings nicht genug, um sich zu Inseln zu akkumulieren. Die Bildung dieses sog. *Ga-Bilayers* (zwei Quasi-Flüssiglagen

Ga-Adatome) während der Epitaxie würde demnach das optimale GaN-Wachstum ausmachen. Das Bestimmen dieses Bereiches bei gegebener T_S und F_{N_2}/P_{N_2} kann mit Hilfe der in-situ Analysemethode RHEED durchgeführt werden, deren Prinzip hier kurz eingeführt werden soll.

RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) ist ein Verfahren zur Untersuchung von kristallinen Oberflächen mittels Elektronenbeugung. Die Energie der Elektronen variiert dabei zwischen 10 keV und 50 keV. Im Falle des RHEED an der *Veeco GenII* liegt diese bei 14.5 keV. Durch die hohe Energie und durch den flachen Einfallswinkel θ liegt die Eindringtiefe der Elektronen im Nanometerbereich.

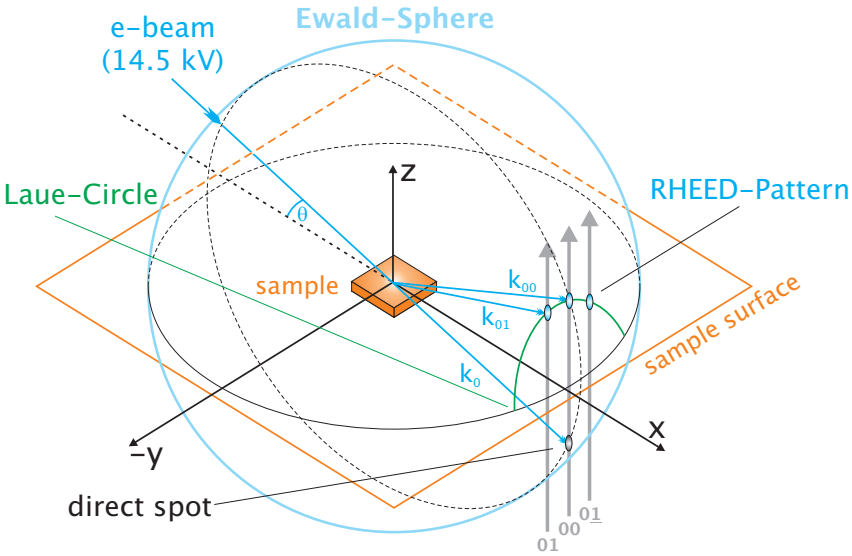


Abbildung 3.9: Schematische Skizze eines RHEED-Aufbaus mit Darstellung der Beugungsreflexe zur Rekonstruktion der Oberflächenstrukturen.

Abbildung 3.9 zeigt schematisch das Funktionsprinzip eines solchen Aufbaus. Unter welchen Bedingungen die Beugungsreflexe enstehen und wie sie zu interpretieren sind, soll im Folgenden eingehender betrachtet werden. Generell erlaubt die Analyse des Beugungsmusters aus den reflektierten Elektronen Rückschlüsse über Kristalltyp und Gitterparameter. Zudem können aus der Betrachtung der Beugungsintensität Aussagen über Prozesse an der Oberfläche gemacht werden. Um die Betrachtung zu vereinfachen, wird hier angenommen, dass die Elektronen nur elastisch streuen (kinematische Streuung mit $|k_x| = |k_0|$) und monochromatisch sind. Damit sie das Kristallgitter überhaupt auflösen können, muss deren Wellenlänge λ_e im Bereich der Atomabstände liegen. Unter nicht-relativistischer Betrachtung gilt dann für λ_e nach *de-Broglie*

$$\begin{aligned}\lambda_e = \frac{h}{p} &= \frac{h}{m_0\ v_e} = \frac{h}{\sqrt{2m_0\ E_{kin}}} = \frac{h}{\sqrt{2m_0\ e\ U}} \\ &= \frac{1.226}{\sqrt{U[V]}}\ nm\end{aligned}$$

was bei einer Beschleunigungsspannung von 14.5 kV einer Wellenlänge von $\lambda_e \approx 0.01$ nm entspricht. Dieser Wert liegt somit um eine Größenordnung über den der Wurtzit-GaN a-Gitterkonstante (0.3189 nm).

Eine Besonderheit bei der Beugung an 2D-Strukturen besteht darin, dass die Periodizität entlang der Oberflächennormalen (z-Richtung) verloren geht, womit in dieser Richtung für eine gestreute Welle keine konstruktive oder destruktive Interferenz erfolgen kann. Diese Relaxation der Beugungsbedingung führt zu der Möglichkeit, dass der gebeugte Elektronenstrahl bei allen Energien auftreten kann, so dass ein Beugungsmuster bei allen Energien und in allen Geometrien beobachtbar wird. Mit anderen Worten: Da die Entfernungen im reziproken Raum umgekehrt proportional zur Entfernung im Realraum sind, "nähern" sich Gitterpunkte, die im Realraum auseinandergehen, im k-Raum immer weiter an. Im Grenzfall ergeben sich unendlich lange Stangen, sollte nur noch eine Ebene zu betrachten sein.

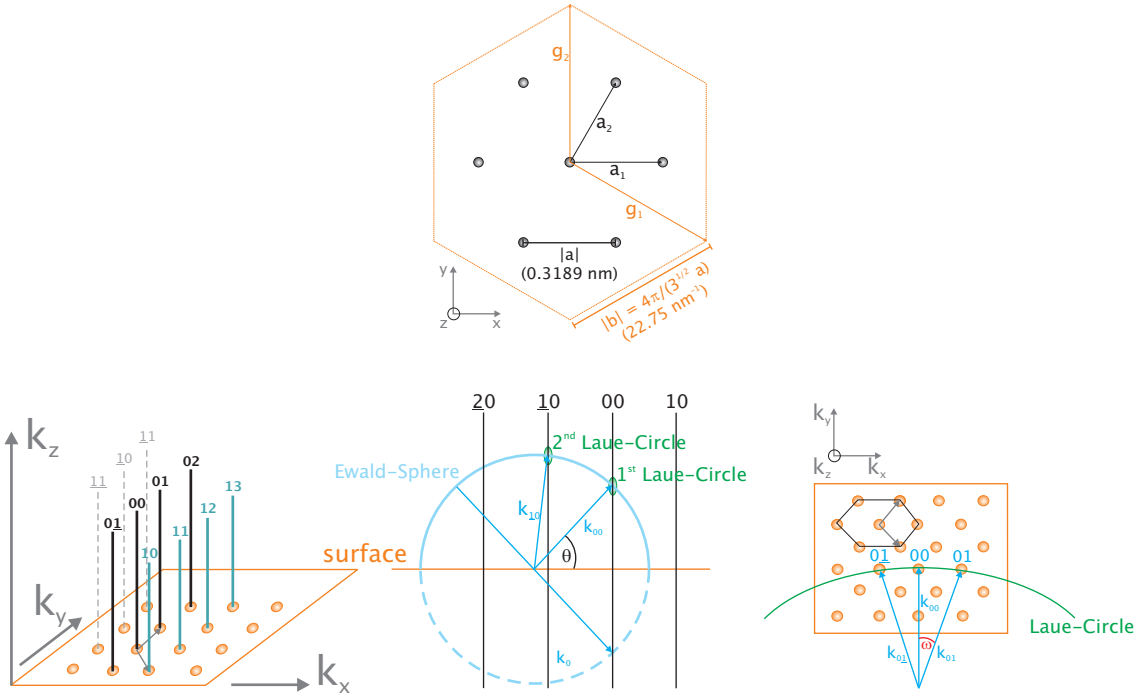


Abbildung 3.10: Hexagonale Struktur der GaN-Oberfläche im Realraum sowie eine Darstellung des Gitters im reziproken Raum (oben). Da keine Gitterpunkte in der z-Richtung existieren, sind die Punkte im k-Raum zu unendlich langen Stangen entartet (unten-links). Dies erlaubt die Rekonstruktion aller Gitterperiodizitäten als Beugungsreflexe im k-Raum parallel zur Eingangswelle k_0 (unten-mitte) bzw. senkrecht zu k_0 (unten-rechts).

Wenn Beugungsreflexe als Schnittpunkte dieser Stangen mit der *Ewald-Kugel*, welche sich aus der *Laue-Bedingung*

$$\vec{g} = \vec{k}_x - \vec{k}_0 \qquad \text{mit} \quad |\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda_e}$$

ergeben, verstanden werden, dann muss jede Gitterperiodizität durch einen Reflex wiedergegeben werden, da diese Schnittpunkte konstruktionsbedingt nicht zu vermeiden sind (Abb. 3.10). Veränderungen jeglicher Art an der Oberfläche (z.B. durch Adatome oder durch den Wachstumsprozess) können somit offengelegt werden. Zudem gibt der Abstand der *Laue-Ringe* zueinander die Gitterperiodizität parallel zur Eingangswelle k_0 wieder, während die Abstände der Reflexe auf einem solchen Ring die Gitterperiodizität senkrecht

zu k_0 angeben. Wie aus der Abbildung 3.10 (unten-rechts) ersichtlich, würde Letzteres direkt Informationen über den reziproken Gitterabstand auf der Oberfläche liefern. Für die Berechnung kann vereinfachend angenommen werden, dass die Krümmung des *Laue-Ringes* sehr flach ausfällt, da mit $|\vec{k}_0| = 617.125\ nm^{-1}$ der Radius der *Ewald-Kugel* um ein Vielfaches größer ist als der Gitterabstand $|\vec{b}|$ selbst. Sei L die Realraum-Distanz von der Probenoberfläche zum Phosphor-Schirm (zur Visualisierung der RHEED-Rekonstruktion) und γ der Abstand zweier Reflexe auf eben diesem, dann ergibt sich b zu

$$\begin{aligned} b &= |\vec{k}_0|\ \tan(\omega) = |\vec{k}_0|\ \frac{\gamma}{L} \\ &= \frac{2\pi}{\lambda_e}\ \frac{\gamma}{L} \end{aligned} \tag{3.14}$$

Wird RHEED nun auf optimal gewachsenes GaN angewendet, weisen die Reflexe eine sog. (1×1)-Rekonstruktion auf, was bedeutet, dass das Übergitter (die Oberfläche) identisch ist mit der Struktur des darunter liegenden Volumens. Wie aus Abbildung 3.11 zu sehen, zeigen die Beugungsreflexe allerdings eine leichte "Verschmierung" zu Strichen hin anstatt, wie anzunehmen wäre, scharfe Punkte auszuweisen. Dies liegt hauptsächlich an dem nicht völlig monochromatischen Elektronenstrahl, wodurch die Schale der *Ewald-Kugel* eine endliche Dicke erhält, aber auch zu einem kleinen Teil an dem *Miscut* der Probe. Die hierdurch hervorgerufene Verkippung wirkt sich ähnlich auf die Beugungsreflexe aus wie eine geringe Aufrauhung oder Unebenheiten auf der Oberfläche.

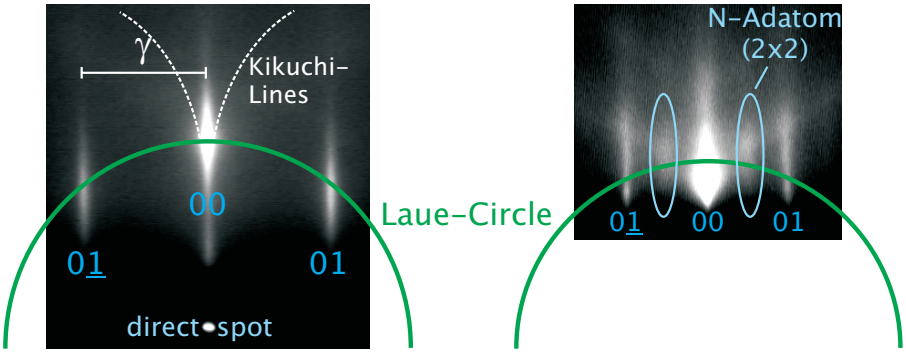


Abbildung 3.11: (1×1)-Rekonstruktion von optimal gewachsenem GaN (links). Die gekennzeichneten *Kikuchi-Linien* sind ein Resultat der in der Näherung nicht berücksichtigten Mehrfachstreuung. (2×2)-Reflexe bilden sich dann aus, wenn die GaN-Oberfläche mit N-Adatomen besetzt ist (rechts).

In einer realen RHEED-Analyse zeigt sich zudem eine weitere Unzulänglichkeit der vereinfachten Näherung: Da nur kinematische Einfach-Streuung angenommen wurde, waren die (in)elastischen Mehrfach-Streuprozesse der Elektronen am Kristallgitter unberücksichtigt geblieben. Diese lassen sich mit der sog. *dynamischen RHEED-Theorie* beschreiben, die weiterhin Gegenstand der momentanen Forschung ist. Vereinfachend lässt sich sagen, dass hier elastische Streuung der Elektronen an mehreren Gitterebenen sowie die inelastische Streuung entlang der Oberfläche nicht in die Beschreibung einging. Ein Effekt aus diesen Mechanismen ist z.B. die Bildung sog. *Kikuchi-Linien*, aus deren Analyse Aussagen über das mittlere Kristallpotential V gemacht werden können[59].
Trotzalledem lassen sich auch schon mit der einfachen Näherung verwertbare Daten aus der RHEED-Analyse ziehen. Bezogen auf die Überlegung aus Gleichung 3.14 kann für die

optimal gewachsene GaN-Oberfläche ein reziproker Gitterabstand von

$$\begin{aligned} b &= \frac{2\pi}{0.0102\ nm}\ \frac{1.25\ cm}{25.5\ cm} \\ &= 26.448\ nm^{-1} \end{aligned}$$

berechnet werden. Für die Gitterkonstante a im Realraum folgt daraus

$$a = \frac{4\pi}{\sqrt{3}\ b} = 0.30(6)\ nm$$

Verglichen mit dem Literaturwert (a_{lit} = 0.3189 nm)[60] bei Normbedingung bedeutet dies eine Reduzierung der a-Gitterkonstante um etwa 5.3%, was durch die ungenaue Bestimmungen der Distanz L und der Breite γ erklärt werden kann. Dass Oberflächen generell "äußeren" Einflüssen unterliegen können, zeigt die Behandlung der GaN-Oberfläche mit atomarem Stickstoff. Sobald sich N-Adatome auf die Oberfläche setzen, formieren sie ein Übergitter mit einer doppelt so großen Einheitszelle. Da die Struktur weiterhin hexagonal bleibt, bildet sich lediglich eine (2×2)-Rekonstruktion aus, wobei durch die Darstellung im reziproken Raum die Reflexe nur noch halb so weit auseinander liegen (Abb. 3.14: rechts). Diese Rekonstruktion verschwindet binnen Sekunden, sobald der N-Fluss gestoppt wird und die Adatome wieder ins Vakuum desorbieren. Diese Oberflächensensibilität lässt sich somit auch für die Kalibrierung der Wachstumsparameter einsetzen, da die verschiedenen Wachstumsmodi die Oberfläche unterschiedlich stark beeinflussen. Im Falle der GaN-Epitaxie kann mit Hilfe von RHEED anhand der Wachstumsarten und des Verhaltens der Adatome die verschiedenen Regime gut voneinander getrennt werden, was in der sog. Bilayer-Analyse Verwendung findet.

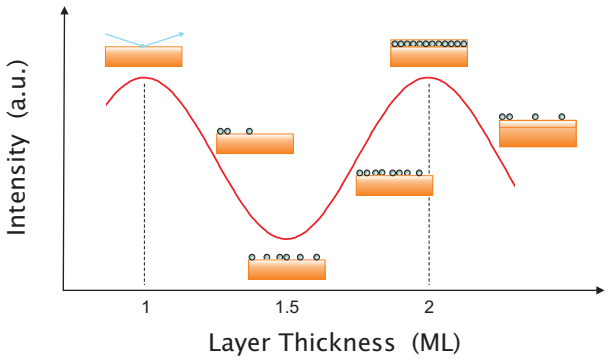


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der RHHED-Oszillationen im Verlauf des Aufbaus einer Monolage für den Fall des Lagenwachstums. Die Intensitätsschwankungen des 00-Reflexes sind dabei direkt abhängig vom Kristallisationsprozess der Monolagen.

Wie bereits bei den Wachstumsmodellen gezeigt unterscheiden sich diese bei konstant gehaltener Wachstumstemperatur T_S und festem Stickstoffangebot nur durch das Ga-N-Verhältnis, welches die Oberflächendiffusion der Ga-Adatome im größeren Maße beeinflusst. Für die GaN-Epitaxie im N-reichen Bereich folgt aus der Reduzierung der Diffusion ein Inselwachstum, welches zu einer merklichen Aufrauhung der Oberfläche führt. Unter RHEED macht sich dies anhand der Bildung von Punkten aus der zuvor aus Streifen bestehenden (1×1)-Rekonstruktion bemerkbar, da der Elektronenstrahl aufgrund des niedrigen

Einfallswinkels nun die 3D-Strukturen durchstrahlt, womit das Bild durch den Schnitt der *Ewald-Kugel* mit dem nun dreidimensionalen reziproken Gitter entsteht. Die Rekonstruktion zeigt also ein Beugungsbild ähnlich dem des Volumengitters an. Da diese Inseln quasi willkürlich wachsen, kann von einem kontrollierten Schichtaufbau keine Rede sein. RHEED kann nur die 3D-Beugung wiedergeben und keine weiteren Informationen liefern. Dies ändert sich allerdings mit dem beginnenden Lagen-Wachstum unter Ga-reichen Bedingungen. Da das GaN sich dabei schichtweise aufbaut, wechseln sich Aufrauung (Aufbau der Monolage) und Glättung (Abschluss der Monolage) der Oberläche ab. Der entstandene Zyklus (Abb. 3.12) macht sich in der Beugungsintensität am RHEED dadurch bemerkbar, dass die Intensität während des Aufbaus stetig abnimmt, weil die Schicht noch nicht vollständig ist, so dass deren Anteile quer über die Oberfläche verteilt sind und damit kurzzeitig eine höhere Rauigkeit vortäuschen, bis sie ihr Minimum bei der Hälfte einer Monolage erreicht (maximale Rauigkeit). Danach nimmt sie wieder zu, bis sie ihr Maximum bei der fertigen Monolage erreicht. Mit der beginnenden nächsten Monolage fängt der Zyklus wieder von vorne an. Aus der Periodizität der Oszillation kann die Wachstumsrate bestimmt werden. Indirekt könnte auch die Kristallqualität abgeleitet werden, da für den Fall, dass nach einigen gewachsenen Monolagen die Rahmenbedingungen sich ändern würde und aus Lagen- z.B. Inselwachstum wird (siehe *Stranski-Krastanov Wachstum*), dann kann dies nicht nur anhand des RHEED-Bildes sondern auch an den nicht mehr beobachtbaren Oszillationen festgestellt werden. Ein begrenzender Effekt für die Oszillationsanalyse ist außerdem ein zu metallreiches Wachstum. Wenn sich zu viele Adatome auf der Oberfläche befinden und eine flüssige Schicht bilden, überwiegt die Streuung an der amorphen Schicht. Strukturelle Informationen, die mit der Beugung am Kristall gewonnen werden, gehen verloren.

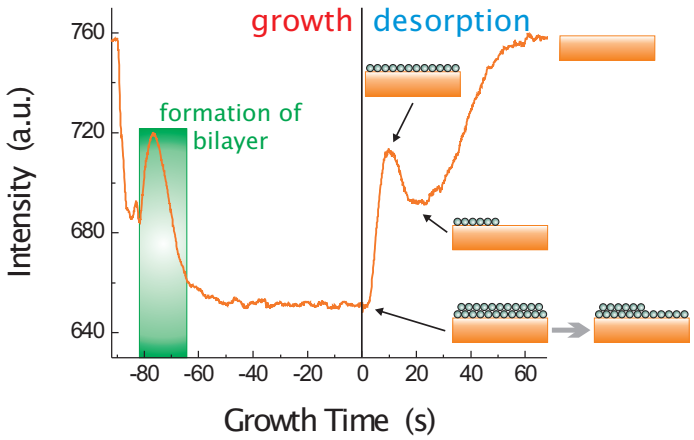


Abbildung 3.13: Bildung und Desorption des Ga-Bilayer während (grüner Bereich) und kurz nach der GaN-Epitaxie im N-limitierten Regime.

Im Falle von GaN reichen schon zwei Monolagen Ga-Adatome aus, um die Intensität der Reflexe auf ein Minimum zu reduzieren. Zwei Monolagen bilden allerdings auch die Mindestanforderung für perfektes GaN-Wachstum, da erst unter dieser Bedingung die Oberflächendiffusion minimal wird. Eine weitere Aufstockung der Monolagen ist dagegen nicht erwünscht, weil keine Verbesserung der Diffusion mehr eintritt, dafür jedoch die Bildung von Ga-Inseln gefördert wird. Um dieses schmale Wachstumsfenster zu bestimmen, wird

mit RHEED die sog. Desorptionsanalyse durchgeführt. Die Grundidee besteht darin, die Desorption von möglichen Adatomen nach dem Wachstum anhand der Intensitätsänderung zu beobachten, um daraus Rückschlüsse über die Situation an der Oberfläche zu ziehen. Während keine Intensitätsveränderungen nach der Epitaxie bedeuten, dass das Wachstum N-reich oder in der Stöchiometrie verläuft, zeigen Ga-Desorptionen charakteristische Intensitätsschwankungen, deren Form von der Menge der Adatome abhängt. Sind beispielsweise nur so viele Ga-Adatome vorhanden, um eine Monolage zu bilden, dann sinkt die Intensität mit Beginn der Desorption, erreicht ihr Minimum bei einer halben Monolage und steigt dann wieder auf den Wert, den sie vor der Epitaxie besaß, wenn alle Ga-Adatome ins Vakuum desorbiert sind. Dagegen kann zwischen der Desorption von 1.5 Ga-ML und Bilayer (2 Ga-ML) kaum unterschieden werden, da das Intensitätsminimum sowohl zuviel flüssiges Ga als auch "raue Oberfläche" bedeuten kann (Abb. 3.13). Sollte jedoch mehr als ein Bilayer vorhanden sein, kann dies durch ein verzögertes Einsetzen der Desorptionsoszillation wiederum beobachtet werden, wobei die Zeitspanne umso größer ausfällt, je mehr Ga-Adatome vorhanden sind.

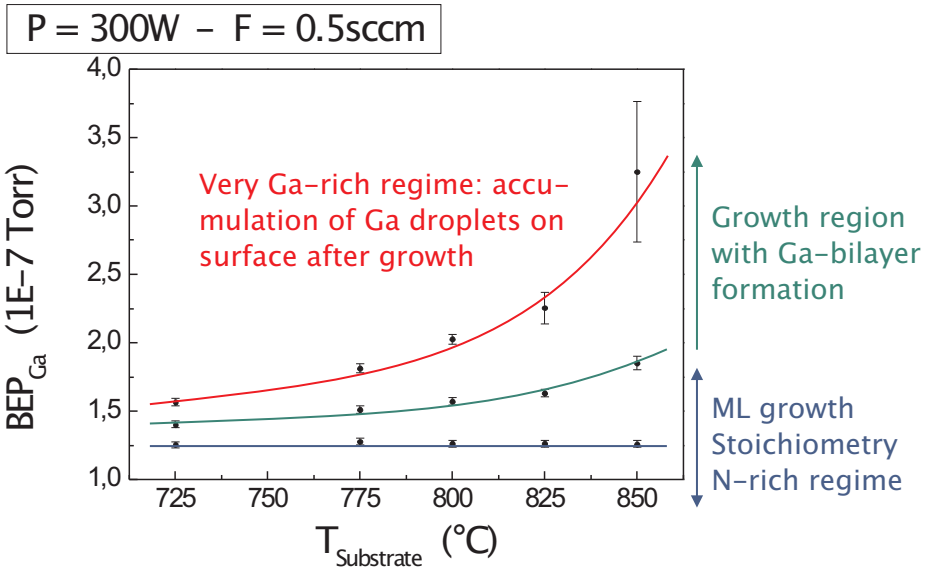


Abbildung 3.14: Bilayer-Punkt Bestimmung bei festem N-Angebot für verschiedene T_S. Die rote Kurve markiert hierbei den Übergang vom Bilayer-Wachstum zu stark metall-reichem Wachstum, bei welcher die Desorption erst nach einer gewissen Zeit nach dem Epitaxie-Ende beginnt. Die grüne Kurve zeigt dann den Übergang zwischen Mono- und Bilayer-Bereich an. Jenseits der blauen Grenze befinden sich Wachstumsbedingungen, in denen keine Änderung in der Intensität des 00-Reflexes vor und nach der Epitaxie zu beobachten ist.

Aus diesen Überlegungen heraus kann die Desorptionsanalyse ein nützliches Werkzeug darstellen, um das optimale Wachstumsregime für GaN bei verschiedenen Temperaturen T_S sowie N- und Ga-Angeboten zu bestimmen. Abbildung 3.14 zeigt das Ergebnis einer solchen Untersuchung für ein konstantes N-Angebot. Während die Stöchiometrie nahezu unabhängig von der Substrattemperatur erscheint, öffnen sich die Bereiche für ML- und Bilayer-Wachstum mit steigender T_S. Mit ein Grund hierfür ist die Desorption ins Vakuum, dessen Rate mit wachsender T_S auch vergrößert wird.
Zusammengefasst konnte in diesem Abschnitt gezeigt werden, wie vielseitig und effektiv

die in-situ Analysemethode RHEED in einer MBE-Anlage eingesetzt werden kann. So kann durch die Möglichkeit einer direkten Bestimmung des optimalen Wachstumsbereiches für das System GaN auf ein Erstellen des Wachstumsdiagramms, welches zudem keine genaue Bestimmung des Bilayerpunktes erlaubt, verzichtet werden.

Nachdem in diesem Abschnitt die thermodynamischen Randbedingungen berechnet und mit Hilfe von RHEED die optimalen Wachstumsparameter für GaN bestimmt worden sind, kann nun abschließend das Wachstum von (Ga,Mn)N untersucht werden. Es wird sich zeigen, dass die hier gewonnenen Daten zur Bestimmung geeigneter Wachstumsfenster des ternären Systems (Ga,Mn)N unverzichtbar sind.

3.3 (Ga,Mn)N-Epitaxie

Die Kristallqualität einer DMS-Schicht ist in erster Linie von der Qualität des Wirtskristalls - in diesem Fall GaN - abhängig, wobei mit dem substitutionellen Mn-Einbau die Qualität im günstigsten Fall nicht allzu stark sinken wird. Insofern hätte (Ga,Mn)N die höchste Kristallinität, sollte sie unter den Bedingungen für perfektes GaN hergestellt werden. Allerdings zeigt sich im Laufe der Untersuchung, dass in der Gegenwart des Ga-Bilayers[57] der Mn-Einbau kaum möglich ist[61, 62]. Das ankommende Mn baut sich nur in sehr geringem Maße in GaN ein und verbleibt am Ende als Metallschicht an der Oberfläche der Probe. Es ist daher notwendig, das Wachstumsregime in den stickstoffreicheren Bereich jenseits der III-V-Stöchiometrie zu verschieben.

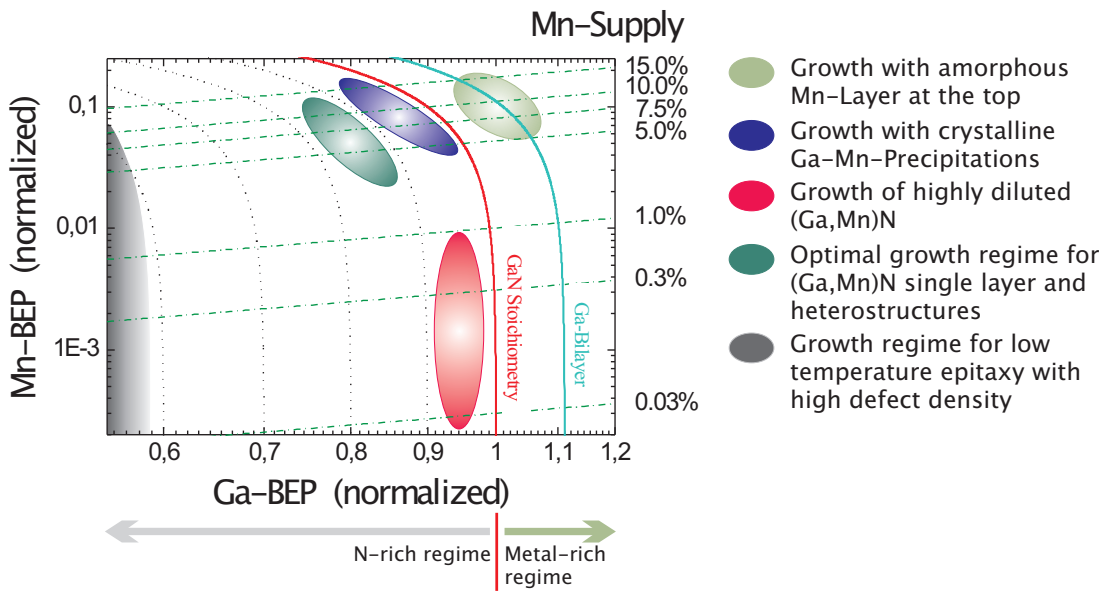


Abbildung 3.15: Für das Wachstumsdiagramm eines ternären Systems wird der normierte Mn-Partialdruck gegen den Ga-Partialdruck bei gleichbleibendem N-Angebot (hier: 300 W, 0.5 sccm) aufgetragen. Die rote Linie markiert die Stöchiometrie, bei der das Gesamtmetallangebot und der N-Angebot im Verhältnis 1:1 steht. Die blaue Linie weist auf den durch RHEED definierten Bereich für Bilayer-Wachstum hin.

Um eine Möglichkeit zu haben, die entsprechenden Wachstumsbereiche im ternären (Ga,Mn)N unter Berücksichtigung verschiedener Epitaxie-Parameter geeignet darstellen zu können, wird auf eine Auftragung des Mn-Partialdrucks gegen den Ga-Partialdruck bei gleichbleibendem Stickstofffluss und konstanter Plasmaleistung zurüchgegriffen. Die in Abbildung 3.15 gezeigten Wachstumsfenster geben dabei mit an, welche Probeneigenschaften unter welcher Epitaxie-Bedingung zu erwarten sind. Wie bereits angesprochen, eignet sich der metallreiche Bereich (mattgrün) nicht für das Wachstum von (Ga,Mn)N, da Mn sich nicht einbauen kann und als Ablagerung an der Oberfläche verbleibt. Die Inkorporation von Mn ist erst im stickstoffreichen Bereich links von der Stöchiometrie möglich. Allerdings unterscheiden sich die (Ga,Mn)N-Schichten in Qualität und Mn-Gehalt erheblich voneinander entsprechend des Wachstumsbereiches. Generell gilt dabei, dass die Kristallqualität mit steigendem Stickstoffangebot sinkt, unter anderem weil die Diffusionsbarriere für ankommende Atome durch die stickstoffterminierte Oberfläche stark zunimmt (1.3 eV im Vergleich zu 0.1 eV für Ga-Bilayer)[58] und dadurch Lagen-Wachstum gehemmt wird. Liegt nun die Priorität mehr bei Kristallqualität als Mn-Einbau, so sollte dieser Wachstumsmodus so weit es geht aufrechterhalten werden, was bedeutet, dass im Bereich direkt unterhalb der Stöchiometrie gewachsen werden muss. Allerdings zeigt sich hier, dass schon bei einem Mn-Angebot zwischen 5% und 10% der überwiegende Anteil sich nicht oder nur bedingt substitutionell einbaut und Ablagerungen oder kristalline Ausscheidungen bildet. Erst bei sehr niedrigem Angebot weit unterhalb der Prozentgrenze hört die Präzipitatbildung auf, und Mn baut sich überwiegend substitutionell auf Ga-Plätzen ein (Abb. 3.15: roter Bereich). Diese Schichten mit hoher Kristallqualität sind hierdurch geeignet für optische Untersuchungen wie PL oder Absorptionsmessungen, um damit elektronische Zustände der Verunreinigung zu untersuchen. Entsprechend der theoretischen Annahmen muss das Übergangsmetall im Prozentbereich vorliegen, damit Mn-Mn-Kopplungen hervorgerufen werden können. Um dies zu ermöglichen und die Kristallinität weiterhin auf hohem Niveau zu halten, muss das Wachstumsfenster ein wenig in den stickstoff-reicheren Bereich verschoben werden. Dabei zeigt sich, dass bereits ein Gesamtmetallangebot von 80% des Angebots am Bilayer-Punkt ausreichen würde, um dem Kompromiss aus guter Kristallqualität und höherem Mn-Einbau zu genügen. Es sind auch nur Proben in diesem Bereich (Abb. 3.15: grasgrün), bei denen sowohl bei Einfachschichten als auch bei Heterostrukturen ferromagnetische Eigenschaften festgestellt werden konnten. Eine andere Möglichkeit, die Mn-Einbaurate zu erhöhen, ist durch eine niedrigere Wachstumstemperatur[4] und eine Epitaxie im extrem N-reichen Bereich gegeben[63]. Allerdings leidet die Kristallqualität stark unter diesen Bedingungen, wobei mit der erhöhten Defektdichte auch das Einbauverhalten sich erheblich von anderen Proben unterscheidet. Schichten, die in diesem Fenster (Abb. 3.15: dunkelgrau) gewachsen werden, weisen daher auch abweichende magnetische Eigenschaften auf.

In den weiteren Kapiteln sollen die aus diesen verschiedenen Wachstumsbereichen hervorgegangenen (Ga,Mn)N-Schichten näher betrachtet werden. Damit alle Proben die gleiche Ausgangsbedingung haben und auch, um die Kristallqualität generell zu erhöhen, wurden die Schichten homoepitaktisch auf GaN-Quasisubstraten, die mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE) auf Al_2O_3- oder p-dotiertes Si(111)-Substrat abgeschieden werden, gewachsen.

[4] $T_S = 630$ °C gegenüber der normalerweise eingesetzten $T_S = 775$ °C

4 Experimentelle Analyse-Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit kamen verschiedene experimentelle Methoden zur Charakterisierung der gewachsenen Schichten zum Einsatz. Der Schwerpunkt lag dabei auf der magnetischen Charakterisierung, aber auch strukturelle und optische Untersuchungen wurden durchgeführt. Im Folgenden werden Sie hier kurz vorgestellt.

4.1 Supraleitendes Quanteninterferenz-Magnetometer (SQUID)

Die magnetische Charakterisierung in dieser Arbeit wurde vom SQUID-Magnetometer (kurz für Super Conducting QUantum Interference Device) übernommen. Es handelt sich dabei um ein hochempfindliches Gerät zur Volumenmessung von magnetischen Momenten einer Probe. Das, was dem SQUID seinen Namen gibt, ist ein supraleitender Ring, der an einer Stelle bis auf 30 Å oder weniger angedünnt und mit einer isolierenden Schicht versehen wird. Dieser als *weaklink* bezeichneter Supraleiter-Isolator-Supraleiter-Kontakt, auch *Josephson-Kontakt*[1] genannt, ist dafür verantwortlich, dass der durch *Cooper-Paare* getragene Suprastrom I in der Schleife hier als Tunnelstrom vorliegt. Damit reduziert er sich zu einem Wert im Bereich von 10^{-5} A, wodurch auch der kritische Strom I_c, der den Übergang zwischen normal- und supraleitende Phase definiert, um ein Vielfaches gegenüber seinem Normwert im Ring gesenkt wird. Zudem kommt dem *Josephson-Kontakt* eine weitere Aufgabe zu: Da bedingt durch den *Meißner-Effekt* kein Fluss in einen einfachen Ring (ohne weaklinks) eindringen kann, solange dieser supraleitend ist, kann die Beeinflussung von I etwa durch ein externes Feld einer Probe, die mit dem magnetischen Fluss Φ_a in die Ringfläche gebracht wird, nur an jenem *weaklink* erfolgen. Mit der Reduktion von I_c auf I_c^{weaklink} an dieser Stelle reicht nun bereits eine kleine Änderung von I durch Φ_a aus, damit dieser größer als $\mathrm{I}_c^{\mathrm{weaklink}}$ wird. Der Zusammenbruch der Supraleitung am *Josephson-Kontakt* würde dann einen Spannungsabfall zur Folge haben, aus dessen Erfassung eine quantitative Aussage über das magnetische Moment einer Probe erfolgen kann. Die Auflösung einer solchen Messanordnung liegt dabei im Bereich des Flussquantums $\Phi_0 = h/2e$, was durch die folgende Betrachtung veranschaulicht werden soll: Da der vom Ring eingeschlossene magnetische Fluss Φ selbst konstant bleibt und wegen der notwendigen Phasenkohärenz der Wellenfunktion quantisiert ist, muss jede Änderung Φ_a durch einen Induktionsstrom I_s kompensiert werden. Somit gilt

$$\begin{aligned} \Phi &= n \cdot \Phi_0 \qquad\qquad \text{mit } n \in \mathbb{N} \\ &= \Phi_a + L_s \cdot I_s \end{aligned} \tag{4.1}$$

[1] Es wurde hier vereinfachend angenommen, dass sowohl *weaklink* als auch *Josephson-Kontakt* das gleiche physikalische Verhalten bzgl. Φ-Verlauf und -Quantisierung ausweisen.

wobei über den Selbstinduktionskoeffizient L_s des Ringes der Fluss $\Phi_s = L_s \cdot I_s$ definiert wird. Der Abschirmstrom I_s kann darüber hinaus durch

$$I_s = I_c \cdot \sin\varphi$$

ausgedrückt werden. Die Phasendifferenz φ ist vom Ring (mit Fläche $\vec{A}$ und Länge $\vec{l}$) abhängig und kann daher über Φ dargestellt werden als[2]

$$\varphi = 2\pi n - \frac{2e}{\hbar}\oint \vec{A}\, d\vec{l} = 2\pi n - 2\pi\frac{\Phi}{\Phi_0}$$

Somit ergibt sich Gleichung 4.1 zu

$$\Phi_a = \Phi + L_s \cdot I_c \sin\left(2\pi\frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \tag{4.2}$$

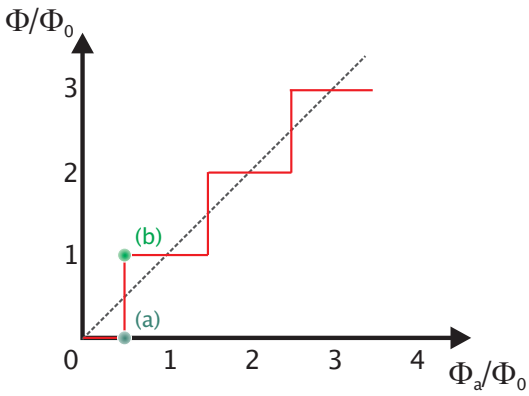


Abbildung 4.1: Magnetischer Fluss Φ einer supraleitenden Schleife mit einem *weaklink* in Abhängigkeit vom externen Fluss Φ_a.

wobei $L_s \cdot I_c$ der maximale Fluss ist, der durch den Suprastrom I_s erzeugt werden kann. Anhand eines Beispiels soll nun das I_s-Φ_a-Verhalten mit Hilfe der obigen Gleichung veranschaulicht werden (Abb. 4.1). Es wird dabei angenommen, dass der kritische Strom $I_c = \Phi_0/2L_s$ beträgt. Wächst nun der äußere Fluss Φ_a von Null an, so wird im Ring ein Abschirmstrom I_s induziert. Im idealen Fall ist die Abschirmung vollständig, so dass der Ringfluss Φ bis zum kritischen Wert $\Phi_a = L_s \cdot I_c = \Phi_0/2$ (Abb. 4.1: a) gleich Null bleibt. In der Realität ist es jedoch so, dass am *Josephson-Kontakt* eine komplette Abschirmung nicht gewährleistet werden kann, wodurch der innere Fluss Φ ein wenig mit ansteigt. Mit Überschreiten des Punktes (a) bricht dann der Abschirmstrom ein, und die Schleife muss einen Flussquant Φ_0 aufnehmen und geht dadurch in den nächsten Quantenzustand über. In diesem Zustand fließt nun I_s so, dass er Φ_a auf ein Flussquant verstärkt. D.h. der Suprastrom hat sich von I_c um den Wert $-\Phi_0/L_s$ geändert. Der neue Suprastrom im Punkt (b) ist also gegeben durch

$$\begin{aligned} I_s &= I_c - \Phi_0/L_s \\ &= \frac{\Phi_0}{2L_s} - \frac{\Phi_0}{L_s} = -\frac{\Phi_0}{2L_s} \end{aligned}$$

Wird Φ_a nun weiter angehoben, dann nimmt der Abschirmstrom I_s ab und wird bei $\Phi_a = \Phi_0$ Null. Damit endet der Zyklus und ein weiterer Anstieg von Φ_a lässt sich als periodische Wiederholung beschreiben. Der Übergang zum Zustand mit zwei Flussquanten erfolgt demnach bei einem äußeren Fluss von $\Phi_a = 3\Phi_0/2$. Wenn wieder berücksichtigt wird, dass bei jedem Überschreiten der kritischen Stromstärke eine Spannung über den *Josephson-Kontakt* fällt, dann gibt ihre Periodizität die Anzahl der aufgenommenen Flussquanten wieder. Solange kein zu großer I_c gewählt wird, bleibt die Auflösung eines SQUID immer im Bereich eines Flussquantums.

[2] Eine vollständige Darstellung der Rechnung sowie Überlegungen zum Thema Flussquantisierung und Josephson-Effekt können in den einschlägigen Fachbüchern (z.B. Buckel: Supraleitung[64], *Wiley-VCH*) nachgelesen werden.

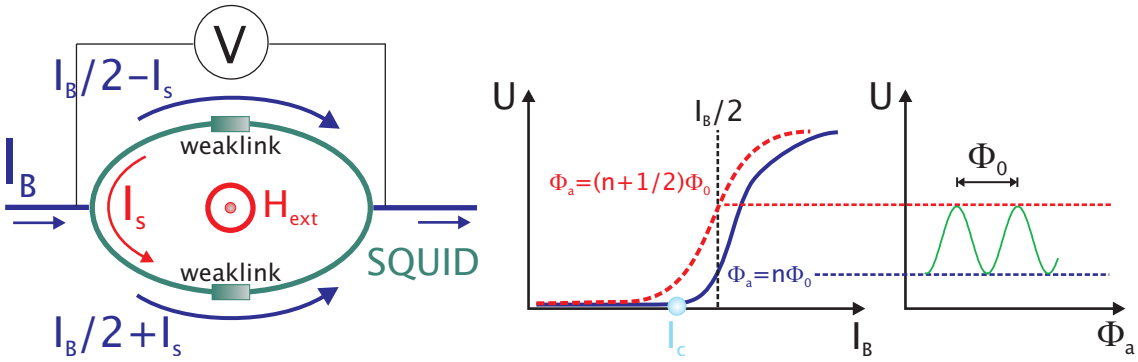


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau eines dc-SQUIDs (links). Mit ansteigendem Abschirmstrom $\pm I_s$ verschiebt sich die U-I_B-Kennlinie entsprechend. Bei $\Phi_a = \left(n + \frac{1}{2}\right)\Phi_0$ ist der Abschirmstrom maximal (rote Kurve). Aus der periodischen Änderung des Spannungssignals kann die Anzahl der aufgenommenen Flussquanten ermittelt werden (rechts).

Obwohl das Funktionsprinzip und damit die theoretische Messauflösung bei allen SQUIDs gleich ist, gibt es unterschiedliche Methoden der Signalerfassung. Beim sog. dc-SQUID wird die Änderung des Stroms in einem Ring mit zwei *Josephson-Kontakten* relativ zu Φ_a gemessen (Abb. 4.2). Dabei wird ein konstanter Strom $I_B < I_c^{\text{Ring}}$ über die supraleitende Schleife gelegt, so dass an den weaklinks ein Strom $\frac{I_B}{2}$ fließt, der immer größer als der kritische Suprastrom I_c^{weaklink} ausfällt. So ist der SQUID-Ring an diesen Stellen nicht mehr supraleitend, wodurch ein messbarer Widerstand und damit eine Spannung U über den Kontakten abfällt. Wird nun mit einem äußeren Feld H_{ext} ein Abschirmstrom I_s induziert, dann wird $\frac{I_B}{2}$ um den Anteil reduziert/vergrößert, der durch $\pm I_s$ entstanden ist, da am weaklink nun $I_c = \frac{I_B}{2} \pm I_s$ gilt. Die U-I_B-Kennlinie würde beispielsweise wegen $\frac{I_B}{2} + I_s$ nach links verschoben werden. $\frac{I_B}{2}$ ist dann minimal, wenn der Abschirmstrom mit $I_s = \frac{\Phi_0}{2L_s}$ maximal wird (Abb. 4.2: Mitte). Mit dem weiteren Anstieg von H_{ext} nimmt I_s (wie bereits beschrieben) wieder ab, so dass die Kurve sich wieder ihrer Ausgangsposition annähert und diese bei $I_s = \frac{\Phi_0}{L_s}$ erreicht. Aus der periodischen Änderung der Spannung kann die Flussquantenzahl ermittelt werden (Abb. 4.2: rechts).

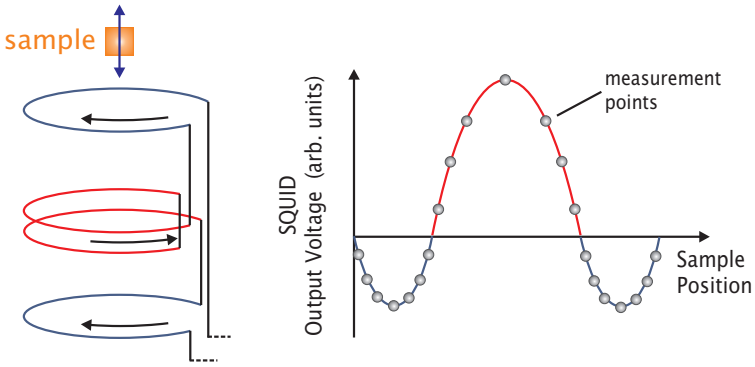


Abbildung 4.3: Skizze eines *Gradiometers 2. Ordnung*. Durch die unterschiedliche Windungsorientierung ergeben sich Signale mit entgegengesetzten Vorzeichen. Eine Regression erfasst die Messpunkte zu einer Funktion des ortsabhängigen Spannungssignals.

Beim *Quantum Design MPMS-5s* rf-SQUID, das bei dieser Arbeit zum Einsatz kam, wird das von der Probe erzeugte Magnetfeld nicht direkt erfasst. Stattdessen wird es durch eine Anordnung von supraleitenden Detektorspulen, einem sog. *Gradiometer 2. Ordnung* (Abb. 4.3), gemessen und als ein Stromsignal zunächst weitergeleitet. Diese Detektoreinheit besteht aus einem supraleitenden Draht, der zu einer Anordnung aus drei Spulen mit jeweils entgegengesetzten Windungen zusammengesetzt wird. Dabei haben die blau gekennzeichneten Spulen eine Einfach-Windung, die im Uhrzeiger-Sinn verläuft, während die mittlere Spule (rot) aus einer Doppelwindung im Gegenuhrzeigersinn besteht. Durch diese Anordnung kann das Messrauschen sowie äußere Felder (Hintergrund) in der Detektoreinheit effektiv unterdrückt werden, indem nach der aufeinander folgenden Erfassung der Probe durch die einzelnen Spulen ein Signal unter Berücksichtigung des Hintergrundrauschens herausgerechnet wird. Die Messpunkte (dunkelgrau) müssen somit zuvor durch eine iterative Regression beschrieben werden. Das von der Detektionseinheit gemessene Signal wird nun über supraleitende Kabel zu einer Spule geleitet, welche induktiv mit dem eigentlichen SQUID-Sensor und der daran angekoppelten Messelektronik verbunden ist. Im Gegensatz zu einem dc-SQUID hat ein rf-SQUID somit keinerlei direkten Kontakt weder zur Probe noch zur Elektronik oder Messanordnung. In Kombination mit einem *RSO*-Kopf (kurz für Reciprocating Sample Option) kann die Signalverarbeitung durch die sog. ac-SQUID Messmethode noch zusätzlich verstärkt werden. Hierbei wird Wechselstrom mit der gleichen Frequenz, mit der der RSO-Kopf die Probe bewegt, an einer Kompensationsspule (Abb. 4.4) so angelegt, dass deren Magnetfeld das des SQUID-Detektors ausgleicht. Der dazu notwendige Strom, um den magnetischen Fluss im Detektor bei Null zu halten, ist damit äquivalent zum magnetischen Moment der Probe. Üblicherweise wird allerdings statt des Stromes die entsprechende Spannung über eine Lock-In Verstärkung ausgelesen.

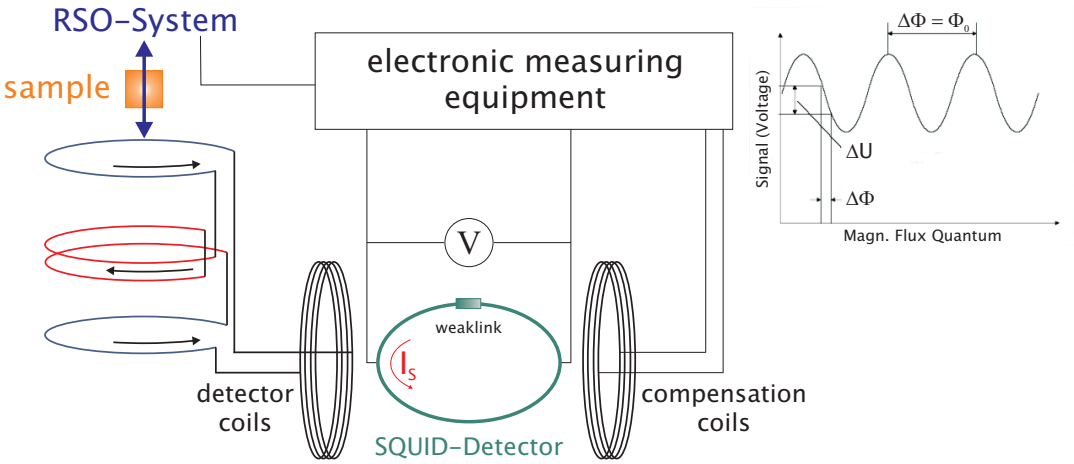


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines rf-SQUID-Detektors. Die durch den Induktionsstrom modulierten Teilströme interferieren mit einer Phasendifferenz, die dem von der Probe (an den *Pick-Up Spulen*) ausgehenden magnetischen Fluss entspricht (links). Das gemessene Spannungssignal ist dann minimal, wenn ein Vielfaches eines Flussquantums erreicht ist (rechts).

Vereinfachend ausgedrückt kann ein SQUID als ein äußerst sensitiver Moment-zu-Spannung-Konverter betrachtet werden. Bei N ausgerichteten Spins in einer Probe ist demnach mit einer Volumenmagnetisierung $M = \mu_B \frac{N}{A \cdot l}$ ein magnetischer Fluss von

$$\Phi \quad = \quad B \cdot A = \mu_0 \; M \; A$$

$$= \mu_0 \mu_B \frac{N}{l}$$

zu erwarten, wobei A die Querschnittsfläche und l die Länge der Probe darstellt. Mit der erwähnten Messauflösung für Φ und einer Probenlänge von $l = 6\ mm$ ergibt sich damit der untere Grenzwert für die messbare Anzahl an Spins zu

$$\begin{aligned} N &= \frac{l}{\mu_0 \mu_B} \cdot \frac{\Phi_0}{2} \\ &= 5 \cdot 10^{11} \end{aligned} \tag{4.3}$$

Wie aus der Gleichung zu entnehmen ist das Volumen selbst nicht mit in die Rechnung eingeflossen, sondern nur die Länge, die über eine Zentrierung der Probe am *Gradiometer* vor der Messung bestimmt werden kann. Die Interpretation der Messwerte (Spannungssignal) erfolgt also nur auf Basis eines einzelnen Spin-Moments. Die Messwerte werden dabei in der Regel im *cgs-System* angegeben, so dass alle erfassten Momente in der elektromagnetischen Einheit *emu* angegeben werden[3]. Die maximale Moment-Auflösung beträgt demnach für das SQUID

$$m \approx 5 \cdot 10^{-9}\ emu \qquad \text{bzw.} \qquad m \approx 5 \cdot 10^{-12}\ Am^2$$

Mit typischen Momenten von etwa 10^{-6} emu bei Raumtemperatur bleiben die (Ga,Mn)N-Schichten damit im Rahmen der Auflösungsmöglichkeit des rf-SQUID. Im Umkehrschluss bedeutet dies aber auch, dass jede Art von Verunreinigung, die vor der Messung noch auf die Probe gelangt, vom SQUID mit erfasst werden könnte, wodurch eine sichere Interpretation der Messdaten kaum möglich wird. Weil Kontaminationen (etwa beim Zersägen oder Fixieren der Probe auf verschiedene Halter für weitere Charakterisierungen) generell nicht zu vermeiden sind, werden die Probenstücke für SQUID-Messungen zuvor einer festgelegten Reinigungsprozedur unterworfen. Dabei werden zuerst mit Aceton organische Reste entfernt, bevor die Proben nach einem Propanolbad (um Aceton rückstandsfrei zu lösen) für 10 min in HCl gereinigt werden. Die hierdurch von den Oberflächen beseitigten möglichen Metallrückstände jedweder Art könnten sonst die Messergebnisse dahingehend verfälschen, dass eine magnetische Phase irrtümlich der (Ga,Mn)N-Schicht zugeordnet werden könnte. Nach einer Reinigung in DI-Wasser stehen die Stücke dann der SQUID-Charakterisierung zur Verfügung.
Mit dem SQUID können generell bei angelegtem Feld temperaturabhängige (Tempscan) oder bei fester Temperatur feldabhängige (Fieldscan) Magnetisierungsmessungen durchgeführt werden. Die Tempscans können hierbei im field-cooled (FC) oder zero-field-cooled (ZFC) Modus duchgeführt werden. Der Unterschied besteht darin, dass bei FC ein externes Magnetfeld[4] während der Abkühlphase angelegt wird, wodurch die magnetischen Momente vor der Messung ausgerichtet sind, während bei ZFC eine Messung ohne Vormagnetisierung bei Nullfeld ausgeführt wird. In beiden Fällen wird die Messung anschließend mit einem angelegten Magnetfeld von 100 Oe durchgeführt. Erst in Kombination ergeben die beiden Messverfahren ein vollständiges Bild der temperaturabhängigen Magnetisierung einer Probe. Fallen die Kurven beispielsweise nicht zusammen und weisen eine Aufspaltung auf, so kann dies unabhängig von der Form des Kurvenverlaufs als Hinweis auf Remanenzmagnetisierung gedeutet werden. Da die field-cooled und zero-field-cooled Prozedur sich

[3] Eine Umrechnungstabelle für *SI-* und *cgs-Einheiten* ist im Anhang zu finden.
[4] In der Regel wird eine Feldstärke gewählt, die eine Sättigung der Magnetisierung erreicht. Die vorliegende Prozedur verwendet daher Felder zwischen 25 kOe und 50 kOe.

dadurch unterscheiden, dass bei Ersterem die Vormagnetisierung das Systems definiert, während Letzteres den "ursprünglichen" Zustand aufrechterhält, können sich unterschiedliche Magnetisierungswerte bei korrelierten Systemen wie Ferro- oder Ferrimagnetismus bei gleichem (äußeren) Feld einstellen (Abb. 4.5). Dagegen würden sich bei einem unkorrelierten System (Para- oder Diamagnetismus) die Werte unabhängig von der Vorgeschichte nicht ändern. Die Kurven würden dann identisch verlaufen. In Kombination mit Fieldscans kann dann eine Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften erfolgen.

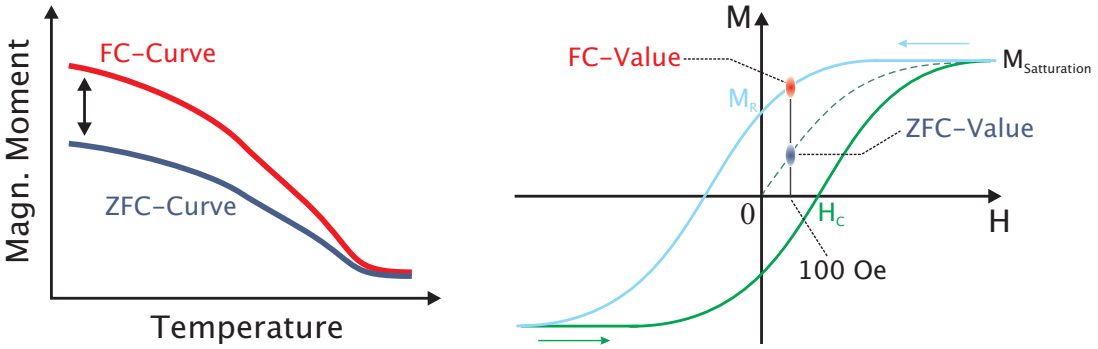


Abbildung 4.5: Skizze einer typischen Magnetisierungskurve für Ferromagneten im Temp- & Fieldscan. Der Unterschied im FC- und ZFC-Wert (links) kann als Einfluss der Remanenzmagnetisierung und damit der Vorgeschichte des Materials verstanden werden (rechts).

Das hier verwendete Modell arbeitet dabei in einem Temperaturbereich zwischen 2K und 400K und erzeugt Felder bis 50 kOe. Weil das SQUID nur die Volumenmagnetisierung erfassen kann, ist das Messsingnal in der Regel eine Summe aller möglichen magnetischen Beiträge, die in und um die Schicht herum existieren. Dies bedeutet zum einen, dass magnetische Kontaminationen jeglicher Art zu vermeiden/reduzieren sind, und zum anderen, dass unvermeidbare Beiträge (etwa vom Substrat und/oder Bufferschichten) herausgerechnet werden müssen. Da sowohl dia- als auch paramagnetische Beiträge linear eingehen und bei höheren Feldern dominieren, können sie bei Fieldscans recht einfach über eine lineare Regression bestimmt und abgezogen werden (Abb. 4.6).

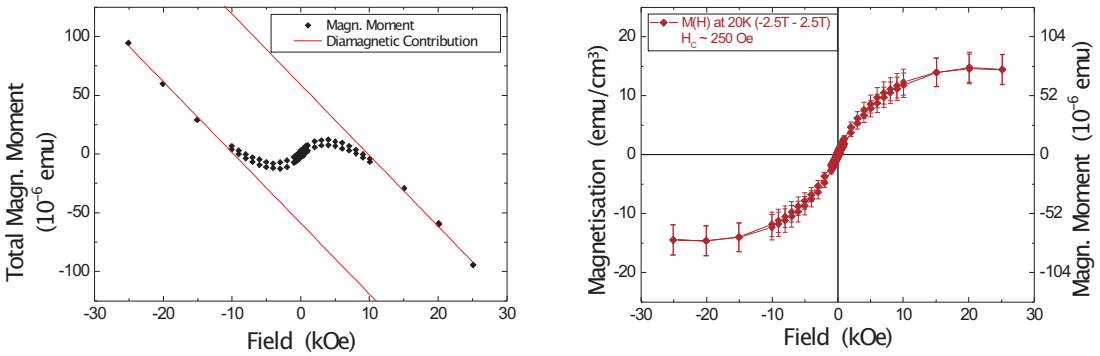


Abbildung 4.6: Lineare Regression des dia- und paramagnetischen Anteils der Probe. Nach der Subraktion ergibt sich ein Signalanteil, der der (Ga,Mn)N-Schicht zugewiesen werden kann. Die eingezeichneten Fehler entstammen der linearen Regression, die bei höheren Feldern entsprechend ansteigen. Die eigentlichen Messfehler liegen hier bis zu zwei Größenordnungen darunter.

Die daraus gewonnene Steigung entspricht der magnetischen Suszeptibilität χ der dia- und paramagnetischen Komponenten, so dass über

$$M\left(emu/cm^3\right) = \frac{m(emu)}{V\left(cm^3\right)} = m(total) - \chi \cdot H_{\text{ext}}$$

die linearen Beiträge abgezogen werden können. Der mit der linearen Regression einhergehende Fehler $\delta(\chi)$ steigt dabei mit höheren Feldern entsprechend an. Die eigentlichen Messfehler aus der Schichtdickenbestimmung sowie die durch das Sägen entstandenen Abweichungen liegen hier bis zu zwei Größenordnungen darunter. Um den subjektiven Eindruck einer schicht- oder gerätebedingten Messungenauigkeit nicht entstehen zu lassen, werden auf Fehlerangaben bei der Diskussion verzichtet.

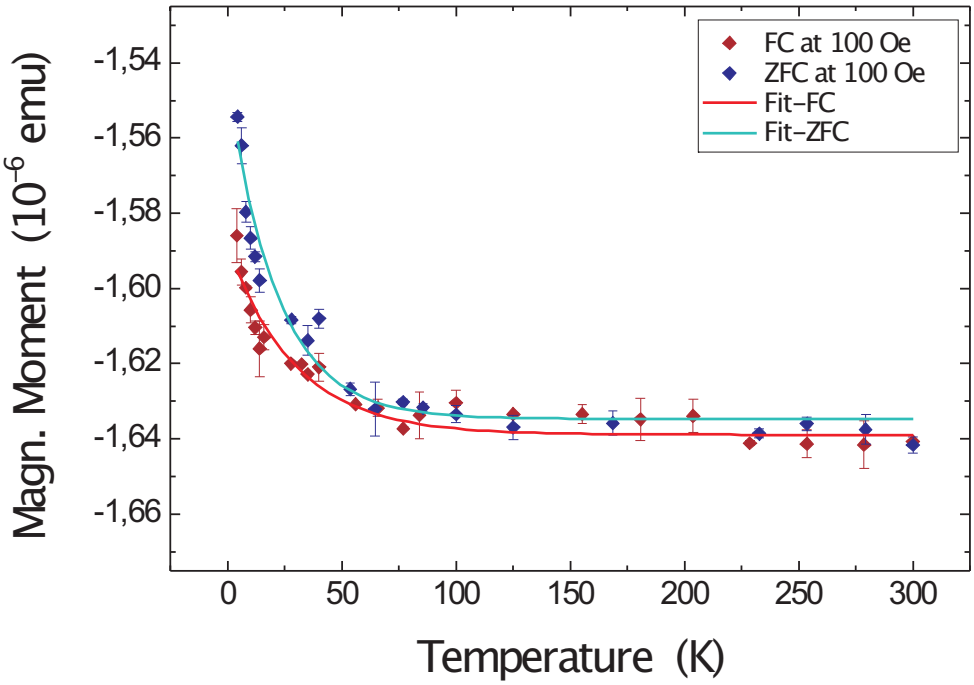


Abbildung 4.7: Messwerte und Fit-Kurven des dia- und paramagnetischen Anteils einer Referenzprobe. Da die Beiträge linear mit dem angelegten Feld gehen, kann der Einfluss der hier erfassten magnetischen Phasen für jedes andere Feld in diesem Temperaturbereich extrapoliert werden. Ferro- und (super)paramagnetische Beiträge von (Ga,Mn)N-Proben können dann mittels Abgleich mit den Fit-Kurven erhalten werden, weil sie in den Referenzproben ausgeschlossen werden können.

Obwohl über diese Methode die Auswertung schnell und unkompliziert durchgeführt wird, kann in manchen Fällen die weiterführende Analyse erschwert werden. Es besteht nämlich die Wahrscheinlichkeit, dass die (Ga,Mn)N-Schicht selbst einen paramagnetischen Beitrag durch isolierte Mn-Atome enthalten kann, der bei dieser Regression mit abgezogen werden würde. So wären einige weiterführende Analysen mit einem systematischen Fehler behaftet. Sollte allerdings nur die ferromagnetische Phase betrachtet werden, um etwa mehere Proben miteinander vergleichen zu können, dann ist diese Methode bestens geeignet.
Eine alternative Vorgehensweise zur Berücksichtigung der störendenden Beiträge ist die Messung von Referenzssystemen, d.h. Proben, die mit dem gleichen Schichtaufbau jedoch ohne Mn gewachsen worden sind. So kann sichergestellt werden, dass nur Signale außerhalb

der (Ga,Mn)N-Schicht abgezogen werden (Abb. 4.7). Allerdings ist diese Methode äußerst messzeitintensiv, da zu jedem Field- und Tempscan bei gegebener Temperatur bzw. externem Feld eine Referenzmessung erfolgen muss. Wird dann noch mit berücksichtigt, dass mit jedem Substratwechsel[5] neue Referenzen gewachsen und charakterisiert werden müssten, erscheint diese Methode als eingeschränkt praktikabel. In dieser Arbeit wurden daher nur die Tempscan-Messdaten einer solchen Korrektur unterzogen, so dass mögliche paramagnetische Signale aus der (Ga,Mn)N-Schicht beobachtbar bleiben. Bei den durchgeführten Fieldscans allerdings wird erstere Methode angewandt, da weiterführende Analysen nur die Betrachtung möglicher ferro- bzw. superparamagnetischer Phasen beinhalten, wozu der Mn-Paramagnetismus keinen Beitrag leistet.

Das SQUID erweist sich somit als äußerst nützliche Methode zur Charakterisierung von Proben mit kleinen Momenten. Obwohl das Messsignal dabei aus dem gesamten Volumen gewonnen wird, und damit eine lokale Bestimmung von ferromagnetischen Bereichen innerhalb einer Schicht nicht möglich ist, so können durch das Beobachten und Analysieren von magnetischen Phasen umfangreiche Erkenntnisse über das System (Ga,Mn)N gewonnen werden. Im Folgenden soll eine Charaktersierungsmethode vorgestellt werden, die strukturelle Angaben sowie die spezifische Elementverteilung innerhalb der Schicht liefern kann. Zusammen mit dem SQUID wären damit indirekt Aussagen über Ort und Eigenschaft von Verunreinigungen denkbar.

4.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Auch wenn strukturelle Informationen durch Röntgen- oder Neutronendiffraktion gewonnen werden könnten, so kann eine direkte Bildgebung der Nanopartikel nur durch TEM erfolgen. Einzigartig ist das System dadurch, dass die Auflösung auf atomarer Skala dabei im Realraum erfolgt. Die Anwendung des TEM lässt sich in zwei unterschiedliche Bereiche einordnen: die abbildende Elektronenmikroskopie, die durch hochauflösende Abbildung der Probe (im Querschnitt oder Aufsicht) eine strukturelle Untersuchung z.B. im Hinblick auf Atompositionen oder Defekte erlaubt, und die analytische Elektronenmikroskopie, die beispielsweise inelastische Streuprozesse innerhalb der Probe ausnutzt, um chemische Informationen aus der Probe zu gewinnen. Da beide Methoden bei dieser Arbeit zum Einsatz kommen, sollen sie hier kurz vorgestellt werden.

Abbildendes TEM ist primär in der Lage, Informationen über die Schichtgeometrie sowie strukturelle Defekte zu liefern. Das Funktionsprizip ist dem eines Durchlichtmikroskop nicht unähnlich, da nur die Elektronen, die die Probe durchstrahlen und auf der anderen Seite wieder verlassen, registriert und für die Bildgebung verwendet werden. Es wird dabei zwischen Abbildungsmethoden unterschieden, die mit Hilfe des Beugungs- oder Phasenkonstrastes zum Einsatz kommen. Bei der ersten Methode wird die Beugung der Elektronenwelle an den Netzebenen des Kristalls mit zur Bildgebung genutzt. Während die Probe zum Elektronenstrahl verkippt wird, kann über eine Blende ausgewählt werden, ob gebeugte (dunkelfeld) oder ungebeugte (hellfeld) Elektronen zur Abbildung beitragen sollen. Letzteres Verfahren wird vorwiegend zur Abbildung leichter Atome oder bei sehr dünnen Schichten eingesetzt, da diese hauptsächlich die Phase der eintreffenden Elektronen beein-

[5] Aus einem 2"-Wafer können maximal 12 Einzelsubstrate mit $1x1\ cm^2$ Größe geschnitten werden.

flussen. Zur Bilderzeugung werden die gebeugten Elektronenwellen nach dem Austritt aus dem Objekt zur Überlagerung gebracht, so dass aus der Interferenz der Streuvektoren ein Phasenkontrast entsteht. Was beim Lichtmikroskop mit Hilfe eines $\lambda/4$-Plättchens realisiert wird, erfordert beim TEM die Ausnutzung des Defokus und der sphärischen Aberration. Allerdings sind beide Größen vom Streuwinkel q abhängig. Während die sphärische Aberration geht mit $-q^4$ eingeht, zeigt der Defokus eine $+q^2$-Abhängigkeit. Durch die Variation dieser Größen kann ein entsprechender Phasenkontrast eingestellt werden. Dabei kann eine exakte Zuordnung der Atomsäulen zu den Maxima und Minima der Intensität nur durch eine genaue Kenntnis der Struktur und ggf. mit einer Bildsimulation erreicht werden. In beiden Verfahren kann durch Einstellung der Diffraktionslinse zwischen Beugungsbild und Realbild gewechselt werden.

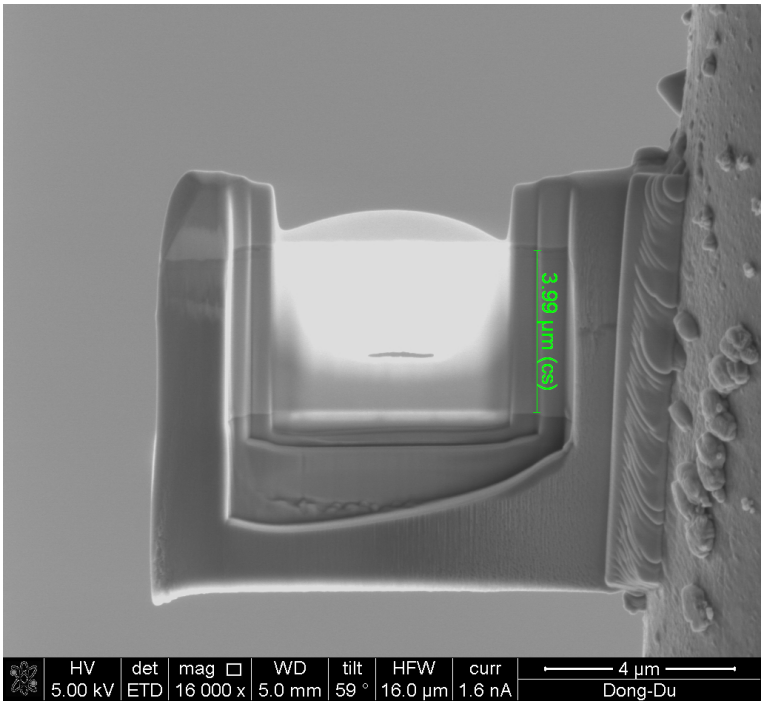


Abbildung 4.8: SEM-Aufnahme einer durch FIB (Focused Ion Beam) präparierte Lamelle für spätere TEM-Untersuchungen.

Bei allen Methoden gilt generell, dass zur TEM-Analyse bereitgestellte Proben "sehr dünn" gehalten werden sollten, um Absorption und Vielfachstreuung der Elektronen minimal zu halten, wobei die geeignete Schichtdicke auch von der Ordnundszahl des Materials und der Beschleunigungsspannung der Elektronenquelle abhängt. In dieser Arbeit werden sog. TEM-Lamellen in einer Größe von einigen Mikrometern und wenigen 100 nm Schichtdicken vor der Anaylse durch FIB (kurz für Focused Ion Beam) bearbeitet (Abb. 4.8).

Analytisches TEM ist eine Technik, die inelastische Streuprozesse im Kristall nutzt, um Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Probe zu treffen. Dabei wird in dieser Arbeit auf die sog. EDX-Spektroskopie (kurz für Energy Dispersive X-Ray) zurückgegriffen, eine Analyse der charakteristischen Röntgenstrahlung, die beim Ionisieren und anschließendem Relaxieren der inneren Atomschalen durch den Elektronen-Primärstrahl

entstanden sind. Das EDX-Signal wird dabei integral über den beleuchteten Bereich aufgenommen. Wird das Mikroskop im sog. STEM-Modus[6] betrieben, so können die chemischen Informationen zeitgleich mit der Rasterabbildung gewonnen werden, wodurch eine Ortsauflösung der detektierten Elemente ermöglicht wird. Softwaretechnisch bedingt wird in dieser Arbeit das Spektrum auf ein Energiefenster um die charakteristische Röntgenlinie herum beschränkt, so dass in erster Linie nur eine qualitative Auswertung der Messung vorgenommen werden kann, weil ein Vergleich der Intensitätsverhältnisse verschiedener Röntgenlinien nicht möglich ist. Für eine quantitative Analyse wird die mit aufgenommene Bremsstrahlung (Hintergrund) als Referenz vom Spektrum abgezogen. Mit Hilfe von röntgenlinienabhängigen Korrekturfaktoren (*Cliff-Lorimer-Faktoren*) werden Einflüsse wie Ionisationswahrscheinlichkeit der Elemente oder Detektoreffizienzen berücksichtigt (ZA-Korrektur). Die Röntgenfluoreszenz der charakteristischen Linien kann in diesem Fall jedoch vernachlässigt werden (F-Korrektur). Neben zweidimensionale EDX-Maps, die eine qualitative Verteilung der Elemente in der Schicht anzeigen, können auch anhand von Linescans entsprechende 1D-Profile erstellt werden, um detaillierte Aussagen etwa über mögliche Ausscheidungen machen zu können.

Obwohl TEM sowie das integrierte EDX nur Informationen über einen sehr kleinen 2D Bereich (max. Scanlänge von wenigen Micrometern) geben kann, wodurch eine Extrapolation auf die gesamte Probe (Volumen) gewissen Einschränkungen bzgl. der Aussagekraft unterliegt, so ist es doch trotzdem eine ideale Ergänzung, um magnetische Analysen (SQUID Volumenmessungen) in ihren Aussagen zu unterstützen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten nur durch die Erkenntnisse beider Methoden verlässliche Aussagen über das magnetische Verhalten von (Ga,Mn)N gemacht werden.

4.3 Ergänzende Mess- & Analyse-Methoden

Abgesehen von den Hauptcharakterisierungsmethoden SQUID und TEM wurden weitere strukturelle und optische Methoden eingesetzt, um die Proben zu untersuchen. Ziel war es, ein vollständigeres Bild für das System (Ga,Mn)N zu erlangen. Daher sollen die Methoden Röntgen-Diffraktion (XRD) und Photolumineszenz-Spektroskopie (PL) noch vorgestellt werden.

4.3.1 PL

Die Photolumineszenz-Spektroskopie ist eine Methode, um sowohl intrinsische als auch defektbedingte elektronische Übergänge in Halbleitern zu untersuchen. Dabei werden mit Photonen, deren Energie $\hbar\omega$ größer als die Bandlücke E_g des Halbleiters ist, Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angeregt, so dass ein Loch im Valenzband entsteht. Da der k-Vektor der absorbierten Photonen vernachlässigbar klein gegenüber dem der Elektronen und Löcher ist, können optische Übergänge nahezu senkrecht in der Bandstruktur verlaufen. Dadurch kann vor einer Rekombination noch eine thermalisierung die Elektronen und Löcher erfolgen, d.h. sie relaxieren unter Aussenden optischer und akkustischer Phononen zu ihren jeweiligen Bandextrema. Die Rekombination von Elektronen und Löchern

[6] Der auf einen kleinen Bereich fokussierte Elektronenstrahl wird über die Probe gerastert.

kann schließlich auf verschiedene Arten und Weisen stattfinden, die als sog. Rekombinationskanäle bezeichnet werden. Im idealen Kristall erfolgt sie strahlend, also unter Aussenden eines Photons. Befinden sich allerdings Defekte (Donatoren und Akzeptoren) im Kristall, so können diese die Elektronen und Löcher einfangen. Bei der Rekombination dieser eingefangenen Ladungsträger erniedrigt sich die Energie des abgestrahlten Photons um deren Bindungsenergie. Bei einer hohen Defektdichte in der Bandlücke können Elektronen auch nicht-strahlend rekombinieren. Dabei geben sie ihre Energie in Form von Phononen über mehrere Zwischenschritte ab und relaxieren so bis zu den Bandextrema.
Eine weitere Möglichkeit, Lumineszenz zu erhalten, sind sog. intra-atomare Übergänge innerhalb von Fremdatomen. In (Ga,Mn)N wären solche Übergänge denkbar, wenn die Mn-Störstellen im Bandgap liegen, da sonst generell ein z.B. im Leitungsband resonant liegender angeregter Zustand seine Energie sehr effizient unter Emission eines Leitungsband-Elektrons abgeben könnte. Die Zustände Mn^{2+} und Mn^{3+} liegen allerdings in der Bandlücke und könnten damit prinzipiell zur Lumineszenz beitragen. Somit ergibt sich eine Möglichkeit, die theoretischen Berechnungen der elektronischen Zustände von Mn in GaN mit Hilfe von PL zu überprüfen/verifizieren. Sollte Mn nämlich tatsächlich substitutionell in GaN vorliegen, dann könnte über komplexe Anregungsprozesse[65] eine *intra-3d-Lumineszenz* induziert werden. Auch wäre diese Lumineszenz nur zu sehen, wenn die Mn-Konzetration nicht zu hoch ausfällt, da durch die mit dem Einbau einhergehende Erhöhung der Defektdichte sonst ungeeignete Rekombinationskanäle überwiegen können. Damit wäre eine direkte Aussage über einen möglichen Zusammenhang zwischen Ladungszuständen und magnetischer Kopplung nicht notwendigerweise gegeben.
Nichtsdestotrotz bleibt PL gerade im ersten Teil dieser Arbeit eine notwendige Methode zur Charakterisierung von GaN und (Ga,Mn)N, deren Erkenntnisse den weiteren Verlauf der Untersuchung mit beeinflusst haben.

4.3.2 XRD

Mit Hilfe der Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction), kann eine strukturelle Analyse der gewachsenen Schichten durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode hauptsächlich dazu eingesetzt, um mögliche kristalline Ausscheidungungen mit einer vom GaN abweichenden Struktur schnell zu detektieren. Hierzu wurden Messungen in der sog. θ-2θ-Geometrie durchgeführt, was bedeutet, dass unter einem Einfallswinkel $\omega = \frac{2\theta}{2}$ der Detektor mit einem Winkel von 2θ während der Messung nachgeführt wird. Damit können über den symmetrischen Strahlengang nur Gitterebene ein Signal geben, die parallel zur Probenoberfläche liegen, wodurch auch Präzipitationen mit unbekannter Struktur einen Reflex zeigen würden. Die erhaltenen Spektren liefern Information über die Gitterkonstanten der untersuchten Materialien. Im Falle von GaN mit Wachstumsrichtung [0001] lässt sich die Gitterkonstante c aus dem Signal beim Winkel 2θ über

$$c = \frac{n\lambda}{\sin\theta}$$

bestimmen. Mit Hilfe der bekannten Werte für Volumen-GaN lassen sich so auch Rückschlüsse über Verspannungen im Material ziehen. Wird zudem bei einem bestimmten Reflex aus der θ-2θ-Messung der Detektorwinkel 2θ festgehalten und der Einfallswinkel ω variiert, können Informationen über die Kristallqualität gewonnen werden. Da bei der Epitaxie sog. mosaik-artigen Strukturen entstehen und diese Mosaike leicht voneinander abweichende Orientierungen aufweisen können, wird auch bei Verkippung der Probe noch ein Teil davon

ein detektierbares Signal verursachen. Somit kann die Breite einer solchen *Rocking-Curve*, das die Winkelverteilung der c-Achse im Falle von GaN wiedergibt, als Maß der Anzahl der Mosaike verstanden werden. Während bei hoher Kristallqualität sich eine schmale Verteilung ergibt, verusacht eine größere Anzahl an Mosaiken typischerweise eine Verbreiterung des Signals.
Obwohl XRD eine schnelle und einfache Methode zur Clusterdetektion und Qualitätsprüfung darstellt, so sind dem System auch Grenzen gesetzt. Ausscheidungen unterhalb einer bestimmten Größe (Nanocluster) können nicht mehr nachgewiesen werden, womit Ergebnisse nur in eine Richtung interpretierbar sind. Zwar kann über die sog. Langzeitintegration eines kleinen Messbereiches die Auflösung erhöht werden, allerdings müsste dafür schon sichergestellt sein, wonach gesucht werden sollte. XRD ist demnach eine geeignete Methode, um schnelle Feedbacks für die Wachstumsoptimierung - gerade im Hinblick auf die *Rocking-Curve* Analysen - zu gewinnen, jedoch die verlässliche Detektion von Ausscheidungen im Nanometerbereich kann letztendlich wegen der geringen Auflösung nur TEM liefern.

5 Single-Layer (Ga,Mn)N DMS

Die im Rahmen dieser Arbeit und anderer Arbeiten unserer Gruppe erbrachten Erkenntnisse aus Wachstum und Charaktierisierung von (Ga,Mn)N-Schichten sollen in diesem Kapitel vorgestellt werden. Dabei ist es vonnöten, auch frühere bereits zitierte Arbeiten heranzuziehen, um ein vollständiges und somit verständlicheres Bild zu bekommen. Dieses Kapitel umfasst die bisherige Entwicklung des Projektes zur Herstellung von (Ga,Mn)N-Schichten, homoepitaktisch unter verschiedenen Bedingungen auf Al_2O_3- oder Si-GaN-Template gewachsen, sowie ihre strukturelle und magnetische Charakterisierung durch Röntgendiffraktion (XRD), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und supraleitende Quanteninterferenz-Magnetometer (SQUID). Die daraus gewonnenen Resultate werden kurz zusammengefasst.

Ausgehend von der Überlegung, dass die Spininjektion in eine elektronische Baueinheit, etwa ein 2DEG, durch einen Ferromagneten mit ähnlichen strukturellen und elektronischen Eigenschaften erfolgen soll, wäre ein homogen mit magnetischen Verunreinigungen verdünnter Halbleiter ideal. Inwiefern ferromagnetisch gekoppelte Ausscheidungen, wie sie des öfteren im (Ga,Mn)N-System vorzufinden sind, ebenfalls für eine Polarisation der zur Injektion bereitgestellten Ladungsträger verantwortlich sein können, ist noch nicht gänzlich geklärt[34]. So gilt es in erster Linie bei dieser Arbeit, (Ga,Mn)N-Schichten so herzustellen, dass die Voraussetzungen für die theoretisch vorhergesagte ferromagnetische Wechselwirkung der Dotieratome wie etwa substitutioneller Einbau bei geringem NN-Abstand geschaffen werden, ohne direkt sekundäre Phasen zu bilden. Obwohl diese Forderungen auf den ersten Blick scheinbar nicht miteinander in Konflikt stehen, so zeigt sich doch im späteren Verlauf der Untersuchungen, dass bedingt durch die geringe Löslichkeit von Übergangsmetallen in GaN der homogene Einbau von Mangan im Prozentbereich kaum möglich ist, ohne dass sich Mn-Ausscheidungen formieren. Eine zu geringe Einbaumenge wiederum lässt eine Entstehung der magnetischen Kopplung nicht zu, da Mn-Mn-Abstände dann zu groß werden, um den kurzreichweitigen *Double Exchange* aufrecht erhalten zu können.
Das erste Ziel ist daher, (Ga,Mn)N-Schichten mit hoher Kristallqualität herzustellen, damit optische Analysen durchgeführt werden können, um Informationen über Einbauart und Ladungszustände zu gewinnen. Im weiteren Verlauf sollen dann geeignete Wachstumsfenster mit hoher Mn-Einbaurate definiert werden, so dass die Voraussetzung für magnetische Kopplung geschaffen werden kann. Mit Hilfe der strukturellen Analysemethoden XRD und TEM sollen die epitaktisch gewachsenen Schichten auf Mn-Ausscheidungen und Verteilung hin untersucht werden. Die Überprüfung der magnetischen Eigenschaften erfolgt mit SQUID und soll mit zur Klärung beitragen, wie ausgeprägt der Zusammenhang zwischen Kristallqualität, Mn-Verteilung und magnetischer Kopplung ist.

5.1 Eigenschaften von hochverdünntem (Ga,Mn)N

Es ist aus früheren Arbeiten bekannt, dass während der Epitaxie von (Ga,Mn)N nahe der Stöchiometrie bei einer regulären Wachstumstemperatur von $T_S = 775$ °C sich etwas mehr als 30% des angebotenen Mn einbauen[63]. Proben, die mit einem Angebot von 1% oder weniger gewachsen sind, enthalten i.d.R. daher nicht mehr als 0.3% oder $1.3 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} Mn-Atome. Dieses als hochverdünnt anzusehende (Ga,Mn)N zeigt dabei XRD eine hohe Kristallqualität mit einer geringen Defektdichte. Die Halbwertsbreite der aufgenommenen (0002)-Rockingkurven weist Werte zwischen 300 arcsec und 400 arcsec auf, was in etwa den der eingesetzten Quasisubstrate entspricht. Photolumineszenz-Analysen[66] (PL) weisen scharfe und gut sichtbare Peaks freier ($FX_{A/B}$) und gebundener (DBE) Exzitonen auf (Abb. 5.1). Auch die in allen GaN-Proben typischerweise beobachtete gelbe Lumineszenz (YL), die mit Ga-Vakanzen und anderen Defekten in Verbindung gebracht wird, ist hier relativ schwach ausgeprägt, was wieder auf gute Kristallqualität hindeutet.

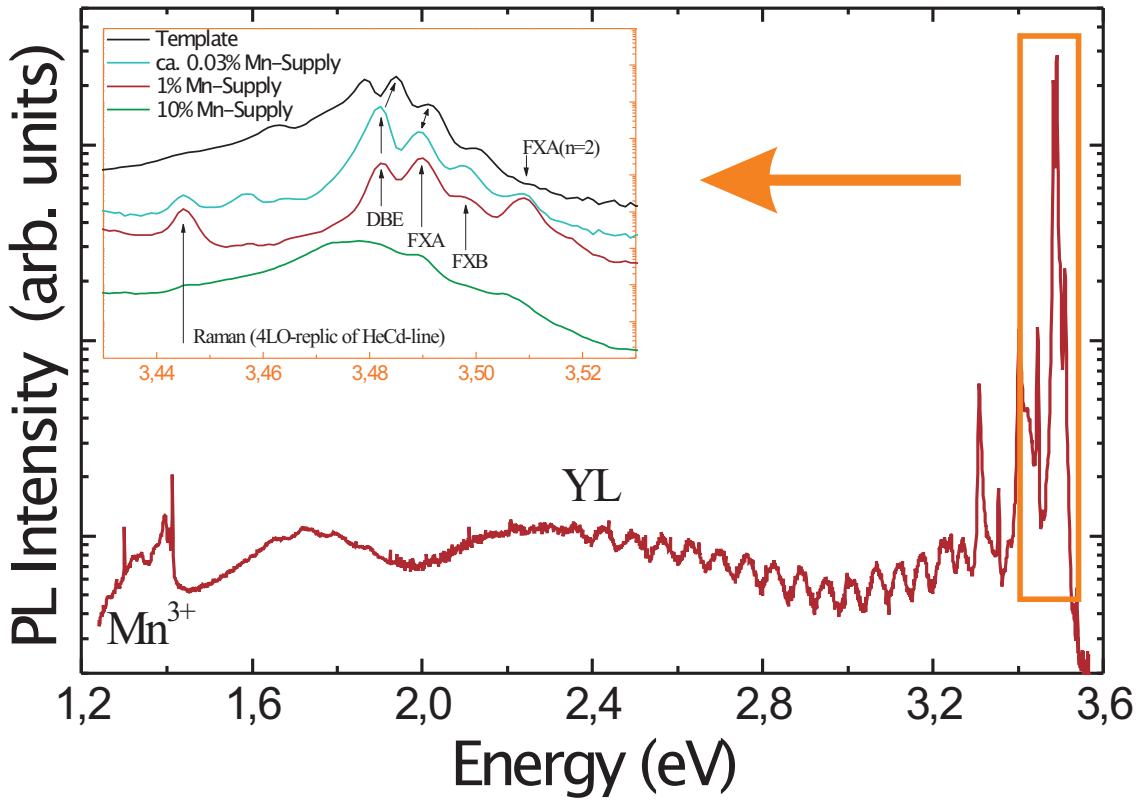


Abbildung 5.1: [66] Photolumineszenz Spektrum einer hochverdünnten (Ga,Mn)N-Probe (1% Mn-Angebot) mit schwacher gelber Lumineszenz (YL) und einer scharfen Linie im Infraroten, die Mn^{3+} zugeordnet wird. Im Vergleich der PL-Spektren mehrerer Proben mit unterschiedlichen Mn-Konzentration zeigt sich eine deutliche Abnahme der Intensität der freien Exzitonen $FX_{A/B}$ bei höherem Mn-Einbau (inset).

Mit höherem Mn-Einbau und der damit verbundenen Zunahme an strukturellen Defekten sind keine scharfen exzitonischen Peaks mehr zu beobachten, sondern nur ein stark verbreitertes DBE-Signal (Abb. 5.1: Inset).

In hochverdünnten Proben fällt zudem im Vergleich mit GaN-Referenzproben eine scharfe Lumineszenz im Infraroten (ca. 1.4 eV) auf, deren energetische Position sich nicht mit der Temperatur ändert. Dieses Signal kann einem spin-erlaubten intra-3d-Übergang von substitutionellem Mn^{3+} zugeordnet werden, der von einem angeregten Zustand in der 3d-Schale des isolierten Mn in den Grundzustand führt. In Frage kämen auch Mn^{2+}-Zustände, bei denen ein Elektron zuvor aus dem e_g-Nivaus ins Leitungsband angeregt wurde, so dass der beobachtete Übergang aus der Rekombination eines Elektrons im t_{2g}-Zustand mit dem entstandenen Loch entsteht. Die Energie von etwa 1.41 eV entspricht in beiden Fällen der Aufspaltung zwischen den e_g- und t_{2g}-Zuständen des Mn-Atoms im GaN-Kristallfeld, wie sie nach Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie beschrieben sind[38]. In Proben mit hoher Kistallinität lässt sich zudem eine weitere Aufspaltung dieser Lumineszenz in drei Null-Phononenlinien (ZPL 1-3) beobachten (Abb. 5.2), die durch ein Modell von Marcet *et al.*[67] beschrieben werden kann. In Zusammenarbeit mit dieser Gruppe konnte mit Hilfe magneto-optischer Analysen auch ein dynamischer *Jahn-Teller-Effekt* in diesen (Ga,Mn)N-Schichten nachgewiesen werden[66, 65].

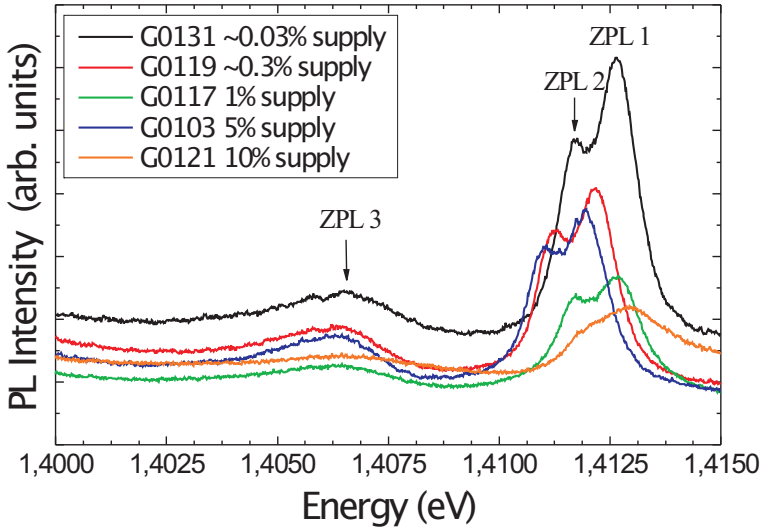


Abbildung 5.2: [66] Intra-3d-Lumineszenz, die in drei Null-Phononenlinien (ZPL 1-3) in hochverdünntem (Ga,Mn)N aufspaltet.

Vergleichende Analysen der Messdaten mit Ergebnissen aus Absorptionsmessungen[45] untermauern schließlich die Annahme, dass die Lumineszenz bei 1.41 eV durch den intra-3d-Übergang von Mn als neutraler Akzeptor im Ladungszustand Mn^{3+} hervorgerufen wird. Damit können die theoretischen Vorhersagen bezüglich der elektronischen Zustände des Mn in GaN zumindest für hochverdünnte Proben mit guter Kristallqualität bestätigt werden. Was allerdings mit den optischen Methoden nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, ist die Existenz von interstitiellem Mn in GaN. Dies wäre z.B. mit Channeling-Versuchen im TEM möglich. Untersuchungen über die magnetischen Eigenschaften dieser Proben ergaben wie erwartet paramagnetisches Verhalten, da bei dieser Einbaumenge keine geringe Mn-Mn-Abstände, die der *Double Exchange* voraussetzt, zu erwarten ist. Damit kann der direkte Nachweis für einen Zusammenhang zwischen elektronischem Zustand und ferromagnetischer Kopplung durch hochverdünntes (Ga,Mn)N nicht erfolgen.

5.2 Untersuchungen an (Ga,Mn)N mit höherem Mn-Einbau

Um eine ferromagnetische Kopplung in (Ga,Mn)N-Schichten, wie die Theorie sie fordert, gewährleisten zu können, muss die Mn-Einbaumenge im zweistelligen Prozentbereich (etwa 20%) liegen, weil bedingt durch die Kurzreichweitigkeit des *Double Exchange* nur in diesen Konzentrationen die Möglichkeit für Mn-Mn-Wechselwirkung vorhanden ist. Eine Erhöhung des Mn-Angebots führt allerdings zu einer Verminderung der Kristallqualität, da eine höhere Einbaurate nur durch Wachstum im stickstoffreichen Regime möglich ist, welches aber die Bildung ausgedehnter Defekte fördert. Damit sowohl der Einfluss der wachsenden Mn-Konzentration als auch der der sinkenden Kristallqualität für sich allein genommen auf das magnetische Verhalten studiert werden können, sollen zwei Probentypen mit unterschiedlicher Zielsetzung während der Herstellung untersucht werden. In Typ-A Proben wird der Schwerpunkt auf die Maximierung der Einbaurate, bei der keine erkennbaren Ausscheidungen in den XRD-Spektren zu beobachten sind, gelegt. Dabei wird eine mittelmäßige Kristallinität in Kauf genommen, um diese Maximierung zu erreichen. Um diese Zielsetzung zu erfüllen, wird zum einen die Wachstumstemperatur um mehr als 100 °C auf $T_S = 630$ °C gesenkt, wobei Oberflächendiffusion und Desorptionsrate geringer ausfallen, und zum anderen das Wachstumsfenster in den tiefen N-reichen Bereich (weniger als 50% des Gesamtmetallflusses bei Bilayer-Wachstum) verschoben. Im Gegensatz dazu soll bei Typ-B Proben die Kristallqualität im Vordergrund stehen und die Einbaurate, sofern sie weiterhin im Prozentbereich liegt und keine sekundären Phasen aufweist, von zweitrangiger Bedeutung sein. Dies wird durch ein Wachstum in einer möglichst nahen Umgebung zur Stöchiometrie und bei der regulären Substrattemperatur von $T_S = 775$ °C erreicht.

Strukturelle Analysen an Typ-A Proben mit Hilfe von TEM und XRD bestätigen dementsprechend auch die moderate Qualität der gewachsenen Schichten. Während XRD Rockingkurven Halbwertsbreiten von über 1000 arcsec messen, weisen TEM Aufnahmen im Querschnitt und Aufsicht eine erhöhte Dichte an Schrauben- und Linienversetzungen auf. Die durch EDX-Scans bestimmte lokale relative Mn-Verteilung deutet auch eine direkte Abhängigkeit zwischen Defektdichte und Mn-Ansammlungen an (Abb. 5.3: oben/unten links). Sowohl die im Querschnitt als auch die in Aufsicht erstellte Karte zeigen deutlich die Bildung von Entmischungsbereichen in der Mn-Verteilung an. Dennoch ergeben ALCHEMI-Untersuchungen[1], dass sich 96(±5)% der Mn-Atome substitutionell auf Ga-Plätzen befinden[68]. Es kann somit ausgeschlossen werden, dass unter diesen ungünstigen Wachstumsbedingungen die resultierende schlechte Kristallqualität Einfluss auf den substitutionellen Mn-Einbau hat. Inwiefern die durch die Kristallqualität bedingte Entmischung, die auch theoretisch bereits beschrieben wurde[35], Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften nehmen kann, soll als nächstes geklärt werden. Die Untersuchung dieser Eigenschaften erfolgt in einem SQUID-Magnetometer, welches sowohl temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen bei konstantem Feld (Tempscans) als auch feldabhängige Messungen bei konstanter Temperatur (Fieldscans) durchführen kann. Der field-cooled (FC) Tempscan zeigt dabei ein DMS-typisches Verhalten mit konstanter Magnetisierung von Raumtemperatur (RT) bis zu 20K, die darunter zu einer paramagnetischen (PM) Steigung ansetzt. Dies kann damit erklärt werden, dass isolierte paramagnetische Verunreinigungen, welche bei höheren Temperaturen durch thermische Fluktuation kein effektives Moment aufweisen,

[1] Atom Localization by CHanneling Enhanced MIcroanalysis

unterhalb von 20 K anfangen, das äußere angelegte Feld zu verstärken. In normalen Fällen sollte sich der zero-field-cooled (ZFC) Tempscan ähnlich verhalten. In der Typ-A Probe allerdings zeigt sich ein Blockingverhalten, was durch frustrierte antriferromagnetische Kopplung der Mn-Ionen oder superparamagnetische Nanocluster mit magnetischer Anisotropie erklärt werden kann. Die Übergangstemperatur liegt bei etwa $T_B = 6$ K. Oberhalb dieser Temperatur fallen beide Kurven zusammen, d.h. eine Aufspaltung zwischen FC und ZFC kann ausgemacht werden. Dies zeigt, dass kein Koerzitiv- bzw. Remanenzverhalten vorliegt und die positive konstante Magnetisierung bis RT kein Indiz für einen Ferromagnetismus weit unterhalb von T_C darstellt. Diese Vermutung wird auch durch einen Fieldscan bei 300 K bestätigt (Abb. 5.3: unten rechts).

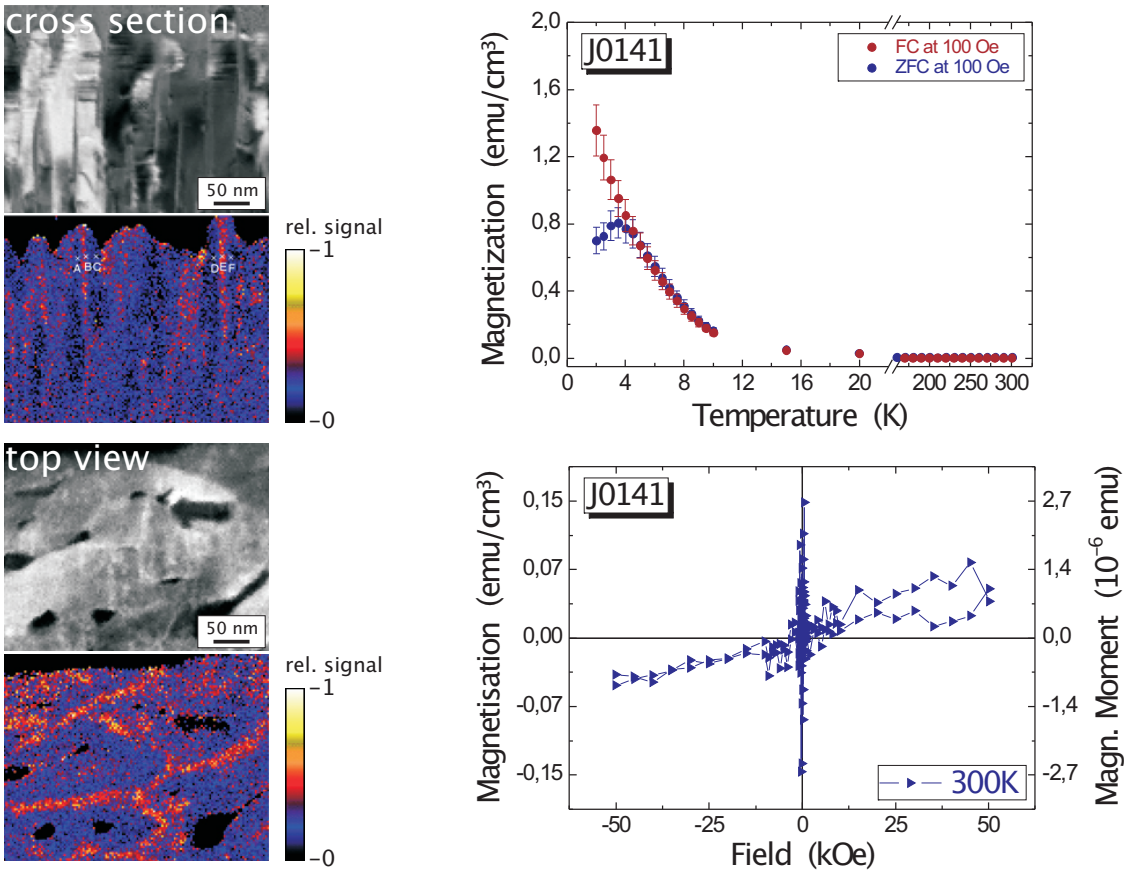


Abbildung 5.3: [68, 69] TEM Aufnahmen im Querschnitt und Aufsicht sowie lokale relative Mn-Verteilung in EDX-Maps (links). Temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen bei 100 Oe (FC & ZFC) sowie feldabhängige Magnetisierungsmessung bei Raumtemperatur (rechts) mit SQUID. Die große Streuung der Werte um 0 Oe beim Fieldscan wird dabei durch die iterative Regression des SQUID verursacht, die bei jeder Messung ein dia- oder paramagnetisches Signal erwartet (siehe Abb. 4.3). Wird dann nur ein Rauschen aufgenommen, muss das System eine Messkurve "frei" interpretieren, wobei deren Intensität nahezu willkürlich gewählt werden kann.

Um welche Art von magnetischer Wechselwirkung es sich nun handelt, kann hierbei das ZFC-Verhalten Hinweise liefern. Der plötzliche Abfall der Magnetisierung unterhalb von 8

K deutet auf eine Frustration hin, wie sie antiferromagnetische (AFM) Kopplungen aufweisen können. Sollte z.B. durch den Wirtskristall eine Symmetrie vorgegeben sein, die es einem Mn-Atom unmöglich macht, zu allen Nachbarn eine antiferromagnetische Wechselwirkung aufzubauen, so entsteht Frustration, indem gezwungenermaßen zwei Mn-Atome auch ferromagnetisch zueinander ausgerichtet sein müssen. Dies bleibt unbemerkt, solange die thermische Fluktuation die Kopplungsenergie überwiegt. Bei der ZFC-Methode wird nun die Probe im Nullfeld herunter gekühlt, so dass unterhalb einer kritischen Temperatur - der sog. Blockingtemperatur T_B - die Momente komplett eingefroren in ihrer AFM- oder FM-Kopplung verbleiben. Mit beginnender Messung in einem kleinen Magnetfeld und Temperaturerhöhung bekommt das System die Energie, die die resultierende Magnetisierung an eine Größe heranführt, die als zero-field-Magnetisierung bezeichnet wird[70]. Sie definiert dabei ein dynamisches Gleichgewicht, das sich im Verlauf einer permanenten Umordnung der Spinkonfiguration, ausgelöst durch die strukturell bedingte Frustration, einstellt. Oberhalb T_B dominiert die thermische Fluktuation vollständig, und das System verhält sich wieder wie ein typischer Paramagnet[2].

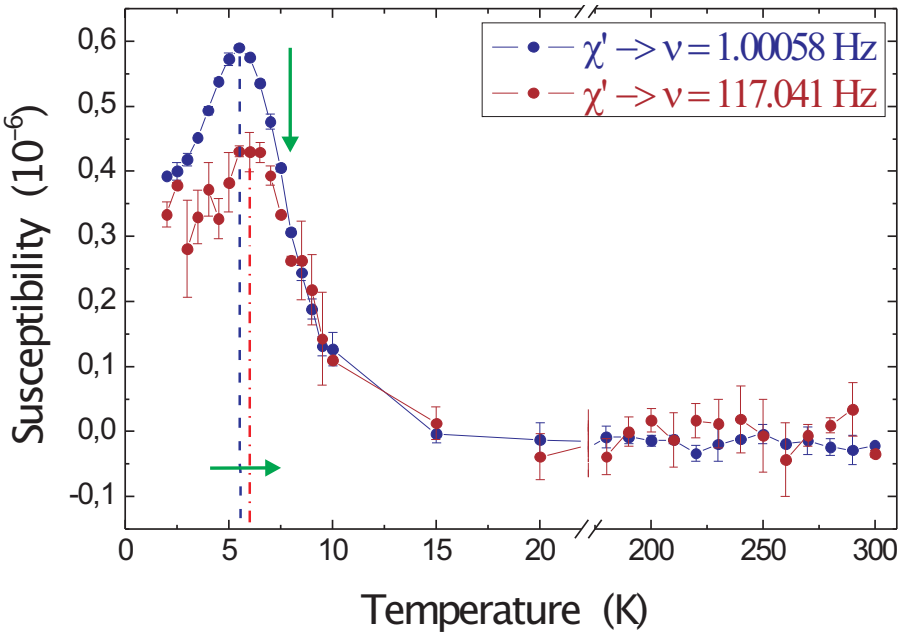


Abbildung 5.4: Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilitätsmessungen im Nullfeld bei verschiedenen Frequenzen zeigen eine deutliche Verkleinerung der Intensität (grüner Pfeil) sowie eine leichte Verschiebung der Blockingtemperatur T_B nach rechts.

Die Bestätigung für eine solche frustrierte Kopplung kann frequenzabhängige ac-Suszeptibilitätsmessungen liefern. Da die Frustration in einer komplexen Weise von der zugeführten Energie (in Form von Wärme oder Magnetfeld) beeinflusst wird, kann eine periodische Veränderung des angelegten Feldes um eine geringe Feldstärke[3] zu einer Verschiebung der Amplitude und Blockingtemperatur T_B führen[71, 72]. Bei den durchge-

[2] Dass dieses Verhalten im FC-Modus nicht beobachtet werden kann, liegt am hohen äußeren Feld H_{ext}, das während des Abkühlens angelegt wird. Unabhängig von der thermischen oder AFM-Kopplungsenergie dominiert hier H_{ext}, so dass alle Momente sich parallel ausrichten.

[3] Die Amplitude kann dabei zwischen 0.2 mOe und 2 Oe variiert werden.

führten $\chi(T)$-Messungen konnte dieses Verhalten beobachtet werden (Abb. 5.4), so dass die Annahme einer Frustration in der antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Mn-Atomen bestätigt werden kann. Die AFM-Kopplung kann beispielsweise entstehen, wenn das Fermi-Niveau, welches zuvor im Mn^{3+}-Störstellenband festgehalten, etwa durch Defekte wie N-Vakanzen, die Mn in den Ladungszustand Mn^{2+} befördern, aus dem Störstellenband herausgeschoben wird. Der Superaustausch würde eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Mn-Atomen verursachen. Das Spin-Glas-Verhalten wurde schon früher in (Ga,Mn)N-Proben gefunden[16] allerdings im Zusammenhang mit einer nominell homogenen Mn-Verteilung.

Sollte demnach die Qualität der Kristallstruktur eine entscheidende Rolle für die magnetische Kopplung spielen, so könnten Typ-B Proben mit ihren optimierten Wachstumsbedingungen diese Annahme mit unterstützen. Strukturelle Untersuchungen mit TEM und XRD zeigen eine deutliche Verbesserung in der Qualität (Halbwertsbreiten der Rockingkurven zwischen 400 arcsec und 600 arcsec) mit einem sichtbaren Rückgang an ausgedehnten Defekten. Auch weisen EDX-Maps auf eine verhältnismäßig homogene Mn-Verteilung hin, die allerdings eine leichte Segregation zur Oberfläche andeutet (Abb. 5.5: links). Tempscans im FC- und ZFC-Modus zeigen hier den zu erwartenden Verlauf mit paramagnetischem Anstieg bei tiefen Temperaturen. Die Tatsache, dass die beiden Messkurven allerdings bei höheren Temperaturen nicht ineinander übergehen, deutet auf eine mögliche Remanenz hin. Fieldscans bei RT bestätigen dies durch einen s-förmigen Verlauf mit einer Koerzivität von etwa 250 Oe.

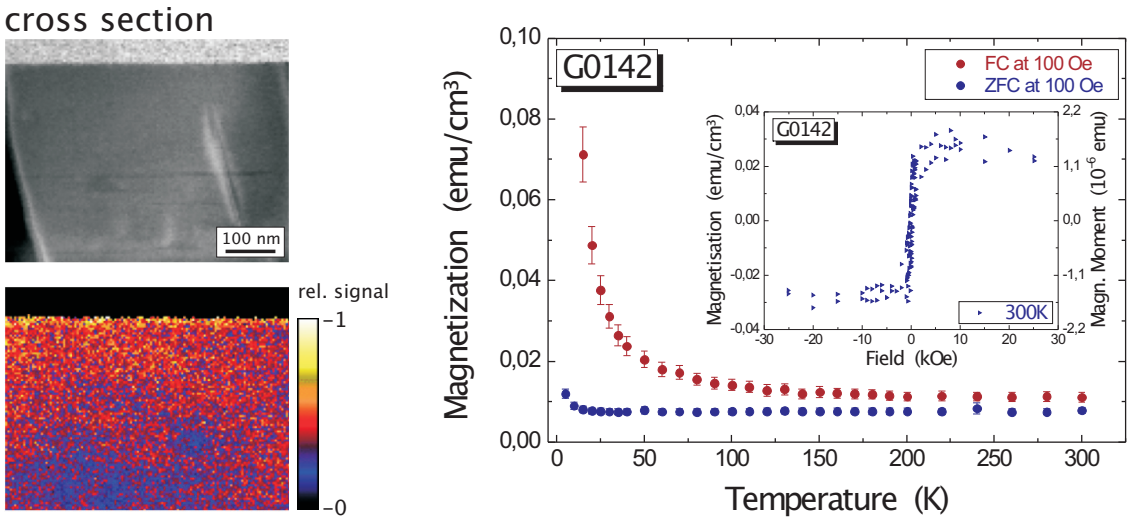


Abbildung 5.5: [69] TEM Aufnahmen im Querschnitt und lokale relative Mn-Verteilung in EDX-Maps (links). Temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen bei 100 Oe (FC & ZFC) sowie feldabhängige Magnetisierungsmessung bei Raumtemperatur (rechts) mit SQUID.

Typ-B (Ga,Mn)N-Schichten weisen demnach eine ferromagnetische Phase bei RT auf, die basierend auf XRD- und TEM-Analysen anscheinend[4] nicht durch Ausscheidungen hervor-

[4]Im weiteren Verlauf der Arbeit zeigte sich jedoch, dass in ähnlich gewachsenen Proben Ausscheidungen im Nanometerbereich unter außergewöhnlichen Aufnahmebedingungen im TEM detektiert werden können.

gerufen werden. Aus der Bestimmung der tatsächlichen Mn-Konzentration durch SIMS[5] mit 2.9% bzw. $1.29 \cdot 10^{21}$ cm^{-3} kann aus der Sättigung die Magnetisierung pro Mn-Atom berechnet. Mit 0.0025 μ_B/Mn weicht der Wert jedoch um drei Größenordnungen von Berechnungen aus theoretischen Modellen ab[46]. So muss angenommen werden, dass nicht jedes substitutionell eingebaute Mn eine ferromagnetische Kopplung zu seinen Nachbarn aufbaut. Vielmehr scheint der überwiegende Anteil als paramagnetisch isolierte Dotieratome zu existieren. Diese Annahme wird durch Fieldscans bei tieferen Temperaturen gestützt. Während bis 100 K keine Veränderung in der Magnetisierung festzustellen ist, steigt diese bei noch tieferen Temperaturen und erreicht das 100-fache seiner RT-Sättigungsmagnetisierung. Dieses Verhalten ist mit dem eines typischen Ferromagneten nicht vergleichbar, da weit unterhalb von T_C die Sättigung konstant sein müsste. Jedoch wird dies erklärbar, wenn angenommen wird, dass zu den wenigen ferromagnetisch wechselwirkenden Mn eine große Anzahl an isolierten, paramagnetischen Mn hinzukommt, deren Beitrag erst bei tiefen Temperaturen durch den Rückgang der thermischen Fluktuationen erkennbar wird. Der paramagnetischen Anstieg im Tempscan kann somit als weiteres Indiz für diese Annahme geltend gemacht werden.

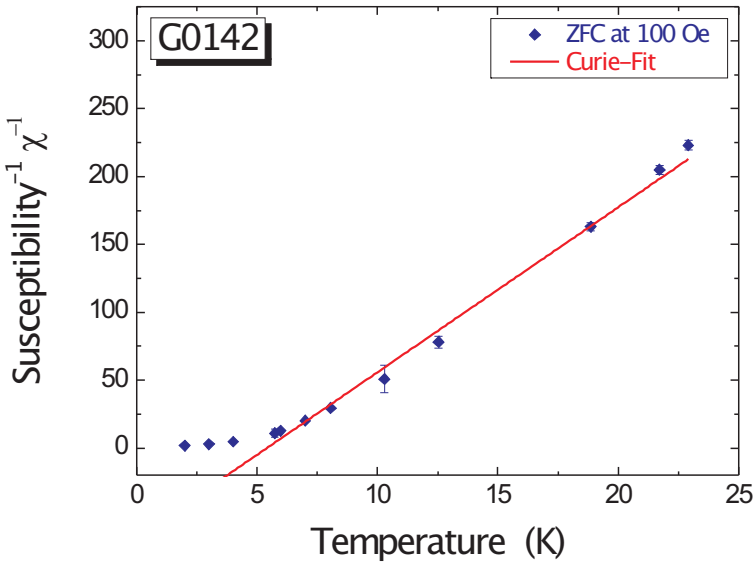


Abbildung 5.6: Auftragung der reziproken Suszeptibilität gegen die Temperatur $\chi^{-1}(T)$ zur Abschätzung der Mn-Konzentration.

Angenommen der ferromagnetische Beitrag bei tiefen Temperaturen sei konstant, so erlaubt die Betrachtung der magnetischen Suszeptibilität χ einen Rückschluss auf die Anzahl der partizipierenden paramagnetischen Mn-Atome[71]. Das hier zur Anwendung kommende *Curie-Weiss-Gesetz* kann allerdings nicht auf die gesamte Messung bezogen werden, weil nur bei sehr tiefen Temperaturen ein paramagnetischer Verlauf gut beobachtet werden kann. Mit Hilfe der linearen Relation zwischen der Magnetisierung und der Suszeptibilität, die als Näherung für kleine Felder gilt, folgt

$$\chi = \frac{M}{H} \approx \frac{\mu_0 M}{B} \quad = \quad \frac{\mu_0 \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B} \cdot \frac{n_{\text{pm}}}{T} \tag{5.1}$$

[5] Secondary Ion Mass Spectroscopy - Eine Methode zur Bestimmung der Konzentration, die im Anhang näher beschrieben wird.

$$\mu_{\text{eff}} = g_J J \mu_B \tag{5.2}$$

Dabei können der Landé-Faktor g_J und der Gesamtdrehimplus J zusammen durch Parameter $N = 4$ (für Mn^{3+}) ausgedrückt werden. Die Konzentration der paramagnetischen Momente n_{pm} lässt sich dann mit Hilfe von

$$\chi^{-1} = \frac{3k_B}{\mu_0 N^2 \mu_B^2} \cdot \frac{T}{n_{\text{pm}}} \tag{5.3}$$

ermitteln. Mit dem vermuteten Ladungszustand Mn^{3+} ergibt dies eine Konzentration von

$$n_{\text{pm}} = 1.26(4) \cdot 10^{21}\ cm^{-3}$$

Ein Vergleich mit der durch SIMS ermittelten Konzentration von $n_{\text{tot}}^{\text{SIMS}} = 1.29 \cdot 10^{21}$ cm^{-3} zeigt, dass weit über 95% des eingebauten Mn nicht ferromagnetisch wechselwirken, sondern als paramagnetische Substituenten isoliert sind. Die Ungenauigkeit der Kalkulation ist dabei auch der Tatsache geschuldet, dass eine nicht zu vermeidende Abweichung beim Herausrechnen von Hintergrundsignalen aus Substrat und MOVPE-GaN mit Hilfe von Referenzproben entsteht, deren Fehler hauptsächlich aus der Bestimmung des Diamagnetismus des Templates gespeist wird[6]. So ist die Ermittlung der Konzentration des ferromagnetischen Mn aus der Differenz der beiden Angaben mit einem großen Fehler behaftet. Zumindest kann eine Abschätzung von 0.11(15) μ_{B}/Mn gemacht werden.

Résumé

Der in diesem Kapitel zusammengefasste Teilabschnitt der Arbeit beschreibt den Zusammenhang zwischen Wachstumsbedingung, strukturelle Eigenschaft und in manchen Fällen auch magnetisches Verhalten der (Ga,Mn)N Single-Layer. Dabei lassen die Unterschiede bei der Wahl des Epitaxiefensters, Mn-Angebots und der Substrattemperatur direkt Rückschlüsse auf die zu erwartende Kristallqualität zu. Durch die geringe Löslichkeit des Übergangsmetalls in GaN ist ein Wachstum bei optimalen Bedingungen nicht möglich, so dass alle Wachstumsfenster in das N-terminierte Regime verlegt werden müssen. Dabei spielt die Nähe zur Stöchiometrie eine große Rolle sowohl in Bezug auf Mn-Einbau als auch Kristallqualität. (Ga,Mn)N-Proben direkt unterhalb der Stöchiometrie gewachsen, weisen die höchste Kristallinität auf, was jedoch auf Kosten der Mn-Einbaurate geht.
Bei den Proben, die bei einer Konzentration von bis zu 5% keine offensichtliche Präzipitatbildung aufweisen (Typ-A), ist eine deutlich sinkende Kristallqualität zu beobachten. Als eine direkte Folge daraus zeigt sich eine Entmischung in der Mn-Verteilung. Inwiefern diese Tatsache Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften hat, ist nicht restlos zu klären. Fest steht, dass diese Schichten ein Spin-Glas-Verhalten bei tiefen Temperaturen aufweisen, welches oberhalb der Blockingtemperatur in eine paramagnetische Phase übergeht. Mit diesen Ergebnissen wurde der Schwerpunkt wieder auf Kristallqualität gelegt, allerdings mit der Prämisse, dass die Mn-Konzentration weiterhin im Prozentbereich liegen sollte (Typ-B). Der Unterschied zeigt sich dabei nicht nur in der wesentlich homogeneren Verteilung mit einer leichten Segregation hin zur Oberfläche, sondern auch im magnetischen Verhalten: Das (Ga,Mn)N weist nicht nur keinerlei Anzeichen einer Frustration im ZFC-Tempscan

[6]Die Intensität der Messsignale liegen an der Auflösungsgrenze des SQUID.

bei tiefen Temperaturen auf, sondern auch ein sehr schwaches ferromagnetisches Signal bei Raumtemperatur. Das anfangs bestimmte magnetische Moment von 0.0025 μ_B/Mn konnte mit Hilfe eines einfachen Modells zur Betrachtung einer Koexistenz zwischen paramagnetischer und ferromagnetischer Phase auf etwa 0.11(15) μ_B/Mn abgeschätzt werden. Dabei wird deutlich, dass der überwiegende Teil ($> 95\%$) der Mn-Atome als isolierte paramagnetische Verunreinigung in GaN vorkommt. Dies wirft die Frage auf, ob der beobachtete Ferromagnetismus tatsächlich von verdünntem Mn in GaN herrühren kann, wenn theoretische Berechnungen keine ferromagnetische Kopplung bei Raumtemperatur unterhalb von 20% Mn-Konzentration erwarten. Dieser Einwand kann nicht einzig mit der Existenz von Nanoclustern, deren Größe dann unterhalb der XRD-Auflösung läge, abgewendet werden, da diese meist keine Wechselwirkung untereinander aufweisen und daher makroskopisch eher ein superparamagnetisches Verhalten aufweisen würden. Im Rahmen der Theorie der Entmischung würden allerdings lokalisierte (Ga,Mn)N-Bereiche mit genügend großen Mn-Konzentrationen und geringer Volumenausdehnung ausreichen, den Ferromagnetismus durch verdünntes Mn bei dieser geringen Menge zu erklären[36]. Wie sich im späteren Verlauf der Untersuchung zeigen wird, könnten aber auch $Mn_{1-x}Ga_x$-Ausscheidungen nahe der Oberfläche die Magnetisierung und das schmale Koerzitivfeld erklären[73, 74]. Aus der Mn-Verteilung im EDX-Map (Abb. 5.5) erscheint eine Mn-Konzentration nahe der Oberfläche im zweistelligen Prozentbereich durchaus möglich. Dies würde die schwierige Reproduzierbarkeit dieser Probe und die Tatsache, dass die Magnetisierung durch Änderung der Wachstumsbedingungen nicht gesteigert werden konnte, erklären. In beiden Fällen wäre die im EDX-Map beobachtete Mn-Segregation eine notwendige Voraussetzung für die Plausibilität der jeweiligen Annahme. So sollten im Folgenden Randbedingungen untersucht werden, die den Einbau von Mn dahingehend beeinflussen, dass die Voraussetzung für ferromagnetische Wechselwirkung für (mehrere) größere Bereiche gegeben sind, damit die Gesamtmagnetisierung gesteigert werden kann.

6 (Al,Ga)N/(Ga,Mn)N-Heterostrukturen

Im vorangegangen Kapitel wurde gezeigt, dass eine schwache ferromagnetische Kopplung bei Raumtemperatur für das System (Ga,Mn)N gegeben ist. Allerdings konnte der Mechanismus zur Bildung der vermuteten Mn-reichen Bereiche nicht gänzlich geklärt werden. So ist anzunehmen, dass die beobachtete Mn-Segregation mit zur Bildung von (Ga,Mn)N-Bereichen mit hoher Mn-Konzentration beträgt. Im Einklang mit den theoretischen Berechnungen wäre durch die Lage des Fermi-Niveaus im Mn^{3+}-Störstellenband eine ferromagnetische Kopplung dann gegeben, wenn der Nächste-Nachbar-Abstand nicht mehr als eine Gitterkonstante beträgt[38], was ein hoher Mn-Gehalt (etwa 20%) voraussetzt. Eine Vergrößerung der Magnetisierung könnte demnach durch eine lokale Erhöhung der Mn^{3+}-Konzentration erreicht werden. Unter der Annahme, dass der Einbau von Mn von der energetischen Lage des Fermi-Niveaus bezüglich der Bandkanten abhängig ist, werden zusätzliche Grenzflächen durch die Epitaxie von (Al,Ga)N-Layer unter- und oberhalb der (Ga,Mn)N-Schicht eingeführt.

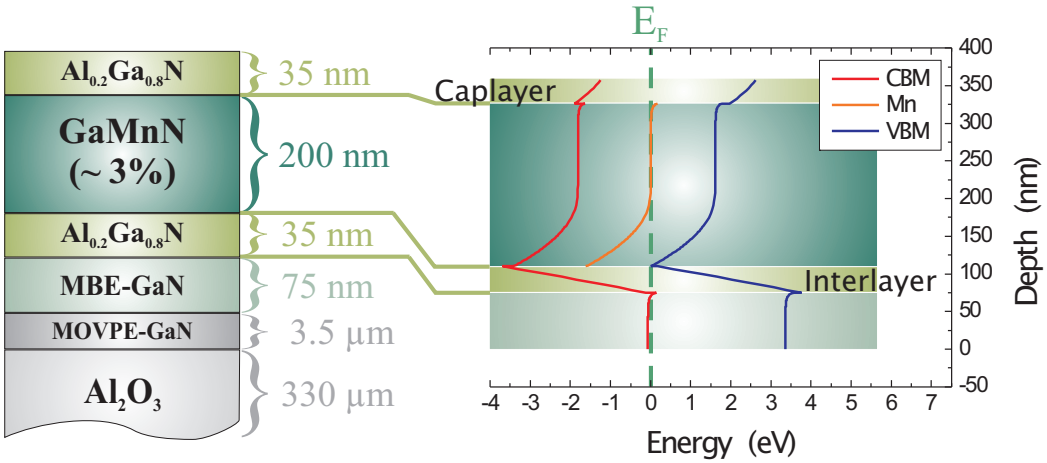


Abbildung 6.1: Bandstrukturberechnung von (Al,Ga)N/(Ga,Mn)N-Heterostrukturen mit Hilfe des *Selbstkonsistenten Schrödinger-Poisson Rechners* NextNano^3. Um die Berechnungen zu vereinfachen wurde Mn als Akzeptor mit $E_A = 1.8$ eV angenommen. Zu sehen ist der Verlauf des Mn-Störstellenbandes sowie seine Lage relativ zu E_F. Ein weiterer Effekt der Ladungsträgerverschiebung ist die Bildung eines 2DEG im MBE-GaN an der ersten Heterogrenze.

In Folge der allgemein geltenden Voraussetzung der Ortsunabhängigkeit des Fermi-Niveaus im thermodynamischen Gleichgewicht kommt es bei der Epitaxie einer (Al,Ga)N/(Ga,Mn)N-Heterostruktur beim Angleichen von E_F zu einer Ladungsträgerverschiebung in Richtung (Al,Ga)N. Der mit dem Abzug der Elektronen verursachte Aufbau der Raumladungszone induziert dabei eine Bandverbiegung im Grenzflächenbereich, wodurch das Mn-Störstellenband im unteren Grenzbereich (Interlayer-Grenze) mit angehoben wird. Entsprechend würde am oberen Grenzbereich (Caplayer-Grenze) eine

Typ-I	Typ-II	Typ-III	Serie	Variation	Bereich	Einfluss auf ...
AlGaN / GaMnN / AlGaN / Template	AlGaN / GaMnN / Template	GaMnN / AlGaN / Template	A	(Ga,Mn)N-Layer	20-800 nm	Volumen-Magnetisierung
			B	Al-Angebot	10-100%	Mn-Störstellenband
			C	Mn-Angebot	5-20%	Präzipitatbildung

Tabelle 6.1: Übersicht der Serien zu den jeweiligen Probentypen I-III. Dabei soll mit Serie A der Zusammenhang zwischen (Ga,Mn)N-Schichtdicke und Magnetisierung untersucht werden. Mit Serie B wird den Einfluss der Al-Konzentration auf das magnetische Verhalten untersucht, während durch Serie C das optimale Mn-Angebot zur Aufrechterhaltung der Magnetisierung bestimmt werden soll.

Absenkung der Energien relativ zu E_F die Folge sein. Unter dieser Annahme würde damit das Störstellenband relativ zu E_F manipuliert werden, wodurch die Wahrscheinlichkeit besteht, den Mn-Einbau zu beeinflussen. Mit Hilfe des *Selbstkonsisten Schrödinger-Poisson Rechners* NextNano^3 sollte diese Überlegungen für das (Ga,Mn)N-System numerisch berechnet werden[75] (Abb. 6.1). Allerdings musste dabei zur Vereinfachung Mn als einfacher tiefer Akzeptor angenommen werden. Die Simulation liefert eine Vorstellung davon, wie sich die Mn-Ladungszustände relativ zum Fermi-Niveau einstellen könnten. Sollte damit die Konzentration erhöht werden, dann müsste sich dies folglich in einer Steigerung des ferromagnetischen Signals niederschlagen.

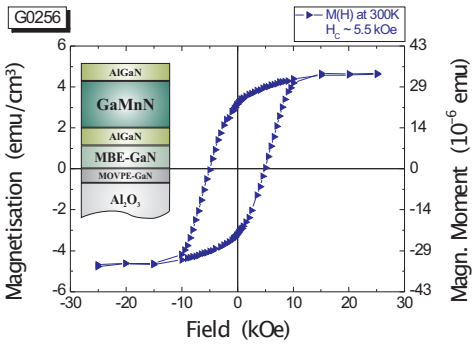


Abbildung 6.2: Magnetisierungskurve einer Typ-I Probe bei 300 K.

Die magnetische Untersuchung der Proben zeigt, dass die Heterostrukturen eine hohe Sättigungsmagnetisierung M_S mit einem breiten Koerzitivfeld H_C aufweisen, das verglichen mit Single-Layer (Ga,Mn)N einen 20-fach höhreren Wert aufweist (Abb. 6.2). Weil jedoch nicht sichergestellt werden kann, ob der DMS-Bereich dafür verantwortlich ist und wenn ja, wo genau er sich formieren würde, müssen einige Parameter der Heterostruktur variiert werden, um mögliche Ursachen eingrenzen zu können. Daher wurden für diese Arbeit drei Haupttypen eingeführt, die wiederum in Serien mit verschiedenen Variationen eingeteilt sind. Als Typ-I Proben werden dabei die Sandwich-Strukturen mit (Al,Ga)N-Cap- und Interlayer bezeichnet, während Typ-II ohne (Al,Ga)N-Interlayer und Typ-III ohne (Al,Ga)N-Caplayer gewachsen wurden (Tabelle 6.1). Die immerwährende Konstante bei allen Typen ist die allgemeine Wachstumsbedingung für (Ga,Mn)N, die die Reproduktion der Single-Layer (Typ-B) darstellt. Für die (Al,Ga)N-Schicht wurden dagegen die optimierten Parameter aus der 2DEG-Herstellung herangezogen[76, 77]. Die dazugehörigen Serien wurden durch Fragestellungen motiviert, die mögliche Einflüsse der Wachstumsparameter auf die Magnetisierung eingrenzen können (Tabelle 6.1).

Mit der Untersuchung von Typ-I.A Proben konnte dabei festgestellt werden, dass die Sättigungsmagnetisierung M_S keine Volumenabhängigkeit aufweist. Zudem geht das magnetische Signal bei RT nahezu gegen Null, wenn eine Mindestschichtdicke von 100 nm unter-

schritten wird. Im Nachhinein scheint dies eher auf einen Effekt des während des Wachstums akkumulierten Mn zu beruhen. Ist die Epitaxie-Zeit zu kurz, dann stehen nicht genügend Mn-Atome für die Bildung der Ausscheidungen zur Verfügung. SQUID-Messungen an Typ-II und -III Proben zeigen darüber hinaus, dass nur Probenserien nach Typ-III kein ferromagnetisches Verhalten bei Raumtemperatur aufweisen (Abb. 6.3). So scheint im Vergleich nur das (Al,Ga)N-Caplayer für das ferromagnetische Verhalten der Heterostrukturen verantwortlich zu sein.

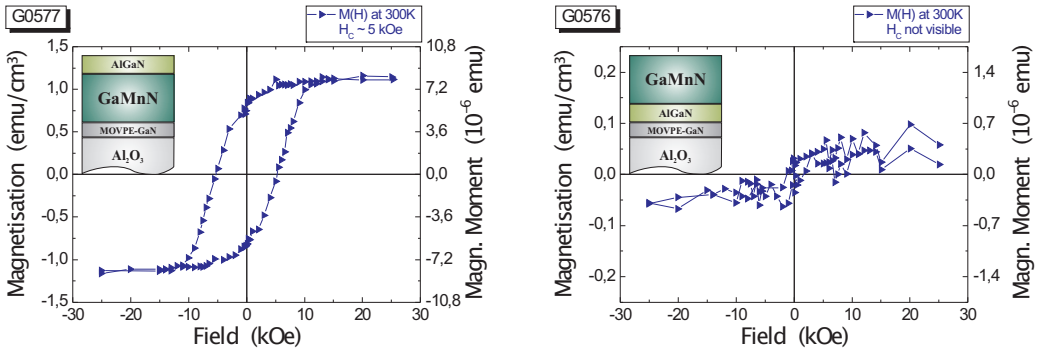


Abbildung 6.3: Fieldscans einer Typ-II (links) und Typ-III (rechts) Probe bei 300 K. Während Typ-II Proben einen identischen Verlauf der Magnetisierungskurve aufweisen wie Typ-I Proben, ist eine eindeutige magnetische Phase bei Typ-III Proben bei RT nicht zu erkennen.

Inwiefern Bandverbiegungseffekte tatsächlich einen Einfluss auf die Kopplung innnerhalb des (Ga,Mn)N ausüben, soll die Auswertung der Serie B an Typ-II Proben zeigen. Anhand von NextNano^3 Simulationen konnte zuvor eine erste Abschätzung durchgeführt werden, wonach Al-Angebote unterhalb von 10% keine nennenswerte Veränderung der Bandstruktur mehr verursachen (Abb. 6.4).

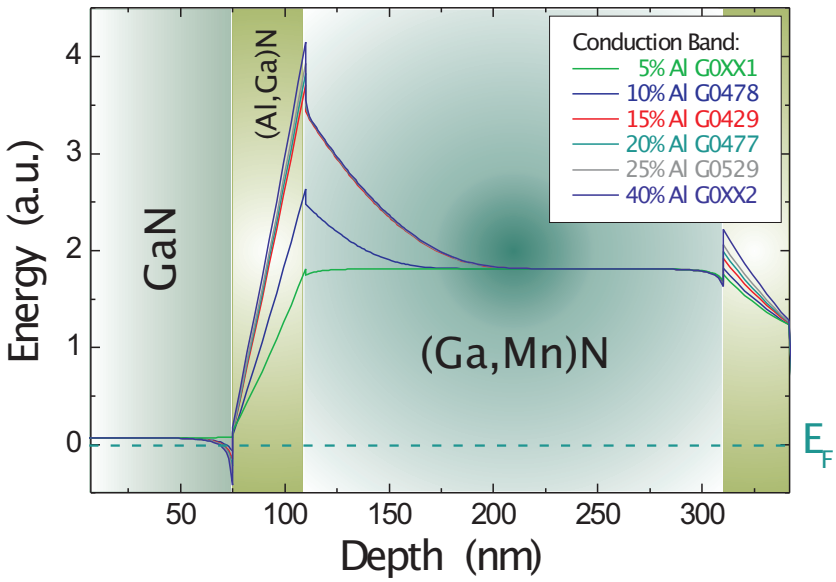


Abbildung 6.4: Berechnungen der Bandstruktur einer Typ-I Konfiguration durch NextNano^3 für verschiedene Al-Angebote in den (Al,Ga)N-Schichten.

Das Wachstum wurde daher auf Bereiche oberhalb von 10% konzentriert. Hierbei wird deutlich, dass in einem Fenster bis 25% Al-Angebot keine markanten Unterschiede im magnetischen Charakter der Proben festzustellen sind. Oberhalb dieser Konzentrationsgrenze nimmt das magnetische Signal rapide ab und verschwindet gänzlich bei 40% Al und mehr. Da der Unterschied in der Bandverbiegung ab 15% Al-Angebot kaum noch varriert, der Ferromagnetismus jedoch bei größeren Al-Konzentrationen wieder verschwindet, kann die Bandverbiegung und mit ihr der Einfluss auf das Mn-Störstellenband nicht oder nur zum Teil für die Kopplung verantwortlich gemacht werden. Nach einer Vermutung von *Sato et al.*[35, 49] könnten lokale Dichteschwankungen in Kombination mit der Tendenz des Mn zur Segregation die Bildung Mn-reicher Bereiche fördern. Allerdings lässt sich allein damit nicht erklären, warum nur in einem Konzentrationsfenster von 15-25% Al-Angebot (Ga,Mn)N ferromagnetisch wird.

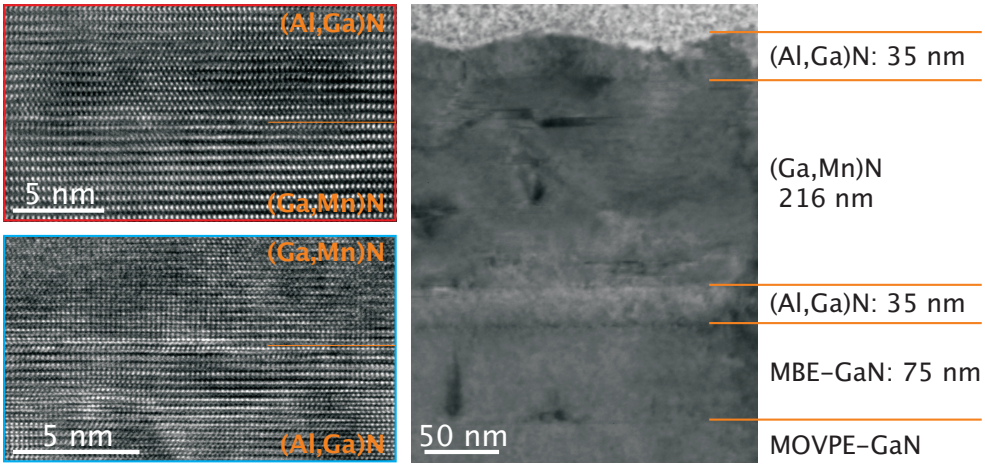


Abbildung 6.5: TEM Querschnittsaufnahme der (Ga,Mn)N-Heterostruktur. Die Hochauflösung zeigt Heteroübergänge von (Ga,Mn)N zum Caplayer (rot) und zum Interlayer (blau) hin. Verglichen mit der Single-Layer Probe (Typ-B, siehe Abb. 5.5) sind generell mehr Defekte zu beobachten. Trotzdem bleibt die Kristallqualität im Ganzen zufriedenstellend (rechts).

Die TEM-Aufnahme einer zuvor durch FIB bearbeiteten Lamelle weist auf eine gute Kristallinität (Abb. 6.5: rechts) hin, die allerdings verglichen mit der Single-Layer Probe (Typ-B) mehr Defekte aufweist. Die Hochauflösung der oberen und unteren Heterogrenzen zeigt, dass auch auf atomarer Ebene ein geordnetes Wachstum prinzipiell ohne Gitterfehlstellen in der Struktur vorherrscht. Das Beugungsbild in diesen Bereichen zeigt dabei die zu erwartenden Wurtzit-Reflexe. Im oberen HR-TEM Bild ist die Probendicke nach der FIB-Präparation im Vergleich zum unteren Bild dünner ausgefallen, was die bessere Qualität der Aufnahme erklärt. Damit kann vorerst nicht geklärt werden, warum der Ferromagnetismus ausschließlich an der oberen Heterogrenze lokalisiert ist. Es kann nur hervorgehoben werden, dass strukturell untersuchte Proben bzgl. der Kristallqualität vergleichbar mit Single-Layer Typ-B ist und eine ferromagnetische Kopplung durch verdünntes Mn in GaN oder durch Mn-Präzipitationen nicht ausgeschlossen werden kann. Die Untersuchung der letzten Serie (C-Reihe) an allen Typen konnte erneut bestätigen, dass erst ab einem Mn-Angebot oberhalb 7.5% während des Wachstums sich ferromagnetisches Verhalten einstellt. Dies entspräche nach SIMS-Analysen am Typ-B Single-Layer, die den gleichen Wachstumsbedungungen unterliegen, in etwa 3% der Gesamtkonzentration (ca.

$1.3 \cdot 10^{21}$ cm^{-3}). Werden mehr als 12% Mn bereitgestellt, so zeigen die Schichten im XRD deutlich Mn-Ausscheidungen, die auch schon in früheren Arbeiten[63] beobachtet wurden. Die Serie C bestätigt wieder die geringe Breite des Wachstumsfensters für (Ga,Mn)N, die mitunter dafür verantwortlich war, dass Proben mit magnetischen Eigenschaften aber ohne Ausscheidungen schwierig zu reproduzieren sind.
Mit der Einführung von (Al,Ga)N-Schichten als Inter- und Caplayer konnte die schlechte Reproduzierbarkeit der Single-Layer Proben (Typ-B) trotz des schmalen Wachstumsfensters überwunden und das magnetische Signal um ein Vielfaches gesteigert werden. So erreicht die Sättigungsmagnetisierung das 40-fache, womit das Moment auf ca. 0.1 μ_B/Mn ansteigt, und das Koerzitivfeld das 20-fache seines ursprünglichen Wertes. Dass es allerdings nicht nur an den Bandverbiegungseffekten in der Raumladungszone liegen kann, konnte mit der Serie B verdeutlicht werden. Wodurch die ferromagnetische Phase aber hervorgerufen wurde, bleibt vorerst ungeklärt. Die Vermutung, dass Mn-Segregation und -Akkumulation an der Caplayer-Grenze dafür verantwortlich sein könnte, erscheint plausible, da diese Diffusion schon bei den Single-Layer Proben beobachtet werden konnte. Anhand dieser Vorüberlegungen werden im Folgenden am Beispiel der Typ-I G0429[1] und vergleichbaren Proben detailiert SQUID- und TEM/EDX-Untersuchungen analysiert, um Aufschluss über die Ursache des magnetischen Verhaltens zu erhalten.

6.1 Analyse der feldabhängigen Magnetisierung

Die magnetische Analyse, die den Schwerpunkt dieser Arbeit ausmacht, weist bei den (Ga,Mn)N-Heterostrukturen mit (Al,Ga)N-Caplayer eine eindeutige Hysterese mit hoher Koerzivität auf. Abbildung 6.6 zeigt die Magnetisierungen bei 300 K und 75 K.

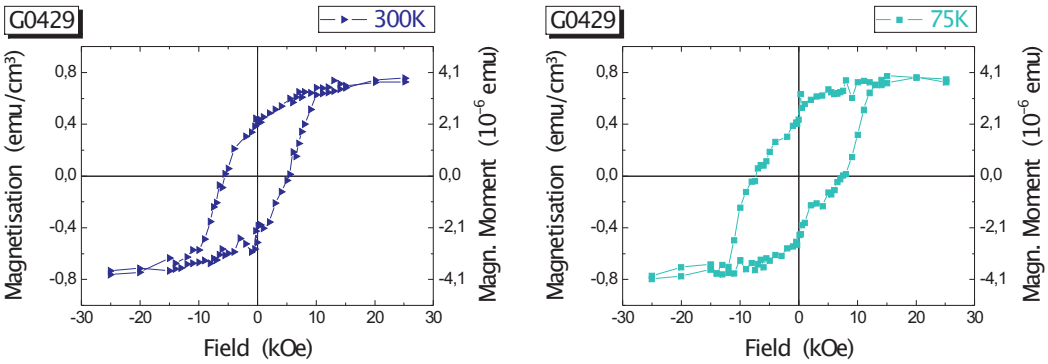


Abbildung 6.6: Fieldscans an G0429 bei den Temperaturen 300 K und 75 K. Wie für einen Ferromagneten zu erwarten bleibt die Hysterese konstant bei einer Sättigungsmagnetisierung von $M_S = 0.8$ emu/cm^3 $\widehat{=}$ $4.1 \cdot 10^{-6}$ emu und einer Koerzivität von $H_C \approx 6.5$ kOe.

Wie für einen Ferromagneten weit unterhalb der *Curie-Temperatur* T_C zu erwarten, bleibt die Form der Hysterese sowie die Sättigungsmagnetisierung M_S über einen weiten Bereich der Temperatur konstant. Beide Verläufe unterscheiden sich weder in der Sättigung noch im Koerzitivfeld. Bezogen auf eine abgeschätzte Mn-Konzentration von etwa 3% ergibt sich ein atomares magnetisches Moment von 0.1 μ_B pro Mn-Atom. Damit konnte die

[1] Eine Probe in der Sandwich-Konfiguration mit Parametern, die sie in Abb. 6.1 zu sehen sind. Die (Ga,Mn)N-Schicht stellt wachstumstechnisch eine Reproduktion der Single-Layer Typ-B dar.

Magnetisierung gegenüber Single-Layer Proben (Typ-B) zwar deutlich angehoben werden, was allerdings immer noch weit unterhalb dessen liegt, was theoretisch zu erwarten wäre - nämlich 2-2.5 μ_B/Mn. Sollten die Heterostrukturen in dieser Hinsicht Ähnlichkeiten mit Single-Layer Typ-B Proben aufweisen, müsste auch hier ein Großteil des eingebauten Mn als isolierte paramagnetische Verunreinigung in GaN vorhanden sein. Strukturell wären sie identisch mit GaN bzw. (Ga,Mn)N und können daher nicht von XRD oder TEM detektiert werden. Ihr magnetisches Signal würde wegen thermischer Fluktuation bei höheren Temperaturen und durch den Ferromagnetismus komplett überlagert sein, womit sie auch durch magnetische Charakterisierung nicht einfach auszumachen wäre. Allerdings sollte ein Tempscan bei tiefen Temperaturen das magnetische Signal nachweisen können.

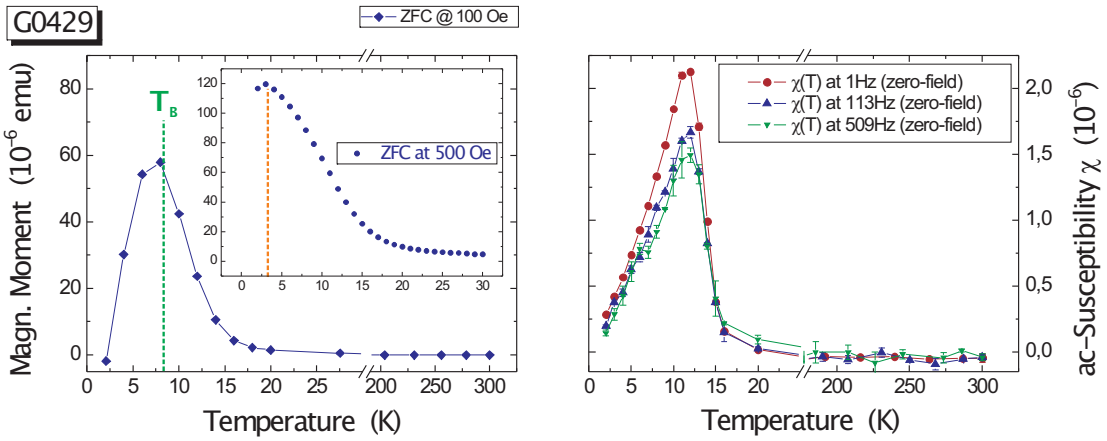


Abbildung 6.7: Zero-field-cooled Messung an der Probe G0429 bei 100 Oe (links). Die ZFC-Kurve deutet mit ihrem Verhalten Frustration oder Blocking an, wobei die kritische Temperatur T_B mit höheren Feldern abnimmt (inset). ac-Suszeptibilitätsmessungen bei verschiedenen Frequenzen weisen auf keinen Shift hin, der typisch für frustrierte, antiferromagnetische Kopplung wäre (rechts).

Die temperaturabhängige Magnetisierungsmessung von 2-300 K im zero-field-cooled Modus bei einem angelegten Feld von 100 Oe weist dabei folgendes Verhalten auf (Abb. 6.7): An der ZFC-Kurve kann ein Abfall der Magnetisierung zu tieferen Temperaturen hin beobachtet werden. Dieses schon bei Typ-A Proben entdeckte Verhalten könnte auf eine Frustration, wie sie in Spin-Glas-Systemen vorhanden ist, oder im Zusammenhang mit Nanoclustering auf Blocking superparamagentischer Momente beispielsweise durch eine Anisotropie hindeuten. Ersteres konnte dabei mit Hilfe von ac-Suszeptibilitätsmessungen, die keine frequenzabhängige Verschiebung der Blocking Temperatur T_B anzeigt, ausgeschlossen werden[71]. Im Gegensatz zur frustrierten Kopplung antiferromagnetischer Momente ist das Maximum in der Magnetisierung beim superparamagnetischen Blocking nur vom Verhältnis Anisotropie-Energie KV[2] zu thermischer Energie k_BT abhängig, wobei K eine Konstante bezüglich der Energiedichte, die von der Anisotropie abhängt, und V das Volumen des magnetischen Teilchens darstellt. Wird beim Abkülen die kritische Temperatur T_B unterschritten, so gilt $KV > k_BT$, wobei die Cluster-Momente statistisch die von der Anisotropie vorgegebenen Orientierungen annehmen und effektiv kein oder nur ein gerin-

[2]Ein weiterer Hinweis für Anisotropie ist ein unterschiedlicher Verlauf der feldabhängigen Magnetisierung bei verschiedenen Orientierungen der Probe zum äußeren Feld. Messungen bei bei 2 K an einer zu G0429 vergleichbaren Probe sind im Anhang Teil 7.C zu finden.

ges Moment nach Außen hin aufweisen. Wird daher unterhalb T_B die Messung gestartet, fluktuieren die Momente mit steigender k_BT und können sich so im angelegten Feld H_{ext} (100 Oe) einrichten. Das Maximum in der Kurve wird mit

$$k_BT_B = KV \cdot \frac{1}{\ln(\alpha t/\tau_0)} \tag{6.1}$$

erreicht, wobei αt die Messzeit und τ_0 eine Zeitkonstante relativ zur Relaxationszeit τ darstellen. Für $k_BT \gg KV$ verhält sich ein solches System wie ein normaler Paramagnet, weil die ferromagnetischen Cluster untereinander nicht wechselwirken und daher ähnlich wie paramagnetische Momente thermisch fluktuieren. Eine frequenzabhängige Suszeptibilitätsmessung kann demnach keine Verschiebung von T_B hervorrufen. Wird ein typisches τ_0 von 10^{-9} s sowie eine ac-SQUID Messzeit von 5 s mit $\alpha = 100$ angenommen[71], dann lässt sich der Logarithmus bestimmen zu

$$\ln(\alpha t/\tau_0) = 26.938$$

Die Anisotropie-Energie bei $H_{ext} = 100$ Oe kann damit auf

$$KV^{100} = \ln(\alpha t/\tau_0) \cdot k_BT_B^{100} = 1.677 \cdot 10^{-2}\ eV$$

abgeschätzt werden. Dieses Ergebnis enthält allerdings noch den Energiebeitrag des externen magnetischen Feldes (100 Oe), welches die kritische Temperatur T_B direkt beeinflusst. Wird etwa ein stärkeres äußeres Feld H_{ext} angelegt, so sinkt T_B um den Faktor, der k_BT um H_{ext} steigen lässt (Abb. 6.7: inset). Aus der Annahme einer einfachen Proportionalität ergibt sich mit $T_B^{100} \approx 8.5$ K und $T_B^{500} \approx 3.2$ K der Energiebeitrag von 100 Oe auf die (Ga,Mn)N-Schicht zu $\varepsilon^{100} = 1.142 \cdot 10^{-4}$ eV. So kann die Anisotropie-Energie KV zu

$$KV = KV^{100} - \varepsilon^{100} = 1.6656 \cdot 10^{-2}\ eV$$

korrigiert werden. Da die Cluster-Größe unterhalb der Auflösungsgrenze von XRD liegt und auch mit TEM schwer zu lokalisieren ist, kann unter Annahme eines mittleren Durchmesserbereichs von 1-5 nm eine Anisotropie-Energiespanne pro Cluster von

$$\overline{K} \rightarrow 0.119 \cdot 10^{-2}\ \frac{eV}{nm^3} \quad \text{(3 nm Duchmesser)}$$
$$\overline{K} \rightarrow 3.181 \cdot 10^{-2}\ \frac{eV}{nm^3} \quad \text{(1 nm Duchmesser)}$$

angegeben werden. Ein Vergleich mit typischen Anisotropie-Energien bekannter Superparamagneten auf Mn-Basis zeigt eine Übereinstimmung in der Größenordnung der Werte. So weisen binäre Systeme wie Mn(P/As/Sb)[78] eine Anisotropie-Energie von 10^{-7} erg/cm^3 $\approx 0.6 \cdot 10^{-2}$ eV/nm^3 auf, während theoretische Berechnungen zu MnGa[79] einen Wert von $K = 0.422$ meV/EZ $\approx 2.144 \cdot 10^{-2}$ eV/nm^3 vorgeben.
Das Vorhandensein von Anisotropie sowie deren Energie-Abschätzung aus der *Blocking-Temperatur* T_B und ihr Vergleich mit theoretisch und experimentell vorhandenen Daten rechtfertigt die Annahme von Nanoclustern in (Ga,Mn)N-Heterostrukturen. Inwiefern auch die Abschtäzung des Größenbereichs der Cluster-Durchmesser plausibel erscheint, soll dann gezeigt werden, wenn nähere Informationen über eine mögliche Kristallstruktur der Cluster vorliegen.

Neben dem markanten Blocking-Verhalten im zero-field-cooled Messverfahren müssten superparamagnetische Nanocluster sich auch in Fieldscans zeigen können. So können unterhalb von 75 K erste Einflüsse dieser magnetischen Phase beobachtet werden (Abb. 6.8). Mit abnehmender Temperatur steigt die Sättigungsmagnetisierung - ein Vorgang, der mit Ferromagnetismus allein nicht zu erklären wäre.

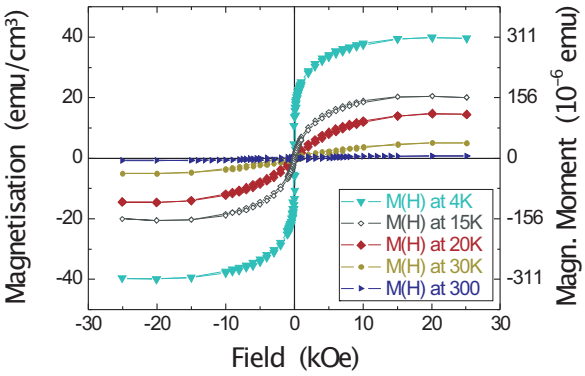


Abbildung 6.8: Fieldscans bei verschiedenen Temperaturen an G0429. Zum Vergleich wurde die Magnetisierung bei 300 K (dunkelblau) mit aufgetragen. Der Verlauf von M(H) bei 4 K ist durch die Anisotropie beeinflusst und weist daher einen ungewöhnlich scharfen Übergang zur Sättigung auf.

Allerdings zeigen alle Magnetisierungskurven weiterhin einen hysteretischen Verlauf, der auf einen konstanten Einfluss der ferromagnetischen Phase hindeutet. Wird das Signal bei 300 K aus den Messungen bei tiefen Temperaturen herausgerechnet, so verschwindet auch die Koerzivität und die Kurven weisen den typischen (super)paramagnetischen Verlauf für Temperaturen oberhalb T_B auf. Unterhalb der *Blocking-Temperatur* konnte trotz des Herausrechnens der RT-Koerzivität ein hysteretischer Verlauf beobachtet werden, auf den im Abschnitt 6.3 noch näher eingegangen wird. Auf diese Weise ausgewertete Messungen können nun herangezogen werden, um die magnetische Natur der Cluster zu analysieren. Da sie sich in erster Linie wie Paramagnete verhalten, wobei ihr resultierendes Moment nicht aus ungepaarten Elektronen eines Atoms sondern durch ferromagnetische Kopplung mehrerer Atome hervorgerufen wird, lassen sie sich dennoch in ihrem Verlauf wie ebendiese beschreiben. So lässt sich das magnetische Moment über den Gesamtdrehimpuls J mit Hilfe der *Brillouin-Funktion*

$$\mathscr{B}_J(B) = \frac{2J+1}{2J} \cdot \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\,\frac{\mu_{\text{eff}}B}{k_BT}\right) - \frac{1}{2J} \cdot \coth\left(\frac{1}{2J}\,\frac{\mu_{\text{eff}}B}{k_BT}\right) \tag{6.2}$$

bestimmen, wobei das effektive Moment durch $\mu_{\text{eff}} = g_J\mu_B\sqrt{J(J+1)}$ beschrieben und die magnetische Flussdichte B in *Tesla* angegeben wird. Der *Landé g-Faktor* kann dabei über

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

bestimmt werden, sollte das Spin-Moment S und der Bahndrehimpuls L gegeben sein. Vereinfachend wird dann angenommen, dass der Bahndrehimplus im Festkörper unterdrückt ist, womit z.B. für den Mn^{3+}-Zustand mit einer weniger als halbvollen d-Schale $J = |L - S| = S$ gilt. Diese Überlegung würde dann bei atomar-paramagnetischem Mn zu einem Gesamtdrehimpuls von $J = 2$ führen. Inwieweit dies auch für die ferromagnetisch wechselwirkenden Ausscheidungen gilt, ist nicht vollständig zu klären, da die Existenz der Nanocluster bisher nur durch SQUID-Messungen bestätigt wurden. Die Problematik der Abschätzung von g_J und J kann allerdings mit Hilfe der *Langevin-Näherung*

$$\mathscr{L}(B) = \coth\left(\frac{\mu_{\text{eff}}B}{k_BT}\right) - \left(\frac{\mu_{\text{eff}}B}{k_BT}\right)^{-1} \tag{6.3}$$

umgangen werden, die zur Beschreibung paramagnetischer Systeme mit genügend großen magnetischen Momenten angewand werden dürfen. Dabei kann die Annahme

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)} \approx g_J \mu_B J$$

gemacht werden, so dass mit $N = g_J J$ ein Parameter definiert ist, der das magnetische Moment bestimmt. Mit Einsetzen der Konstanten ergibt sich

$$\mathscr{L}(B) = \frac{M(B)}{M_S(B)} = \coth\left(\frac{0.672 \cdot N}{T}\ B\right) - \left(\frac{0.672 \cdot N}{T}\ B\right)^{-1} \tag{6.4}$$

wobei $M_S(B)$ die Sättigungsmagnetisierung im B-Feld bezeichnet. Um bei der Auswertung einen systematischen Fehler wie in Abschnitt 4.1 angesprochen zu vermeiden, werden nur Rohdaten analysiert, die also noch den (dia-/paramagnetischen) Hintergrund enthalten, da sonst auch paramagnetische Signale aus der (Ga,Mn)N-Schicht mit herausgerechnet werden könnte. Diese nur um den ferromagnetischen Anteil bei RT reduzierten Messwerte können dann über die Gleichung

$$\mathscr{L}_X = \mathscr{L}_{\text{pm}} + \mathscr{L}_{\text{spm}} + X_{\text{dia}} \tag{6.5}$$

angeglichen werden. Dabei wird mit $\mathscr{L}_{\text{pm}}$ die als isoliert angenommenen paramagnetischen Mn-Atome mit einem Spin-Moment von $N_{\text{pm}} = 4\ \mu_B$, was dem substitutionellen Mn^{3+}-Zustand enspricht, erfasst. Der Summand X_{dia} gibt den diamagnetische Beitrag der gesamten Probe wieder.

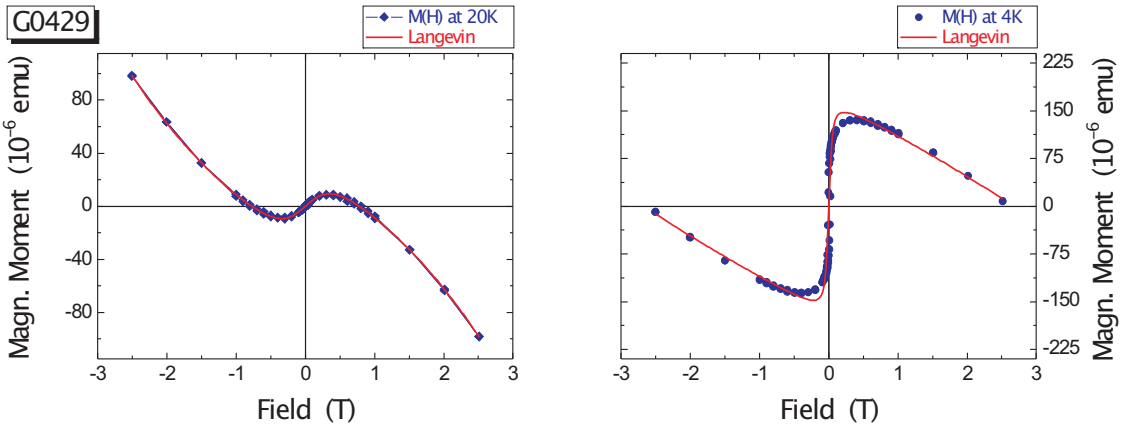


Abbildung 6.9: Langevin-Fit zur Bestimmung der Nanocluster-Momente. Während der Langevin-Fit die Daten zwischen 15 K und 40 K gut wiedergeben (links), zeigt sich eine wachsende Ungenauigkeit zu tieferen wie zu höheren Temperaturen hin (rechts, am Beispiel eines 4K-Fits).

Die bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Regressionen ergeben allerdings nur im Bereich zwischen 15 K und 40 K plausible Ergebnisse für die Abschätzung des superparamagnetischen Momentes. Grund hierfür ist zum einen die Anisotropie-Energie KV und der Ferromagnetismus des verdünnten Mn in GaN, die bei Temperaturen unterhalb 12 K den Kurvenverlauf mit beeinflussen, so dass ein Langevin-Fit keine verwertbare Ergebnisse liefern kann. Bei Temperaturen über 40 K andererseits zeichnet sich der Einfluss des Ferromagnetismus' immer deutlicher ab, wodurch auch hier die Langevin-Angleichungen keine

verwertbaren Aussagen möglich sind (Abb. 6.9). Im Temperaturbereich dazwischen zeigen die errechneten Momente aus den Regressionen dagegen eine gute Konsistenz. Im Mittel ergibt sich aus den verschiedenen Fits ein magnetisches Moment von

$$N_{\text{spm}} = 210(22)\ \mu_B/Cluster \tag{6.6}$$

womit eine durchschnittliche Cluster-Konzentration von

$$n_{\text{spm}} = \frac{M_S}{N_{\text{spm}}} = 5.5(7) \cdot 10^{18}\ cm^{-3} \tag{6.7}$$

erwartet werden kann. Die Abschätzung der Mn-Menge, die in diesen Ausscheidungen eingebunden sind, ergibt unter der Annanhme, dass jedes Mn-Atom sich mit 4 μ_{B} an der ferromagnetischen Kopplung beteiligt

$$[Mn]_{\text{spm}}^{\text{Nanocluster}} = 5.78(95) \cdot 10^{20}\ cm^{-3} \tag{6.8}$$

Da alle (Ga,Mn)N-Schichten (sowohl Typ-B Single-Layer als auch die mit AlGaN-Grenzschichten) mit den gleichen Parametern gewachsen wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die Gesamt-Mn-Konzentration hier ebenfalls im unteren 10^{21} cm^{-3} Bereich liegen sollte. Orientiert an den Werten der Typ-B Single-Layer ist die Konzentration von superparamagnetischem Mn daher als gering einzuschätzen. Der überwiegende Anteil muss als paramagnetische Verunreinigung oder in der RT-ferromagnetischen Phase vorliegen.
Mit der Bestimmung des magnetischen Moments der SPM-Cluster kann nun auch deren temperaturabhängiges M(H)-Verhalten genauer betrachtet werden.

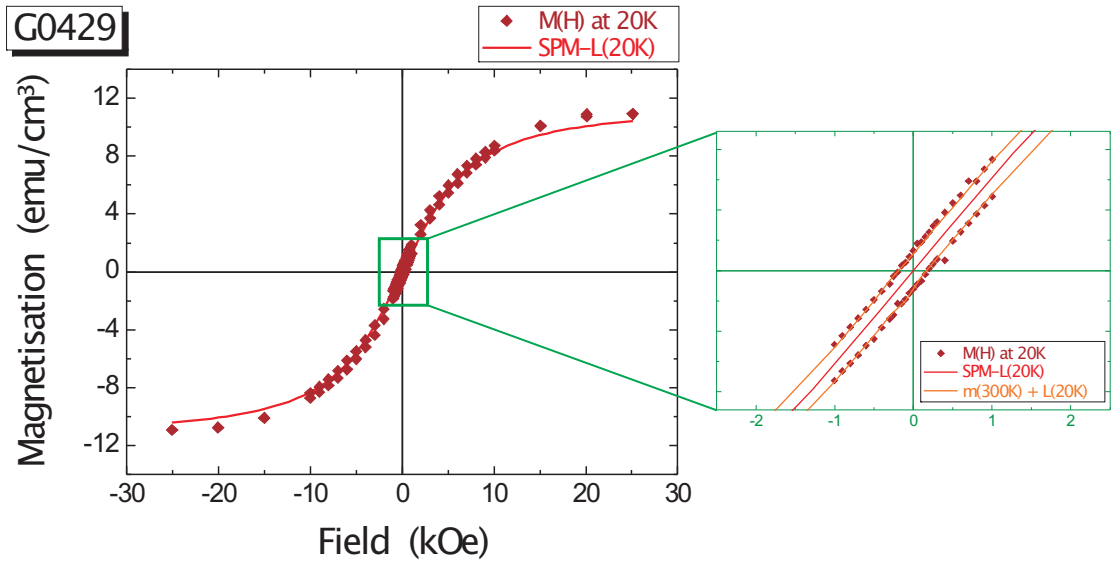


Abbildung 6.10: Plausibilitätsüberprüfung der Ergebnisse am Beispiel der Messungen bei 20 K durch Kombinieren einer SPM-Langevin-Funktion mit Messdaten bei 300 K.

Abbildung 6.10 zeigt am Beispiel der 20K-Hysterese, wie gut die Überlagerung einer aus dem mittleren Moment (siehe 6.6) errechneten Langevin-Funktion $\mathscr{L}(K)$ bei einer bestimmten Temperatur mit der Messkurve bei 300 K - in diesem Beispiel also $m(300K) + \mathscr{L}(20K)$ - in etwa die Werte der jeweiligen Messung wiedergeben. So kann die Koexistenz

zwischen ferro- und superparamagnetischer Phase damit erklärt werden, dass mit der Reduktion der thermischen Fluktuationen bei tiefen Temperaturen die unkorrelierten SPM-Momente das magnetische Signal der ferromagnetischen Phase überdecken. Der Beitrag der FM-Phase findet allerdings weiterhin im hysteretischen Verlauf der Magnetisierung. Umgekehrt sollte die Einflussnahme der ferromagnetischen Ausscheidungen, die das SPM-Verhalten hervorrufen, mit steigender Temperatur zurückgehen. Wie Abbildung 6.11 zeigt, weist die kombinierte Funktion $m(300K) + \mathscr{L}(75K)$ eine hohe Übereinstimmung mit den Messwerten des 75K-Fieldscan auf. Die SPM-Phase scheint bei diesen Temperaturen demnach keine dominierende Rolle mehr zu spielen.

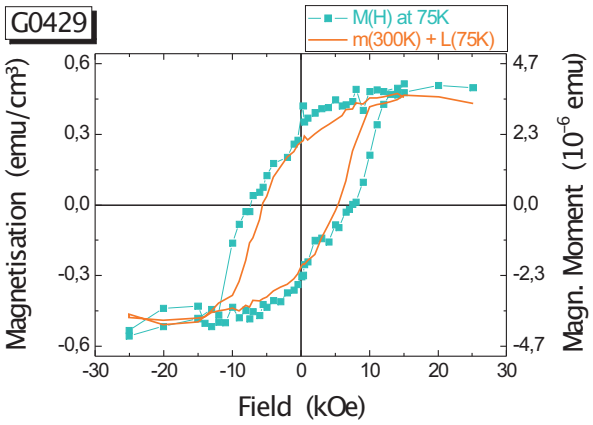


Abbildung 6.11: Die Überlagerung mit Messwerten bei 300 K zeigt einen kaum erkennbaren Einfluss des Superparamagnetismus bei höheren Temperaturen.

So kann zunächst festgehalten werden, dass das magnetische Verhalten der (Ga,Mn)N-Heterostrukturen keiner der bisherigen Beobachtungen respektive Aussagen über DMSs entspricht und gerade mit ihren Ausscheidungen sehr komplex ist. So sind bisher zwei koexistierende magnetische Phasen identifiziert worden: eine bei Raumtemperatur dominierende ferromagnetische Phase und eine superparamagnetische Phase bestehend aus Mn-Nanocluster mit weiterhin unbekannter Struktur. Die Annahme der Existenz von Nano-Ausscheidungen folgte allerdings nur aus den Beobachtungen und Analysen der magnetischen Untersuchungen. Ein direkter Nachweis soll daher durch TEM erfolgen.

6.2 TEM-Strukturuntersuchung

In diesem Abschnitt soll mit Hilfe der strukturellen Untersuchungsmethode TEM der Nachweis der Nanocluster erfolgen sowie die daraus resultierenden Ergebnisse interpretiert und diskutiert werden. Zwar wurden bereits TEM-Untersuchungen präsentiert, die sowohl einen Überblick über die gesamte Schicht erlaubten als auch atomare Details der Grenzflächen preisgaben; allerdings waren auf diesen Aufnahmen keine Hinweise auf superparamagnetische Nanocluster oder ferromagnetische Bereiche zu finden. Das Auffinden der kleinen Ausscheidungen war auch deshalb schwierig, weil strukturelle Defekte, die mit dem Mn-Einbau in GaN entstanden sind, diese Phase "überdecken". Um die Dichte dieser lokalen Defekte in der Darstellung zu verringern, muss die Probe aus ihre Zonenachse (0001) heraus gedreht werden (2°-3°), so dass die Elektronen de facto weniger Streuzentren vorfinden und damit ein kontrastreicheres Bild erzeugen. Wird zudem noch ein Defokus von einigen 100 nm eingestellt, so können die Nanocluster sichtbar gemacht werden (Abb. 6.12). Durch diese Prozedur ist es allerdings schwierig, strukturelle Analysen durchzuführen. So zeigt das Beugungsbild zum Beispiel keine zuordbaren Reflexe. Auch die Bestimmung der Cluster-Durchmesser ist nur bedingt möglich, da die Größe sich entsprechend des Defokus' verändert. Trotzdem handelt es sich hierbei nicht um ein Abbildungsartefakt von TEM, da

die als Ausscheidungen interpretierten Strukturen nur in der (Ga,Mn)N-Schicht und nicht im (Al,Ga)N zu sehen sind.

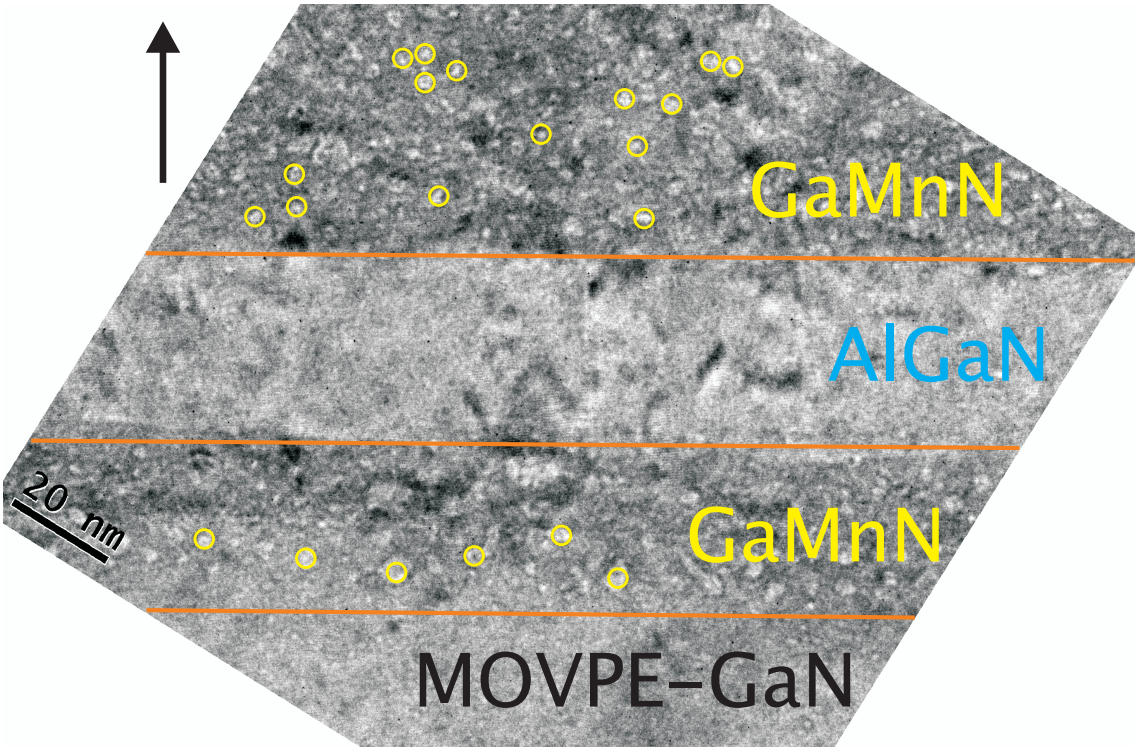


Abbildung 6.12: TEM-Phasenkontrastaufnahme der Nanocluster (einige durch gelbe Kreise markiert) an der unteren Grenzfläche mit 400 nm Defokus an der zur G0429 vergleichbaren Probe G0580 (s. Anhang Teil 7.A). Die Nanocluster wurden erst durch eine geringe Verkippung der Zonenachse (0001) sichtbar, da hierdurch die Wurtzit-Strukturdichte in der Abbildung verringert wurde und somit weniger Defekte die Ausscheidungen verdecken können.

Anhand von Autokorrelationsanalysen der Aufnahmen zwischen -400 nm und 400 nm (Defokus-Ebene) konnte schließlich ein mittlerer Durchmesser von 2.2(5) nm abgeschätzt werden. Mit einem mittleren Abstand von 3.5(9) nm kann die Cluster-Konzentration zu

$$n_{\text{Nanocluster}}^{\text{TEM}} = (5.6 \pm 1.4) \cdot 10^{18}\ cm^{-3}$$

berechnet werden. Ein Vergleich der errechneten Konzentration mit der durch SQUID-Messungen bestimmten Konzentration $n_{\text{spm}}^{\text{SQUID}} = 5.5(7) \cdot 10^{18}\ cm^{-3}$ zeigt trotz der hohen Unsicherheit des TEM-Wertes eine gute Übereinstimmung. Ohne genaue Kenntnisse der Kristallstruktur kann jedoch aus den SQUID-Daten keine Größenbestimmung durchgeführt werden. Ein weiterer Vergleich muss daher vorerst zurückgestellt werden. So kann festgehalten werden, dass mit Hilfe von TEM die Existenz der Nanocluster letztendlich nachgewiesen werden konnte, auch wenn ihre genaue Kristallstruktur weiterhin unbekannt ist und ihre Ausdehnung nur mit einer großen Unsicherheit bestimmt werden konnte .

6.3 Analyse der temperaturabhängigen Magnetisierung

Die Bestimmung der SPM-Clusterkonzentration durch SQUID und TEM sowie die Abschätzung des dazugehörigen Mn-Gehalts auf $[Mn]_{\text{spm}}^{\text{Nanocluster}} = 5.78(95) \cdot 10^{20}$ cm^{-3} führt zu der Frage, wie das restliche Mn in der Probe verteilt ist, wenn von einem Mn-Einbau von etwa 3% ausgegangen werden soll. Da die Wachstumsbedingungen der (Ga,Mn)N-Heterostruktur nahezu identisch mit denen der Single-Layer Typ-B sind, könnte auch hier angenommen werden, dass Mn in der Mehrzahl als isolierte, paramagnetische Substituenten auf Ga-Plätzen vorzufinden sind. Demzufolge sollte ihre Konzentration aus einer Tempscan-Analyse bestimmbar sein.

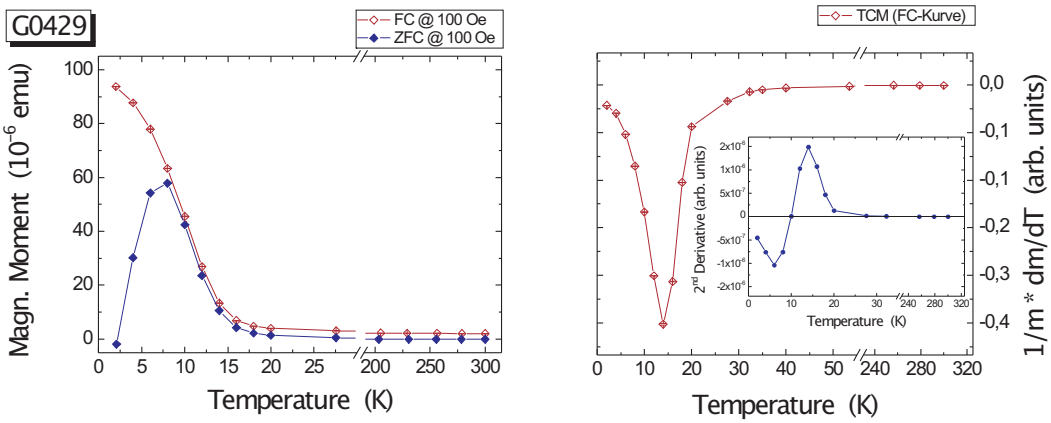


Abbildung 6.13: Zero-field-cooled und field-cooled Messung an der Probe G0429 bei 100 Oe (links). Der Verlauf der FC-Kurve deutet eine Sättigung der Magnetisierung bei sehr tiefen Temperaturen an, was für ein ferromagnetisches Verhalten spricht. Aus der Bestimmung des Temperatur-Koeffizienten der Magnetisierung (TCM) und der 2. Ableitung der FC-Magnetisierung lässt sich eine *Curie-Temperatur* von $T_C = 12(2)$ K abschätzen (rechts).

Magnetisierungsmessungen von 2-300 K bei einem angelegten Feld von 100 Oe zeigen im Vergleich zu Single-Layer Typ-B ein abweichendes Verhalten (Abb. 6.13). Während aus dem Verlauf der ZFC-Kurve bereits Informationen über eine weitere magnetische Phase gewonnen wurde (Abschnitt 6.1), zeigt die FC-Kurve kein eindeutiges paramagnetisches Verhalten wie bei Single-Layer Typ-B. Vielmehr scheint die Magnetisierung der Probe unterhalb von 5 K eine Tendenz zur Sättigung aufzuzeigen und ähnelt damit eher der field-cooled Kurve einer ferromagnetischen Phase. Ein *Arrot-Plot*[80] zur Bestimmung der *Curie-Temperatur* T_C erscheint hier allerdings ungeeignet, nachdem eine superparamagnetische Phase (Nanocluster) im gleichen Temperaturbereich mit $T_B = 8$ K nachgewiesen wurde. Feldabhängige Magnetisierungskurven bei Temperaturen um T_C würden die Eigenschaften beider Phasen in sich tragen, wodurch keine eindeutige Auswertung gemacht werden kann. So wird nur eine Bestimmung des Temperatur-Koeffizienten der Magnetisierung[81, 82] durchgeführt,

$$\begin{aligned} TCM &= \frac{d(log\ M)}{dT} \\ &= \frac{1}{M} \cdot \frac{dM}{dT} \end{aligned} \tag{6.9}$$

bei dem ein Extremum bei T $\approx$ 14 K festgestellt werden kann (Abb. 6.13: rechts). Da eine TCM(T)-Funktion die Änderung der Magnetisierung in Abhängigkeit der Tempera-

tur wiedergibt, bedeutet ein Extremwert die größtmögliche Magnetisierungsänderung bei einer Temperatur, was einen Übergang von einer ferromagnetischen in eine paramagnetische Phase beschreiben würde. Zur Sicherheit kann noch die zweite Ableitung der FC-Magnetisierung gebildet werden, so dass durch die Bestimmung des Sattelpunktes ebenfalls ein Hinweis auf eine mögliche T_C gegeben werden kann (Abb. 6.13: inlet). Die *Curie-Temperatur* kann damit auf $T_C^{DMS} = 12(2)$ K abgeschätzt werden. Entsprechend weist der

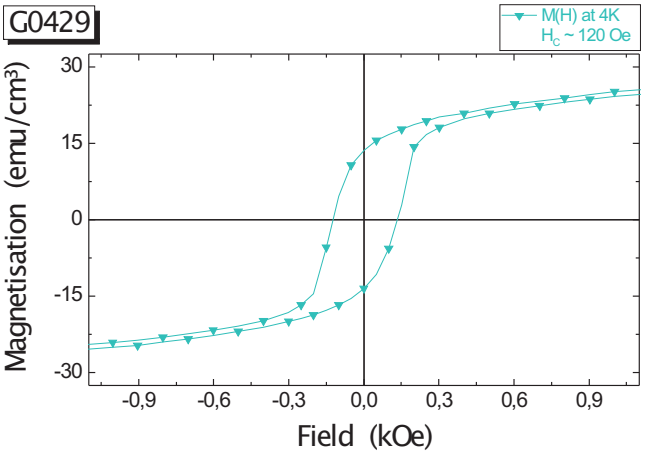


Abbildung 6.14: Fieldscan an G0429 bei 4 K. Die Magnetisierung zeigt einen hysteretischen Verlauf mit einer Koerzitivfeldstärke von 120 Oe.

Fieldscan unterhalb von T_C^{DMS} bei 4 K auch ein ferromagnetisches Verhalten auf (Abb. 6.14). Die Magnetisierung ist hysteretisch mit einer Koerzitivfeldstärke von etwa 120 Oe. Unter Berücksichtigung des temperaturabhängigen SPM-Beitrages[3] bei 4 K und einer angenommenen Mn-Konzentration von 3% kann die atomare Magnetisierung der DMS-Phase auf ca. $J_{Mn}^{DMS} = 2\ \mu_B$ pro Mn abgeschätzt werden.
Im Unterschied zur Single-Layer Typ-B scheint das substitutionell auf Ga-Plätzen eingebaute Mn in den Heterostrukturen also nicht über den gesamten, messbaren Temperaturbereich paramagnetisch zu sein. Vielmehr zeigt sich eine ferromagnetische Kopplung unterhalb von 12(2) K, die wahrscheinlich durch *Doppelaustausch* hervorgerufen wurde. Eine Abschätzung der Konzentration des vermutlich in verdünnter Form in GaN vorliegende Mn würde einen Vergleich mit theoretischen Berechnungen der T_C in Abhängigkeit vom Mn-Gehalt erlauben. In der Annahme, dass alle magnetische Phasen ihren Anteil zur Gesamtmagnetisierung der (Ga,Mn)N-Schicht beitragen, kann unter Verwendung des *Curie-Weiss Gesetzes*

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{n\mu_0\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B} \cdot \frac{1}{T' - T_C} \\ &= \frac{n\mu_0\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B} \cdot \frac{1}{T} \end{aligned} \tag{6.10}$$

die Konzentration n der paramagnetischen Elemente berechnet werden. Hierbei wird wieder auf die Näherung für einen genügend großen Gesamtdrehimpuls J zurückgegriffen, so dass das effektive Moment durch

$$\mu_{\text{eff}} \approx g_J J \mu_B = N\mu_B$$

[3]Berechnet mit Hilfe der *Langevin-Näherung* unter der Annahme einer Cluster-Ausdehnung von 1.25 nm

wiedergegeben werden kann. Die Tatsache, dass beim Tempscan nicht direkt die dimensionslose Suszeptibilität χ sondern das magnetische Moment m in emu gemessen wird, erfordert eine Umrechnung, die durch

$$\chi = \frac{dM}{dH_{\text{ext}}} \approx \frac{m/V}{H_{\text{ext}}}$$

gegeben ist. Dabei bezeichnet M die Volumenmagnetisierung, die aus dem Moment und dem Probenvolumen gebildet werden kann. Die Näherung ist erlaubt, solange das angelegte Feld H_{ext} klein genug ist und damit die Magnetisierung im linearen Bereich bleibt. Da mit einem äußeren Feld von wenigen 100 Oe die Anisotropie-Energie nicht überwunden werden kann, was experimentelle Beobachtungen zeigen, ist ihr Beitrag unterhalb der *Blocking-Temperatur* $\mathrm{T_B}$ deutlich zu spüren. Eine Angleichung der Messdaten mit dem *Curie-Weiss-Gesetz* würde in diesem Bereich auch deswegen keine verwertbaren Resultate erzielen, da neben der superparamagnetischen Suszeptibilität χ_{pm} noch die ferromagnetische Suszeptibilität χ_{fm} des DMS (Ga,Mn)N mit hinzukommt (Abb 6.15). Oberhalb von

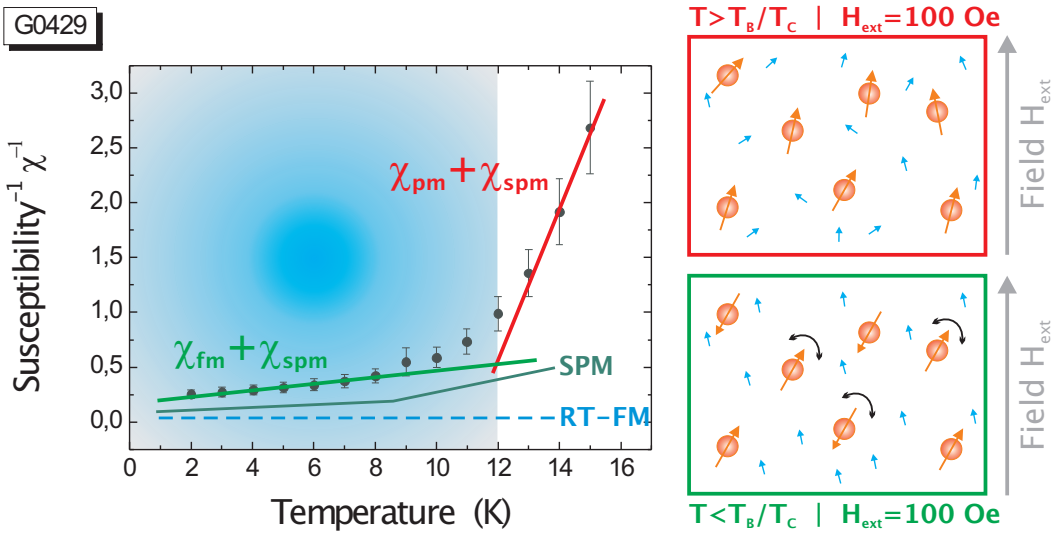


Abbildung 6.15: Darstellung der Suszeptibilitätsbeiträge der ferro-/paramagnetischen sowie der superparamagnetischen und RT-ferromagnetischen Phase bei tiefen Temperaturen. Unterhalb von *Curie- und Blocking-Temperatur* ($T_{\mathrm{C}}^{\mathrm{DMS}}$ & $\mathrm{T_B}$, blauer Bereich) werden die Beiträge durch die DMS-Phase und die Anisotropie-Energie mitbestimmt, so dass ein *Curie-Fit* keine verwertbaren Resultate herausgibt. Oberhalb von $T_{\mathrm{C}}^{\mathrm{DMS}}$ & $\mathrm{T_B}$ können die Beiträge des Paramagetismus/Superparamagnetismus erst quantifiziert werden. Der RT-Ferromagnetismus ist bei diesen Temperaturen konstant und trägt daher nicht mit zur Steigung bei.

$T_{\mathrm{C}}^{\mathrm{DMS}}$ und $\mathrm{T_B}$ allerdings kann mit der kombinierten Suszeptibilität

$$\chi_{\text{tot}} = \chi_{\text{pm}} + \chi_{\text{spm}}$$

eine Beschreibung des magnetischen Verhaltens gemacht werden, wobei für den RT-Ferromagnetismus die Annahme $\chi_{\text{fm}} = const.$ gelten soll. Aus Gleichung 6.10 folgt dementsprechend

$$\chi_{\text{pm}} + \chi_{\text{spm}} = \frac{n_{\text{pm}}\mu_0\ N_{\text{pm}}^2\mu_B^2}{3k_BT} + \frac{n_{\text{spm}}\mu_0\ N_{\text{spm}}^2\mu_B^2}{3k_BT} \tag{6.11}$$

so dass die Regressionen an den Messwerten über folgende Gleichung durchgeführt werden können.

$$\frac{1}{\chi_{\mathrm{pm}} + \chi_{\mathrm{spm}}} = \frac{3k_B T}{\mu_0 \mu_B^2 \left(n_{\mathrm{pm}}\ N_{\mathrm{pm}}^2 + n_{\mathrm{spm}}\ N_{\mathrm{spm}}^2 \right)} \tag{6.12}$$

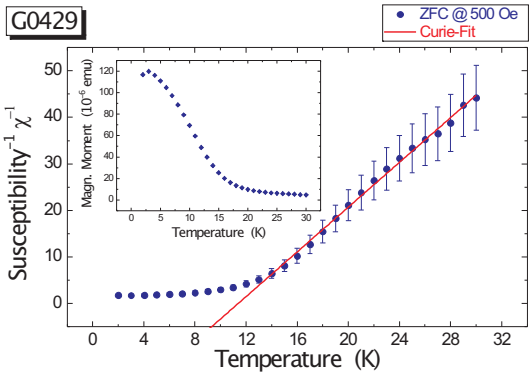


Abbildung 6.16: Lineare Regression mit Hilfe von Gleichung 6.12 an einer ZFC-Messung bei 500 Oe.

Die Werte für die Nanocluster-Konzentration $n_{\mathrm{spm}} = 5.5(7) \cdot 10^{18}$ cm^{-3} und das magnetische Moment $N_{\mathrm{spm}} = 210(22)$ werden dabei aus den Resultaten der *Langevin-Fits* nach Gleichung 6.4 bzw. 6.5 gebildet. Da Messwerte bei niedrigen Feldern ($H_{\mathrm{ext}} = 100$ Oe) ein größeres Rauschen besitzen und Regressionen damit ungenauere Ergebnisse liefern, wurden auch Tempscans bei höheren Feldern durchgeführt. Dabei wurde berücksichtigt, dass das gewählte Magnetfeld immer noch im linearen Bereich der Magnetisierungskurve liegt, so dass nur Messungen bis 800 Oe in die Betrachtung mit einfließen. Mit einem paramagnetischen Moment von $N_{\mathrm{pm}} = 4\ \mu_{\mathrm{B}}$ (Mn^{3+}-Ladungszustand) und den Langevin-Daten der superparamagnetischen Ausscheidungen kann die Konzentration der unterhalb von $T_{\mathrm{C}}^{\mathrm{DMS}}$ ferromagnetisch wechselwirkenden Mn-Atome bestimmt werden.

$H_{\mathrm{ext}}(Oe)$	$n_{\mathrm{pm}}(\mathrm{cm}^{-3})$
100	$1.26(20) \cdot 10^{21}$
500	$1.28(12) \cdot 10^{21}$
600	$1.30(10) \cdot 10^{21}$
800	$1.25(7) \cdot 10^{21}$

Aus der Analyse ist zu sehen, dass der Fehler bei der Regression recht hoch ausfällt, was mitunter an den großen Abweichungen der Langevin-Daten liegt. Aus der Mittelung der Daten ergibt sich

$$[Mn]_{\mathrm{fm/pm}}^{\mathrm{DMS}} = 1.27(9) \cdot 10^{21}\ cm^{-3} \tag{6.13}$$

Das Resultat entspricht in etwa einer Einbaumenge von 2.85% bezogen auf die gesamte (Ga,Mn)N-Schicht. Sollte bei den Heterostrukturen das gleiche Angebot/Einbau-Verhältnis wie bei den Single-Layer Proben gelten[4], dann würde dies bedeuten, dass der überwiegende Anteil des eingebauten Mn nicht in Form von (Nano-)Cluster in GaN vorliegt. Mit der Bestimmung der Konzentration kann ein Vergleich der *Curie-Temperatur* bei entsprechendem Mn-Gehalt mit theoretischen Berechnungen und *Monte-Carlo* Simulationen[29, 83], die eine statistische Mn-Verteilung und die Kurzreichweitigkeit der Kopplung mit berücksichtigen, erfolgen. Es zeigt sich im Zusammenhang mit der Abschätzung der atomaren Magnetisierung eine gute Übereinstimmung, was die Annahme einer verdünnt-magnetischen (Ga,Mn)N-Phase bei tiefen Temperaturen bestätigt.

[4] Mn-Einbau von etwa 3% bei 10% Mn-Angebot.

6.4 Untersuchung der bei Raumtemperatur ferromagnetischen Mn-Phase

Nachdem in (Ga,Mn)N die verdünnt-ferromagnetische und superparamagnetische Phase identifiziert und quantitativ untersucht wurden, wird der Fokus nun auf den Ferromagnetismus bei Raumtemperatur in dieser Schicht gerichtet. Aus bisherigen SQUID-Untersuchungen konnte allerdings nur die Form der Hysterese sowie die Volumenunabhängigkeit der ferromagnetischen Phase festgestellt werden. Zudem wurde gezeigt, dass die Schichten anscheinend keiner Anisotropie unterliegen, da Messungen mit senkrecht und parallel zur Schicht angelegtem Magnetfeld nahezu identische Ergebnisse hervorbringen. Es ist ebenfalls anzunehmen, dass die absolute Menge an ferromagnetisch wechselwirkendem Mn weit unter einem Prozent liegen muss, da davon auszugehen ist, dass bei einem Angebot von 10% Mn während des Wachstums nicht mehr als 3% Mn eingebaut wird und 2.85% bereits als verdünntes Mn identifiziert wurde. Allerdings sagt die absolute Menge nicht viel aus, wenn die mit Mn dotierte Schicht stark inhomogen ist.

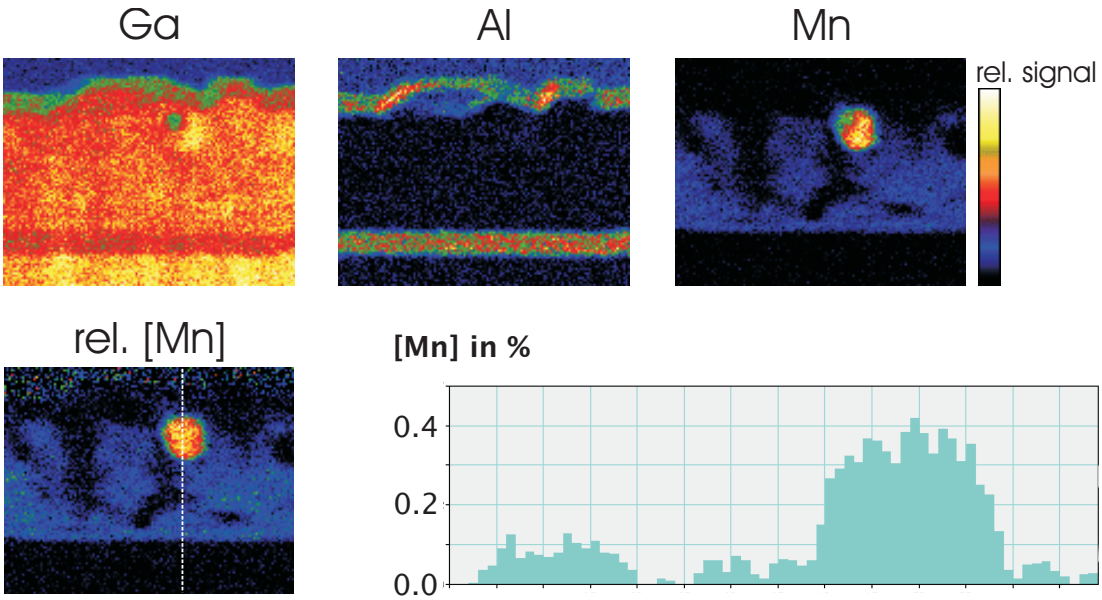


Abbildung 6.17: EDX-Maps der Ga-, Al- und Mn-Verteilung eines Ausschnitts der Probe. Auffällig ist die inhomogene Verteilung des Mn über die weite Teile der (Ga,Mn)N-Schicht. Während an der unteren Grenzfläche sich im Mittel 8% noch gleichmäßig einbauen, ist das Mn nach oben hin immer mehr entmischt und akkumuliert dann an der Grenzfläche zu abgeschlossene Bereiche mit bis zu 100 nm Durchmesser. Der Mn-Anteil hier liegt bei nahezu 40%.

Aus der Analyse der Verteilung des Mn in der GaN-Schicht mit Hilfe von element-spezifischen Strukturanalysen könnten solche Mn-reichen Bereiche sichtbar gemacht werden. Die 2D-EDX-Scans (Abb. 6.17) durchgeführt an einem Ausschnitt der Probe G0429 geben ein Bild der Element-Verteilung in der Probe wieder: Im Vergleich zu Single-Layer Proben (Typ-B) weist nur das Mn an der unteren Grenzfläche einen weitesgehend homogen Einbau auf, während es nach oben hin mehr und mehr zu entmischen scheint. An der oberen Grenzfläche zum (Al,Ga)N-Caplayer hin akkumuliert es dann zu abgeschlossene Bereiche von etwa 100 nm Durchmesser, die im Mittel ungefähr 1 μm auseinander liegen. Relativ zum Gesamtmetallsignal weist die Auswertung auf eine Mn-Konzentration

von nahezu 40% hin. Allerdings ist aus der EDX-Ga-Map zu erkennen, dass auch Ga in diesen Bereichen weiterhin in einer hohen Konzentration vorliegt. So ist zu anzunehmen, dass statt (Ga,Mn)N hier eine metallische Mn-Ga-Verbindung vorliegt. Diese Vermutung wird durch thermodynamische Analysen und Phasengleichgewichtsberechnungen des Ga-Mn-N Systems[84] dahingehend unterstützt, dass der substitutionelle Mn-Einbau in GaN bei der verwendeten Wachstumstemperatur $T_S = 775\,°C \approx 1050$ K auf etwa 5% begrenzt ist. "Überschüssiges" Mn, das nicht wieder ins Vakuum desorbiert, würde laut dieser Berechnungen in Form von Mn_3GaN-Präzipitaten vorliegen (Abb. 6.18). Bereiche mit bis zu 40% Mn bestünden demzufolge aus Mn_6N_5-Verbindungen, wenn bei einer niedrigeren Temperatur gewachsen wird. Da allerdings eine solche Wachstumstemperatur nicht vorliegt und die Tatsache hinzukommt, dass die Berechnungen des Ga-Mn-N Systems bei einem Stickstoffdruck von $p_{N_2} = 1$ atm durchgeführt wurden, wodurch die Ergebnisse nicht direkt auf (Ga,Mn)N unter MBE-Wachstumsbedingungen ($p_{N_2}^{\mathrm{MBE}} = 10^{-5}$ mbar) übertragbar sind, können die in der (Ga,Mn)N-Schicht vorgefundenen Bereiche folglich auch zu einer anderen Phase gehören. Zudem kann das Phasendiagramm die Präsenz der Ga-Atome in der Menge ebenfalls nicht erklären.

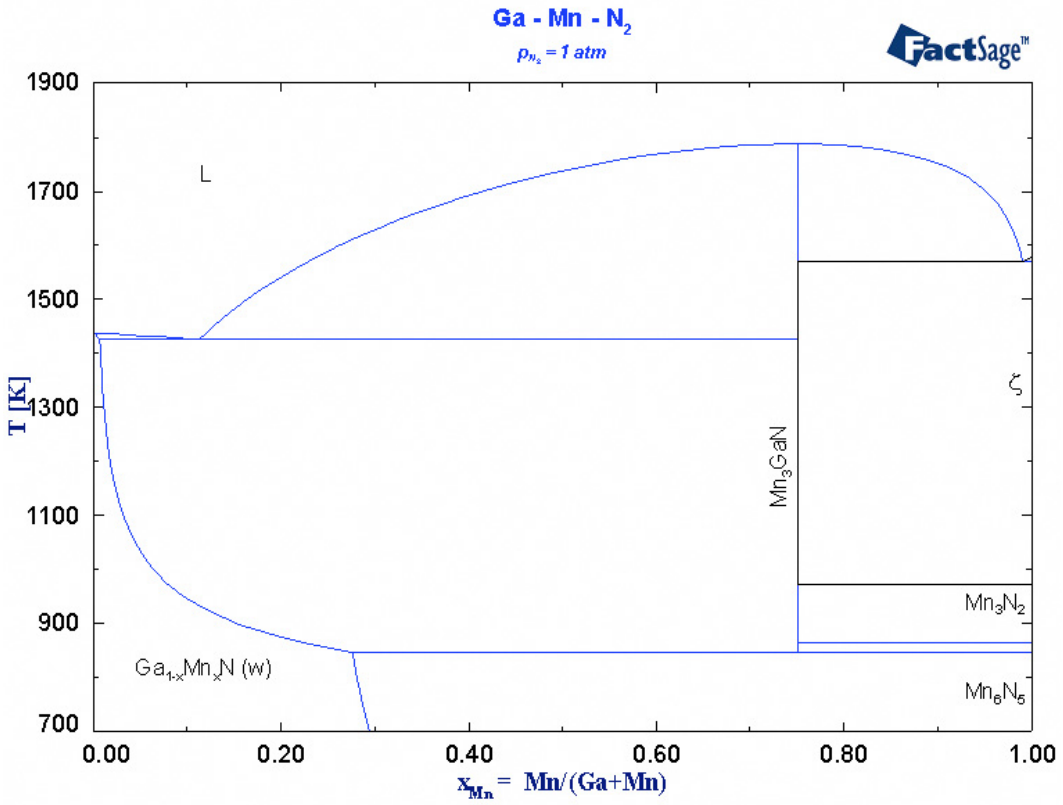


Abbildung 6.18: [84] Ternäres Phasendiagramm des Ga-Mn-N Systems basierend auf thermodynamischen Analysen und Phasengleichgewichtsberechnungen für $p_{N_2} = 1$ atm. Bei einer Wachstumstemperatur von $T_S = 775\,°C$ wäre demnach nicht mehr als 5% Mn-Einbau möglich, was auch durch Konzentrationsbestimmungen bei den Proben mit SIMS bisher bestätigt wurde.

Mit der Annahme, dass es sich dabei um eine binäre Mn_xGa_{1-x} Metallphase handeln könnte, kämen sowohl ε'-$Mn_{0.676}G_{0.324}$[85] als auch MnGa[86] als mögliche Kandidaten in Betracht. Beide sind ferromagnetisch mit einer *Curie-Temperatur* weit oberhalb von 300

K und weisen eine Hysterese mit großer Koerzivität auf. Von der chemischen Zusammensetzung her passt allerdings MnGa wesentlich besser ins Bild als ε'-$Mn_{0.676}G_{0.324}$. Sollte es sich bei den Ausscheidungen an der Heterogrenzfläche tatsächlich um MnGa handeln, dann würden sie eine kubische Struktur[5] mit vier Ga-Atome an den Seitenflächen, acht Mn-Atome an den Ecken und zwei weitere an den restlichen Flächen bilden. Die Einheitszelle dieser fcc-ähnlichen Struktur mit einer Gitterkonstante[87] von $a_0 = 0.27$ nm enthält somit jeweils zwei Mn- und zwei Ga-Atome. Eingebettet in die Wurtzit-Struktur des Wirtskristalls sollte eine solche Formation in dem Fall leicht zu detektieren sein. So zeigt Abb. 6.19 eine hochauflösende TEM-Phasenkontrastaufnahme eine solche Ausscheidung, die sich direkt an der Heterogrenze gebildet hat. Die Beugungsbilder deuten dabei auf völlig verschiedene Strukturen innerhalb (amorph) und außerhalb (hexagonal) des Clusters hin. Es ist anzunehmen, dass die Gitter in diesen Ausscheidungen verdreht übereinander liegen könnten, wodurch das Beugungsbild dem eines amorphen Materials ähnelt. Es konnte auch durch verkippen der Probe keine Struktur gefunden werden, die der CuAu type-I ($L1_0$) entsprechen würde.

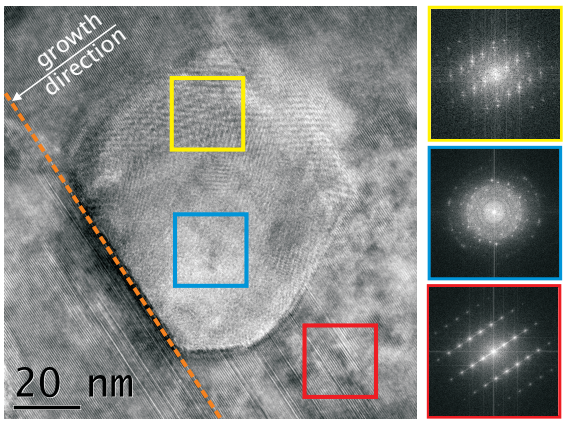


Abbildung 6.19: HRTEM-Aufnahme eines MnGa-Clusters mit entsprechenden Beugungsbildern.

Letztendlich reichen diese Anhaltspunkte aber nicht aus, um die kristalline Phase der Mn-Ga-Bereiche hinreichend zu bestimmen. Somit kann noch nicht bestätigt werden, dass diese Ausscheidungen tatsächlich für den beobachteten Ferromagnetismus verantwortlich ist. Um einen hinreichenden Beweis zu bekommen, müsste eine Übereinstimmung der magnetischen Resultate der Heterostruktur mit der einer MnGa-Schicht gegeben sein. Aus diesem Grund wurden MnGa-Schichten epitaktisch auf MOVPE-GaN Template gewachsen und mit SQUID magnetisch charakterisiert.

Bis auf eine hohe Sättigungsmagnetisierung von $M_S \approx 316(64)$ emu/cm^3 bei Raumtemperatur sind die Kurven von der Form her vergleichbar mit denen der Heterostrukturen (Abb. 6.20). Die Koerzivität ist bei beiden Proben-Typen nahezu identisch und liegt zwischen 5 kOe und 6 kOe. Allerdings bleiben die Magnetisierung und die hohe Koerzivität bei der MnGa-Probe auch bei tiefen Temperaturen (20K) unverändert, was dafür spricht, dass hier keine weitere magnetische Phase außer dem Ferromagnetismus existiert. Um die Momente pro Mn-Atom berechnen zu können, muss zuvor die Gesamtkonzentration an Mn in der Schicht bestimmt werden. Unter Annahme einer verzerrten fcc-Struktur für die Elementarzelle gilt

$$\begin{aligned}[Mn]_{\mathrm{MnGa}} &= \frac{2\ Mn}{V_{EZ}} \\ &\approx \frac{2\ Mn}{a_0^3} = 1.015(1) \cdot 10^{23}\ cm^{-3}\end{aligned}$$

Demzufolge errechnet sich das Moment zu 0.34(7) μ_B pro Mn-Atom, was verglichen mit theoretischen Berechnungen[88] (2.42 μ_B/Mn) gering ausfällt. Wird nun zur Überprüfung

[5] In diesem Fall handelt es sich um die CuAu type-I ($L1_0$) Struktur.

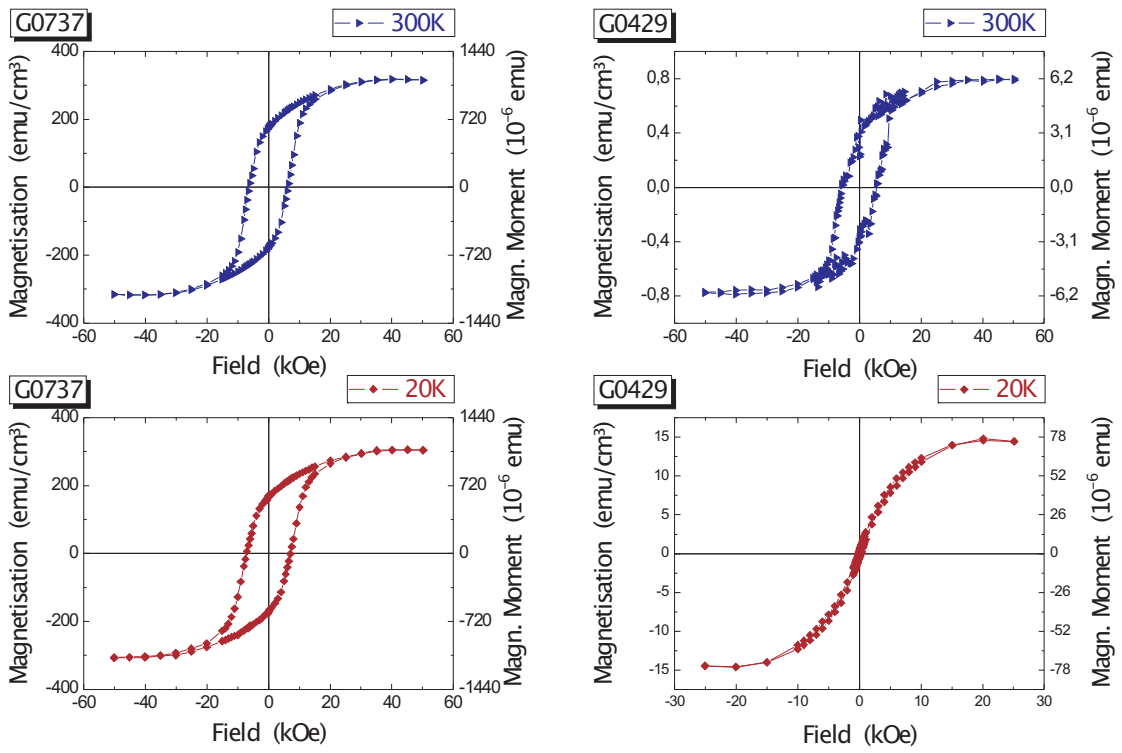


Abbildung 6.20: Fieldscans der MnGa-Schicht bei 300 K und 20 K (oben/unten links). Abgesehen von der hohen Sättigungsmagnetisierung gleichen die M(H)-Kurve in ihrer Form den der Heterostrukturen (rechts). Zudem ist die Koerzivität bei beiden Proben-Typen nahezu identisch und liegt zwischen 5 kOe und 6 kOe. Allerdings bleibt die Magnetisierung und die hohe Koerzivität bei der MnGa-Probe auch bei tiefen Temperaturen (20K) unverändert, was bei einem "reinen" Ferromagneten zu erwarten ist.

angenommen, dass es sich bei der Phase in der Heterostruktur auch um das binäre MnGa handelt, dann lässt sich die Anzahl der Mn-Atome pro Cluster abschätzen zu

$$\begin{aligned} \frac{V_{cl}}{V_{EZ}} &= 2.658 \cdot 10^7 \; EZ/Cluster \\ &= 5.316 \cdot 10^7 \; Mn/Cluster \end{aligned}$$

Bei einem mittleren Abstand von 1 μm zwischen zwei Cluster (EDX-Map Abschätzung) beträgt die Cluster-Dichte in etwa $5.0(6) \cdot 10^{12}$ Cluster/cm^3, was einer Konzentration ferromagnetisch wechselwirkender Mn-Atome von

$$[Mn]_{\mathrm{fm}}^{\mathrm{Cluster}} = 2.66(32) \cdot 10^{20} \; cm^{-3} \tag{6.14}$$

entspricht. Mit der gemessenen Sättigungsmagnetisierung $M_S = 0.8(1) \; \frac{emu}{cm^3}$ kann das atomare Moment zu 0.33(6) μ_{B}/Mn errechnet werden. Diese Übereinstimmung im Rahmen der Genauigkeit unterstützt damit in jeder Hinsicht die bisher gemachten Annahmen über den Ursprung des RT-Ferromagnetismus', zumal bei Proben (Typ-III) ohne diese Mn-Ausscheidungen auch keine derartige Hysterese bei Raumtemperatur beobachtet wurde. Eine erfolgreiche Bestimmung der Kristallstruktur würde die letzten Zweifel zerstreuen,

was jedoch unter gegebener Bedingung nicht möglich ist. Es bleibt daher eine geringe Unsicherheit bezüglich der genauen Phase, weil die durchgeführten Linescans an den EDX-Maps auch unterschiedliche Mn-Konzentrationen (40-60%) wiedergegeben haben, abhängig davon an welchem Cluster und bei welcher Auflösung die Untersuchung stattfand. So bleibt nicht zuletzt durch die gute Übereinstimmung zwischen der Hochrechnung aus SQUID-Analysen und den Abschätzungen aus TEM/EDX-Messungen die Annahme, dass die MnGa-Phase mit CuAu type-I ($L1_0$) Struktur für den Ferromagnetismus in der (Ga,Mn)N-Schicht verantwortlich ist, die mit Abstand plausibelste Interpretation für das magnetische Verhalten.

Résumé

Die Heterostrukturen wurden in diesem Kapitel eingeführt in der Absicht, die schwache Magnetisierung der Single-Layer Proben (Typ-B) durch Manipulation der elektronischen Zustände mit Hilfe von Bandverbiegungseffekten an der Heterogrenzfläche zu verstärken. Erste magnetische Charakterisierungen zeigten dann auch einen deutlichen Anstieg sowohl in der Sättigungsmagnetisierung als auch in der Koerzivität. Zudem konnte mit der Heterostruktur das Problem der Reproduktion gelöst. Während bei den Single-Layer Proben nicht vollständig geklärt werden konnte, warum manche als "exakt reproduziert" geltende Schichten trotzdem kein ferromagnetisches Verhalten aufwiesen, konnte diese Phase an allen (Al,Ga)N/(Ga,Mn)N/(Al,Ga)N-Proben gezeigt werden. Dabei wurde keine Schichtsdickenabhängigkeit der Magnetisierung beobachtet. Vielmehr schien der Ferromagnetismus ein lokales Phänomen zu sein, was auf eine inhomogene Mn-Verteilung in der Probe hindeutet. Eine detailierte Untersuchung an verschiedenen Heterostruktur-Typen (I-III) zeigt zudem, dass nicht das (Al,Ga)N-Interlayer sondern vielmehr das Caplayer maßgeblich für die Hysterese bei Raumtemperatur verantwortlich ist. Allerdings wird klar, dass die Bandverbiegungseffekte und damit der Einfluss auf das Mn-Störstellenband in der Raumladungszone und darüber hinaus gar keinen oder nur einen geringen Einfluss auf das magnetische Verhalten bei Raumtemperatur ausüben. Vielmehr scheint die Eigenschaft des (Al,Ga)N als Diffusionsbarriere verstärkend auf die Tendenz der Mn-Atome zur Entmischung[35] zu wirken, wodurch Mn-Atome, die sich während der Epitaxie an der Oberfläche ansammeln, zu größeren Bereichen akkumulieren können. Mit Hilfe von ortsaufgelösten EDX-Scans konnte die Existenz dieser Mn-Bereiche nachgewiesen werden und deren Mn-Konzentration auf über 40% abgeschätzt werden. Dass sie maßgeblich für den Ferromagnetismus verantwortlich sein müssen, zeigt sich dabei vor allem in ihrer Präsenz selbst: Nur in Typ-I und Typ-II Proben, die ein (Al,Ga)N-Caplayer enthalten und allesamt Ferromagnetismus bei RT zeigen, sind die Akkumulationen vorzufinden. Bei allen Typ-III Proben (nur (Al,Ga)N-Interlayer) konnten weder Mn-reiche Bereiche noch die Hysterese mit hoher Koerzivität entdeckt werden. Die Kristallstruktur dieser Ausscheidung konnte als MnGa mit CuAu type-I ($L1_0$) Struktur angenommen werden. Hierzu wurde unter Verwendung ebendieser Struktur eine Analyse der Fieldscans bei 300 K durchgeführt, um die Konzentration der ferromagnetisch wechselwirkenden Mn-Atome und daraus das magnetische Moment abzuleiten. Die Ergebnisse zeigen, dass der ferromagnetische Anteil im Vergleich zu der Typ-B Single-Layer (ca. $3 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}) um das zehnfache angestiegen ist.

$$\begin{aligned} [Mn]_{\mathrm{fm}}^{\mathrm{Cluster}} &= 2.66(32) \cdot 10^{20}\ cm^{-3} \\ J_{\mathrm{Mn}} &= 0.33(6)\ \mu_B/Mn \end{aligned}$$

Auch stimmen sie dabei sehr gut mit aufgenommenen Daten einer gewachsenen MnGa-Referrenzprobe überein, die ein Moment von

$$J_{\mathrm{Mn}}^{\mathrm{ref}} = 0.34(7)\ \mu_B/Mn$$

ergaben. Wird davon ausgegangen, dass die gleiche Mn-Einbaurate wie bei Single-Layer Proben gilt, so sollten auch hier um die 3% Mn-Konzentration möglich sein. Wie die obige Abschätzung der Konzentration aber zeigt, ist nur ein Bruchteil des eingebauten Mn an der ferromagnetischen Kopplung bei RT beteiligt. Eine Untersuchung der temperaturabhängigen Magnetisierung weist bei zero-field-cooled Messungen bei tiefen Temperaturen ein Maximum im Verlauf auf, die durch ein *Blocking-Verhalten* aus der magnetischen Anisotropie der Ausscheidungen erklärt werden kann. Die Anisotropie-Energie für eine Nanoclustergröße von 1 nm konnte zu

$$K = 3.181 \cdot 10^{-2}\ \frac{eV}{nm^3}$$

abgeschätzt werden. Verglichen mit der für MnGa theoretisch berechneten Größe[79] von $KV_{\mathrm{th}} = 2.144 \cdot 10^{-2}\ eV/nm^3$ fällt der abgeschätzte Wert zwar etwas höher aus, bleibt aber noch in der selben Größenordnung. Es besteht also die Möglichkeit, dass die Ausscheidung, die die superparamagnetische Phase ausmacht, dieselbe ist, die bei größerer Akkumulation das ferromagnetische Verhalten bestimmt. Dies ist für magnetische Systeme an sich nicht untypisch, da mit zunehmender Ausdehnung eines Clusters die zuvor präferierte magnetische Einfachdomäne energetisch nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Am Beispiel γ-Fe_2O_3 etwa zeigt sich noch Ferromagnetismus bei einer Clustergröße von 55 nm; bei 12 nm weisen die Messungen dann nur noch superparamagnetisches Verhalten auf[89]. Allerdings kann hier keine quantitative Aussage darüber gemacht werden, inwieweit die Bildung von Domänen innerhalb der MnGa-Ausscheidung von der Größe der Cluster abhängt. Es kann jedoch das Größenverhältnis zwischen ferromagnetischer Ausscheidung und superparamagnetischem Nanocluster angegeben werden, um die Plausibilität einer solchen Vermutung abzuschätzen. Das aus der *Langevin-Näherung* bestimmte magnetische Moment (6.6) führt unter Annahme, dass jedes Mn mit 4 μ_{B} zum Gesamtmoment beträgt, zu einer Nanoclustergröße von etwa 52 MnGa-Elementarzellen. Dies ergibt bei gegebener Gitterkonstante a_0 einen Durchmesser von

$$\begin{aligned} d &= 2r \approx 2a_0 \cdot \left(\frac{3 \cdot 52}{4\pi}\right)^{1/3} \\ &= 1.25(37)\ nm \end{aligned}$$

Damit liegt diese Abschätzung etwa in der gleichen Größenordnung wie die durch Autokorrelation bestimmte TEM-Abschätzung mit 2.2(5) nm. Die Nanocluster sind in der Ausdehnung etwa 100-mal kleiner als die ferromagnetischen MnGa-Cluster. Es ist demnach möglich, dass die gleichen Ausscheidungen an der Caplayer-Heterogrenze, die für den RT-Ferromagnetismus verantwortlich sind, im (Ga,Mn)N-Volumen nur Nanocluster bilden können, die mit ihrer uniaxialen Anisotropie[88] das superparamagnetische Verhalten definieren. Ein abschließender Nachweis mittels Beugungsanalyse ist auch hier leider nicht durchführbar, weil die Nanocluster im Phasenkontrastbild nur dann "sichtbar werden", wenn die Probe weit genug aus der Zonenachse gekippt wurde, so dass störende lokale Defekte verschwinden und die Strukturen nicht mehr überdecken können. Durch die Verkippung wird die Zuordnung der Beugungsreflexe jedoch nahezu unmöglich gemacht.

So muss die Identifizierung und Charakterisierung der Schicht bzw. der jeweiligen Ausscheidung eine Aufgabe der magnetischen Analyse mittels SQUID bleiben, die dann von TEM/EDX und theoretischen Daten bestätigt werden.
Mit der Untersuchung der ferro-/paramagnetischen Phase wird die Charakterisierung der (Ga,Mn)N-Heterostruktur abgeschlossen. Im Gegensatz zu Single-Layer Typ-B Proben scheint die Kopplung des in den Heterostrukturen verdünnt vorliegenden Mn bei tiefen Temperaturen ferromagnetischer Natur zu sein. Anhand einer TCM(T)-Analyse an den Tempscan-Daten konnte die *Curie-Temperatur* auf

$$T_{\mathrm{C}}^{\mathrm{DMS}} = 12(2)\ K$$

abgeschätzt werden. Da sowohl der Ferro-/Paramagnetismus als auch der Superparamagnetismus bei tiefen Temperaturen einen Anteil zur magnetischen Suszeptibilität beitragen, müssen zur Erfassung der Mn-Konzentration beide im *Curie-Weiss-Fit* berücksichtigt werden. Aus den SQUID-Analysen lassen sich die Nanocluster-Konzentration und damit der Mn-Gehalt der superparamagnetischen Phase bestimmen zu

$$\begin{aligned} n_{\mathrm{spm}} &= 5.5(7) \cdot 10^{18}\ cm^{-3} \\ [Mn]_{\mathrm{spm}}^{\mathrm{Nanocluster}} &= 5.78(95) \cdot 10^{20}\ cm^{-3} \end{aligned}$$

Mit diesen Daten und Gleichung 6.12 war es möglich, die Konzentration der in GaN verdünnten Mn-Atome aus Tempscans zu berechnen. Wie schon bei den Single-Layer Proben (Typ-B) macht auch hier diese Konzentration mit

$$[Mn]_{\mathrm{fm/pm}}^{\mathrm{DMS}} = 1.27(9) \cdot 10^{21}\ cm^{-3}$$

den größten Teil des eingebauten Mn aus. Bezogen auf die Gesamtkonzentration bedeutet dies ein ausscheidungsfreier Mn-Einbau von 2.85%. Damit ergibt sich innerhalb der DMS-Phase ein atomares magnetisches Moment von etwa

$$J_{\mathrm{Mn}}^{\mathrm{DMS}} = 2\ \mu_B/Mn$$

Ein Vergleich der *Curie-Temperatur* $T_{\mathrm{C}}^{\mathrm{DMS}}$ und des Mn-Moments $J_{\mathrm{Mn}}^{\mathrm{DMS}}$ mit den aus theoretischen Berechnungen und Simulationen gefolgerten Werten[6] bei der entsprechenden Konzentration ergibt eine gute Übereinstimmung. Diese Bestätigung ist ein weiteres Indiz dafür, dass der überwiegende Mn-Anteil sich tatsächlich substitutionell auf Ga-Plätzen einbaut und bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch über den kurzreichweitigen *Doppelaustausch* miteinander wechselwirkt. Dass Mn-Atome in Single-Layer Typ-B Proben als isolierte paramagnetische Verunreinigung vorliegen, während sie in Heterostrukturen ferromagnetisch koppeln, kann ein Hinweis auf einen Einfluss der (Al,Ga)N-Schichten bedeuten. So könnten Bandverbiegungseffekte den Mn-Einbau entscheidend verändert haben.

Aus den Untersuchungen kann zum Schluss noch die Gesamtkonzentration der magnetischen Verunreinigung in GaN zu

$$\begin{aligned} [Mn]_{\mathrm{tot}} &= [Mn]_{\mathrm{fm}}^{\mathrm{Cluster}} + [Mn]_{\mathrm{spm}}^{\mathrm{Nanocluster}} + [Mn]_{\mathrm{fm/pm}}^{\mathrm{DMS}} \\ &= 2.114(135) \cdot 10^{21}\ cm^{-3} \end{aligned}$$

[6] Bei 3% Mn-Konzentration liegt die aus *Monte-Carlo* Simulationen berechnete *Curie-Temperatur* unterhalb von 20 K.

bestimmt werden, was bezogen auf eine Ga-Menge von $4.45 \cdot 10^{22}$ cm^{-3} in GaN ein prozentualer Mn-Einbau von etwa 4.75% bedeuten würde. Damit läge der Wert recht weit über der erwarteten 2.9% der Single-Layer Probe. Dies lässt sich damit erklären, dass bei der Umrechnung von einem substitutionellen Mn-Einbau in GaN - also (Ga,Mn)N - ausgegangen wird, was bei MnGa-Ausscheidungen zu überhöhten Abschätzungen führt. Werden die Konzentrationen von RT-FM- und SPM-Mn allerdings auf das Ga-Gehalt von MnGa ($1.015 \cdot 10^{23}$ cm^{-3}) bezogen, dann reduziert sich der Wert zu $[Mn]^{\mathrm{adj}}_{\mathrm{tot}} = 3.68(22)\%$ und liegt damit eher im erwarteten Bereich. Eine abschließende Bestätigung dieses Wertes etwa durch SIMS, wie dies bei Single-Layer Proben geschah, kann bei den Heterostrukturen nicht durchgeführt werden, da hierzu zwei Referenzproben (MnGa und Mn-implantiertes GaN) nötig gewesen wären, deren prozentuale Anteile am gemessenen Mn-Signal bekannt sein und bei der Auswertung mit berücksichtigt werden müssten. Ob dies zu einem verlässlicheren Ergebnis führen würde und damit als Kontrollwert dienen könnte, sei dahingestellt[7]. Doch auch ohne Bestätigung durch eine andere Messmethode zeigt sich aus der Untersuchung eine wichtige Erkenntnis: Es ist zwar durch die Einführung von Heterostrukturen gelungen, Mn mit einem geringen Gehalt von weniger als 5% zu ferromagnetischer Wechselwirkung via *Doppelaustausch* zu verhelfen; jedoch bestätigt die gemessene niedrige *Curie-Temperatur* den theoretischen Erwartungen für verdünntes Mn in GaN bei dieser Konzentration. Der beobachtete Ferromagnetismus bei Raumtemperatur wurde höchstwahrscheinlich nur durch eine binäre MnGa-Phase hervorgerufen. Auch wenn die Argumentation, dass wegen MnGa eine schwächere (Ga,Mn)N-FM-Phase bei Raumtemperatur überdeckt und dadurch vom SQUID nicht erkannt worden wäre, gelten würde, bliebe die Frage, wieviel Mn hierfür zur Verfügung stehen müßte. Da der Einbau thermodynamisch bedingt mit 5% begrenzt ist[8], würde eine Menge für die ferromagnetische Kopplung verbleiben, die erwiesenermaßen (sowohl aus theoretischen Überlegungen als auch aus experimentellen Beobachtungen dieser Arbeit und von *Sarigiannidou et al.*[32]) nur für eine T_C unterhalb von 20 K ausreicht. Wesentlich plausibler erscheint es daher, dass in (Ga,Mn)N-Heterostrukturen die drei in dieser Arbeit festgestellten magnetischen Phasen das aufgenomme Signal ausmachen. Der Ferromagnetismus bei Raumtemperatur wird höchstwahrscheinlich nur durch die binäre MnGa-Phase hervorgerufen.

[7] Eine Diskussion der Analyse der SIMS-Daten an G0429 ist im Anhang 7.B zu finden.

[8] Allerdings ist eine direkte Übertragung der theoretischen Ergebnisse auf das MBE-(Ga,Mn)N System mit der Einschränkung behaftet, dass die Berechnungen für ein Ga-Mn-N System bei Stickstoff-Atmosphärendruck durchgeführt wurden.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde (Ga,Mn)N, ein vielversprechender Kandidat für verdünnte magnetische Halbleitersysteme (DMS), mit Hilfe der Molekularstrahl-Epitaxie hergestellt und sowohl magnetisch als auch strukturell untersucht. Im Schwerpunkt lagen dabei die Bestimmung der geeigneten Wachstumsbedingungen und die magnetische Charakterisierung der Proben durch Quanteninterferenz-Magnetometrie (SQUID). Strukturelle Untersuchungen mit XRD und TEM gaben die nötigen Rückschlüsse für die Wachstumsoptimierung und erlaubten im weiteren Verlauf, Interpretationen der Ergebnisse aus SQUID-Analysen zu überprüfen bzw. zu bestätigen.

Der erste Teil, die Untersuchung der allgemeinen Bedingungen des Wachstums, hatte als Ziel die Bestimmung von Parameterräumen, in denen ein substitutioneller Mn-Einbau ohne die Ausbildung von sekundären Phasen gefördert wird. Anhand der Variablen Substrattemperatur T_S und N-Mn-Ga-Verhältnisse konnten drei solche Bereiche definiert werden. Bei festem Stickstoff-Angebot (Fluss: 0.5 sccm & Plasmaleistung: 300 W) und regulärer $T_S = 775\,°C$ finden sich zwei Regionen direkt unterhalb der Stöchiometrie, während die dritte Region durch eine niedrige $T_S = 630\,°C$ und ein Wachstum tief im N-reichen Bereich festgelegt wird (Abb. 3.15). Letzteres erlaubte zwar ein verhältnismäßig hoher Mn-Einbau (ca. 5%), die allerdings mit einer deutlichen Verminderung der Kristallqualität einhergeht. Proben, die unter solchen Bedingungen hergestellt wurden (Typ-A), zeigen zwar Mn in substitutionellen Positionen jedoch keineswegs homogen verteilt über das gesamte Volumen. Vielmehr weisen die EDX-Scans eine Entmischung der Mn-Verteilung auf (Abb. 5.3), die aufgrund der attraktiven *Coulomb-Wechselwirkung* zwischen den Mn-Atomen entstehen. Da diese Annahme bereits von theoretischer Seite her diskutiert wurde[35], blieb nur die Frage zu klären, ob die Mn-Menge hier für eine ferromagnetische Wechselwirkung via *Doppelaustausch* ausreicht und ob die Bereiche auch miteinander in Verbindung stehen, so dass eine Volumenmagnetisierung denkbar wäre. SQUID-Messungen deuten jedoch darauf hin, dass das Mn untereinander antiferromagnetisch mit einer durch Unordnung bedingt ausgeprägten Frustration koppelt. Unter diesen Wachstumsbedingungen hergestelltes (Ga,Mn)N verhält somit ähnlich einem Spin-Glas-System, was experimentell auch bereits nachgewiesen wurde[16] - allerdings nicht im Zusammenhang mit Entmischung. Im Gegesatz dazu zeigen Proben, die in der Nähe der Stöchiometrie unter regulärer Substrattemperatur gewachsen wurden, eine deutlich homogenere Mn-Verteilung mit einer Kristallqualität, die mit dem des Quasisubstrates vergleichbar ist. Abhägig davon, wieviel Mn angeboten wurde, sind die Schichten para- oder ferromagnetisch. Optische Charakterisierung mit PL bestätigte dabei in hochverdünnten Proben die Existenz von substitutionellem Mn im Ladungszustand Mn^{3+} (Abb. 5.2). Da mit höherem Mn-Einbau auch die Defektdichte zunimmt, wodurch nach der Anregung vermutlich kaum noch radiative Rekombinationen vorhanden sind, konnten an höher-dotiertem (Ga,Mn)N (Typ-B) PL-Untersuchungen keine Aussagen mehr machen. EDX-Scans an einer solchen Probe zeigten - wie bereits erwähnt - im Vergleich zu Typ-A eine sehr homogene Mn-Verteilung, die allerdings eine Segregationstendenz zur Oberfläche

hin andeutet (Abb. 5.5). SQUID-Messungen belegen ein ferromagnetisches Verhalten bei Raumtemperatur, wobei die Hysterese ein Koerzitivfeld von 250 Oe aufweist. Anhand einer Tempscan-Analyse unter Zuhilfenahme des *Curie-Gesetzes* konnte allerdings gezeigt werden, dass der überwiegende Anteil des Mn ($> 95\%$) nicht an der ferromagnetischen Wechselwirkung partizipiert, sondern als isolierte Atome auf Ga-Plätzen im paramagnetischen Zustand verbleibt. Eine Abschätzung der Magnetisierung ergab dabei ein atomares Moment von etwa 0.1 μ_B/Mn, was verglichen mit theoretisch möglichen Werten für (Ga,Mn)N-DMS von 2-2.5 μ_B/Mn sehr gering ausfällt. Nichtsdestotrotz wurde gezeigt, dass Ferromagnetismus in diesen Schichten prinzipiell möglich ist. Mit den gewonnenen Erkenntnissen der nachfolgenden Untersuchungen ist es allerdings fraglich, ob dieses magnetische Verhalten tatsächlich durch verdünntes Mn in GaN hervorgerufen wurde.

Die mit den Parametern der Single-Layer Typ-B hergestellten Heterostrukturen sind in der Absicht eingeführt worden, die schwache Magnetisierung ebendieser Schicht dahingehend zu verstärken, indem durch Bandverbiegung an den Grenzflächen Effekte induziert werden könnten, die den Mn-Einbau beeinflussen. Tatsächlich zeigten erste RT-SQUID-Messungen sowohl einen deutlichen Anstieg der Sättigungsmagnetisierung als auch eine merkliche Verbreiterung der Koerzivität, wie sie so noch bei keinem DMS-System beobachtet wurde. Allerdings wird nach mehreren Testreihen mit verschiedenen Probenserien deutlich, dass die Bandverbiegung und damit der Einfluss auf das Mn-Störstellenband nur einen geringen Einfluss auf das magnetische Verhalten ausüben. Vielmehr scheint die Eigenschaft des (Al,Ga)N als Diffusionsbarriere verstärkend auf die bereits erwähnte Tendenz der Mn-Atome zur Entmischung zu wirken, wodurch Akkumulationen mit bis zu 40% Mn-Konzentration an der oberen Grenzfläche entstehen können (Abb. 6.17). Dass sie maßgeblich für den Ferromagnetismus bei RT verantwortlich sein müssen, zeigt sich dabei vor allem in ihrer Präsenz selbst: Nur in Typ-I und Typ-II Proben, die ein (Al,Ga)N-Caplayer enthalten und allesamt ferromagnetisch bei Raumtemperatur sind, finden sich die Akkumulationen vor. Bei allen Typ-III Proben (nur (Al,Ga)N-Interlayer) konnten weder Mn-reiche Bereiche noch eine Hysterese mit hoher Koerzivität entdeckt werden. Diese Präzipitate wurden als MnGa mit einer CuAu type-I ($L1_0$) Struktur indirekt über vergleichende Analysen mit einer MnGa-Referenz durch SQUID- und EDX-Messungen identifiziert. Das magnetische Moment bei Raumtemperatur konnte zu 0.34(7) μ_B/Mn berechnet werden. Neben dieser Ausscheidung fanden sich in den Proben allerdings weitere magnetische Phasen, die bei tiefen Temperaturen entweder ferro-/paramagnetischer oder superparamagnetischer Natur sind. Durch temperatur- und feldabhängige Magnetisierungsmessungen konnte die Existenz von superparamagnetischen Nanocluster nachgewiesen werden, die ein Moment von 210(22) μ_B besitzen. Mit der Annahme, dass jedes Mn mit 4 μ_B innerhalb der Ausscheidung ferromagnetisch koppelt, wurde die mittlere räumlich Ausdehnung eines Präzipitats auf 1.25(37) nm abgeschätzt, wobei als Kristallstruktur wieder die des MnGa angenommen wurde. Clustergröße und -konzentration konnten im Anschluss durch Autokorrelationsanalysen aus TEM-Phasenkontrastaufnahmen bestätigt werden. Die Annahme der Struktur der MnGa-Nanocluster-Phase basiert dabei auf SQUID-Datenanalysen sowie Abgleiche mit theoretischen Berechnungen[79]. Mit der Untersuchung der ferro-/paramagnetischen Phase wird die Charakterisierung der (Ga,Mn)N-Heterostruktur abgeschlossen. Im Gegensatz zu Single-Layer Typ-B Proben scheint hier die Kopplung des eingebauten Mn bei tiefen Temperaturen ferromagnetischer Natur zu sein. Aus dem *Curie-Weiss*-Fit oberhalb von $T_C^{DMS} = 12(2)$ K konnte die Konzentration auf $1.27(9) \cdot 10^{21}$ Mn/cm^3 bestimmt werden,

was einen prozentualen Einbau von 2.85% - bei 10% Mn-Angebot - entspricht. Ein Vergleich der *Curie-Temperatur* mit dem aus theoretischen Berechnungen und Simulationen gefolgerten Wert bei der entsprechenden Konzentration ergibt eine gute Übereinstimmung. Dass Mn-Atome in Single-Layer Typ-B Proben bei gleicher Konzentration als isolierte paramagnetische Verunreinigung vorliegen, während sie in Heterostrukturen ferromagnetisch koppeln, kann ein Hinweis auf einen Einfluss der (Al,Ga)NInter- & Caplayer bedeuten. So könnten Bandverbiegungseffekte den Mn-Einbau entscheidend beeinflusst haben, wodurch die ferromagnetische Kopplung begünstigt wurde.
Ingesamt konnte eine Einbaumenge von $2.1(1) \cdot 10^{21}$ Mn/cm^3 ermittel werden, womit der prozentuale Anteil mit 3.7(2)% etwas höher als erwartet ausfällt. Dies könnte damit zusammenhängen, dass das während des Wachstums ein Teil des nicht eingebauten, überschüssigen Mn wegen des (Al,Ga)N-Cap nicht vollständig desorbieren konnte und so dazu beitrug, die absolute Mn-Konzentration zusätzlich zu erhöhen. Dieses überschüssige Mn ist vermutlich mit für die Bildung der MnGa-Akkumulationen verantwortlich. Zusammengefassend lässt sich feststellen, dass in den Heterostrukturen neben dem verdünnten Mn, der die DMS-(Ga,Mn)N-Phase bei tiefen Temperaturen hevorruft, mit großer Sicherheit nur noch Ausscheidungen in Form von MnGa-Nanocluster oder -Akkumulationen vorzufinden sind.

Unter dem Eindruck dieser Resultate muss die Frage neu aufgerollt werden, ob verdünntes Mn in GaN unter den gegebenen Wachstumsbedingungen tatsächlich bei Raumtemperatur ferromagnetisch Wechselwirken kann. Zwar wurde der Perkolationsgrenzwert von 20% Mn-Konzentration, unter der kein Ferromagnetismus bei Raumtemperatur zu erwarten sei, durch die Theorie der Entmischung dahingehend relativiert, dass es ausreichen würde, wenn nur lokale Bereiche diese Konzentration aufweisen, jedoch bleibt es thermodynamisch fraglich, ob Mn in einer solchen Menge sich in GaN lösen lässt. Vielmehr erscheint die Annahme plausibler, dass dabei die Bildung von sekundären Phasen begünstigt wird. Der direkte Beweis wurde in dieser Arbeit durch die Heterostrukturen geliefert. Umgekehrt konnte wiederum nicht bestätigt werden, dass sich bei einer tieferen Wachstumstemperatur ($T_S = 630\,°C$), bei dem ein Einbau von über 10% aus thermodynamischer Sicht möglich gewesen wäre (Abb. 6.18), eine ferromagnetische Kopplung bedingt durch höhere Konzentration und Entmischung einstellt. So bleibt nur der schwache Ferromagnetismus der Typ-B Single-Layer. Aus den Erkenntnissen der vorangegangenen Untersuchungen an den Heterostrukturen wäre es jedoch sehr wahrscheinlich, dass am Typ-B ebenfalls eine $Mn_{1-x}Ga_x$-Verbindung für den Ferromagnetismus verantwortlich ist. Das Fehlen eines (Al,Ga)N-Cap hätte nur zur Folge, dass die Ausbildung der MnGa-Bereiche nicht so stark ausgeprägt wäre, wodurch die insgesamt schwache Magnetisierung erklärt werden könnte. Ein Vergleich der Magnetisierung pro Mn-Atom zeigt zudem im Rahmen der Messgenauigkeit eine adäquate Übereinstimmung der Werte (Typ-B Single-Layer: 0.1 μ_B – Typ-I.std: 0.34(7) μ_B), was die Präsenz von MnGa-Ausscheidungen in Typ-B Single-Layer sehr wahrscheinlich macht.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen den Schluss erkennen, dass verdünntes Mn in GaN in der Menge, die sich mit Molekularstrahl-Epitaxie unter den hier beschriebenen Wachstumsbedingungen einbauen lässt, nicht ferromagnetisch im Sinne der theoretischen Modelle via *Doppelaustausch* bei Raumtemperatur wechselwirken kann. Die Mn-Löslichkeitsgrenze konnte kaum angehoben werden, da entweder die Wachstumstemperatur (optimales Wachstum bei regulrärer T_S) oder die Kristallqualität (Defekt-reiches Wachstum bei niedriger

T_S) den begrenzenden Faktor darstellt. Eine Einflussnahme auf den Mn-Einbau durch Einführung von Heterogrenzflächen begünstigt dabei in erster Linie die Bildung binärer Mn-Phasen, die den beobachteten RT-Ferromagnetismus hervorrufen. Das anfänglich angesetzte Ziel, (Ga,Mn)N als DMS für Spinelektronik-Anwendungen bei Raumtemperatur einzuführen, kann unter diesen Bedingungen nicht erfüllt werden. Verdünnt magnetisches Mn in GaN-Schichten konnte zwar gewachsen werden, jedoch mit einer *Curie-Temperatur* jenseits der Anwendungsmöglichkeiten. Verglichen mit den Resultaten von *Sarigiannidou et al.*[32] sowie den in dieser Arbeit untersuchten Single-Layer Proben konnte mit Hilfe der Heterostrukturen allerdings eine höhere T_C bei geringerer Mn-Konzentration erreicht werden. Eine eingehende Analyse des genauen Einflusses der Heterogrenzflächen auf Mn-Einbau und -Kopplung wäre daher vonnöten, um zu einem unfassenderen Verständnis des (Ga,Mn)N-System zu gelangen. Überdies haben die Bemühungen dieser Arbeit auch ein Materialsystem - nämlich ferromagnetisches $Mn_{1-x}Ga_x$ als sekundäre Phase in GaN oder als separate Schicht - hervorgebracht, dessen Potential für Spintronik-Anwendungen bei Raumtemperatur experimentell noch nicht erfasst ist. Da der Spintransport durch die erwiesenermaßen hohe Kohärenzlänge von GaN[14] gegeben zu sein scheint, sollte die Fähigkeit von MnGa zur Spinmanipulation in einem solchen Halbleiter mittels elektrischer Charakterisierung untersucht werden. So bleibt Ga-Mn-N auch in dieser neuen Form ein äußerst interessantes System, dessen Anwendbarkeit für die Spintronik noch weiterer Untersuchung und intensiver Forschung bedarft.

Anhang A: Anmerkungen zu den Proben G0429 & G0580

Im Abschnitt 6.2 wurden TEM-Untersuchungen an der Probe G0580 gezeigt, die die Existenz der Nanocluster bestätigen sollen. Da alle anderen Analysen von G0429 stammen, sollte hier die Vergleichbarkeit beider Proben gezeigt werden, damit die Berechtigung gegeben ist, Ergebnisse/Interpretationen der G0580 auf die G0429 anwenden zu dürfen.

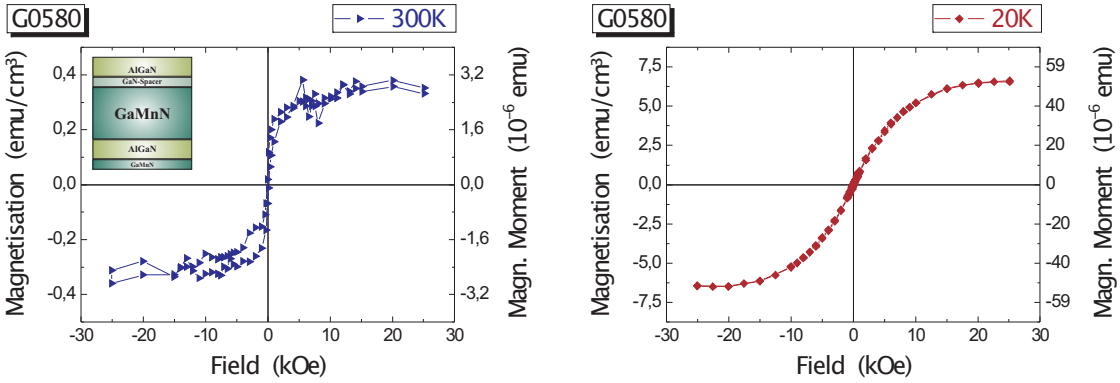


Abbildung 7.1: Feldabhängige Magnetisierungsmessungen bei 300 K und 20 K an G0580. Während die Koerzivität bei RT nahezu komplett verschwunden ist, bleibt das Verhalten bei tiefen Temperaturen vergleichbar mit anderen Proben. Die Vermutung liegt nahe, dass durch den GaN-Spacer die Bildung der großen MnGa-Cluster beeinträchtigt wurde. Die s-förmige Magnetisierungskurve wäre dann ein Produkt der superparamagnetischen Nanocluster. Dies würde auch die geringe Sättigungsmagnetisierung erklären.

Die Probe G0580 weist eine leicht veränderte Schicht-Konfiguration gegenüber den standard Typ-I.A Proben auf und bekam daher die Bezeichnung Typ-I.E. Der Unterschied besteht zum einen in einer zweiten 20 nm (Ga,Mn)N-Schicht unterhalb des (Al,Ga)N-Interlayers und zum anderen in einer 5 nm GaN-Schicht als Spacer zwischen dem "normalen" (Ga,Mn)N und dem (Al,Ga)N-Caplayer (Abb. 7.1). Ersteres hatte die Aufgabe, die Bildung eines 2DEG an der Grenzfläche MOVPE-Gan/(Al,Ga)N zu unterdrücken, damit elektrische Charakterisierungen zur Bestimmung der Leitfähigkeit der jeweiligen Schicht realisiert werden konnten, während letzteres eingesetzt wurde, um die mechanische Verspannung an der oberen Heterogrenzfläche zu reduzieren. Sollte dies zu einer Veränderung des magnetischen Verhaltens bei RT führen, wäre die Rolle des (Al,Ga)N-Cap als Ursache für die MnGa-Akkumulationen nachgewiesen. Feldabhängige Magnetisierungsmessungen bei verschiedenen Temperaturen zeigen in der Tat ein atypisches Verhalten: Keine der M(H)-Kurven weisen eine erkennbare Hysterese auf, obwohl sie alle einen s-förmigen Verlauf besitzen. Dies spricht für eine Abwesenheit der ferromagnetischen MnGa-Akkumulationen, so dass superparamagnetische MnGa-Nanocluster auch bei Raumtemperatur das magnetische Verhalten dominieren.

Die temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen bei 30 K und darunter bestätigen diese Annahme: Tempscans im zero-field-cooled Modus weisen ein Blocking-Verhalten auf, das auch schon bei den übrigen Proben festgestellt wurde (Abb. 7.2). Die kritische Temperatur von $T_B \approx 6$ K ist zwar etwas niedriger ausgefallen, bleibt aber trotzdem noch im erwarteten Wertebereich. Die parallel dazu durchgeführten *Langevin-Fits* zur Bestimmung des mittleren magnetischen Moments pro Cluster ergeben einen Wert von $N_{\mathrm{spm}} = 180(34)$ μ_B bei einer Konzentration von $n_{\mathrm{spm}} = 2.5(3) \cdot 10^{18}$ cm^{-3}.

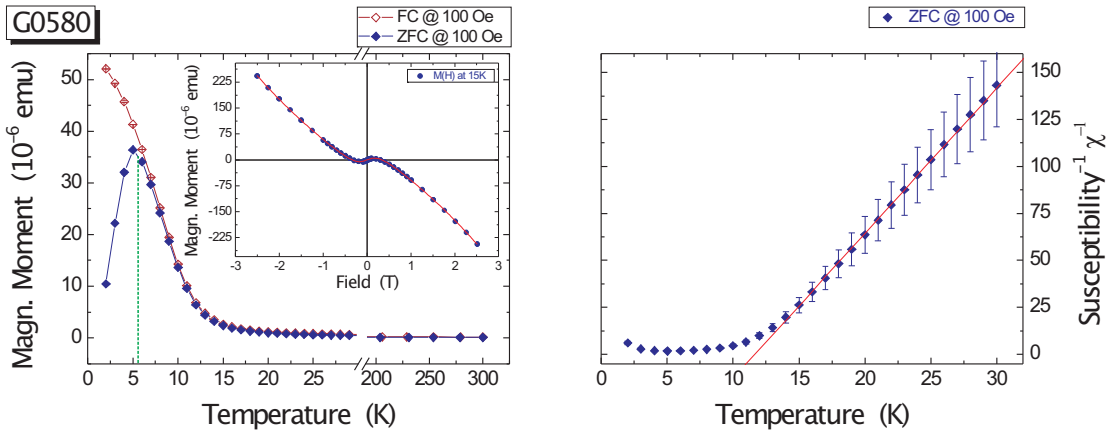


Abbildung 7.2: FC- & ZFC-Messungen sowie *Langevin-* & *Curie-Fit* zur Bestimmung des Moments superparamagnetischer Cluster und der ferro-/paramagnetischen Mn-Konzentration an G0580. Tempscans weisen eine *Blocking-Temperatur* von $T_B \approx 6$ K auf (links) für SPM-Cluster mit $N_{\mathrm{spm}} = 180(34)$ μ_B (inset). Aus der Analyse der Suszeptibilität konnte eine mittlere Konzentration von $1.33(5) \cdot 10^{21}$ cm^{-3} an verdünntem Mn abgeschätzt werden (rechts).

Daraus konnte mit Hilfe von Gleichung 6.12 die Konzentration an ferro-/paramagnetischem Mn zu $n_{\mathrm{pm}} = 1.33(5) \cdot 10^{21}$ cm^{-3} ermittelt werden. Sie liegt damit im Rahmen der Genauigkeit in der gleichen Größenordnung wie G0429.
Abgesehen vom Verschwinden der ferromagnetischen Phase (das keinen Einfluss auf die Tieftemperatureigenschaften hat) sind die Proben G0429 und G0580 also magnetisch nahezu identisch. Daher sollten die bei G0580 durch TEM gefundenen Nanocluster auch bei G0429 vorhanden sein, weswegen die Egebnisse dieser Analyse ebenfalls übertragbar sein sollten. Die hier durchgeführten TEM-Untersuchungen konnten die Existenz der Nanocluster zwar ebenso andeuten, allerdings war die Bildqualität wegen einer höheren Probendicke so herabgesetzt, dass eine angesetzte Autokorrelationsanalyse keine verlässlichen Ergebnisse brachte.

Anhang B: Anmerkungen zur SIMS-Messung an G0429

Die Sekundär-Ionen Massenspektroskopie ist eine Methode, bei der die nach einem Sputterprozess emittierten Ionen mittels Massenspektroskopie analysiert werden, um darüber Informationen über das Elementenspektrum und dessen Konzentration in der untersuchten Schicht zu erhalten. Die Probe wird dabei einem Primär-Ionenstrahl (z.B. ^{69}Ga) ausgesetzt, der Energien im Bereich von etwa 25 keV besitzt. Die auf die Oberfläche auftreffenden Ionen verlieren ihre Energie innerhalb weniger Nanometer. Durch die Kollisionskaskaden wird diese Energie teilweise an Atome der obersten Monolage abgegeben. Die meisten dieser gesputterten Atome sind elektrisch neutral, ein gewisser Prozentsatz liegt allerdings in ionisierter Form vor. Diese sogenannten Sekundär-Ionen werden zunächst in einem elektrischen Feld beschleunigt und können dann durch einen Massenspektrometer detektiert werden. Um Aufschluss über die Konzentration der jeweiligen Elemente in der Probe zu erhalten, muss das aufgenommene Signal mit der einer Referenzprobe mit bekannter Elementmenge abgeglichen werden, da je nach Element und vorliegender Verbindung der Anteil der Ionen pro gesputterten Atom zwischen 10^{-6} und 10^{-2} schwankt, wodurch die Intensität des registrierten Signals keine direkte Aussage über die jeweilige Konzentration liefert.

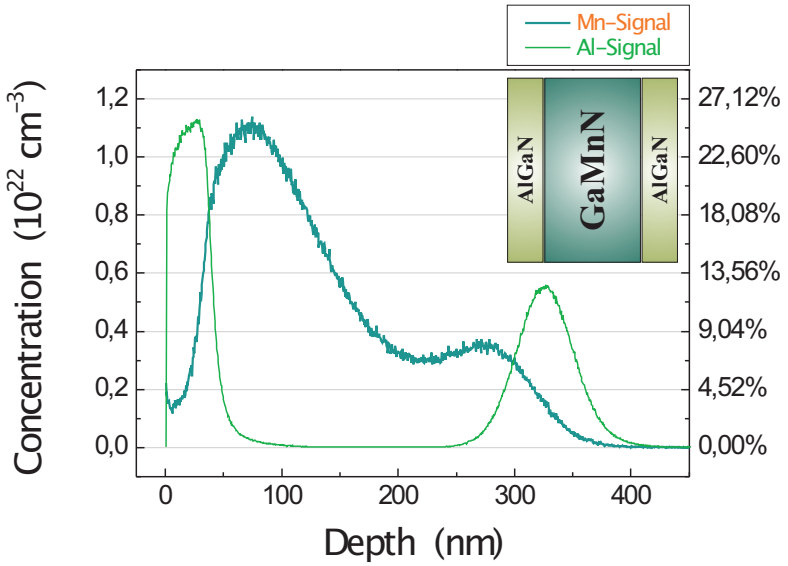


Abbildung 7.3: Mn- und Al-Signal aus der SIMS-Analyse an G0429. Hierbei wurde das nicht-skalierte Al-Signal mit aufgetragen, um die (Al,Ga)N-Bereiche von der (Ga,Mn)N-Schicht trennen zu können. Die nicht homogene Mn-Verteilung über die gesamte Schicht lässt sich womöglich dadurch erklären, dass MnGa-Komplexe eine höhere Mn-Ionisationsrate als (Ga,Mn)N ausweisen, wodurch das Signal an der oberen Grenzfläche größer ausfällt.

Im Falle der SIMS-Analyse der G0429 wurde eine Mn-implantierte GaN-Probe mit bekanntem Mn-Gehalt als Referenz verwendet. Das Tiefenprofil für Mn zeigt dabei eine auffällig inhomogene Verteilung an (Abb. 7.3), die auf den ersten Blick durch die MnGa-Akkumulationen erklärt werden könnte, da diese Ansammlung nur an der oberen Heterogrenzfläche vorzufinden sind. Eine quantitative Auswertung ergab allerdings ein Konzentrationsgefälle innerhalb der (Ga,Mn)N-Schicht von $1.1 \cdot 10^{22}$ cm^{-3} bis $0.35 \cdot 10^{22}$ cm^{-3}, was einem Mn-Einbau von 24% bis 8% entsprechen würde. Dieses Ergebniss lässt sich rechnerisch in keinerlei Hinsicht mit einem Mn-Angebot von 10% während der Epitaxie vereinbaren, zumal die MnGa-Akkumulationen nicht die gesamte Grenfläche bedecken, sondern nur sporadisch verteilt anzutreffen sind. So lässt sich die Diskrepanz der Werte nur durch den Abgleich der Messsignale aus G0429 und Referenzprobe erklären. Während Letzteres durch die Präparation (Mn-Implantation in GaN) eine Probe im (Ga,Mn)N-ähnlichen Zustand zeigt, bestehen Heterostrukturproben wie G0429 nicht nur aus verünntem Mn in GaN sondern auch aus metallischem MnGa in Form von größeren Ansammlungen und Nanocluster. Demnach könnte beim Sputtern wegen der höheren Ionisationsrate des binären Materials ein größeres Mn-Signal detektiert werden, so dass nach dem Abgleich mit Referenzdaten sich rechnerisch eine höhere Konzentration einstellt. Dies würde auch erklären, warum die Inhomogenität der Mn-Verteilung so stark ausgesprägt erscheint, obwohl im Vergleich gesehen die großen MnGa-Akkumulationen nicht mehr als 7% der gesamten Mn-Konzentration ausmachen.
Eine verlässlichere Auswertung sollte demnach auch eine MnGa-Referenzprobe mit einbeziehen. Dabei muss allerdings abgeschätzt werden, welchen Anteil am Gesamtdetektorsignal die MnGa-Präzipitationen haben. Dies hängt jedoch wiederum davon ab, wie viele solche Ansammlungen sich im SIMS-relevanten Messbereich (i.d.R. 200×200 μm^2) befinden könnten. Durch diese Abschätzung, die z.B. mittels EDX-Maps realisiert werden kann, wäre letztendlich die sonst hohe Genauigkeit/Verlässlichkeit einer SIMS-Analyse nicht mehr gegeben. Im Falle der (Ga,Mn)N-Heterostrukturen kann SIMS somit nicht als Möglichkeit zur Überprüfung der SQUID-Interpretationen angesehen werden.

Anhang C: Anmerkungen zur Anisotropie der SPM-Cluster

In Abschnitt 6.1 wurde anhand des Blockingverhaltens der ZFC-Kurve eine Anisotropie superparamagnetischer Nanocluster gefordert und eine entsprechende Energie KV abgeschätzt. Da das Blockingverhalten allerdings nicht ausschließlich mit Anistropie zusammenhängen muss, sollte eine Untersuchung der Magnetisierung bei unterschiedlichen Feldorientierungen Klarheit verschaffen. Unterliegen die Clustermomente einer magnetischen Anisotropie, so müsste ein Fieldscan mit einem äußeren Feld in Vorzugsrichtung (easy-axis) eine höhere Magnetiserung aufweisen als eine Messung in der jeder anderen Orientierung. In dem SQUID, der hier zum Einsatz kam, sind allerdings nur zwei Messpositionen möglich: senkrecht und parallel zum äußeren Feld. Zwar ist es dadurch unwahrscheinlich, die Magnetisierung der Vorzugsachse direkt zu erfassen, allerdings sollten die beiden um 90° verkippten Messungen unterschiedliche Verläufe in der Magnetisierung aufweisen können.

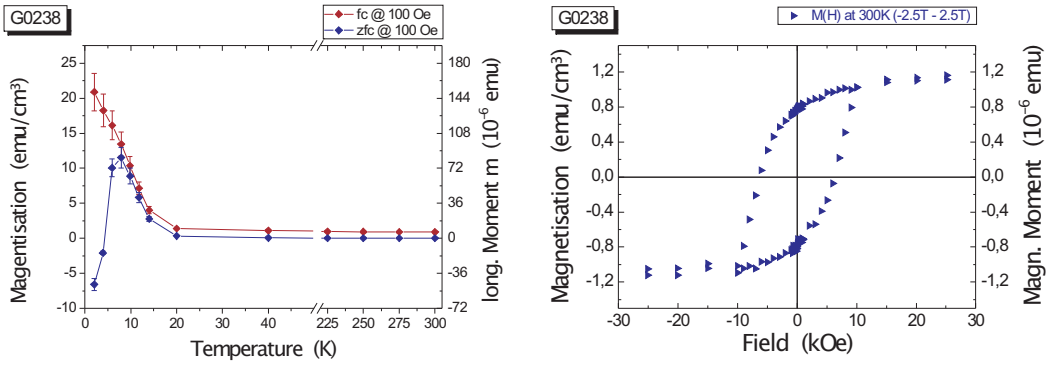


Abbildung 7.4: Temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen im FC- & ZFC-Modus (links) und die Aufnahme einer Hysteresekurve bei 300 K an der Probe G0238 (rechts) zeigen deutlich die große Ähnlichkeit des magnetischen Verhaltens zwischen G0238 und G0429.

Die Untersuchung fand dabei an der zu G0429 vergleichbaren Probe G0238. Tatsächlich ist G0429 eine exakte Reproduktion der G0238. Abbildung 7.4 zeigt die temperaturabhängigen FC- und ZFC-Magnetisierung sowie ein Fieldscan bei 300 K. Diese Messungen zeigen, dass beide Proben magnetisch vergleichbare Eigenschaften besitzen. Auch strukturelle Untersuchungen mit TEM und XRD weisen Ergebnisse auf, die sich mit denen der G0429 decken. Abbildung 7.5 zeigt die Fieldscans unterhalb der *Blocking-Temperatur* bei 2 K in der in-plane (H_{ext} parallel zur Probe) und out-of-plane (H_{ext} senkrecht zur Probe) Geometrie an. Es ist dabei ein deutlicher Unterschied im Verlauf erkennbar, was die Annahme einer magnetischen Anisotropie bestätigt. Außerdem scheint eine Messung in der in-plane Geometrie die Vorzugsrichtung der Clustermomente besser wiederzugeben als in der out-of-plane Geometrie. Allerdings kann damit die easy-axis noch nicht als identifiziert verstanden werden. Hierzu müssten Fieldscans mit höherer Winkelauflösung der Probenposition durchgeführt werden, was der Probenhalteraufbau dieses SQUIDs nicht bietet.

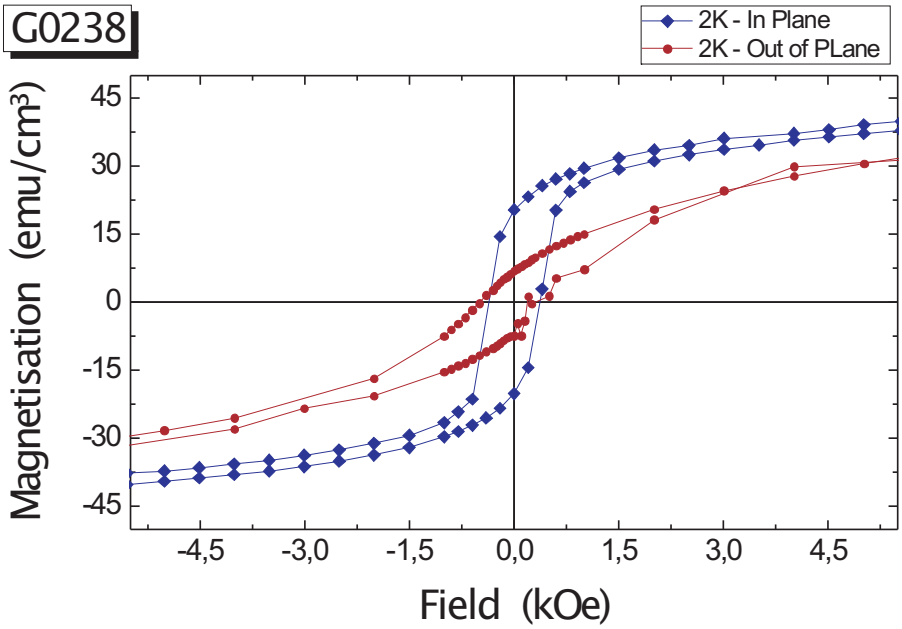


Abbildung 7.5: Fieldscans unterhalb der *Blocking-Temperatur* bei 2 K in der in-plane und out-of-plane Geometrie. Die im Vergleich schwächere Magnetisierung in der out-of-plane Messung deutet darauf hin, dass die Vorzugsrichtung der Clustermomente eher parallel zu H_{ext} verläuft.

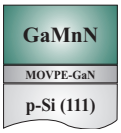
Außerdem bestätigt sich mit der Beobachtung einer Hysterese die Tatsache, dass auch in G0238 eine (Ga,Mn)N-DMS Phase mit einer *Curie-Temperatur* bei etwa 12 K existieren müsste. Es sollte daher möglich sein, Ergebnisse der Anisotropie-Untersuchung an den Nanocluster in G0238 auf G0429 übertragen zu können.

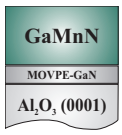
Anhang D: Überblick über die (Ga,Mn)N-Proben

In den folgenden Tabellen wird ein Überblick über die in dieser Arbeit diskutierten Proben gegeben. Neben Wachstumsbedingungen wie Metall-Stickstoff-Verhältnis und Mn-Angebot/Gehalt (Abb. 3.15) sollen auch Informationen über Template und mögliche Schichtdickenvariationen sowie Mn- oder Al-Angebot während der Epitaxie in die Übersicht mit einfließen.

Single-Layer Proben

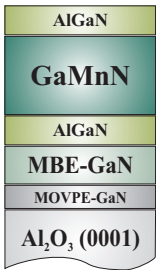
Da Kapitel 5 eine Zusammenfassung der vorangegangenen Ergebnisse darstellt, finden die dort aufgeführten Proben bereits in den Arbeiten von *Jan Zenneck*[65] und *Tore Niermann*[68] Erwähnung. Es werden daher nur die beiden herausragenden Proben J0141 und G0142 aufgelistet. Die J-Probe wurde in der *Juel-MBE* ELSA bei $T_S = 650$ °C mit einem Stickstoffangebot von $F_{N_2} = 1$ sccm und $P_{N_2} = 450$ W gewachsen. Wie alle G-Proben wurde auch G0142 bei $T_S = 775$ °C mit einem Stickstoffangebot von $F_{N_2} = 0.5$ sccm und $P_{N_2} = 300$ W gewachsen.

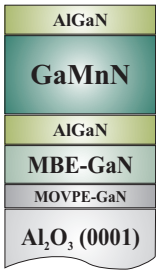
Probe	Typ-A	Epi-bereich	Schichtdicke	Mn-Gehalt	Anmerkung
J0141		grau (Abb. 3.15)	433 nm	Inhomogene Mn-Verteilung: 1.5% (Mittelwert), ca. 5% (entmischte Bereiche)	Spin-Glas-Verhalten mit $T_B \approx 6$ K; paramagnetisch oberhalb von T_B

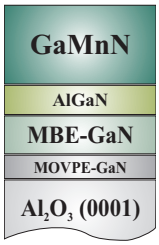
Probe	Typ-B	Epi-bereich	Schichtdicke	Mn-Gehalt	Anmerkung
G0142		grün (Abb. 3.15)	848 nm	2.9% $\widehat{=}$ $1.29 \cdot 10^{21}$ cm^{-3}	Ferromagnetisches Verhalten bei Raumtemperatur; Mn-Segregation hin zur Oberfläche erkennbar

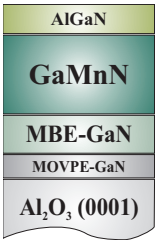
(Ga,Mn)N-Heterostrukturen

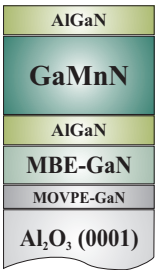
Alle im Kapitel 6 erwähnten Proben wurden bei $T_S = 775$ °C mit einem Stickstoffangebot von $F_{N_2} = 0.5$ sccm und $P_{N_2} = 300$ W gewachsen. Da die (Ga,Mn)N-Schichten in der Heterostruktur unter gleichen Bedingungen wie Single-Layer Typ-B hergestellt werden, soll statt der Angabe eines Wachstumsbereichs der bei der Epitaxie eingesetzte Gesamtmetallfluss (TMF) im Verhältnis zum Fluss beim Bilayer-Punkt angegeben werden. Dies hat den Vorteil, dass BEP-Veränderungen über einen Zeitraum von mehreren Jahren dadurch ausgeglichen werden, indem in regelmäßigen Abständen der Bilayer-Punkt bei festem T_S und Stickstoffangebot neu bestimmt wurde. Sofern keine abweichenden Angaben in der Anmerkung stehen, beträgt dieses Verhältnis 80%. Die Unterteilung in Probentypen und Serien können wieder aus der Tabelle 6.1 entnommen werden. Wenn keine Angaben zu den jeweiligen Schichtdicken gemacht werden, gelten die Standardparameter (std), was für (Ga,Mn)N und (Al,Ga)N eine Dicke von 200 nm bzw. 35 nm bedeutet.

Probe	Typ.Serie	Analyse	Anmerkung
G0238 	I.A	HALL SEM SQUID TEM XRD	Erste Heterostruktur Probe: 10% Mn-Angebot, 15% Al-Angebot, Bilayer-Punkt bei $1.03 \cdot 10^{-7}$ Torr Gesamtmetall-BEP

Probe	Typ.Serie	Analyse	Anmerkung
G0256 	I.C	HALL SEM SQUID TEM XRD	Reproduktion von G0328 mit höherem Mn-Angebot: 15% Mn-Angebot, 15% Al-Angebot, Bilayer-Punkt bei $1.03 \cdot 10^{-7}$ Torr Gesamtmetall-BEP

Probe	Typ.Serie	Analyse	Anmerkung
G0259 	III (std)	HALL SEM SQUID XANES XRD	Caplayer Probe: 10% Mn-Angebot, 15% Al-Angebot, Bilayer-Punkt bei $1.03 \cdot 10^{-7}$ Torr Gesamtmetall-BEP

Probe	Typ.Serie	Analyse	Anmerkung
G0260 	II (std)	HALL SEM SQUID XANES XRD	Interlayer Probe: 10% Mn-Angebot, 15% Al-Angebot, Bilayer-Punkt bei $1.03 \cdot 10^{-7}$ Torr Gesamtmetall-BEP

Probe	Typ.Serie	Analyse	Anmerkung
G0261 	I.A	HALL SEM SQUID XRD	Reproduktion von G0238 mit höherer Schichtdicke: 1000 nm (Ga,Mn)N, 10% Mn-Angebot, 15% Al-Angebot, Bilayer-Punkt bei $1.03 \cdot 10^{-7}$ Torr Gesamtmetall-BEP

Damit die Darstellung der Proben und ihre Parameter übersichtlich bleiben, wird im Folgenden auf die Schichtaufbau-Skizze und die Analyse-Methoden verzichtet.

Probe	Typ.Serie	Variation	Anmerkung
G0311	II.A	50 nm (Ga,Mn)N	Bilayer-Punkt: $1.03 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0416	I (std)	Wachstumsbereich	TMF bei 75% vom Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0418	I.A	50 nm (Ga,Mn)N	TMF bei 75% vom Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0429	I (std)	Reproduktion	Reproduktion von G0238 und gleichzeitig neue Standardprobe
G0432	I	Wachstumsbereich	TMF bei 75% vom Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0450	III (std)	Reproduktion	Typ-III Variation von G0429, Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0451	II (std)	Reproduktion	Typ-II Variation von G0429, Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0474	I.A	100 nm (Ga,Mn)N	Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0477	I.B	20% Al-Supply	Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0478	I.B	10% Al-Supply	Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0498	I (std)	Reproduktion	Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0499	I.A	400 nm (Ga,Mn)N	Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP

Probe	Typ.Serie	Variation	Anmerkung
G0512	I.C	30% Mn-Supply	Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0513	I.AC	400 nm (Ga,Mn)N 5% Mn-Supply	Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0515	I.A	800 nm (Ga,Mn)N	Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0518	I.A	250 nm (Ga,Mn)N	Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0512	I.C	3% Mn-Supply	Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0527	II.A (std)	300 nm (Ga,Mn)N	Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0528	III.A (std)	300 nm (Ga,Mn)N	Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0529	I.AB	250 nm (Ga,Mn)N 25% Al-Supply	Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0537	I.AB	400 nm (Ga,Mn)N 25% Al-Supply	Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0538	I.A	120 nm (Ga,Mn)N	Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0539	I.A	220 nm (Ga,Mn)N	Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0540	I.A	180 nm (Ga,Mn)N	Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0541	X	Reproduktion	2-fach Sandwich nach G0429, Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0542	I.A	250 nm (Ga,Mn)N	Bilayer-Punkt: $1.062 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0544	I.A	250 nm (Ga,Mn)N	Bilayer-Punkt: $1.126 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0547	X	Reproduktion	4-fach Sandwich nach G0429, Bilayer-Punkt: $1.126 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0548	I.A	50 nm (Ga,Mn)N	Bilayer-Punkt: $1.126 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0549	I.A	25 nm (Ga,Mn)N	Bilayer-Punkt: $1.126 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0550	I.B	30% Al-Supply	Bilayer-Punkt: $1.126 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0554	I.A	400 nm (Ga,Mn)N	Bilayer-Punkt: $1.126 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0555	I.C	7.5% Mn-Supply	Bilayer-Punkt: $1.126 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0576	III (std)	Reproduktion	Bilayer-Punkt: $1.126 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0577	II (std)	Reproduktion	Bilayer-Punkt: $1.126 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0580	I	Reproduktion	Mit zusätzlicher 20 nm (Ga,Mn)N-Schicht unterhalb des (Al,Ga)N-Interlayers, Bilayer-Punkt: $1.126 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0600	II.B	35% Al-Supply	Bilayer-Punkt: $1.126 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0601	II.B	60% Al-Supply	Bilayer-Punkt: $1.126 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0604	II.B	100% Al-Supply	Bilayer-Punkt: $1.126 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP
G0605	II.AB	100 nm (Ga,Mn)N 100% Al-Supply	Bilayer-Punkt: $1.126 \cdot 10^{-7}$ Torr TM-BEP

Es wurde zudem eine MnGa-Probe (G0737) auf MOVPE-Template gewachsen. Die Wachstumsparameter unterscheiden sich dabei in jeder Hinsicht von den hier erwähnten. Eine detaillierte Beschreibung kann der Diplom-Arbeit von *Till Benter* entnommen werden.

Anhang E: Betrachtung der Einheiten und Konstanten im Gauß- & SI-System

Durch die Tatsache, dass insbesondere die magnetische Charakterisierungsmethode SQUID im cgs-System arbeitet, ist es für die Analyse notwendig, Messwerte oder Ergebnisse von einem System in das andere zu konvertieren. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die in der Arbeit verwendeten Umrechnungen und deren Faktoren.

Größe	Symbol	Gauß-System	SI-System	Umrechnungsfaktor
Energie	E	[erg]	Joule [J]	1 erg = 10^{-7} J
magn. Feldstärke	H	Oersted [Oe]	[A/m]	1 Oe = $\frac{10^3}{4\pi}$ A/m
magn. Flussdichte	B	Gauß [G]	Tesla [T]	1 G = 10^{-4} T
magn. Moment	m	[emu], [erg/G]	[A·m^2], [J/T]	1 emu = 10^{-3} Am^2
Magnetisierung	M	[emu/cm^3]	[A/m]	1 emu/cm^3 = 10^3 A/m
Bohr-Magneton	μ_B	9.274078... 10^{-21} emu	9.274078... 10^{-24} Am^2	$(e\hbar/2m_e)$
Permeabilität)	μ_0	1	$4\pi \cdot 10^{-7}\ \frac{Vs}{Am}$	—

Unglücklicherweise gibt es keine direkte Umrechnung für das Oersted im SI-System. Das Oersted wird so definiert, dass ein Magnetfeld von 1 Oe im Vakuum einer magnetischen Flussdichte von 0.1 mT entspricht. Über die Beziehung

$$B = \mu_0 \mu_r\ H$$

kommt somit der Zusammenhang 1 Oe = $\frac{10^3}{4\pi}$ A/m zustande. Hierbei konnte die relative Permeabilität μ_r gleich 1 (für Vakuum) gesetzt werden. Ansonsten wird sie über die magnetische Suszeptibilität

$$\mu_r = 1 + \chi$$

definiert, wodurch der Wert entsprechend der Materialeigenschaft stark variieren kann. Während für diamagnetische Stoffe $0 < \mu_r < 1$ gilt, weisen paramagnetische Materialien Werte knapp über 1 auf. Für diese beiden magnetischen Phasen kann damit im Allgemeinen die Näherung $\mu_r \approx 1$ angewendet werden. Jedoch für ferromagnetische Stoffe gilt $\mu_r \gg 1$. Hier müsste die relative Permeabilität bekannt sein, bevor eine weitere Betrachtung der Werte in Einheiten von Tesla durchgeführt werden kann.
Bei den untersuchten (Ga,Mn)N-Schichten lag die gemessene Suszeptibilität bei etwa 10^{-6} oder darunter, so dass hier $\mu_r \approx 1$ angenommen werden darf. Der Umrechnungsfaktor von Oersted zu Tesla kann also mit 10^{-4} angenähert werden.

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Antiferromagnetimus
ALCHEMI	Atom Localisation by CHanneling Enhanced MIcroanalysis
(Al,Ga)N	Aluminium-Gallium-Nitrid
BEP	Beam Equivalent Pressure Der vom *Ion Gauge* interpretierte Druck aus dem Ionisationsstrom, der durch den Teilchenstrom verursacht wird
CPA	Coherent Potential Approximation Methode zur Bestimmung einer *Green-Funktion* für ein effektives Medium
DAP	Donator-Akzeptor-Paar-Übergang
DBX	Donor Bound Exciton (Donator-gebundenes Exziton)
DFT	Density Functional Theory Verfahren zur Bestimmung des quantenmechanischen Grundzustandes eines Vielelektronensystems, das auf der (ortsabhängigen) Dichte der Elektronen beruht
DMS	Dilute Magnetic Semiconductor (verdünnter magnetischer Halbleiter)
EDX	Energy Dispersive X-ray (spectroscopy)
E_F	Fermi-Niveau (auch Fermi-Level)
FC	Field-Cooled (SQUID-Messverfahren)
FIB	Focused Ion Beam (Gerät zur Oberflächenanalyse und mechanischen Bearbeitung der Probensysteme auf Mikro- und Nanometerskala)
FM	Ferromagnetismus
FX	Freies Exziton
Ga	Gallium
(Ga,Mn)N	Galllium-Mangan-Nitrid
GaN	Gallium-Nitrid
LDA	Local Density Approxiamtion Methode im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie zur Beschreibung der Austausch-Korrelations-Energie eines Materials mit (schwach) variierender Ladungsdichte durch die des uniformen Elektronengases mit derselben Ladungsdichte
MBE	Molecular Beam Epitaxy (Molekularstrahl-Epitaxie)
MFT	Mean Field Theory (Molekularfeldtheorie) Beschreibung eines Vielteilchensystems durch Reduktion des Problems auf ein Einteilchen-System mit geeignetem äußeren Feld, welches die Wechselwirkung aller anderen Teilchen durch die eines zufälligen Teilchens ersetzt
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition Metallorganische Gasphasenepitaxie, gleichbedeutend mit MOVPE

MOVPE	Metal Organic Chemical Vapor Phase Epitaxy Metallorganische Gasphasenabscheidung, gleichbedeutend mit MOCDV
Mn	Mangan
M_S	Sättigungsmagnetisierung einer Hysterese (Einheit: emu/cm^3)
PL	Photolumineszenz
RPA	Random Phase Approxiamtion Näherungsverfahren zur Beschreibung der Struktur von kollektiven Anregungen ausgehend von Teilchen-Loch- Zuständen
RT	Raumtemperatur
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy (Sekundärionen-Massenspektroskopie)
SPM	Superparamagnetismus
SQUID	Super Conducting Quantum Interference Device
TEM	Transmission Electron Microscope
T_S	Substrattemperatur (gleichbedeutend mit Wachstumstemperatur)
XRD	X-ray Diffraction (spectroscopy)
YL	Yellow Luminescence (gelbe Lumineszenz von GaN)
ZFC	Zero-Field-Cooled (SQUID-Messverfahren)
ZPL	Zero Phonon Line (Null-Phononen-Linie)

Abbildungsverzeichnis

2.1 Termschema nach Zunger für (Ga,Mn)N 4
2.2 Ladungszustände von Mn in GaN 5
2.3 T_C von (Ga,Mn)N nach MFA 5
2.4 (Ga,Mn)N-DOS und *Doppelaustausch* Mechanismus 6
2.5 *Superaustausch* Mechnaismus 7
2.6 Kopplungskonstante J als Funktion der Entfernung zweier Mn-Ionen 8
2.7 Austauschkopplung J_{ij} berechnet für verschiedene Mn-Konzentrationen mit KKR-CPA 9
2.8 T_C von (Ga,Mn)N nach MFA und MCS 10
2.9 Spinodale Entmischung in (Ga,Mn)N 11
2.10 T_C von (Ga,Mn)N als Funktion der MC-Steps 12
2.11 Entmischung im *Layer-by-Layer* gewachsenen (Ga,Mn)N 12
2.12 Perkolationspfade zwischen 1D-Strukturen durch *delta-doping* in (Zn,Cr)Te 13

3.1 Schematische Darstellung der Molekularstrahl-Epitaxie 16
3.2 Berechnung der Gibbs-Energie für feste/flüssige und gasförmige Phasen von Si 18
3.3 Oberflächenprozesse während des epitaktischen Wachstums 20
3.4 Schematische Darstellung der Hauptwachstumsmodelle sowie häufig vorkommende Unterarten 20
3.5 Skizze des technischen Prinzips der Molekularstrahl-Epitaxie 21
3.6 Experimentelle Daten zu g^s_{GaN} sowie Abschätzung der Gibbs-Energien für $(Ga)^v/(N)^v$ 24
3.7 Wachstumsdiagramm von GaN bei gegebener T_S und F_{N_2}/P_{N_2} 25
3.8 Ga-Diffusionsbarrier für N- und Ga-reiches Wachstumsregime 26
3.9 Schematische Skizze eines RHEED-Aufbaus mit Darstellung der Rekonstruktion der Oberflächenstrukturen 27
3.10 GaN-Oberflächenstruktur im Real- und rezpiproken Raum 28
3.11 (1×1)- und (2×2)-Rekonstruktion von GaN 29
3.12 Schematische Darstellung der RHEED-Oszillationen im Verlauf des Aufbaus einer Monolage 30
3.13 Bildung und Desorption des Ga-Bilayer während und nach der Epitaxie . . 31
3.14 Bilayer-Punkt Bestimmung bei festem N-Angebot für verschiedene T_S . . . 32
3.15 Epitaxie-Fenster für (Ga,Mn)N-Wachstum 33

4.1 Magnetischer Fluss Φ einer Schleife mit einem *weaklink* in Abhängigkeit von Φ_a 36
4.2 Funktionsprinzip eines dc-SQUID 37
4.3 Skizze eines *Gradiometers 2. Ordnung* 37
4.4 Prinzip des rf-SQUID 38
4.5 Magnetisierungskurve eines Ferromagneten 40

4.6 Rohdaten-Fit eines Fieldscans 40
4.7 Rohdaten-Fit eines Tempscans 41
4.8 SEM-Aufnahme einer FIB-Lamelle 43

5.1 PL-Spektren von (Ga,Mn)N in Abhängigkeit der Mn-Konzentration 48
5.2 Intra-3d-Lumineszenz in hochverdünntem (Ga,Mn)N 49
5.3 TEM, EDX-Maps und SQUID an Typ-A (Ga,Mn)N 51
5.4 Temperaturabhängige χ(T)-Messungen im Nullfeld 52
5.5 TEM, EDX-Maps und SQUID an Typ-B (Ga,Mn)N 53
5.6 Abschätzung der Mn-Konzentration mit χ^{-1}(T) 54

6.1 Bandstrukturberechnung von (Al,Ga)N/(Ga,Mn)N-Heterostrukturen 57
6.2 Magnetisierungskurve einer Typ-I Probe bei 300 K 58
6.3 Fieldscans einer Typ-II und Typ-III Probe bei 300 K 59
6.4 NextNano^3-Berechnungen der Bandstruktur für verschiedene Al-Angebote . 59
6.5 TEM der (Ga,Mn)N-Heterostruktur 60
6.6 Fieldscans an G0429 bei 300 K und 75 K 61
6.7 ZFC bei 100 Oe und χ(T)-Messungen bei verschiedenen Frequenzen an G0429 62
6.8 Fieldscans bei verschiedenen Temperaturen an G0429 64
6.9 Langevin-Fit zur Bestimmung der Nanocluster-Momente 65
6.10 Plausibilitätsüberprüfung der Langevin-Näherung 66
6.11 Einfluss des Superparamagnetismus bei höheren Temperaturen 67
6.12 TEM-Aufnahme der Nanocluster an der unteren Grenzfläche von G0580 . . 68
6.13 Tempscans bei 100 Oe und TCM der FC-Kurve an G0429 69
6.14 Fieldscan an G0429 bei 4 K 70
6.15 Suszeptibilitätsbeiträge der verschiedenen Phasen bei tiefen Temperaturen . 71
6.16 Curie-Fit an einer ZFC-Messung bei 500 Oe 72
6.17 EDX-Maps der Ga-, Al- und Mn-Verteilung in der Heterostruktur 73
6.18 Ternäres Phasendiagramm des Ga-Mn-N Systems 74
6.19 HRTEM-Aufnahme mit Beugungsbilder des MnGa-Clusters 75
6.20 Fieldscans der MnGa-Schicht bei 300 K und 20 K 76

7.1 Fieldscans bei 300 K und 20 K an G0580 85
7.2 Tempscans sowie *Langevin-* & *Curie-Fit* an G0580 86
7.3 Mn- und Al-Signal aus SIMS-Analyse an G0429 87
7.4 Tempscan im FC- & ZFC-Modus sowie Fieldscan bei 300 K an G0238 . . . 89
7.5 Fieldscans bei 2 K in der in-plane und out-of-plane Geometrie 90

Literaturverzeichnis

[1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, and F. Petroff. Giant Magnetoresisitance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters*, 61:2472, 1988.

[2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*, 39:4828, 1989.

[3] S. Datta and B. Das. Electronic analog of electro-optic modulator. *Applied Physics Letters*, 56:665, 1990.

[4] C.M. Schneider. *Beyond GMR - The Age of Spintronics.* IFF-Springschool Lecture Notes, FZ Jülich, 2009.

[5] H. Ohno, F. Matsukura, T. Omiya, and N. Akiba. Spin-dependent tunneling and properties of ferromagnetic (Ga,Mn)As. *Journal of Applied Physics*, 85:4277, 1999.

[6] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, and D.D. Awschalom. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure. *Nature*, 402:790, 1999.

[7] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A.T. Filip, and B.J. van Wees. Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor. *Physical Review B*, 62:R4790, 2000.

[8] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukara, O. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye. (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Applied Physics Letters*, 69:363, 1996.

[9] T. Jungwirth, K.Y. Wang, J. Masek, K.W. Edmonds, J. König, J. Sinova, M. Polini, N.A. Goncharuk, A.H. MacDonald, M. Sawicki, A.W. Rushforth, R.P. Campion, L.X. Zhao, C.T. Foxon, and B.L. Gallagher. Prospects for high temperature ferromagnetism in (Ga,Mn)As semiconductors. *Physical Review B*, 72:165204, 2005.

[10] K. Ohno, S. Ohya, and M. Tanaka. Properties of Heavily Mn-doped GaMnAs with Curie Temperature of 172.5 K. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 20:417, 2007.

[11] A.H. MacDonald, P. Schiffer, and N. Samarth. Ferromagnetic semiconductors: moving beyond (Ga,Mn)As. *Nature Materials*, 4:195, 2005.

[12] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura J. Cibert, and D. Ferrand. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *Science*, 287:1019, 2000.

[13] P. Kacman. Spin interactions in diluted magnetic semiconductors and magnetic semiconductor structures. *Semiconductor Science and Technology*, 16:R25, 2001.

[14] B. Beschoten, E. Johnston-Halperin, D.K. Young, M. Poggio, J.E. Grimaldi, S. Keller, S.P. DenBaars, U.K. Mishra, E.L. Hu, and D.D. Awschalom. Spin coherence and dephasing in GaN. *Physical Review B*, 63:212202–1, 2001.

[15] M. H. Kane, M. Strassburg, A. Asghar, N. Li, W. Fenwick, and I. T. Ferguson. Review of Recent Efforts on the Growth and Characterization of Nitride-based Diluted Magnetic Semiconductors. *Proceedings of SPIE*, 6121:61210L–1, 2006.

[16] S. Dhar, O. Barndt, A. Trampert, K. J. Friedland, Y. J. Sun, and K. H. Ploog. Observation of spin-glass behavior in homogeneous (Ga,Mn)N layers grown by reactive molecular-beam epitaxy. *Physical Review B*, 67:165205, 2003.

[17] K. H. Ploog, S. Dhar, and A. Trampert. Structural and magnetic properties of (Ga,Mn)N layers grown on SiC by reactive molecular beam epitaxy. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 21:1756, 2003.

[18] S. Kuwabara, T. Kondo, T. Chikyow, P Ahmet, and H. Munekata. Melecular Beam Epitaxy of Wurtzite GaN-Based magnetic Alloy Semiconductors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40:L724, 2001.

[19] M. Zajac, J. Gosk, E. Grzanka, M. Kamiinska, A. Twardowski, B. Strojek, T. Szyszko, and S. Podsiadlo. Possible origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)N. *Journal of Applied Physics*, 93:4715, 2003.

[20] S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki, Y. Yamamoto, and H. Hori. Molecular beam epitaxy of wurtzite (Ga,Mn)N films on sapphire (0001) showing the ferromagnetic behaviour at room temperature. *Journal of Crystal Growth*, 237:1358, 2002.

[21] K.-S. Huh, M.-H. Ham, J.-M. Myoung, J.-M. Lee, K.-I. Lee, J.-Y. Chang, S.-H. Han, H.-J. Kim, and W.-Y. Lee. Room Temperature Electron-Mediated Ferromagnetism in a Diluted Magnetic Semiconductor: (Ga,Mn)N. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41:L1069, 2002.

[22] J. Chang, G. Kim, W.-Y. Lee, and J.-M. Myoung. Manganese distribution in ferromagnetic gallium mangenanese nitride epitaxial film grown by plasma enhanced molecular beam epitaxy. *Thin Solid Films*, 472:144, 2005.

[23] S. Sonoda, I. Tanaka, and H. Hori. Coexistence of Mn2+ and Mn3+ in ferromagnetic GaMnN. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18:4615, 2006.

[24] S. Yoshii, S. Sonoda, T. Yamamoto, T. Kashiwagi, M. Hagiwara, Y. Yamamoto, Y. Akasaka, K. Kindo, and H. Hori. Evidence for Carrier-Induced High-TC Ferromagnetism in Mn-doped GaN film. *Europhysics Letters*, 78:37006, 2007.

[25] N. Nepal, M. Oliver Luen, J.M. Zavada, S.M. Bedair, P. Frajtag, and N.A. El-Masry. Electric field control of room temperature ferromagnetism in III-N dilute magnetic semiconductor films. *Applied Physics Letters*, 94:132505, 2009.

[26] G.T. Thaler, R.M. Frazier, J. Stapleton, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, J. Kelly, R. Rairigh, A.F. Hebard, and J.M. Zavada. Properties of (Ga,Mn)N with and without detectable second phases. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7:G34, 2004.

[27] R. Giraud, S. Kuroda, S. Marcet, X. Biquard E. Bellet-Amalric, B. Barbara, D. Fruchart, D. Ferrand, J. Cibert, and H. Mariette. Ferromagnetic $Ga_{1-x}Mn_xN$ epilayers vs. Antiferromagnetic $GaMn_3N$ clusters. *Europhysics Letters*, 65:553, 2004.

[28] Moon-Ho Ham, Sukho Yoon, Yongjo Park, Lifeng Bian, Manfred Ramsteiner, and Jae-Min Myoung. Electrical spin injection from room-temperature ferromagnetic (Ga, Mn)N in nitride-based spin-polarized light-emitting diodes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18:7703, 2006.

[29] K. Sato, W. Schweika, P. H. Dederichs, and H. Katayama-Yoshida. Low-temperature ferromagnetism in (Ga, Mn)N: Ab initio calculations. *Physical Review B*, 70:201202, 2004.

[30] K. Sato, P.H. Dederichs, H. Katayama-Yoshida, and J. Kudrnovsky. Exchange interactions in diluted magnetic semiconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16:S5491, 2004.

[31] L. Bergqvist, O. Eriksson, J. Kudrnovsky, V. Drchal, P. Korzhavyi, and I. Turek. Magnetic Percolation in Diluted Magnetic Semiconductors. *Physical Review Letters*, 93:137202–1, 2004.

[32] E. Sarigiannidou, F. Wilhelm, E. Monroy, R.M. Galera, E. Bellet-Amalric, A. Rogalev, J. Goulon, J. Cibert, and H. Mariette. Intrinsic ferromagnetism in wurtzite (Ga,Mn)N semiconductor. *Physical Review B*, 74:041306, 2006.

[33] X.Y. Cui, B. Delley, A.J. Freeman, and C. Stampfl. Neutral and charged embedded clusters of Mn in doped GaN from first principles. *Physical Review B*, 76:045201–1, 2007.

[34] T. Dietl. Origin and control of ferromagnetism in dilute magnetic semiconductors and oxides (invited). *Journal of Applied Physics*, 103:07D111–1, 2008.

[35] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, and P. H. Dederichs. High Curie Temperature and Nano-Scale Spinodal Decomposition Phase in Dilute Magnetic Semiconductors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44:L948, 2005.

[36] T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, and P. H. Dederichs. Spinodal Decomposition under Layer by Layer Growth Condition and High Curie Temperature Quasi-One-Dimensional Nano-Structure in Dilute Magnetic Semiconductors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45:L416, 2006.

[37] P. Mahadevan and A. Zunger. First-principles investigation of the assumptons underlying model-Hamiltonian approaches to ferromagnetism of 3d impurities in III-V semiconductors. *Physical Review B*, 69:115211, 2004.

[38] P. Boguslawski and J. Bernholc. Fermi-level effects on the electronic structure and magnetic couplings in (Ga,Mn)N. *Physical Review B*, 72:115208, 2005.

[39] T. Graf, M. Gjukic, M. S. Brandt, M. Stutzmann, and O. Ambacher. The $Mn^{3+/2+}$ acceptor level in group III nitrides. *Applied Physics Letters*, 81:5159, 2002.

[40] K. Sato and H. Katayama-Yoshida. Material design of GaN-based ferromagnetic diluted magnetic semiconductors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40:L485, 2001.

[41] T. Dietl. Ferromagnetic semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*, 17:377, 2002.

[42] T. Graf, S. T. B. Goennenwein, and M. S. Brandt. Prospects for carrier-mediated ferromagnetism in GaN. *physica status solidi (b)*, 239:277, 2003.

[43] P.M. Krstajic, F.M. Peeters, V.A. Ivanov, V. Fleurov, and K. Kikoin. Double exchange mechanisms for Mn doped III-V ferromagnetic semiconductors. *Physical Review B*, 70:195215–1, 2004.

[44] T. Jungwirth, Jairo Sinova, J. Masek, J. Kucera, and A.H. MacDonald. Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors. *Reviews of Modern Physics*, 78:809, 2006.

[45] A. Wolos, M. Palczewska, M. Zajac, J. Gosk, M. Kaminska, A. Twardowski, M. Bockowski, I. Grzegory, and S. Porowski. Optical and magnetic properties of Mn in bulk GaN. *Physical Review B*, 69:115210, 2004.

[46] P.H. Dederichs. *Magnetism goes Nano - Diluted Magnetic Semiconductors (E4)*. IFF-Springschool Lecture Notes, FZ Jülich, 2005.

[47] C. Zener. Interaction between the d shells in the transition metals. *Physical Review*, 81:440, 1951.

[48] G. Bouzerar, J. Kudrnovsky, L. Bergqvist, and P. Bruno2. Ferromagnetism in diluted magnetic semiconductors: A comparison between ab initio mean-field, RPA and Monte Carlo treatments. *Physical Review B*, 68:081203, 2003.

[49] K. Sato, T. Fukushima, and H. Katayama-Yoshida. Ferromagnetism and spinodal decomposition in dilute magnetic nitride semiconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19:365212–1, 2007.

[50] T. Dietl, F. Matsukura, and H. Ohno. Ferromagnetism of magnetic semiconductors: Zhang-Rice limit. *Physical Review B*, 66:033203, 2002.

[51] S. J. Pearton, M. E. Overberg, G. T. Thaler, C. R. Abernathy, J. Kim, F. Ren, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, and Y. D. Park. Room temperature ferromagnetism in GaMnN and GaMnP. *physica status solidi (a)*, 195:222, 2003.

[52] K. H. Kim, K. J. Lee, D. J. Kim, C. S. Kim, H. C. Lee, C. G. Kim, S. H. Yoo, H. J. Kim, and Y. E. Ihm. Improvement of magnetic property of GaMnN by codoping of Mg. *Journal of Applied Physics*, 93:6793, 2003.

[53] S.Y. Tsao. Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy. *Academic Pr. Inc.*, 1992.

[54] F. Reif. Fundamentals of Statistical and Thermal Physics. *McGraw-Hill Series in Fundamentals of Physics*, 1965.

[55] M.A. Herman, W. Richter, and H. Sitter. Epitaxy: Physical Foundation and Technical Implementation. *Springer*, 2004.

[56] K.T. Jacob, S. Singh, and Y. Waseda. Refinement of thermodynamic data on GaN. *Journal of Materials Research*, 22:3475, 2007.

[57] T. Zywietz, J. Neugebauer, and M. Scheffler. Adatom diffusion at GaN (0001) and $(000\bar{1})$ surfaces. *Applied Physics Letters*, 73:489, 1998.

[58] J. E. Northrup, J. Neugebauer, R. M. Feenstra, and A. R. Smith. Structure of GaN(0001): The laterally contracted Ga bilayer model. *Physical Review B*, 61:9932, 2000.

[59] A. Ichimiya and P.I. Cohen. Reflection High-Energy Electron Diffraction. *Cambridge University Press*, 2004.

[60] W. Martienssen and H. Warlimont. Handbook of Condensed Matter and Materials Data. *Springer*, 2004.

[61] S. Kuroda, E. Bellet-Amalric, R. Giraud, S. Marcet, J. Cibert, and H. Mariette. Strong influence of Ga/N flux ratio on Mn incorporation into $Ga_{1-x}Mn_xN$ epilayers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 83:4580, 2003.

[62] S. Kuroda, E. Bellet-Amalric, X. Biquard, J. Cibert, R. Giraud, S. Marcet, and H. Mariette. Optimization of the growth of $Ga_{1-x}Mn_xN$ epilayers using plasma-assisted MBE. *physica status solidi (b)*, 240:443, 2003.

[63] M. Kocan, J. Malindretos, M. Roever, J. Zenneck, T. Niermann, D.D. Mai, M. Bertelli, M. Seibt, and A. Rizzi. Mn incorporation in GaN thin layers grown by molecular-beam epitaxy. *Semiconductor Science and Technology*, 21:1348, 2006.

[64] W. Buckel and R. Kleiner. Supraleitung. *Wiley-VCH*, 2004.

[65] J. Zenneck. Optische Eigenschaften von verdünnten magnetischen Halbleitern auf GaN-Basis. *Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen*, 2007.

[66] J. Zenneck, T. Niermann, D.D. Mai, M. Roever, M. Kocan, J. Malindretos, M. Seibt, A. Rizzi, N. Kaluza, and H. Hardtdegen. Intra-atomic photoluminescence at 1.41 eV of substitutional Mn in GaMnN of high optical quality. *Journal of Applied Physics*, 101:063504, 2007.

[67] S. Marcet, D. Ferrand, D. Halley, S. Kuroda, H. Mariette, E. Gheeraert, F.J. Teran, M.L Sadowski, R. M. Galera, and J. Cibert. Magneto-optical spectroscopy of (Ga,Mn)N epilayers. *Physical Review B*, 74:125201, 2006.

[68] T. Niermann. Mikrostrukturelle Untersuchungen an Mn-dotiertem GaN mittels fortgeschrittener Methoden der hochauflösenden und analytischen TEM. *Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen*, 2006.

[69] D.D. Mai, T. Niermann, J. Zenneck, M. Roever, A. Bedoya Pinto, J. Malindretos, M. Seibt, and A. Rizzi. Influence of the Mn compositional distribution on the magnetic order in diluted GaMnN layers. *physica status solidi (c)*, 5:1832, 2008.

[70] L. Lundgren, P. Nordblad, and P. Svedlindh. Relaxation behaviour in fractal-cluster spin glass. *Physical Review B*, 34:1864, 1986.

[71] S. Blundell. Magnetism in Condensed Matter. *Oxford University Press*, 2001.

[72] J.D. Patterson and B.C. Bailey. Solid-State Physics - Introduction to the Theory. *Springer*, 2007.

[73] J. Aoki, K. Morii, T. Matsui, and Y. Nakayama. Development of high-coercivity phase in thin Mn40Ga60 films. *Journal of Materials Sience Letters*, 11:941, 1992.

[74] T. Matsui, M. Suzuki, K. Morii, and Y. Nakayama. Metastable ferromagnetic phase formation in 35-50 at.% Mn-Ga thin films. *J, Appl. Phys.*, 73:6683, 1993.

[75] M. Kocan. AlGaN/GaN MBE 2DEG Heterostructures: Interplay between Surface-, Interfaceand Device-Properties. *Dissertation, RWTH Aachen*, 2003.

[76] D. Broxtermann. Mündliche Mitteilung. *IV. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen*, 2008.

[77] M. Sivis. Zweidimensionale Elektronengase in AlGaN/GaN-Heterostrukturen - Wachstum und Charakterisierung. *Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen*, 2009.

[78] I.B. Angelov. Synthese und Charakterisierung von ferromagnetischen Nanopartikeln. *Dissertation, Freie Universität Berlin*, 2008.

[79] A.N. Chantis, D.O. Demchenko, A.G. Petukhov, and W.R.L. Lambrecht. Electronic Structure of Tunable Materials MnAl and MnGa. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 603, 2000.

[80] A. Arrott and J.E. Noakes. Approximate equation of state for Ni near its critical temperatures. *Physical Review Letters*, 19:786, 1967.

[81] J.S. Kouvel and M.E. Fisher. Detailed Magnetic Behavior of Nickel Near its Curie Point. *Physical Review*, 136:1626, 1964.

[82] S. Krupicka. *Physik der Ferrite und der verwandten magnetischen Oxide.* Vieweg Verlag Braunschweig, Germany, 1973.

[83] G. Bouzerar, T. Ziman, and J. Kudrnovsky. Calculating the Curie temperature reliably in diluted III-V ferromagnetic semiconductors. *Europhysics Letters*, 69:812, 2005.

[84] D. Sedmidubsky, J. Leitner, and Z. Sofer. Phase relations in the Ga-Mn-N system. *Journal of Alloys and Compounds*, 452:105–109, 2007.

[85] O. Madelung. Landolt-Börnstein - Group III: Magnetic Properties of Metals. *Springer*, 19b, 1987.

[86] E. Lu, D.C. Ingram, and A.R. Smith. Reconstruction Control of Magnetic Properties during Epitaxial Growth of Ferromagnetic Mn(3-d)Ga on Wurtzite GaN(0001). *Physical Review Letters*, 97:146101–1, 2006.

[87] O. Gourdon and G.J. Miller. Reinvestigation of the GaMn structure and theoretical studies of its electronic and magnetic properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 173:137, 2002.

[88] A. Sakuma. Electronic structures and magnetism of CuAu-type MnNi and MnGa. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 187:105, 1998.

[89] Y.-W. Jun, J.-W. Seo, and J. Cheon. Nanoscaling Laws of Magnetic Nanoparticles and their Applicabilities in Biomedical Sciences. *Accounts of Chemical Research*, 41:179, 2008.

Danksagung

Diese Dissertation ist das Ergebnis einer knapp vierjährigen Anstrengung, etwas mehr Ferromagnetismus in ein immer noch recht para-/diamagnetisches Gebiet zu bringen. Dabei durfte ich auf die Unterstützung vieler Menschen zählen, ohne die die Arbeit nicht diese Gestalt angenommen hätte. Hier möchte ich nun endlich die Gelegenheit nutzen, mich für all die fachlichen wie allgemeinen Hilfen, für die materiellen und geistigen Unterstützungen aber vor allem für die tröstenden Worte und hilfreichen Ideen zu bedanken. Danke ...

- *Prof. Dr. Angela Rizzi* für die Möglichkeit zur Promotion auf dem interessanten und überaus spannenden Gebiet der verdünnten magnetischen Halbleiter und für die ausgezeichnete Betreuung, das ungebrochene Interesse und die stete Motivation. Danke auch für die stets offene Tür und für die berühmten "ein paar Minuten", die immer noch möglich sind, obwohl genügend Termine daran zerrten.
- *Prof. Dr. Alberta Bonanni* für die freundliche Übernahme des Korreferats und für die problemlose Findung eines geeigneten Prüfungstages, der ohne Ihren toleranten Terminkalender wohl nicht zustande gekommen wäre.
- *Dr. Jörg Malindretos* für die Zeit und die (Engels-)Geduld, die er immer aufbrachte, um mit mir die kleinen und großen Probleme dieser Arbeit anzugehen, auch wenn die Diskussionen manchmal weit in den Abend hineinreichten. Danke für die gute und gewissenhafte Betreuung!
- *Prof. Dr. Wolfgang Felsch* für die vielen kleinen und großen Hilfen bezüglich des SQUIDs und für die stets freundliche, unermüdliche und essentielle Unterstützung bei allen Magnetismus-Fragen.
- *Prof. Dr. Rainer G. Ulbrich* für die vielen fruchtbaren Diskussionen und hilfreichen Ratschläge in allen Bereichen der Physik.
- *Prof. Dr. Markus Münzenberg* für die unzähligen Hilfen und unermüdliche Unterstützung während der gesamten Zeit und besonders in der Phase des DAAD-Antrages. Danke auch für das Vertrauen in meine Glückspiel-Kompetenzen: Die Illusion einer wundersamen 1-Dollar-Vermehrung wich in Las Vegas erstaunlich schnell einer undankbaren Realität. Sorry!
- *PD Dr. Vasily Moshnyaga* für die großartige Unterstützung in den letzten Stunden und für die vielen fruchtbaren Diskussionen über TCM & co.
- *Prof. Dr. Wolfgang Glatzel* und *Prof Dr. Wolfram Kollatschny* für die freundliche Zusage als Prüfer und für die bemerkenswerte Toleranz bei organisatorischen Ungereimtheiten.
- *Prof. Dr. Michael Seibt* und allen Mitgliedern der TEM-Gruppe für die unverzichtbaren Hilfen am TEM und bei den Diskussionen der Ergebnisse. Einen besonderen Dank gilt *Doaa Abdel Barey* für ihre unermüdliche Unterstützung, die sich in tröstenden Gesprächen und ägyptischen Süßigkeiten zeigten.

- *Dr. Marco Bertelli* und *Dr. Martin Kočan* für die bedingungslose Unterstützung in der gesamten Zeit, für die vielen Gespräche über Gott und die Welt und für die Erkenntis, dass uns nichts trennen kann - noch nicht einmal ein Ozean.
- *Arne Urban* für die TEM-Bilder und -Analysen, die viele Stunden mühevoller, nervenaufreibender Arbeit gekostet haben müssen, worüber er sich aber nie beklagt hatte. Danke auch für die Erkenntnis, dass vegetarisches Essen in der Tat genießbar ist und man aus selbstgemachtem Käse einen traumhaften Butter-Masala zaubern kann.
- *Till Benter*, Begleiter und Büro-Insasse der letzten Stunde, für die unzähligen Gespräche über Physik und andere Bereiche. Es hat selten so viel Spaß gemacht, mit jemandem zu arbeiten - vermutlich auch deswegen, weil eine nächtliche Messreihe am Wochenende für ihn keine Zumutung sondern eine Frage der Ehre ist.
- *Dominik Ruttke*, dem Epitaxeur der ersten RT-FM Heterostruktur.
- *Amilcar Bedoya Pinto, Daniel Broxtermann, Christian Denker und Martin Röver* für die gemeinsame Zeit in guten wie in schlechten MBE-Tagen und für's Korrekturlesen. Danke auch für die vielen Abende mit und ohne *Sabor Latino*, die mir vor allem eines zeigten: Tanzen und Salsa-Rythmen sind definitiv Probleme anderer Leute.
- *Dr. Jan Zenneck* et al. dafür, dass er immer noch jedes physikalische Problem lösen bzw. diskutieren kann, obwohl ihm durch die BCG-Arbeit kaum mehr Zeit dafür bleiben dürfte. Die gemeinsamen Stunden des maßlosen Süßigkeiten-Konsums im Büro bleiben unvergessen. Dank gebührt auch seiner besseren Hälfte, die es immer wieder schafft, mich auf andere Gedanken fernab meiner Arbeit zu bringen. Uns wird immer die Wan-Tan Suppe bleiben.
- *Dr. Serhiy Demeshko* für die unentbehrliche und unbürokratische Hilfe bei jedem SQUID-Problem. Dank gebührt ihm auch dafür, dass es immer möglich war, Messzeit zu erhalten, auch wenn ihm dadurch kaum welches übrig blieb. Die Quantität an SQUID-Messungen wären ohne seine Unterstützung nicht denkbar gewesen.
- allen übrigen Mitgliefern der *Familie* (Rizzi-Gruppe) sowie den Angehörigen des *IV. physikalischen Instituts* für die angenehme und herzliche Atmosphäre.
- den immer gut gelaunten und freundlichen Sekretärinnen: *Natascha Schneider* (damals Feuker), *Antje Spliethoff-Laiser*, *Miriam Müller-Reimann*, *Heidi Afshar* (Dekanat) und *Regina Hühne* (SFB).
- den Technikern, allen voran *Thomas Lehmann* und *Rasit Kösker*, die (fast) alles wieder reparieren konnten und vieles im Labor sogar noch verbessert haben.
- *VISel* und allen Mitgliedern für die gute Zusammenarbeit, die vielen hilfreichen Diskussionen und die zuverlässige Lieferung von MOVPE-GaN Templates.
- *DFG* für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des *Sonderforschungsbereichs 602* "Komplexe Strukturen in kondensierter Materie".
- *IAESTE LC-Göttingen* für die wunderbare Zeit und für die Erfahrungen, die ich dabei sammeln durfte.
- *allen Freunden*, die seit der Stunde Null mein Leben bereichert haben. Durch sie wird die verstrichene Zeit als eine ewig-schöne Melange aus Träumen und Erinnerungen in jedem Augenblick fortbestehen.

Zum Schluss möchte ich mich noch mit einem besonderen Dank an *meine Familie* richten, die immer an mich geglaubt hat und manchmal auch an mir verzweifelt ist. Danke für die uneingeschränkte Unterstüzung und Liebe, die ich erfahren durfte.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Dong-Du Mai
Geburtsdatum:	16. Februar 1979
Geburtsort:	Sàigòn
Eltern:	Thi Kim-Lien Pham (Mutter) Xuan-Lap Mai (Vater)
Geschwister:	Dong-Thuc Knobbe, geb. Mai
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

Bildungsweg

15. Juni 1999	Allgemeine Hochschulreife (Abitur), Städtisches Friedrich-Flick-Gymnasium Kreuztal, Siegen-Wittgenstein
Sept. 1999 – Jun. 2000	Grundwehrdienst 154. PzBtl in Westerburg, 34. Brigade, V. Panzerdivision
Okt. 2000	Studium der Physik an der Georg-August-Universität zu Göttingen
Okt. 2002	Diplomvorprüfung
Nov. 2003 – Mai 2004	Hauptpraktikum am IV. Physikalischen Institut (Halbleiterphysik)
Mai 2004 – Jun. 2005	Diplomarbeit in der Gruppe von Prof. Dr. Angela Rizzi IV. Physikalisches Institut der Georg-August-Universität Göttingen Thema: Magnetische und strukturelle Charakterisierung von (Ga,Mn)N
Jul. 2005	Diplom
seit Aug. 2005	Doktorarbeit in der Gruppe von Prof. Dr. Angela Rizzi Sonderforschungsbereich SFB 602 der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) Thema: Ferromagnetismus bei Raumtemperatur in mehrphasigen (Ga,Mn)N Schichten und Heterostrukturen