Mit Mangan und Eisen ko-dotiertes Germanium: Ein ferromagnetischer Halbleiter?

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Heiko Braak
aus Löningen

Forschungszentrum Jülich
2006

Berichterstatter: Prof. Dr. Peter Grünberg
Prof. Dr. Liu Hao Tjeng

Tag der mündlichen Prüfung: 07. Juni 2006

Abstract

This thesis describes the synthesis and characterization of diluted magnetic semiconductors. The potential of co-doping germanium with manganese and iron to increase the Curie-temperature of diluted magnetic semiconducting Ge(Mn)-films is explored. Epitaxial Ge(Mn,Fe)-films are prepared by evaporating the three elements layer-by-layer in a MBE-system. Post annealing intermixes the sequentially evaporated films by diffusion.

Adding a small amount of iron to Ge(Mn)-films results in a drastically different magnetization behavior of the films. The $Mn_{11}Ge_8$-phase, which is detected in the Ge(Mn)-films, vanishes and the contribution of the Mn_5Ge_3-phase to the magnetization strongly increases compared to the Ge(Mn)-films. An unknown magnetic low-temperature phase (LT-phase) with a Curie-temperature of 210 K appears. The contribution of this LT-phase to the magnetization is very small. Transport measurements reveal for these samples p-type semiconducting properties and the anomalous Hall effect is negligible. The microstructure analysis shows a strongly inhomogeneous sample with Mn-containing clusters.

Decreasing the annealing temperature significantly reduces the number of clusters, which can be attributed to the Mn_5Ge_3-phase. The temperature dependence of the magnetization shows again the presence of the two magnetic phases. The contribution of the LT-phase to the magnetization is strongly increased and much larger than that of the cluster phase. The film contains cylindrical inhomogeneities with higher Mn- and Fe-concentrations than the surrounding matrix. The anomalous Hall effect shows contributions for both the LT-phase and the cluster phase.

The formation of the cluster phase is suppressed by optimizing the relative Mn- and Fe-concentrations, and the magnetization measurements reveal only the LT-phase. The crystal structure of the cylindrical inhomogeneities has a precise eptiaxial relation to the matrix. The optimized p-type semiconducting Ge(Mn,Fe)-film shows an almost one magnitude higher anomalous Hall effect of the LT-phase than the Ge(Mn,Fe)-film containing clusters.

Only further experiments addressing the intrinsic carrier-induced ferromagnetism can answer the question, whether the optimized, single-phase Ge(Mn,Fe)-film with a Curie-temperature of 210 K is a diluted ferromagnetic semiconductor. The presence of the anomalous Hall effect is a necessary but not sufficient condition for a ferromagnetic semiconductor, because – as shown here – cluster phases can also give rise to an anomalous Hall effect.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Herstellung und Charakterisierung ferromagnetischer Halbleiter. Durch Ko-Dotieren von Germanium mit Mangan und Eisen soll ein ferromagnetisches, halbleitendes Material synthetisiert werden und dessen Curie-Temperatur gegenüber Ge(Mn)-Filmen erhöht werden. Epitaktische Ge(Mn,Fe)-Schichten werden in einer MBE-Anlage durch lagenweises Aufdampfen der Elemente hergestellt. Durch nachträgliches Anlassen durchmischen sich die Multilagen.

Das sukzessive Hinzufügen von Eisen verändert das magnetische Verhalten drastisch. Die in Ge(Mn)-Filmen detektierte $Mn_{11}Ge_8$-Phase ist nicht mehr nachweisbar. Verglichen mit den Ge(Mn)-Schichten steigt der Anteil der Mn_5Ge_3-Phase an der Magnetisierung stark an. Zusätzlich tritt eine unbekannte magnetische Tieftemperatur-Phase (TT-Phase) mit einer Curie-Temperatur von 210 K auf. Der Beitrag dieser TT-Phase zur Magnetisierung ist gering. Die Ge(Mn,Fe)-Filme haben halbleitende Eigenschaften. Der anomale Halleffekt ist vernachlässigbar. Die Mikrostrukturanalyse zeigt eine inhomogene Schicht mit Mn-haltigen Clustern.

Das Reduzieren der Anlasstemperatur verringert die Anzahl der Cluster, die der Mn_5Ge_3-Phase zugeordnet werden können, signifikant. Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung zeigt wieder die Signatur der beiden magnetischen Phasen. Der Anteil der TT-Phase an der Magnetisierung ist jedoch stark erhöht und viel größer als jene der Cluster-Phase. Zylinderförmige Inhomogenitäten mit einer, im Vergleich zur Matrix, erhöhten Mn- und Fe-Konzentration durchsetzen die Probe. Sowohl für die TT- als auch für die Cluster-Phase lässt sich ein deutlicher anomaler Halleffekt nachweisen.

Eine Optimierung der relativen Mn- und Fe-Konzentration unterdrückt die Bildung der Cluster-Phase, und die Magnetisierungsmessung zeigt nur noch die TT-Phase. Die kristalline Ordnung der zylinderförmigen Strukturen im Film zeigen eine klare epitaktische Beziehung zur umgebenden Matrix. Der optimierte Ge(Mn,Fe)-Film zeigt halbleitenden Charakter mit Löcherleitung. Der anomale Halleffekt der TT-Phase ist etwa eine Größenordnung stärker als in den Ge(Mn,Fe)-Filmen, die Cluster enthalten.

Um die Frage zu beantworten, ob die optimierten, einphasigen Ge(Mn,Fe)-Filme ferromagnetische Halbleiter sind, bedarf es weiterer Experimente, die den intrinsischen, ladungsträger-induzierten Ferromagnetismus direkt nachweisen. Das Auftreten des anomalen Halleffekts ist zwar eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung für einen ferromagnetischen Halbleiter, da – wie hier gezeigt– auch Cluster-Phasen zum anomalen Halleffekt beitragen können.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **3**
2.1 Ferromagnetische Halbleiter - ein Überblick 3
2.2 Ge(Mn) - Stand der Forschung 4
2.3 Verdünnte Ferromagnetische Halbleiter - theoretische Modelle . . 7
2.3.1 Molekularfeldnährung 8
2.3.2 Perkolation gebundener magnetischer Polaronen 10
2.4 Defekte in verdünnten Ferromagnetischen Halbleitern 13
2.5 Mn_xGe_y-Phasen 14
2.6 Elektrischer Transport in verdünnten ferromagnetischen Halbleitern 15
2.6.1 Halleffekt 18
2.6.2 Anomaler Halleffekt 20

3 Experimentelles **23**
3.1 Molekularstrahlepitaxie 23
3.2 in-situ Charakterisierung 25
3.2.1 LEED 25
3.2.2 RHEED 25
3.2.3 AES 26
3.3 ex-situ Charakterisierung 26
3.3.1 Röntgenbeugung: XRD und XRR 26
3.3.2 Magnetometrie 27
3.3.3 Messmethode nach van der Pauw 28
3.4 Herstellung einer Ge(Mn,Fe)-Probe 31
3.4.1 Warum keine Ko-Evaporation der Materialien? 32

4 Ergebnisse **34**
4.1 Ge(Mn)-Filme 34
4.1.1 Magnetometrie 34
4.1.2 Röntgendiffraktometrie 36
4.2 Mit Fe und Mn ko-dotierte Ge-Filme: 1.Generation 38
4.2.1 Magnetometrie 41
4.2.2 Transporteigenschaften 46
4.2.3 Mikrostruktur-TEM 49
4.2.4 Diskussion 50
4.3 Ge(Mn,Fe)-Filme: 2.Generation 51
4.3.1 Mikrostruktur-TEM 53
4.3.2 Magnetometrie 53
4.3.3 Transporteigenschaften 56
4.3.4 Optimierung: Magnetisch einphasige Ge(Mn,Fe)-Filme . . 60

4.3.5 Einfluss der Substrattemperatur T_S 62

5 Diskussion **65**
5.1 Struktur 65
5.2 Magnetisierung 65
5.3 Anomaler Halleffekt 66
5.4 Die magnetisch einphasige Probe 67
5.5 Ko-Dotierung 67
5.6 Mit Mn und Fe ko-dotiertes Ge: Ein ferromagnetischer Halbleiter? 69
5.7 Ausblick 69

6 Zusammenfassung **71**

Literatur **73**

1 Einleitung

Die heutige Informationstechnologie — also Informationsverarbeitung und Datenspeicherung — ist zum einen geprägt durch Bauelemente basierend auf halbleitenden Materialien, wie Silizium, und zum anderen bestimmt durch den Einsatz ferromagnetischer Materialien zur Datenspeicherung, z.B. auf Computerfestplatten. Die Ladung des Elektrons dient bei der Halbleitertechnologie als Informationsträger. Der Freiheitsgrad Spin des Elektrons findet hingegen kaum Beachtung.

Das Forschungsgebiet *Spintronik* versucht den Spin des Elektrons in die Informationsverarbeitung zu integrieren. Durch aktive Kontrolle des Spin-Freiheitsgrades und der Ladung in einem Halbleiter wäre eine neue Art von Informationsverarbeitung möglich [1]. Die Nichtflüchtigkeit der Daten, eine geringere Dissipation, eine höhere Integrierbarkeit sowie eine Geschwindigkeitssteigerung der Datenverarbeitung wären die wichtigsten Vorteile dieser neuen Konzepte.

Zur Umsetzung dieser Konzepte sind spinpolarisierte Ladungsträger in einem Halbleiter notwendig. Ein ferromagnetischer Halbleiter wäre eine Quelle für spinpolarisierte Ladungsträger. Allerdings stellt die Natur nur ferromagnetische Halbleiter, z.B. $CdCr_2Se_4$ [2], mit einer Curie-Temperatur deutlich unter Raumtemperatur zur Verfügung. Die Entwicklung und Erforschung verdünnter ferromagnetischer Halbleiter — hier wird ein Halbleiter mit magnetischen Ionen verdünnt — hat in den letzten Jahren aufgezeigt, dass es möglich ist, mit diesen neuen Materialen die Konzepte zu realisieren [1].

Die Manipulation magnetischer Eigenschaften von verdünnten ferromagnetischen Halbleitern über die aktive Veränderung der Ladungsträgerkonzentration wurde gezeigt [3]. Das strominduzierte Schalten von Domänenwänden in verdünnten ferromagnetischen Halbleitern mit einem Strompuls geringer Stromdichte [4] zeigen die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten. Ebenso lässt sich ein verdünnter ferromagnetischer Halbleiter als Quelle für polarisiertes Licht in einer Diode verwenden [5]. Die Integration verdünnter ferromagnetischer Halbleiter in Heterostrukturen mit normalen Halbleitern ist möglich. Spinpolarisierte Ströme im normalen Halbleiter bleiben für eine hinreichend lange Zeit oder Strecke spinpolarisiert. Messungen an GaAs ergeben, dass Strecken bis zu $100\,\mu$m möglich sind [6].

Dieser Vielzahl von spannenden Möglichkeiten steht ein erheblicher Forschungsbedarf in der Materialentwicklung gegenüber, um einen verdünnten ferromagnetischen Halbleiter mit einer Curie-Temperatur über Raumtemperatur zu synthetisieren. Die Curie-Temperatur eines ferromagnetischen Halbleiters ist abhängig von der Anzahl der eingebrachten magnetischen Ionen und der Anzahl der Ladungsträger [7, 8]. Um die Curie-Temperatur zu erhöhen, ist ein Weg das Erhöhen der Dotier-Konzentration des magnetischen Materials im Wirtsmaterial.

In der letzten Zeit zeigt sich ein gesteigertes Interesse an Halbleitern der vierten Hauptgruppe, insbesondere an Germanium [9, 10, 11, 12]. Tsui und Mitarbeitern [13] ist es gelungen, die Curie-Temperatur von Mangan dotiertem Germani-

um mit der Ko-Dotierung von Germanium mit Mangan und Kobalt von 116 K [9] auf 270 K zu erhöhen. Mit der Ko-Dotierung ist es möglich, die Konzentration des magnetischen Materials in der eptitaktischen Ge-Matrix zu erhöhen.

In dieser Arbeit wird untersucht, ob sich Eisen zur Ko-Dotierung von Mangan dotiertem Germanium eignet. Zunächst wird im Kapitel 2 der Stand der Entwicklung der verdünnten ferromagnetischen Halbleiter im allgemeinen und für Ge(Mn) im speziellen dargestellt. Es folgt ein Überblick über die theoretischen Beschreibungen verdünnter ferromagnetischer Halbleiter. Der Einfluss von Defekten und Fremdphasen auf die Eigenschaften eines ferromagnetischen Halbleiters wird daraufhin beschrieben. Die Mechanismen des elektrischen Transports in ferromagnetischen Halbleitern werden erläutert, wobei insbesondere auf den anomalen Halleffekt eingegangen wird.

Im Kapitel 3 wird die MBE-Anlage zur Herstellung der Ge(Mn,Fe)-Filme vorgestellt. Die Filme werden durch sequentielles Aufdampfen der einzelnen Elemente hergestellt. Anschließend werden die Methoden zur strukturellen Charakterisierung der hergestellten Filme dargestellt. Die magnetische Charakterisierung wird mit einem SQUID-Magnetometer durchgeführt, und der elektrische Transport wird mit dem van der Pauw-Verfahren analysiert.

Die Ergebnisse werden im Kapitel 4 präsentiert. Die Ko-Dotierung mit Eisen hat einen starken Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften. Es lassen sich zunächst Einschlüsse nachweisen, die durch eine Änderung des Herstellungsverfahrens und der Eisen- bzw. Mangan-Konzentration unterdrückt werden können. Bei den halbleitenden Filmen mit einer Curie-Temperatur von $T_C = 210\,\mathrm{K}$ lässt sich mit dem anomalen Halleffekt zwar eine Polarisation der Ladungsträger nachweisen, aber der Beweis, dass es sich um einen intrinsischen ferromagnetischen Halbleiter handelt, steht noch aus.

Die Diskussion der Resultate im Hinblick auf die in Kapitel 2 beschriebene Theorie und ein Ausblick bilden in Kapitel 5 den Abschluss.

Diese Arbeit wurde am Institut für Festkörperforschung/Elektronische Eigenschaften am Forschungszentrum Jülich erstellt.

2 Grundlagen

2.1 Ferromagnetische Halbleiter - ein Überblick

Die Koexistenz von ferromagnetischen und halbleitenden Eigenschaften in einem Material wurde bereits Ende der 60er Jahre an Europium-Chalkogeniden und halbleitenden Spinellen (z.B. $CdCr_2Se_4$) [2] nachgewiesen. In diesen Materialien ist das magnetische Ion periodisch im Kristallgitter angeordnet (siehe Abbildung 1). Die Austauschwechselwirkung zwischen benachbarten magnetischen Momenten wird über die Elektronen der halbleitenden Bänder vermittelt. Die Übergangstemperatur bei diesen ungewöhnlichen Materialen liegt unter 100 K, und eine Integration in die heutige Halbleitertechnologie ist durch die unterschiedliche Kristallstruktur eher unwahrscheinlich.

Verdünnte magnetische Halbleiter[1] bestehen aus einem halbleitenden Wirtsmaterial, zum Beispiel GaAs, InAs oder Ge, welches man mit magnetischen Ionen verdünnt, die in nicht korrelierter Weise die Kationen-Plätze des Wirtsmaterials besetzen. Am häufigsten wird Mangan verwendet, aber auch Chrom und Kobalt werden eingesetzt. Es besteht keine periodische Anordnung der magnetischen Ionen im Kristallgitter mehr, sondern eine zufällige Anordnung. Da die Löslichkeit von 3d-Übergangsmetallen in Halbleitern sehr gering ist, und es somit schnell zur Segregation kommt, ist die Herstellung solcher Materialien problematisch.

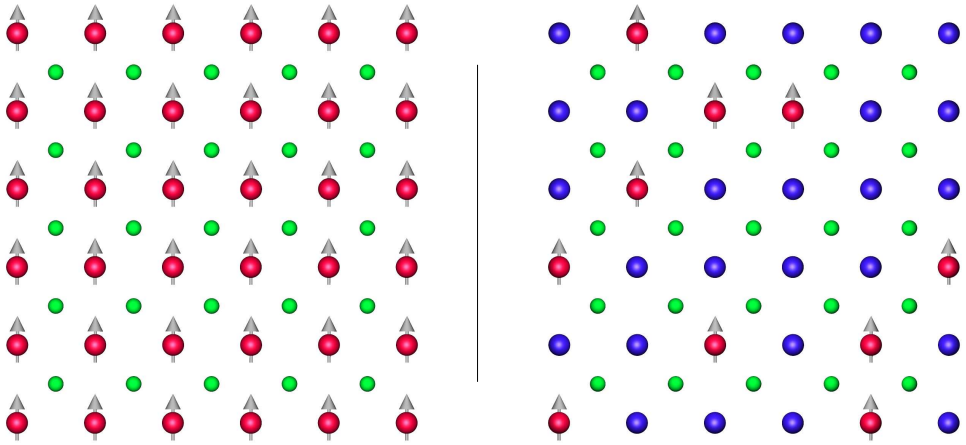

Abbildung 1: Ferromagnetischer Halbleiter - Verdünnter magnetischer Halbleiter: in einem verdünnten ferromagnetischen Halbleiter sind einige Kationen-Plätze des Wirtsmaterials unkorreliert mit magnetischen Ionen besetzt (blau: Anion, grün: Kation, rot: magnetisches Ion).

Anfang der 80er Jahre forschte man an Mangan-dotierten II-VI Halbleitern wie CdSe oder ZnTe. Ferromagnetismus wurde erst vor kurzem — jedoch nur bis

[1] **D**iluted **M**agnetic **S**emiconductors: DMS

einige Kelvin — beobachtet [14, 15]. Anfang der 90er Jahre gelang es Ohno und Mitarbeitern [16], Halbleiterverbindungen aus der dritten und fünften Hauptgruppe mittels Molekularstrahlepitaxie mit einigen Prozent Mangan zu verdünnen. Mit InAs als Wirtsmaterial wurde eine Curie-Temperatur von 7,5 K erreicht. Die epitaktischen (Ga,Mn)As-Filme zeigten zunächst bis 60 K Ferromagnetismus [17]. In einer späteren Veröffentlichung konnte die Übergangstemperatur auf 110 K erhöht werden [18]. Bedingt durch die geringe Löslichkeit von 3d-Elementen in Halbleitern, wurden die Filme im thermodynamischen Ungleichgewicht hergestellt. Eine für die Halbleiterherstellung ungewöhnlich niedrige Substrattemperatur von ca. 250°C wurde verwendet, um die im thermodynamischen Gleichgewicht bevorzugte stabile Fremdphase MnAs oder die Segregation von Mangan zu verhindern. Punktdefekte wie Mn auf Zwischen-Gitterplätzen oder As als Ga-Substitutionsatom werden bei diesen Bedingungen allerdings begünstigt (siehe Kapitel 2.4).

Das Verhalten des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur hängt sehr stark von der Konzentration des Mangans ab. Bei einer niedrigen Mn-Konzentration (bis ca. 3,5%) zeigt der (Ga,Mn)As-Film ein isolierendes Verhalten in dem Sinne, dass für $T \to 0$ der Widerstand *divergiert*[1]. Bei höheren Mangan-Konzentrationen ist der Film metallisch. Von dem Restwiderstand bei tiefen Temperaturen ausgehend steigt der Widerstand zunächst bis zur Übergangstemperatur und fällt dann wieder ab. Die Curie-Temperatur steigt bis zu einer Konzentration von 5,3% linear an und fällt dann wieder ab. Die (Ga,Mn)As-Filme zeigen einen ausgeprägten anomalen Hall-Effekt. Die Verbesserung des Wachstums bei niedriger Substrattemperatur und nachträgliches Anlassen bei moderaten Temperaturen erhöhten die Curie-Temperatur bisher auf $T_C = 173\,\mathrm{K}$ [19]. Die spontane Magnetisierung gegen die Temperatur ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Curie-Temperatur wurde anhand der inversen paramagnetischen Suszeptibilität (offene Kreise) aus dem Curie-Weiß-Gesetz bestimmt. Die Hystereseschleife, dargestellt im Bildeinsatz, wurde bei $T = 172\,\mathrm{K}$ aufgenommen.

Verdünnte magnetische Halbleiter auf oxidischer Basis wie ZnO, SnO_2 oder TiO_2 zeigen ebenfalls ferromagnetische Eigenschaften bis weit über Raumtemperatur. Nach Fukumura gibt es aber bisher kein einheitliches Bild, ob der Magnetismus nun intrinsisch ist oder von magnetischen Einschlüssen stammt [20].

2.2 Ge(Mn) - Stand der Forschung

Diese Promotion beschäftigt sich mit den Halbleitern der Gruppe IV als Hostmaterial. Aufgrund der direkten Integrierbarkeit in die derzeitige Halbleitertechnologie ist es höchst interessant, ferromagnetische Halbleiter aus der vierten Haupt-

[1] In der Literatur hat sich im Zusammenhang mit DMS folgende Definition etabliert:
metallisch: endlicher Restwiderstand für $T \to 0$
isolierend: der Restwiderstand divergiert für $T \to 0$.

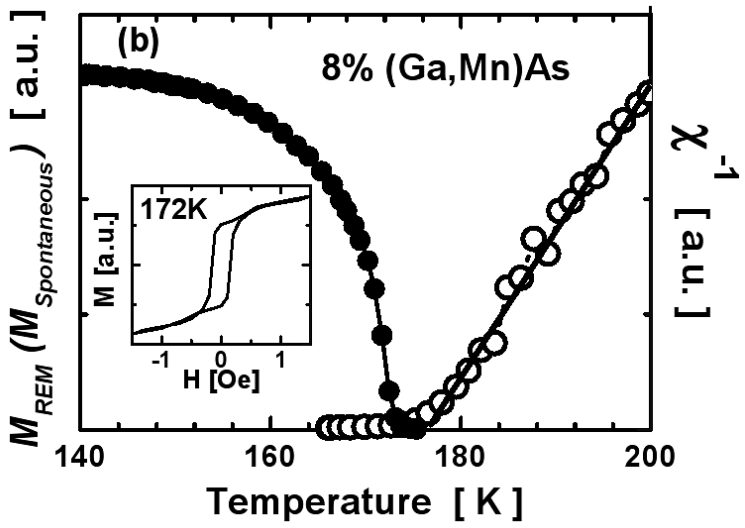

Abbildung 2: Temperaturabhängigkeit der remanenten Magnetisierung (Kreise) und inverse paramagnetische Suszeptibilität (offene Kreise) für eine (Ga,Mn)As Probe mit 8% Mangan (aus [19]). Der Einsatz zeigt eine Hystereseschleife bei T=173 K.

gruppe zu synthetisieren und zu untersuchen. Bisher gelang es nur mit Germanium, einen verdünnten ferromagnetischen Halbleiter herzustellen.

Anfang 2001 haben Park und Mitarbeiter [9] einen Ge(Mn)-Dünnfilm mittels Molekularstrahlepitaxie hergestellt. Bei Substrattemperaturen zwischen 250 K und 350 K wurden gleichzeitig Mn und Ge aufgedampft. Es wurde Ferromagnetismus bis ca. 300 K nachgewiesen. Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung zeigte außerdem einen Phasenübergang bei ca. 140 K. Diese Übergangstemperaturen deuten auf die Bildung der bekannten $Mn_{11}Ge_8$-Phase [21] hin. In einer Matrix aus einem ferromagnetischen Halbleiter Ge(Mn) wurde diese Phase in Form von Einschlüssen mit einem Durchmesser von ca. 10 nm identifiziert. Die Ladungsträger in den Proben sind Löcher und die Ge(Mn)-Filme zeigen nichtmetallisches Temperaturverhalten mit einer schwachen Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur.

In einer späteren Veröffentlichung [10] ist es Park und seinen Mitarbeitern gelungen, bei niedrigeren Substrattemperaturen als zuvor, einen einkristallinen Ge(Mn)-Film aufzudampfen. Die Curie-Temperatur steigt linear mit der Mn-Konzentration von 25 K bei 0,6 % bis auf 116 K bei 3,6 %. Das Verhalten der Magnetisierung mit der Temperatur unterscheidet sich deutlich von der temperaturabhängigen Magnetisierung des (Ga,Mn)As-Films (siehe Abbildung 3). Während der Temperaturverlauf der Magnetisierung in Abbildung 2 konvex ist und einer Brillouinfunktion ähnelt, hat der Temperaturverlauf der Magnetisierung des Ge(Mn)-Films konkaven Charakter. Auf die Mechanismen, die dieses unterschiedliche Magnetisierungsverhalten erklären, wird im Kapitel 2.3 eingegangen.

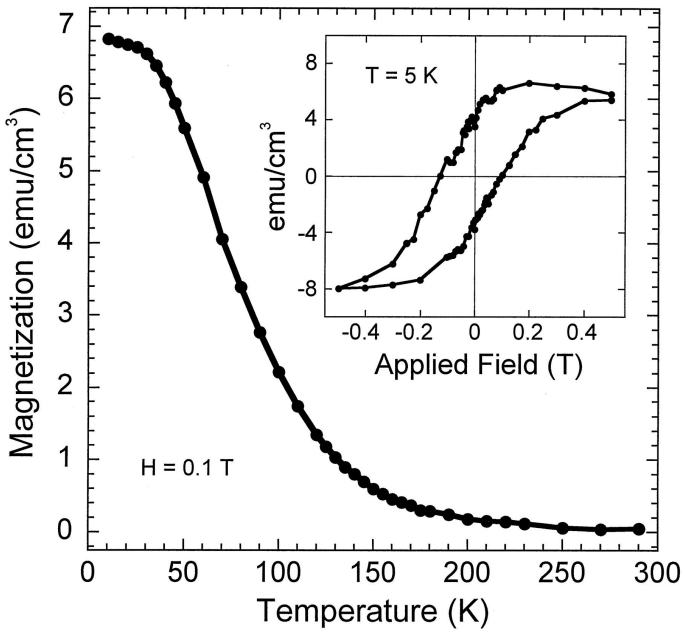

Abbildung 3: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung (bei 0,1 T) eines epitaktischen $Mn_{0,02}Ge_{0,98}$-Films (aus [10]). Der Einsatz zeigt die Hysteresekurve, die bei 5 K aufgenommen wurde.

Der Widerstand nimmt bei allen gezeigten Mn-Konzentrationen mit der Temperatur ab, und die Filme zeigen einen anomalen Hall-Effekt. Die in diesen Filmen gefundenen Ausscheidungen mit einem Durchmesser von $2-6$ nm und einer Mangan-Konzentration von $10-15\,\%$ lassen sich keiner bekannten Mn_xGe_y-Phase zuordnen. Theoretische Berechnungen ergeben, dass sich Mangan bevorzugt substitutionell im Ge-Gitter anordnet. Aus der Elektronenkonfiguration des atomaren Mn könnte man zunächst auf ein magnetisches Moment von $5\,\mu_B$ schließen, doch Berechnungen [10] ergeben ein magnetisches Moment von $3\,\mu_B$.

In einer aktuellen Veröffentlichung [11] werden die Ergebnisse von Park experimentell bestätigt. Allerdings findet bei Temperaturen unter 12 K ein weiterer Phasenübergang statt, der auf die Bildung von gebundenen magnetischen Polaronen hindeutet, auf die im Kapitel 2.3.2 in dieser Arbeit noch eingegangen wird.

Anhand der sogenannten Perkolationstheorie lässt sich dieser zweite Phasenübergang beschreiben. Pinto und Mitarbeiter [12] bestätigen die Anwendbarkeit des Polaronen-Modells, erhalten aber Phasenübergangstemperaturen, die von [10, 11] abweichen. Weitere Arbeiten [22, 23, 24, 25] mit Ge als Wirtsmaterial berichten von Phasenseparation und Clusterbildung mit bereits bekannten Ge(Mn)-Phasen (siehe Kapitel 2.4).

Der limitierende Faktor für die Curie-Temperatur ist die Mangan-Konzentration, die in das halbleitende Host-Material eingebaut werden kann, oh-

ne dass es zur Phasenseparation oder Segregation kommt. Durch Einbringen von zwei 3d-Elementen gelang es Tsui und Mitarbeitern [13], einen Ge(Mn,Co)-Film aufzudampfen, der eine Übergangstemperatur von etwa 270 K bei einer Metallkonzentration von insgesamt 15 % aufweist. Gitterverspannungen werden durch Ko-Dotieren im Germanium abgebaut und epitaktisches Wachstum wird stabilisiert [26]. Die Anwendbarkeit eines Germanium basierten Bauelements zeigte kürzlich Tsui an einem feldabhängigen Gleichrichter — einer Diode mit p-leitendem Ge(Mn,Co) und n-dotiertem Germanium [27].

In einer Erweiterung der Arbeiten von Park und Mitarbeitern wurden Ge(Mn)-Filme vorgestellt, die zusätzlich mit Chrom dotiert wurden [28]. Mit steigender Cr-Konzentration (und fixiertem Mn-Gehalt von 2,5 %) reduziert sich die Curie-Temperatur von ca. 120 K bei 0 % Chrom auf ca. 40 K bei 4 % Chrom. Gleichzeitig reduziert sich die Magnetisierung des Films um über 50 %.

2.3 Verdünnte Ferromagnetische Halbleiter - theoretische Modelle

Im folgenden Abschnitt werden die bisherigen theoretischen Ansätze zur Beschreibung eines verdünnten ferromagnetischen Halbleiters dargestellt. Das bislang akzeptierte Bild eines ferromagnetischen Halbleiters ist, dass lokale antiferromagnetische Kopplung der Ladungsträger (Löcher) mit den magnetischen Momenten des Mangans - durch die Hybridisierung der Wellenfunktion des p-artigen Valenzbandes und der 3d-Wellenfunktion des Mangans - die langreichweitige ferromagnetische Wechselwirkung verursachen.

Die direkte antiferromagnetische Kopplung zwischen zwei der Mn-Atome ist hier um ca. 2 Größenordnungen kleiner als die Wechselwirkung durch den Überlapp der p-d-Wellenfunktionen. Das Mn-Moment polarisiert seinerseits die Ladungsträger und koppelt somit ferromagnetisch an benachbarte Mn-Momente. Dies führt also insgesamt zu ladungsträger-induziertem Ferromagnetismus.

Es scheinen sich zwei theoretische Modelle zu etablieren, ferromagnetische Halbleiter zu beschreiben. Die erste Theorie ist ein Molekularfeld-Ansatz. Die Ladungsträger werden als delokalisiert, also als metallisch betrachtet, und die Wechselwirkung der polarisierten Ladungsträger auf den lokalisierten Spin wird durch ein Molekularfeld ersetzt.

In dem zweiten Ansatz, der Perkolationstheorie, angewandt auf gebundene magnetische Polaronen, werden die Ladungsträger nicht mehr als freie Ladungsträger behandelt, sondern als an Störstellen lokalisierte Ladungsträger. Das System ist also bei $T = 0\,\mathrm{K}$ isolierend. Die Kopplung der umgebenden Mn-Spins ist weiter antiferromagnetisch aber beschränkt sich auf den sogenannten Lokalisations-Schwellenwert a_B.

2.3.1 Molekularfeldnährung

Das Mangan, eingebaut auf den Kationen-Plätzen des GaAs, liefert zunächst ein magnetisches Moment durch seine halbgefüllte d-Schale (Elektronenkonfiguration Mn:[Ar]$3d^5 4s^2$). Außerdem ist Mangan im GaAs ein Akzeptor und liefert ein Loch.

Geht man von einem idealen System aus, d.h. vernachlässigt man sämtliche Unordnungseffekte, kann man die Kopplung der lokalen Mn-Momente über die Polarisation der delokalisierten Ladungsträger mit der RKKY[1]-Wechselwirkung beschreiben [29]:

$$H_i = \sum_{i \neq j} J_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \ , \tag{1}$$

mit der Kopplungsgröße

$$J_{i,j} \propto \frac{\sin(2k_F R) - (2k_F R)\cos(2k_F R)}{R^4} \ . \tag{2}$$

Der Fermi-Wellenvektor

$$k_F = (2\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \ , \tag{3}$$

bestimmt dabei die Oszillationsperiode der alternierenden Wechselwirkung. $R{=}|r_i - r_j|$ ist der Abstand der magnetischen Störstellen i und j voneinander. In einem Metall, z.B. Kupfer dotiert mit Mangan, ist die Ladungsträgerdichte $n \approx 8{,}5 \cdot 10^{22}/\mathrm{cm}^3$ um den Faktor 250 größer als z.B. in (Ga,Mn)As mit einer Löcherkonzentration von $p \approx 3{,}5 \cdot 10^{20}/\mathrm{cm}^3$.

In Abbildung 4 ist die RKKY-Wechselwirkung für den Fall Kupfer(schwarz) und den Fall GaAs(rot) dargestellt. Durch die unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen ändert sich die Periode der sogenannten Friedeloszillation.

In einem realen System ist aber die Ladungsträgerkonzentration n_c durch Kompensations-Effekte (siehe Kapitel 2.4) um Größenordnungen kleiner als die Mn-Spinkonzentration n_i. Der mittlere Abstand zweier Mn-Spin lässt sich schreiben als $\overline{R} \propto n_i^{-\frac{1}{3}}$, sodass

$$k_F \cdot \overline{R} \propto \left(\frac{n_c}{n_i}\right)^{\frac{1}{3}} \ll 1 \ . \tag{4}$$

Dietl und Mitarbeiter [30] zeigen, dass die RKKY-Wechselwirkung in der Näherung kleiner Ladungsträgerkonzentrationen ferromagnetisch ist und die Friedeloszillationen sich herausmitteln, sodass eine ferromagnetische Komponente übrig bleibt. In diesem Fall lässt sich der verdünnte ferromagnetische Halbleiter mit dem einfacheren Zener-Modell [31] beschreiben, das ursprünglich für Metalle konzipiert war. Es beschreibt die Austausch-Wechselwirkung zwischen Leitungselektronen und lokalisierten magnetischen Momenten.

[1] **R**uderman, **K**ittel, **K**asuya, **Y**osida

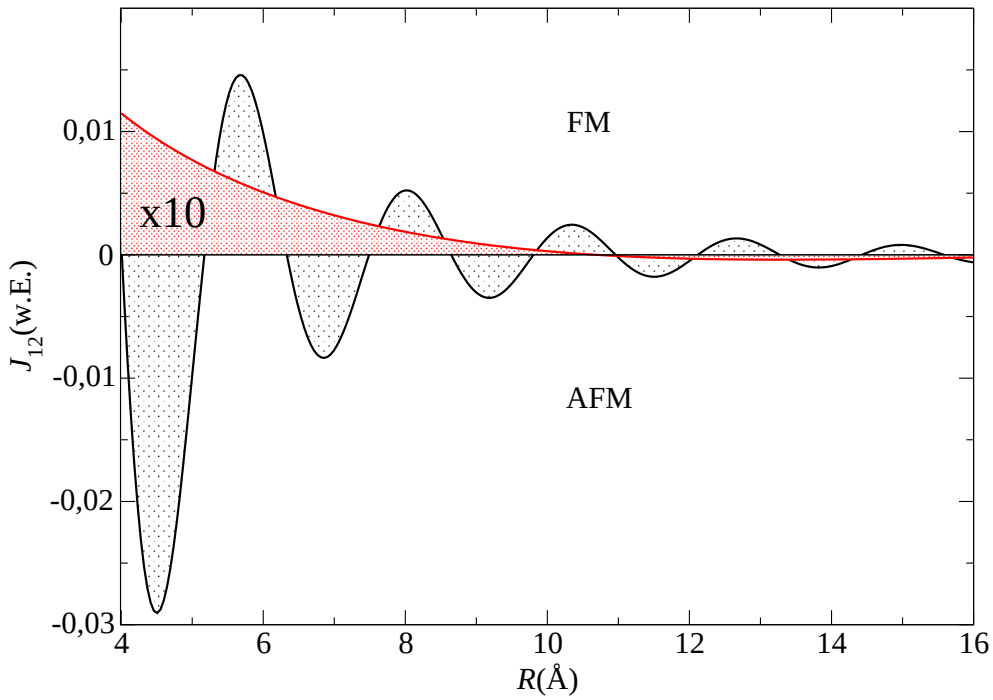

Abbildung 4: Die Kopplungskonstante J_{12} der RKKY-Wechselwirkung zweier magnetischer Störstellen mit dem Abstand R in einem Metall(schwarz) und in einem Halbleiter(rot). Die Kopplungskonstante für den Halbleiter ist mit dem Faktor 10 skaliert. Die Oszillationsperiode der alternierenden Wechselwirkung hängt von der Ladungsträgerkonzentration ab.

Dietl und Mitarbeiter [7] haben nun dieses Modell erweitert (Spin-Bahn-Kopplung, komplexe Bandstruktur) und auf verdünnte ferromagnetische Halbleiter mit Zinkblende-Struktur angewandt. Neben der effektiven, über Ladungsträger vermittelten ferromagnetischen Kopplung der Mn-Spins werden die Curie-Temperatur, die Sättigungsmagnetisierung sowie der Temperaturverlauf des magnetischen Moments berechnet. Die experimentellen Ergebnisse für das metallische $Ga_{0,947}Mn_{0,053}As$ ließen sich hiermit in einem bestimmten Parameterbereich erklären [32]. Mit den experimentell bestimmten Werten der Ladungsträgerkonzentration ($p = 3{,}5 \cdot 10^{20}\mathrm{cm}^{-3}$) ergibt dieses Modell ein $T_C = 128\,\mathrm{K}$. Die spontane Magnetisierung setzt im Experiment bei $T_C = 110\,\mathrm{K}$ ein. Allgemein ist die Curie-Temperatur in diesem Fall proportional zur Zustandsdichte der Ladungsträger an der Fermikante:

$$D(E_F) \propto E_F^{1/2} \propto n_c^{1/3}\,, \tag{5}$$

und lässt sich darstellen als:

$$T_C \propto J^2 \cdot n_c^{1/3} \cdot n_i\,. \tag{6}$$

Die Vorhersagen, die aus diesem Modell hervorgehen, beschränken sich auf eine geringe Ladungsträgerkonzentration und auf delokalisierte – also *metalli-*

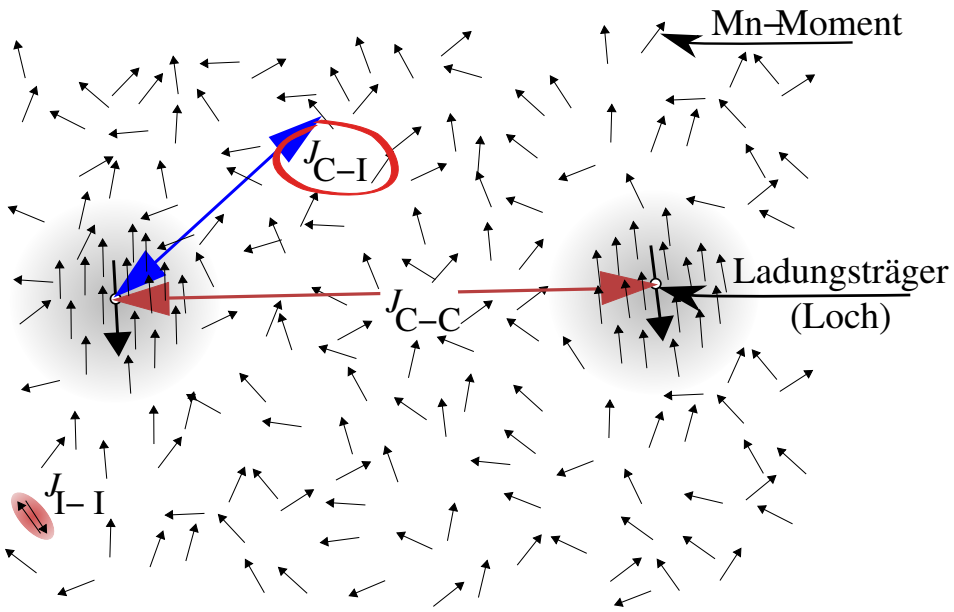

Abbildung 5: Polaronen-Modell: Die Konzentration der Ladungsträger ist gering im Vergleich zur Konzentration der Mn-Momente. Die lokalisierten Löcher sind umgeben von einer Vielzahl von Mn-Momenten. Die antiferromagnetische Kopplung der Ladungsträger mit den Mn-Momenten J_{C-I} beschränkt sich auf einen bestimmten Radius, der mit fallender Temperatur zunimmt. Die sogenannten *gebundenen magnetischen Polaronen* bilden ab der Curie-Temperatur T_C einen System überspannenden ferromagnetischen Cluster. Die antiferromagnetische Mn-Mn-Wechselwirkung J_{I-I} und die antiferromagnetische Wechselwirkung der Ladungsträger miteinander J_{C-C} kann vernachlässigt werden.

sche – Ladungsträger. Das Sarma und Mitarbeiter haben mit einer dynamischen Molekularfeld-Theorie eine qualitative Studie zur Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von verdünnten ferromagnetischen Halbleitern erstellt [8] und bestätigen qualitativ die von Dietl und Mitarbeitern [30] errechneten Abhängigkeiten.

2.3.2 Perkolation gebundener magnetischer Polaronen

Der wesentliche Unterschied zur Molekularfeldnäherung ist, dass nun die Ladungsträger nicht mehr als freies Elektronengas betrachtet werden, sondern als an Störstellen stark lokalisierte Ladungsträger. Bei $T = 0\,\mathrm{K}$ ist das System also ein Isolator. Diese stark lokalisierten Ladungsträger der Konzentration n_c werden nun von einer großen Anzahl magnetischer Ionen, z.B. Mn, mit der Konzentration n_i umgeben. Sowohl die magnetischen Momente als auch die Ladungsträger verteilen sich zufällig über das Gitter (siehe Abbildung 5). Dieses Modell impliziert also den Faktor Unordnung, der in der Molekularfeldnäheung nicht berücksichtigt wurde. Es gibt nun drei voneinander unabhängige Mechanismen mit unterschiedlichen

charakteristischen Längen, mit denen die Löcher bzw. Mn-Momente wechselwirken können [33]. Die Wechselwirkung der lokalisierten Störstellen miteinander, die Wechselwirkung der magnetischen Ionen miteinander sowie die Wechselwirkung zwischen dem lokalisierten Spin eines Lochs mit dem magnetischen Moment der Ionen werden im Folgenden kurz beschrieben, wobei sich aus der letzten Wechselwirkung die Curie-Temperatur bestimmen lässt [34].

Die lokalisierten Löcher (das magnetische Mn-Moment wird nicht berücksichtigt) können sich direkt über eine Störstellen-Störstellen Wechselwirkung gegenseitig beeinflussen und würden antiferromagnetisch koppeln, wenn es keine weiteren Wechselwirkungen gäbe.

Der zweite Mechanismus bewirkt, dass sich direkt benachbarte Mn-Momente antiparallel ausrichten. Die charakteristische Längenskala beträgt hier einige Angström. Solange diese Längenskala klein ist, verglichen mit den anderen Längenskalen des Systems, kann diese Wechselwirkung vernachlässigt werden.

Da die Dichte der magnetischen Momente n_i durch Kompensationseffekte viel größer ist als die Anzahl der Ladungsträger n_c, kann man annehmen, dass $\mathrm{a}_B^3 \cdot n_c \ll 1$. Mit einer typischen Abklinglänge von $a_B \approx 10\,\text{Å}$ ergibt sich eine Anwendbarkeit dieses Modells ab einer Ladungsträgerkonzentration von $n_c \ll 10^{21}\mathrm{cm}^{-3}$.

Bei der dritten Wechselwirkung spielt der gleiche Mechanismus eine Rolle, der schon der Ausgangspunkt für das Molekularfeld-Modell war. Die Spins der Löcher richten sich antiferromagnetisch zu den Mn-Momenten aus. Da die Löcher lokalisiert sind, geschieht dies in einem charakteristischen Radius, der proportional von der Abklinglänge der Wellenfunktion des Ladungsträgers a_B abhängt. Dieses Konstrukt, also ein lokalisierter Ladungsträger mit einer großen Anzahl polarisierter magnetischer Momente, bezeichnet man als ein *gebundenes magnetisches Polaron* [35]. Der Radius dieses Polarons vergrößert sich mit fallender Temperatur wie

$$R_p(T) \propto \ln(\frac{1}{T}) \; . \tag{7}$$

Überlappen sich ab einer bestimmten Temperatur zwei Polaronen-Sphären, so richten sie ihre magnetischen Momente parallel aus, da nun beide lokalisierten Löcher mit den Mn-Spins in dem sich überlappenden Bereich antiferromagnetisch wechselwirken. Die übrigen magnetischen Mn-Momente sind im wesentlichen frei. Verringert man die Temperatur T oder erhöht die Konzentration der Ladungsträger n_c, so überlappen sich eine immer größere Anzahl von Polaronen-Sphären, bis das gesamte betrachtete System eine magnetische Vorzugsrichtung hat und einen unendlichen Cluster ergibt. Das Problem des ferromagnetischen Phasenübergangs bei einem System aus gebunden magnetischen Polaronen lässt sich somit zurückführen auf das Problem sich überlappender Sphären, welches aus der Perkolationstheorie [34, 36] bekannt ist.

Ausgangspunkt ist der Hamiltonoperator

$$\mathbf{H} = \sum_{j,k} J_{j,k} \cdot \mathbf{S}_k \mathbf{s}_j \ . \tag{8}$$

Dabei sind $\mathbf{S}_k$ bzw. $\mathbf{s}_j$ die Spinoperatoren des Lochs und des Mn-Spins. Das Matrixelement $J_{j,k}$ der Loch/Mn-Moment Wechselwirkung lässt sich darstellen als

$$J_{j,k} = J_0 \cdot \exp\left(-2 \cdot \frac{R_{jk}}{a_B}\right) , \tag{9}$$

wenn der Abstand zwischen Loch und Mn-Spin R_{jk} beträgt. Kaminski und Das Sarma [34] erhalten als Temperatur $T_{2p}(r)$, bei der die Spins zweier Polaronen mit dem Abstand r stark wechselwirken

$$T_{2p}(r) \sim a_B \sqrt{r n_i} \cdot sS \cdot |J_0| \exp\left(-r/a_B\right) , \tag{10}$$

wobei s und S die Absolutwerte des Mn- bzw. Loch-Spins sind. Der maximale Abstand, bei dem die zwei Polaronen noch stark korreliert sind, lässt sich unter Zuhilfenahme der Perkolationstheorie berechnen. Daraus folgt dann die Curie-Temperatur als

$$T_C \sim a_B \sqrt{n_i} n_c^{-1/6} \cdot s\, S \cdot |J_0| \exp\left(-\frac{0{,}86}{a_B \sqrt[3]{n_c}}\right) . \tag{11}$$

Die relativen Anteile der Magnetisierung des Gesamtsystems, getrennt nach Löcher- und Mn-Magnetisierung, ist in Abbildung 6 gegen die normierte Temperatur dargestellt. Der Beitrag der Löcher ist durch die gestrichelte Linie aufgezeigt, wobei der Anteil der Löcher an der Gesamtmagnetisierung allerdings gering ist. Dass die relative Mn-Magnetisierung einen stark konkaven Charakter hat, hat folgenden Grund: Wenn die Polaronen-Sphären sich überlappen, sodass ein systemüberspannendes Polaronensystem entsteht, sind viele der Mn-Momente noch außerhalb des Polarisationsradius eines lokalisierten Lochs. Bei Erniedrigung der Temperatur wächst der Polaronenradius, bis schließlich alle Mn-Momente in ein Polaron integriert sind. Die relative Magnetisierung ist abhängig von dem Parameter $a_B^3 \cdot n_c$ und lässt sich darstellen als

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \nu\left(0{,}86 + \left(a_B^3 \cdot n_c\right)^{1/3} \ln \frac{T_C}{T}\right) , \tag{12}$$

wobei $\nu(y)$ eine universelle Funktion aus der Perkolationstheorie ist und das Clustervolumen der sich überlappenden Sphären ergibt. Diese Funktion ist nur abhängig vom Produkt des Durchmessers der Sphären und der Kubikwurzel der Konzentration der Cluster $(a_B^3 \cdot n_c)$.

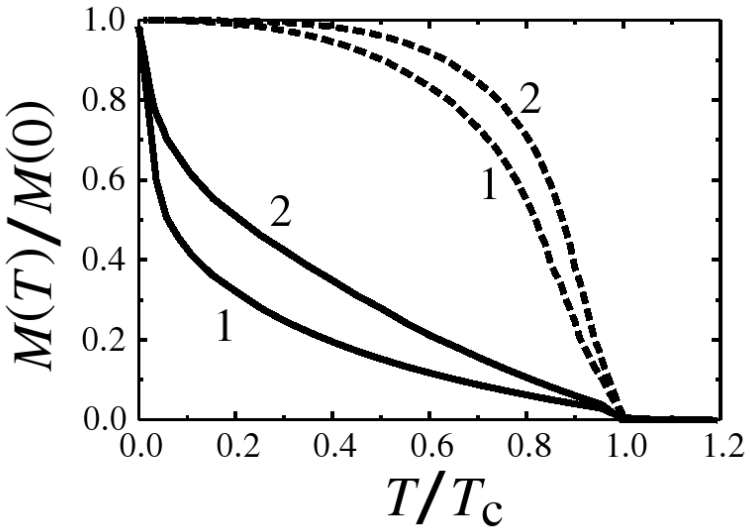

Abbildung 6: Relative Magnetisierung gegen relative Temperatur: die Magnetisierung der Mn-Momente (durchgehend) ist normiert auf die Magnetisierung der Mn-Momente bei $T = 0$; die Magnetisierung der Löcher ist auf die Magnetisierung der Löcher bei $T = 0$ normiert (gestrichelt) und hat einen kleinen(!) Anteil an der Gesamtmagnetisierung . Der Temperaturverlauf ist für $a_B^3 \cdot n_c = 5 \cdot 10^{-3}$ (1) und $a_B^3 \cdot n_c = 5 \cdot 10^{-2}$ (2) dargestellt(aus [34]).

In den letzten beiden Abschnitten wurden zwei theoretische Modelle skizziert, die die Magnetisierung und die Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Konzentration der magnetischen Momente verdünnter ferromagnetischer Halbleiter beschreiben. Dabei wurden zwei Extremsituationen heraus gegriffen. Zum einen wurde die Unordnung vernachlässigt und ein delokalisiertes Ladungsträgergas angenommen, zum anderen wurde ein stark lokalisiertes System angenommen, bei dem die Unordung mit einbezogen ist. Zwischen den beiden Modellen gibt es eine Vielzahl anderer Ansätze und Erweiterungen, auf die hier nicht weiter eingegangen werden kann.

Eine *realistische* Beschreibung eines verdünnten ferromagnetischen Halbleiters liegt wahrscheinlich irgendwo zwischen den dargestellten Modellen und wird von Materialklasse zu Materialklasse zu adaptieren sein. Im experimentellen Teil dieser Arbeit wird versucht, das untersuchte System aufgrund der Messergebnisse in diese theoretischen Modelle einzuorden.

2.4 Defekte in verdünnten Ferromagnetischen Halbleitern

Den optimalen ferromagnetischen Halbleiter würde man erhalten, wenn die Konzentration der magnetischen Ionen sehr hoch wäre, und dieses Mangan sich substitutionell an einem bestimmten Gitterplatz des Hostmaterials befände. Bei

(Ga,Mn)As wird der Ga-Platz substituiert und bei Ge(Mn) bleibt ja nur der Ge-Platz.

Diese Situation lässt sich aber nur schwerlich erreichen. Da 3d-Elemente in Halbleitern nur eine geringe Löslichkeit besitzen, muss die Temperatur bei der Herstellung niedrig gehalten werden, um metallische Ausscheidungen zu verhindern. Durch die niedrige Temperatur beim Herstellen der Filme ist allerdings eine hohe Defektdichte (Leerstellen und im Falle von (Ga,Mn)As Arsen-Antistrukturdefekte) im reinen Halbleiter zu erwarten [37]. Bei der Herstellung von (Ga,Mn)As lässt sich ebenfalls eine hohe Dichte von Arsen-Antistrukturdefekten identifizieren [38].

Diese Defekte haben zur Folge, dass die durch das substitutionelle Mangan induzierten Löcher kompensiert werden, da Arsen-Antistrukturdefekte einen zweifachen Donator-Zustand erzeugen. Wie gesagt, ist die Situation bei Ge(Mn) einfacher, da hier per Definition keine Antistrukturdefekte auftreten können.

Eine weitere Defektstruktur ist das interstitielle Mangan. Bei (Ga,Mn)As sind nun zwei Positionen für das Mangan möglich. Die Arsen-koordinierte ist von der chemischen Umgebung der Substitutionellen gleich, unterscheidet sich aber in der Übernächsten-Nachbar-Umgebung. Energetisch ungünstiger ist dabei die Gallium-koordinierte Zwischenposition [39]. Beide Zwischenpositionen agieren ebenfalls als zweifacher Donator und kompensieren somit die durch das substitutionelle Mangan geschaffenen Löcher.

Durch die Coulomb-Kraft haben substitutionelles und interstitielles Mn die Tendenz, direkt benachbarte Positionen einzunehmen und ihre Spins durch Superaustausch antiferromagnetisch auszurichten [40]. Die so eingebauten Mn-Anteile haben somit auch keinen Beitrag zum ferromagnetischen Signal. Experimentell werden zwischen $10-20\%$ Mn in Zwischenpositionen bei (Ga,Mn)As-Filmen beobachtet [41,42], sodass das gesamte Magnetisierungsdefizit bis zu 50% betragen kann [43]. Der Anteil von aktivem Mangan in Ge(Mn)-Filmen wird bei Park und Mitarbeitern [10] mit $45-60\%$ und bei Li [11] sogar nur mit ca. 33% angegeben, wenn der theoretisch berechnete Wert von $3\,\mu_B$ pro Mn-Atom angenommen wird.

2.5 Mn_xGe_y-Phasen

Die Dotierung im ferromagnetischen Halbleiter mit z.B. Mn-Atomen liegt im Prozent-Bereich. Die Löslichkeit von Mn in Germanium beträgt aber maximal $4{,}4 \cdot 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}$ und liegt somit einige Größenordnungen unter dem erforderlichen Bereich. Als Konsequenz dieser maximalen Löslichkeit synthetisiert man Ge(Mn) Filme unter Nichtgleichgewichtsbedingungen, also Niedrig-Temperatur MBE. Wie im Abschnitt 2.2 bereits erwähnt, gibt es Ge(Mn)-Phasen, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht bilden. Im Folgenden werden die zwei stabilsten Mn_xGe_y-Phasen kurz charakterisiert.

- Die $Mn_{11}Ge_8$-Phase hat einen Mangananteil von 57,9 at%, ist antiferroma-

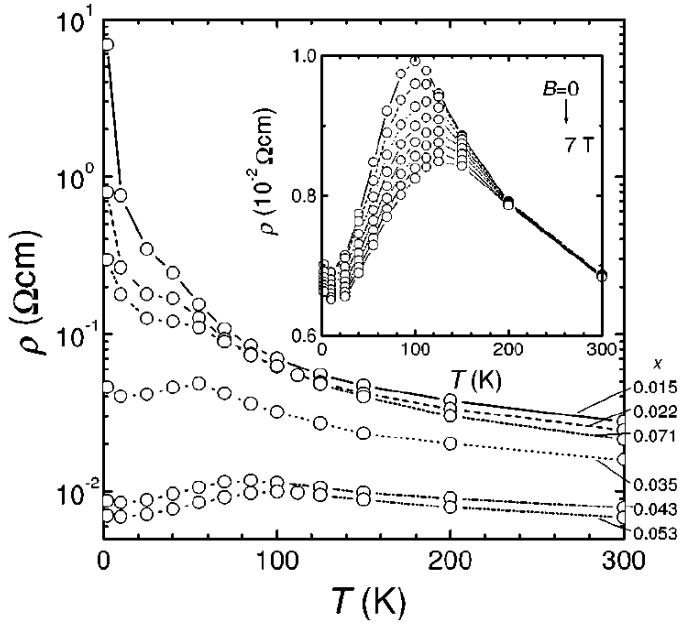

Abbildung 7: Die spezifischen Widerstände von (Ga,Mn)As zeigen eine nichttriviale Abhängigkeit von der Temperatur und von der Mn-Konzentration (1,5 % – 7,1 %). Bei niedriger Mn-Konzentration divergiert der Widerstand bei kleinen Temperaturen exponentiell. Im mittleren Konzentrationsbereich ist die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes schwach *isolierend*. Der Film mit 7,1 % Mn ist wieder isolierend (aus [32]).

gnetisch unter einer Temperatur von 150 K und ferromagnetisch zwischen 150 K und 274 K [21]. Das magnetische Moment beträgt 0,05 μ_B pro Mn-Atom. Die Kristallstruktur ist orthorhombisch.

- Die Mn_5Ge_8-Phase hat einen Mangananteil von 62,5 at% und ist ferromagnetisch bis 300 ± 14 K. Das magnetische Moment beträgt $2{,}6 \pm 0{,}5$ mu_B pro Mn-Atom.Die Kristallstruktur ist hexagonal [44, 45].

2.6 Elektrischer Transport in verdünnten ferromagnetischen Halbleitern

In diesem Abschnitt werden die elektrischen Transporteigenschaften eines verdünnten ferromagnetischen Halbleiters dargestellt. Zunächst wird die Abhängigkeit des Schichtwiderstandes von der Temperatur diskutiert und anschließend der Halleffekt betrachtet.

Wie zu Beginn schon erwähnt, zeigen die spezifischen Widerstände eine nichttriviale Abhängigkeit von der Mn-Konzentration und von der Temperatur. Es lassen sich drei Bereiche feststellen (siehe Abbildung 7).
Bei einer Mn-Konzentration von unter 3% ist der (Ga,Mn)As-Film isolierend. Der

Widerstand divergiert für T$\rightarrow$ 0 und fällt exponentiell mit der Temperatur ab. Das deutet auf eine Lokalisierung der Ladungsträger hin, sodass der Ladungstransport über Carrier-Hopping erfolgt [32].

Bei Mn-Konzentrationen über 3 % hat das System metallischen Charakter in dem Sinne, dass der Widerstand für $T \rightarrow 0$ endlich ist und keine starke Temperaturabhängigkeit zeigt. Dieser endliche Widerstand steigt bis zur Curie-Temperatur an, da es vermehrt zur Streuung der delokalisierten Ladungsträger an den magnetischen Momenten kommt. Nach dem Erreichen des ungeordneten Zustandes bei T_C fällt der Schichtwiderstand wieder invers proportional mit der Temperatur ab [32], was typisch für Systeme nahe des Metall-Isolator-Übergangs ist [46]. Eine weitere Erhöhung der Mn-Konzentration auf 7,1 % erhöht die Defektkonzentration und Unordnung, sodass das System wieder in den isolierenden Zustand übergeht.

Das in Kapitel 2.3.2 beschriebene Modell gebundener magnetischer Polaronen lässt sich als Ausgangspunkt für die qualitative Beschreibung der Transporteigenschaften in einem System mit an den Störstellen lokalisierten Ladungsträgern anwenden, wo die Konzentration der Ladungsträger n_c viel kleiner ist als die Konzentration der magnetischen Momente n_i [47].Der Lokalisationsradius der Löcher ist somit kleiner als der charakteristische Abstand zweier Pinning-Zentren.

Anschaulich kann man sich ein System vorstellen, das aus drei Untersystemen besteht. Das erste System ist das Ladungsträgersystem, bestehend aus Löchern, welches sich in einer Potentiallandschaft bewegt. Diese Potentiallandschaft, das zweite System, wird beeinflusst durch Defekte und Defektstrukturen. Das dritte System ist die magnetischen Landschaft bestimmt durch die Mn-Spins.

Der Verlauf des Widerstandes gegen die Temperatur wird durch die Wechselwirkung dieser drei Systeme bestimmt und ist qualitativ in der Abbildung 8 dargestellt. Bei Temperaturen $T \ll T_C$ – die Probe besteht zum größten Teil aus sich überlappenden magnetischen Polaronen – wird der Transportprozess überwiegend durch thermisch aktiviertes nearest-neighbour-carrier-hopping in einen polarisierten Bereich realisiert. Der Widerstand hängt somit exponentiell von der Temperatur ab [47] (siehe Abbildung 8)

$$\rho \propto \exp\left(\frac{E_{hop}}{k_B T}\right) . \tag{13}$$

Die Aktivierungsenergie E_{hop} erhält einen zusätzlichen Beitrag, wenn die Temperatur im Bereich T_C liegt. Die magnetischen Polaronen überlappen sich gar nicht mehr oder kaum noch, sodass ein Hüpfprozess in einen unpolarisierten Bereich am wahrscheinlichsten ist. Durch die unterschiedliche Polarisation der ungeordneten Mn-Momente ist ein zusätzlicher Energieaufwand E_{pol} erforderlich (siehe Abbildung 8)

$$\rho \propto \exp\left(\frac{E_{hop} + E_{pol}}{k_B T}\right) . \tag{14}$$

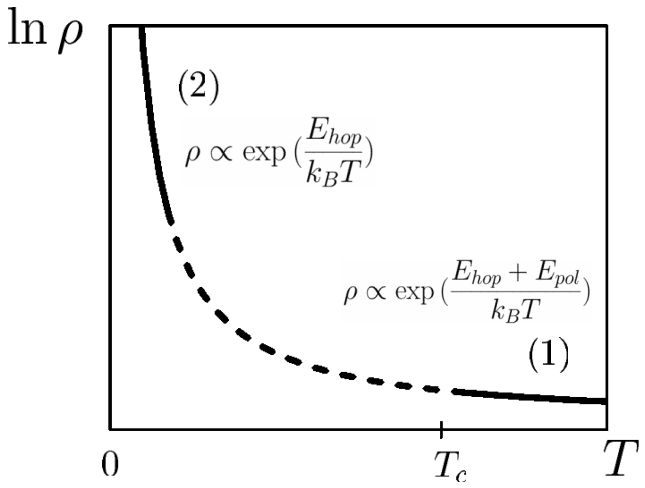

Abbildung 8: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes: Die Aktivierungsenergie E_{hop} der Hüpfprozesse erhält bei Temperaturen über T_C einen zusätzlichen Term E_{pol}, da die Hüpfprozesse in einen unpolarisierten Bereich der Probe am wahrscheinlichsten sind (aus [48]).

In dem Zwischenbereich (siehe Abbildung 8) ist nach Kaminski und Das Sarma [47] der Widerstandsverlauf monoton. Die Verringerung der Energie durch das Ansteigen der Magnetisierung mit fallender Temperatur für einen Hüpfprozess wird durch den Anstieg der Aktivierungsenergie mit fallender Temperatur kompensiert.

Wie in Abschnitt 2.3.2 gesehen, hängt die Curie-Temperatur von der Konzentration der magnetischen Momente ab. Um also ein höheres T_C zu bekommen, möchte man höhere Mn-Konzentrationen implementieren. Ab einem bestimmten Punkt gilt dann aber die im vorherigen Abschnitt gemachte Annahme nicht mehr, dass $a_0^3 n_i \ll 1$ ist, also der Lokalisationsradius der Löcher kleiner ist als der charakteristische Abstand zweier Pinning-Zentren.

Kaminski und Das Sarma [47] beschreiben ein Modell mit einer hohen Ladungsträgerkonzentration (also auch hoher Defektkonzentration), in dem es Bereiche im System gibt, in denen sich Defekte zu Clustern gruppieren [47]. Monte-Carlo-Simulationen bestätigen diese Annahme und zeigen, dass sich Defekte durch elektrostatische Wechselwirkung schon beim Aufwachsen zu Clustern formieren [49].

Innerhalb dieser inhomogen verteilten Defektcluster sind die Ladungsträger delokalisiert. Durch die Ausdehnung der Wellenfunktion des Loches über den Cluster-Bereich ist die Coulombenergie, die ein anderes Loch davon abhält, sich in diesem Bereich aufzuhalten, reduziert. Es können also auch mehrere Löcher einen Cluster bevölkern, die sich frei innerhalb eines Clusters bewegen können. Zwischen zwei Clustern findet der Transport wieder über Carrier-Hopping statt.

Befindet sich das System knapp oberhalb der Curie-Temperatur, so sind die

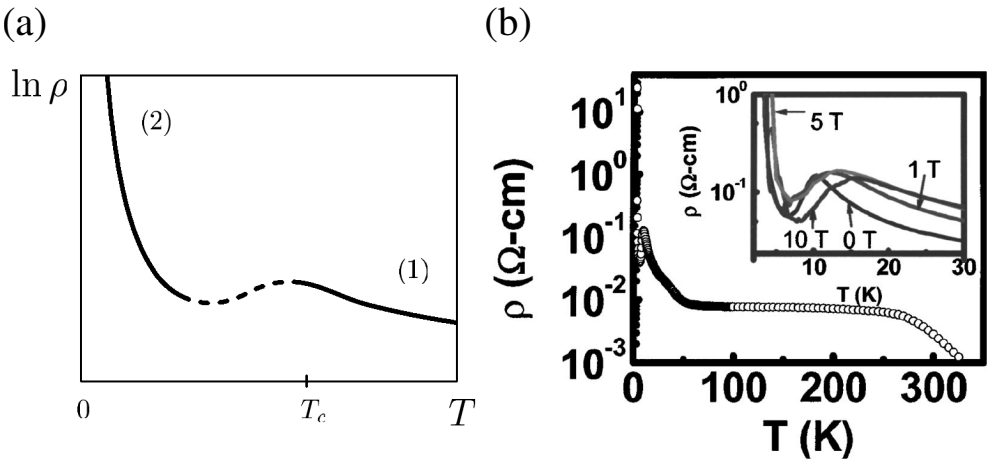

Abbildung 9: Unordnung mit Konsequenzen: (a) Eine inhomogene Defektverteilung verursacht die Gruppierung von Ladungsträgern in Cluster. Transport- und magnetische Perkolation koinzidieren, und der Widerstand verringert sich unterhalb der Curie-Temperatur(aus [47]). Experimentell zeigt sich (b) die Signatur eines Perkolationsüberganges an einem Ge(Mn)-Film (aus [25]).

magnetischen Momente im Cluster überwiegend parallel ausgerichtet. Die Ausrichtung der Cluster untereinander ist aber nicht zwingend parallel, da für diese Wechselwirkung gerade die Ladungsträger verantwortlich sind. Die Aktivierungsenergie E_{hop} für einen Hüpfprozess von Cluster zu Cluster ist dadurch signifikant höher als bei einem Transportprozess, der zwischen zwei parallel magnetisierten Clustern stattfindet.

Die parallele Ausrichtung tritt dann ein, wenn die Curie-Temperatur unterschritten wird. Die Polaronen wachsen mit fallender Temperatur (siehe Gl.7), bis sie sich überlappen. Der Pfad der magnetischen Perkolation stimmt mit dem Transportpfad überein, und der Widerstand wird dadurch merklich kleiner. Bei weiterem Abkühlen ($T \ll T_C$) wächst der Widerstand wieder exponentiell mit fallender Temperatur an, da die Aktivierungsenergie für den Hoppingprozess exponentiell in den Widerstand eingeht.

Erst kürzlich haben Li und Mitarbeiter dieses Modell experimentell bestätigt [25]. Der untersuchte Ge(Mn) Film mit ca. 5 % Mangan zeigt, wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt, zwei Phasenübergänge, wobei der Phasenübergang bei 12 K mit der Perkolation im Magnetismus und im Transport identifiziert wird(Abbildung 9). Der zweite Phasenübergang bei höherer Temperatur ist nach Li der Punkt, bei dem die Defekt-Cluster mit mehreren Löchern ferromagnetisch werden.

2.6.1 Halleffekt

Der Halleffekt [50], entdeckt 1879 von Edwin Hall, ist eine einfache Methode, grundsätzliche Eigenschaften von Halbleitern, wie die Art der Ladungsträger, die

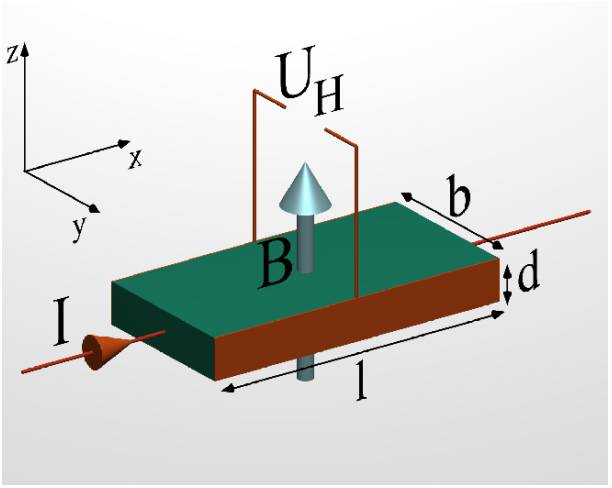

Abbildung 10: Ein dünner Film (mit den Abmessungen l,b und d) wird von einem Strom I durchflossen. Das Magnetfeld B senkrecht zur Probenoberfläche lässt auf die Ladungsträger die Lorentzkraft wirken. Im Gleichgewicht bildet sich senkrecht zum Strom und Magnetfeld eine Hallspannung U_H aus, die die Lorentzkraft kompensiert.

Konzentration der Ladungsträger und, zusammen mit dem spezifischen Widerstand, die Beweglichkeit der Ladungsträger zu messen. Handelt es sich bei dem Messobjekt um ein ferromagnetisches Material, so kommt zu dem normalen Halleffekt noch ein zusätzlicher Beitrag hinzu, der anomale Halleffekt.

Fließt durch ein Material(Metall, Halbleiter) ein Strom I und liegt ein Magnetfeld B senkrecht zu diesem Strom an, so erfahren die Ladungsträger durch die Lorentzkraft

$$\mathbf{F} = q \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \tag{15}$$

eine Ablenkung, die senkrecht zum Strom und zum Magnetfeld ausgerichtet ist. Dabei ist q die Ladung der Ladungsträger und $\mathbf{v}$ deren Driftgeschwindigkeit.

Bei dem in Abbildung 10 dargestellten Schema fließt ein Strom in x-Richtung, und die Ladungsträger werden durch das angelegte Magnetfeld in z-Richtung in die y-Richtung abgelenkt. Es baut sich somit eine Hallspannung U_H auf, die der Lorentzkaft entgegen gesetzt ist und diese im Gleichgewicht kompensiert. Die Hallspannung lässt sich schreiben als:

$$U_H = E_y \cdot b \; . \tag{16}$$

Im Gleichgewicht der Kräfte gilt also

$$E_y \cdot q = q \cdot v_x \cdot B_z = q \cdot \frac{U_H}{b} \; . \tag{17}$$

Der eingeprägte Probenstrom I lässt sich schreiben als

$$I = n \cdot v_x \cdot q \cdot bd \Leftrightarrow v_x \cdot q = \frac{I}{n \cdot bd} \; , \tag{18}$$

wenn n die Ladungsträgerdichte ist. Somit ergibt sich

$$U_H = \frac{1}{nq} \cdot \frac{I \cdot B_z}{d} = R_0 \cdot \frac{I \cdot B_z}{d} \,, \tag{19}$$

als Zusammenhang zwischen der Hallspannung U_H und dem Probenstrom I.

Die normale Hallkonstante

$$R_0 = \frac{1}{n \cdot q} \,, \tag{20}$$

ist eine Materialkonstante und hängt nur von der Ladungsträgerdichte n und dem Vorzeichen der Ladung q ab. Ist der spezifische Widerstand ρ bekannt, lässt sich die Beweglichkeit μ der Ladungsträger berechnen

$$\mu = R_0/\rho \,. \tag{21}$$

2.6.2 Anomaler Halleffekt

Betrachtet man jetzt den Fall eines ferromagnetischen Materials, so ergibt sich phänomenologisch folgendes Bild (siehe Abbildung 11). Im kleinen Magnetfeld steigt die Hallspannung zunächst ungewöhnlich steil an, gefolgt von einem zweiten linearen Anstieg bei stärkeren Magnetfeldern mit kleinerer Steigung. Dieser erste steile Anstieg lässt sich nicht durch die Lorentzkraft erklären. Insgesamt lässt sich der Hallwiderstand $R_{Hall} = U_H/I$ darstellen als

$$R_{Hall} = R_0 \cdot B + R_S \cdot M \,. \tag{22}$$

Dabei ist M die Magnetisierung und R_S die anomale Hallkonstante.

Die Ursache für diesen *anomalen* Halleffekt, der bereits im Jahre 1930 beschrieben wurde [51], wird noch immer diskutiert. Klar ist, dass der anomale Halleffekt eine Folge der Spin-Bahn Kopplung ist. Somit lässt sich das Auftreten des anomalen Halleffekts als Spinpolarisation der Ladungsträger deuten.

Es werden zwei Mechanismen aufgezeichnet, die, bedingt durch die spontane Magnetisierung der Probe eine zusätzliche Hallspannung hervorrufen. Die beiden Mechanismen legen Streuung an Störstellen zugrunde.

skew[1]-scattering

Durch die Spin-Bahn Kopplung erhält man mit der klassischen Boltzmanngleichung asymmetrische Streuung der polarisierten Ladungsträger an einem Störpotential [53]. Die einfallende Trajektorie und die Trajektorie nach dem Streuprozess schließen einen Winkel δ ein (siehe Abbildung 12). Es baut sich somit eine

[1] skew: asymmetrisch, schief

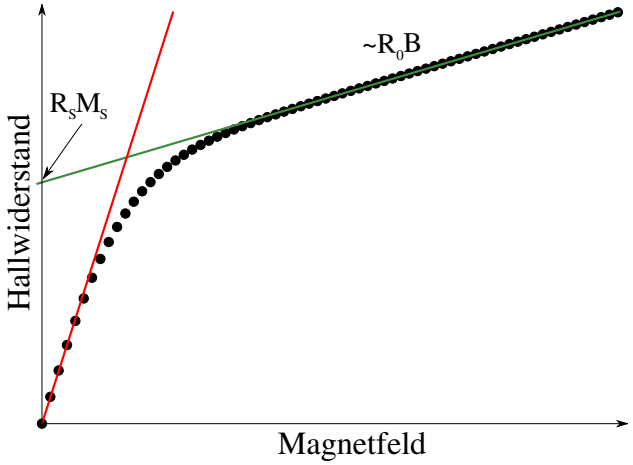

Abbildung 11: Der Hallwiderstand(schematisch) R_{Hall} eines Ferromagneten ist abhängig vom angelegten Magnetfeld B. Der steile Anstieg bei kleinen Magnetfeldern rührt von der Magnetisierung her (M_S ist die spontane Magnetisierung). Diesen Beitrag nennt man anomalen Halleffekt. Ist die Magnetisierung gesättigt, lässt sich die normale Hallkonstante R_0 bestimmen.

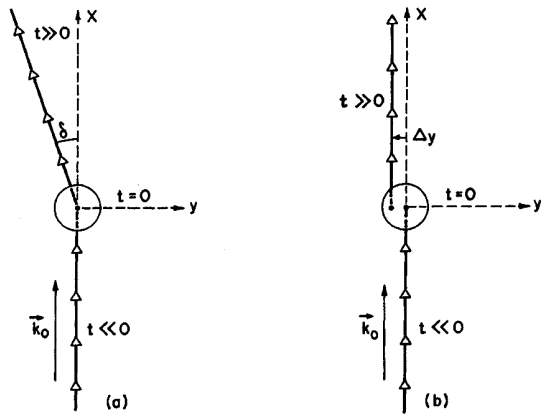

Abbildung 12: Schematische Darstellung: asymmetrische Streuung von polarisierten Ladungsträgern an Störstellen, verursacht durch die Spin-Bahnkopplung: (a)skew-scattering: Einfallendes und ausfallendes Elektron schließen einen Winkel δ ein; (b) side-jump: die quantenmechanische Beschreibung ergibt einen Versatz des Massezentrums des Wellenpaketes um Δy. Beide Mechanismen verursachen eine zusätzliche Hallspannung (aus [52]).

zusätzliche Hallspannung auf. Der anomale Hallkoeffizient ist proportional zum Schichtwiderstand:

$$R_S \propto \rho \ , \tag{23}$$

In der Literatur hat sich die Bezeichnung skew-scattering für diesen Mechanismus etabliert.

side-jump scattering

Die quantenmechanische Beschreibung der Streuung eines Elektrons in Form eines Wellenpaketes an einem Störstellenpotenzial ergibt einen Versatz der Elektronentrajektorie nach dem Streuereignis in y-Richtung. Der anomale Hallkoeffizient hängt quadratisch vom Widerstand des Systems ab [52]

$$R_S \propto \rho^2 \ . \tag{24}$$

In Abbildung 12 sind die beiden Mechanismen schematisch dargestellt. Der Spin des Elektrons ist in z-Richtung ausgerichtet, und der Eingangsimpuls des Elektrons weist in x-Richtung. In einem realen System überlagern sich die beiden Streumechanismen, sodass sich die Hallkonstante als

$$R_S = a \cdot \rho + b \cdot \rho^2 \ , \tag{25}$$

schreiben lässt, wobei sich noch kein einheitliches Bild herausgestellt hat, welcher Mechanismus die Hallkonstante dominiert [54, 18].

3 Experimentelles

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Probenherstellung und der Charakterisierung der hergestellten Filme. Zunächst wird die zur Herstellung der Proben benutzte Aufdampfanlage mit ihren Analyse- und Charakterisierungsmöglichkeiten beschrieben. Anschließend werden kurz die Messverfahren und benötigten Systeme zur strukturellen und magnetischen Charakterisierung dargestellt. Die van der Pauw-Methode und der Transport-Messplatz werden anschließend vorgestellt. Schließlich wird explizit die Herstellung der Proben besprochen.

3.1 Molekularstrahlepitaxie

Es gibt verschiedene Verfahren, epitaktische Schichten herzustellen, z.B. Flüssigphasenepitaxie, metallorganische Gasphasenepitaxie (MOCVD) oder Molekularstrahlepitaxie. Zur Herstellung der Ge(Mn,Fe)-Proben wurde das Verfahren der Molekularstrahlepitaxie, kurz MBE[1], ausgewählt, da in der Arbeitsgruppe bereits ein breites, fundiertes Wissen in der Herstellung von epitaktischen Schichtsystemen besteht. Die Eigenschaft *epitaktisch* bedeutet, dass eine von einem Substrat vorgegebene Kristallstruktur von den aufwachsenden Schichten adaptiert wird. Man unterscheidet dabei zwischen Homo- und Heteroepitaxie. Entweder ist die aufwachsende Schicht aus dem gleichen Material, oder sie unterscheidet sich vom Substrat.

Durch thermisches Verdampfen hochreiner Materialien mit einem Elektronenstrahl, der auf das zu verdampfende Material gelenkt wird, wird ein Molekularstrahl erzeugt. Charakteristisch für die Molekularstrahlepitaxie ist deshalb die niedrige kinetische Energie der auftreffenden Atome von ca. $E_{kin} \approx 0{,}1\,\mathrm{eV}$. Die daraus resultierende geringe Mobilität der auftreffenden Atome kann durch eine Erhöhung der Substrattemperatur kompensiert werden. Die Atome haben somit die Möglichkeit, sich über Stufenkanten zu bewegen, um so ein lagenweises Wachstum zu erreichen. Außerdem verhindert die niedrige kinetische Energie beim Auftreffen eine Beschädigung der Kristallstruktur. Ein weiteres Merkmal der MBE ist die niedrige Depositionsrate von $0{,}1 - 1\,\text{Å/s}$. Sie gibt den auftreffenden Atomen genügend Zeit, um sich auf der Oberfläche einkristallin zu arrangieren.

Eine notwendige Vorraussetzung, um die gerade angesprochenen Vorteile für ein kristallines Wachstum zu nutzen, ist der niedrige Hintergrunddruck, bei dem das Aufdampfen geschieht. Bei einem Restgasdruck von $p = 1 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{mbar}$ wird die Konzentration der chemischen Verunreinigungen in der aufgedampften Schicht so gering wie möglich gehalten.

Der technologische Aufwand, um Ultrahochvakuum[2] zu erzeugen, ist enorm. Auch die Effizienz dieser Herstellungsmethode ist durch die niedrige Aufdampfrate und die technisch bedingte kleine Probengröße gering. Für die Industrie ist

[1] **M**olecular **B**eam **E**pitaxy

[2] Ultrahochvakuum=UHV: $p < 10^{-9}\,\mathrm{mbar}$

dieses Verfahren uninteressant (hier wird eher MOCVD benutzt), es spielt aber in der Forschung eine wesentliche Rolle. Reproduzierbarkeit, chemische Reinheit sowie Einkristallinität stehen hier im Vordergrund.

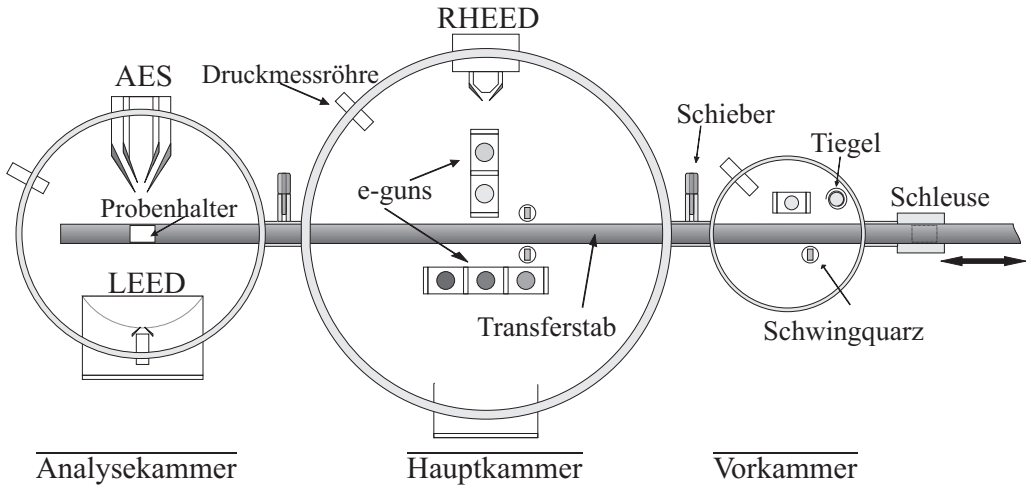

Abbildung 13: Aufsicht auf die MBE-Anlage (schematisch). Standardanalyse-Methoden wie LEED, RHEED und AES stehen zur Verfügung. In der Hauptkammer lassen sich aus zwei Elektronenstrahlverdampfern insgesamt fünf Materialien verdampfen.

Die MBE-Anlage

Die MBE-Anlage besteht aus drei Kammern (siehe Abbildung 13), die mit einem langen motorgesteuerten Transferstab befahren werden können, ohne das Vakuum zu unterbrechen. Der Probenhalter am Ende des Transferstabes lässt sich über ein ohmsches Heizelement bis ca. 700 °C heizen. Die Schleuse ist differenziell gepumpt, sodass man mit wenig Aufwand das Substrat in die Anlage transferieren kann.

In der Vorkammer ($p < 10^{-7}$ mbar) wird oberflächliches Wasser durch leichtes Erhitzen vom Substrat desorbiert. Außerdem befinden sich hier eine Elektronenkanone und ein Tiegel, mit denen man Materialien (Au, ZnS) zum Schutz der evaporierten Schichten vor dem Ausbauen verdampfen kann.

In der Hauptkammer ($p < 10^{-10}$ mbar) stehen insgesamt fünf Materialien zur Verfügung. Der Schlitten der Drei-Tiegel-Kanone lässt sich von außen an die drei Tiegelpositionen verschieben. Gegenüber befinden sich zwei Elektronenkanonen, für die aber nur ein Netzteil bereitgestellt ist. Die Schichtdicken werden hier, wie auch in der Vorkammer, über geeichte Schwingquarzmonitore bestimmt.

Der Abstand des Substrats von den Verdampferquellen beträgt ca. 60 cm und ist so groß, dass die Quellen als Punktquellen angesehen werden können. Dadurch ist eine homogene Aufdampfrate über den Substratbereich von $10 \times 10\,\mathrm{mm}^2$ garantiert.

Als Analysemöglichkeit steht in der Hauptkammer ein RHEED[1]-System zur Verfügung. In der Analysekammer ($p < 10^{-9}$ mbar) lassen sich mit dem LEED[2]- und AES[3] -System weitere Analysen durchführen.

3.2 in-situ Charakterisierung

3.2.1 LEED

Eine Standardmethode zur in-situ Oberflächenstrukturanalyse bei epitaktischen Schichtsystemen ist die Beugung niederenergetischer Elektronen ($20 - 500\,\mathrm{eV}$) an den hergestellten Filmen [55]. Die thermisch erzeugten Elektronen werden beschleunigt und parallel zur Schichtnormalen auf die Probe fokussiert. Eine Gitteroptik filtert die inelastisch gestreuten Elektronen heraus. Die rückwarts gestreuten Elektronen werden elektrostatisch zum Leuchtschirm hin beschleunigt und geben ein Abbild des reziproken Raumes des Kristalls. Da die Elektronen nur eine geringe Ausdringtiefe von einigen Monolagen haben, beschränkt sich der reziproke Raum auf zwei Dimensionen. Aus den Punkten des dreidimensionalen reziproken Kristallgitters werden dadurch Stäbe. Die Schnittpunkte dieser Stäbe mit der Ewaldkugel ergeben das Beugungsbild.

Durch die Geometrie des LEED-Systems besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen dem reziproken Raum und den Reflexen auf dem Leuchtschirm. Der Leuchtschirm hat die Form einer Halbkugel mit der Probe als Zentrum. Die Schnittpunkte der Ewaldkugel mit den Stäben werden unverzerrt abgebildet. Somit lassen sich die Kristallstruktur und die Kristallorientierung der Probenoberfläche bestimmen.

Je schärfer und kreisförmiger ein Beugungsreflex ist, desto perfekter ist die Oberfläche ausgebildet. Eine schnelle Qualitätskontrolle der aufgedampften Schichten ist somit möglich. Durch den senkrechten Einfall der Elektronen auf die Probenoberfläche lässt sich ein LEED-Bild allerdings nicht während des Aufdampfens aufnehmen.

3.2.2 RHEED

Eine weitere Methode zur Oberflächenstrukturanalyse ist die Beugung hochenergetischer Elektronen an der Oberfläche. Der Vorteil dieser einfachen Analysemethode ist, dass aufgrund der Anordnung der Elektronenkanone und des Fluoreszensschirms diese Analyse während des Wachstums durchgeführt werden kann. Dazu wird ein fokussierter Elektronenstrahl unter einem kleinen Einfallswinkel ($1 - 2°$ zur Probenoberfläche) auf die Probenoberfläche gelenkt, und die elastisch gestreuten Elektronen werden mit dem Leuchtschirm sichtbar gemacht.

[1] RHEED: Reflection High Energy Electron Diffraction
[2] LEED: Low Energy Electron Diffraction
[3] AES: Auger-Electron Spectroscopy

Aufgrund des streifenden Einfalls beträgt die Eindringtiefe in die Probe nur einige Monolagen, was die Oberflächensensitivität sicherstellt. Es lassen sich Aussagen treffen, ob das Wachstum zwei oder ob dreidimensionalen Charakter hat, oder die Probenoberfläche z.B. stark gestuft ist [55]. Damit die Komponente der *de Broglie* Wellenlänge der Elektronen senkrecht zur Kristalloberfläche im Bereich der Gitterkonstanten liegt, muss die Energie der einfallenden Elektronen aufgrund des geringen Einfallwinkels im Bereich von $E = 10\,\mathrm{kV}$ liegen. Durch die hohe Energie der gestreuten Elektronen entfällt die Nachbeschleunigung zum Leuchtschirm hin.

3.2.3 AES

Mit der Auger-Elektronen-Spektroskopie lässt sich in-situ eine chemische Analyse der Probenoberfläche durchführen. Sie basiert auf der strahlungsfreien Relaxation eines Lochs in ein Rumpfniveau, welches durch Einstrahlen von Elektronen (mit einer typischen Energie von $3 - 5\,\mathrm{keV}$) entsteht [56]. Die sogenannten Auger-Elektronen besitzen ein elementspezifisches Energiespektrum im Bereich von $20 - 1800\,\mathrm{eV}$. Sie kommen daher aus den oberen Atomlagen der Probe. Die Auger-Elektronen addieren sich auf einem riesigen Untergrund aus inelastisch gestreuten Elektronen, sodass ein differenziertes Spektrum mittels Lock-In Technik aufgenommen wird. Anhand von tabellierten AES-Referenzspektren [57] werden die Proben-Spektren ausgewertet.

3.3 ex-situ Charakterisierung

3.3.1 Röntgenbeugung: XRD[1] und XRR[2]

Röntgenbeugung ist ein weit verbreitetes Verfahren zur strukturellen Charakterisierung kristalliner Filme, wobei dieses Verfahren Informationen über die langreichweitige Ordnung in der Probe gibt [58]. Wird der einfallende Röntgenstrahl an parallelen Gitterebenen reflektiert, so ergibt die Analyse des spekularen Reflexes ($\Theta_{\mathrm{ein}} = \Theta_{\mathrm{aus}}$) ein scharfes Intensitätsmaximum, wenn die Bragg-Bedingung $n\lambda = 2d\sin(\Theta)$ erfüllt ist. Sind der Winkel Θ des einfallenden Lichts zur Schichtebene und die Wellenlänge der Röntgenstrahlung bekannt, so lässt sich mit dem Braggschen Gesetz der Abstand d dieser Gitterebenen bestimmen. Die Auflösung von Abständen im interatomaren Bereich erfordert, dass der Betrag des Wellenzahlübertragungsvektors $\mid \vec{q} \mid = \mid \vec{f}_i - \vec{f}_f \mid \approx 1\,\mathrm{\AA}^{-1}$ ist. Die Vektoren $\vec{f}_i$ und $\vec{f}_f$ sind die Wellenzahlvektoren des einlaufenden und des auslaufenden Lichts. Erfüllt wird diese Bedingung bei der hier verwendeten Wellenlänge ($\mathrm{Cu\text{-}K}_\alpha = 1{,}542\,\mathrm{\AA}$) für große Einfallswinkel.

[1] XRD: X-ray diffraction
[2] XRR: X-ray reflection

Geht man über zu kleinen Einfallswinkeln ($\Theta_{ein} < 5\,^\circ$), so lassen sich die Abstände der Netzebenen nicht mehr auflösen. Jetzt oszilliert aber die Intensität des spekulären Strahls mit dem Einfallswinkel. Der Grund ist die Interferenz des an der Grenzfläche Film/Substrat und an der Grenzfläche Vakuum/Film reflektierten Lichtstrahls. Dieses Verfahren kann auch für Schichtsysteme angewandt werden. Die kürzeste Oszillationsperiode der Intensität des spekulär reflektierten Strahls entspricht dann der Gesamtschichtdicke.

Die vom Institut fur Elektronische Materialien zur Verfügung gestellte Röntgenanlage ist ein Philips X'pert MRD Diffraktometer, das über eine Kupfer-Röntgenquelle verfügt. Für die strukturelle Analyse wurden $\Theta - 2\Theta$-Messungen in einem Winkelbereich von $\Theta = 20 - 120^\circ$ durchgeführt. Die Reflektivität wurde zusammen mit Dr. Paul an einem Reflektometer der Firma BRUKER gemessen, das vom Institut für Streumethoden des IFF zur Verfügung gestellt wurde.

3.3.2 Magnetometrie

Die Magnetisierung der Probe wird mit einem kommerziellen SQUID[1]-Magnetometer[2] bestimmt. Grundlage dieses Magnetometers ist ein supraleitendes Quanten-Interferometer (SQUID) bestehend aus zwei Josephson-Kontakten in Form eines supraleitenden Rings, der an zwei Stellen durch einen dünnen isolierenden Bereich (sogenannte weaklinks) unterbrochen ist. Der Ring wird also in zwei Bereiche aufgeteilt.

Die Cooper-Paare in den Supraleitern können durch eine Einteilchen-Wellenfunktion dargestellt werden. Ist die Barriere hinreichend dünn, können die Cooper-Paare über die isolierende Barriere tunneln und sorgen somit für einen Suprastrom der Form

$$I = I_C \cdot \sin \Delta\varphi \qquad \text{(DC-Josephson-Effekt)}\,, \tag{26}$$

mit der Phasendifferenz $\Delta\varphi$ der beiden Wellenfunktionen. Übersteigt der von außen aufgeprägte Strom die kritische Stromstärke I_C des Josephson-Kontaktes, wird ein Teil des Stroms von normalleitenden Elektronen getragen, sodass ein Spannungsabfall U über die Josephson-Kontakte zu messen ist. Die Phasendifferenz $\Delta\varphi$ erhält dadurch einen zeitabhängigen Term:

$$I = I_C \cdot \sin\left(\Delta\varphi_0 + \frac{2e}{\hbar} U \cdot t\right) \qquad \text{(AC-Josephson-Effekt)}\,. \tag{27}$$

Es fließt also ein Wechselstrom der Frequenz

$$f = \frac{2e}{h} U. \tag{28}$$

[1] **S**uperconducting **QU**antum **I**nterference **D**evice, SQUID
[2] MPMS7-Quantum Design

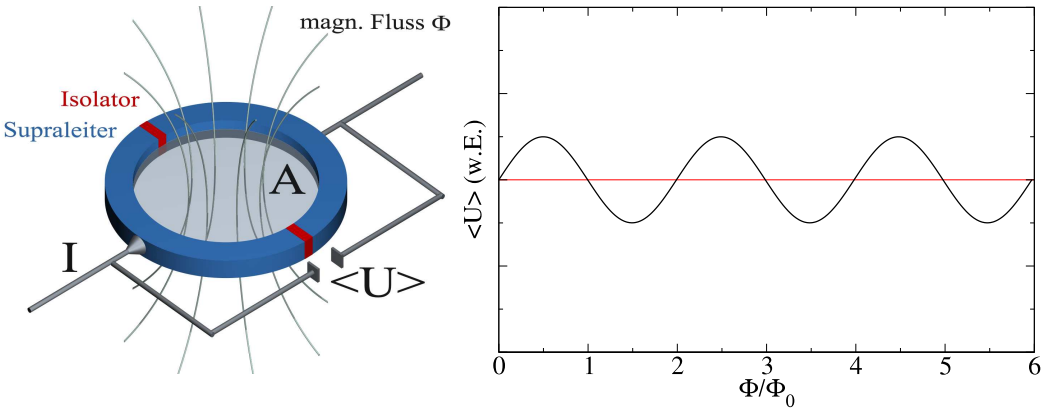

Abbildung 14: Schematische Darstellung eines SQUIDS, das die Fläche A umschließt. Für einen Strom $I > I_C$ ist der mittlere Spannungsabfall $< U >$ abhängig vom magnetischen Fluss durch die Fläche A, die das SQUID einschließt.

Ein weiteres Phänomen dient nun der Messung eines magnetischen Flusses. Der von einem supraleitenden Ring eingeschlossene magnetische Fluss kann nur ein ganzzahliges Vielfaches des magnetischen Flussquants $\phi_0 = 2e/h$ sein. Bei einem SQUID ergibt sich somit ein zusätzlicher Strom, der im Supraleiter fließt, um entweder den magnetischen Fluss auf das nächsthöhere oder auf das nächsttiefere ganzzahlige Flussquantum zu bringen.

Die abfallende *mittlere* Spannung $< U >$ an einem SQUID – betrieben über der kritischen Stromstärke I_C der Josephson-Kontakte – ist moduliert mit der Anzahl der im Ring mit der Fläche A eingeschlossenen Flussquanten ϕ_0 (siehe Abbildung 14).

In ein Magnetometer eingebaut, ist das SQUID meistens nicht am Probenort gelegen, sondern der magnetische Fluss wird über Induktionsspulen in das SQUID induziert. Da man auch an Messbereichen interessiert ist, die größer sind als ein Flussquant, wird das SQUID im Messbetrieb als Nulldetektor verwendet. Werden die am Probenort über die Induktionsspule ins SQUID induzierten Ströme durch eine Gegenkopplungsspule kompensiert, so lässt sich anhand des Spannungsabfalls über diese Gegenkopplungsspule die Magnetisierung bestimmen. Da die SQUID-Magnetometrie ein integrales Messverfahren ist, wird die Magnetisierung des Substrats mitgemessen und muss bei der Auswertung berücksichtigt werden.

3.3.3 Messmethode nach van der Pauw

Zur Bestimmung der Transporteigenschaften der Ge(Mn,Fe)-Filme wird das van der Pauw-Verfahren angewandt [59]. Charakteritische Größen wie der spezifische Widerstand ρ, die Ladungsträgerkonzentration n oder p und die Beweglichkeit der Ladungsträger μ lassen sich hiermit bestimmen.

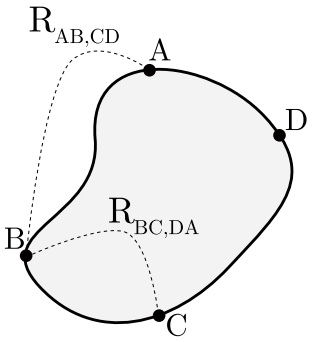

Abbildung 15: Transportmessung nach van der Pauw: Ein geschlossener dünner Film der Dicke d mit beliebigem Umriss wird mit vier Punktkontakten A,B,C in D an beliebigen Orten auf der Umrisslinie, also auf dem Rand der Probe, versehen. Durch Messen der Widerstände $R_{AB,CD}$ und $R_{BC,DA}$ lässt sich mit dem van der Pauw-Theorem der spezifische Widerstand berechnen.

Dabei betrachtet man einen geschlossenen, dünnen Film mit der Schichtdicke d mit einem beliebigen Umriss und vier Punkt-Kontakten A,B,C und D an beliebigen Orten des Umrisses, also auf dem Rand der Probe (Abbildung 15). Prägt man von Kontakt C nach Kontakt D einen Strom I_{CD} ein und bestimmt die Potentialdifferenz zwischen den Kontakten A und B, so erhält man den Widerstand

$$R_{AB,CD} = \frac{U_{AB}}{I_{CD}} \, . \tag{29}$$

Auf die gleiche Art und Weise lässt sich $R_{BC,DA}$ bestimmen.

Das van der Pauw-Theorem besagt nun, dass der spezifische Schichtwiderstand $\rho = \rho_S \cdot d$ durch die Gleichung

$$\exp\left(-\frac{\pi \, R_{AB,CD}}{\rho_S}\right) + \exp\left(-\frac{\pi \, R_{BC,DA}}{\rho_S}\right) = 1 \, , \tag{30}$$

bestimmt ist. Ein umstellen der Gleichung ergibt

$$\rho_S = \frac{\pi}{\ln 2} \, \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \, f(r) \, , \tag{31}$$

wobei f eine Funktion des Widerstandsverhältnisses $r = R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ ist. Die Funktion f muss der Gleichung

$$\frac{r-1}{r+1} = \frac{f(r)}{\ln(2)} \cosh^{-1}\left[\frac{\exp(\ln(2)/f(r))}{2}\right] , \tag{32}$$

genügen und lässt sich numerisch mit einem Iterationsverfahren berechnen [60].

Die Hallkonstante R_0 lässt sich jetzt durch Messung des Widerstandes $R_{AC,BD}$ bei einem angelegten Magnetfeld B parallel zur Schichtnormalen mit

$$R_0 = \frac{R_{AC,BD}(0) - R_{AC,BD}(B)}{B} \, , \tag{33}$$

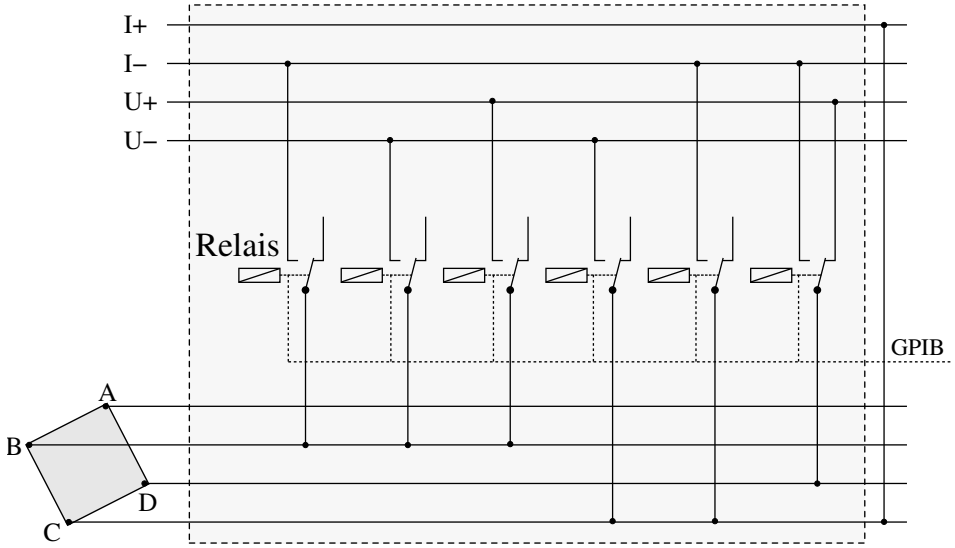

Abbildung 16: Kontaktierung der quadratischen Probe für die Widerstandsmessungen. Das Relais ermöglicht das automatisierte Messen des Hall- und des spezifischen Widerstandes.

bestimmen. Hierbei ist aber darauf zu achten, dass das Magnetfeld die Probe sättigt, da ansonsten der anomale Halleffekt (siehe Kapitel 2.6.2) die Berechnung der Ladungsträgerdichte und der daraus folgenden Größen verfälscht.

Zur Vorbereitung der Messung wird eine zuvor quadratisch ($3 \times 3\,\mathrm{mm}^2$) geschnittene Probe auf eine Platine geklebt, die dann später mit einem IC-Sockel auf den Probenstab für den Kryostaten gesteckt wird.

Die Probe wird in den vier Ecken mit einem Ultraschall-Wedge-Bonder kontaktiert. Dabei ist darauf zu achten, dass die Drähte mit einem Durchmesser von $25\,\mu\mathrm{m}$ so nahe wie möglich in den Ecken positioniert werden, damit Fehlinterpretationen bedingt durch Stromverteilungseffekte minimiert werden. Das birgt allerdings die Gefahr, dass das GaAs-Substrat durch den Druck der Ultraschallnadel an der Ecke abbricht. Ein Mikroskop ermöglicht es, die Drähte mit einem *Sicherheitsabstand* von 0,05 mm in den Ecken anzubringen. Der Fehler der Widerstandsmessung liegt dabei unter $\Delta R/R < 0{,}1\%$. Der Fehler der Hallmessungen ist $\Delta R_H/R_H < 1\%$ [61].

Die Probe wird nach dem Schema in Abbildung 16 angeschlossen. Die Relais sind Bestandteile des Widerstandsmessplatzes (17) und ermöglichen, den Hallwiderstand und den spezifischen Widerstand in einem Messzyklus automatisiert zu messen.

Ist die Probe in den Durchfluss-Kryostaten eingebaut, wird sie in einem Helium-Stützvakuum abgekühlt. Die Helium-Durchflussmenge und die Temperaturregelung wird mit einem PC über den GPIB-Bus angesteuert, der ebenfalls die Relais für die verschiedenen Widerstands-Sequenzen anspricht und die Hallsonde sowie das Multimeter ausliest. Eine Präzisionsstromquelle liefert hier

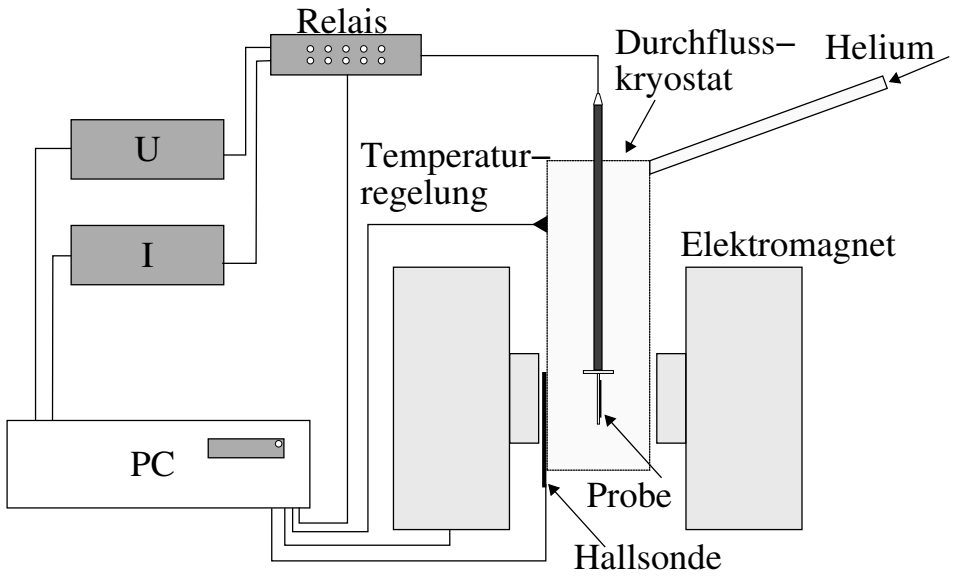

Abbildung 17: Der verwendete Widerstandsmessplatz erlaubt das Messen des spezifischen Widerstandes und des Hallwiderstandes in einem Messzyklus.

einen stabilisierten Strom, der in den später aufgenommenen Messungen zwischen $I = 1 - 10\,\mathrm{mA}$ liegt. In insgesamt zwölf Magnetfeldzyklen pro Temperatur $(10 - 400\,\mathrm{K})$ werden nun $R_{AB,CD}$, $R_{AD,BC}$ und der Hallwiderstand R_{Hall} aufgenommen.

3.4 Herstellung einer Ge(Mn,Fe)-Probe

Als Substrat für alle Proben wird GaAs(001) verwendet. Der Wafer wird mit einem Diamantschneider in $10 \times 10\,\mathrm{mm}^2$ große Stücke zerschnitten, wobei die Schnittkanten in <110>-Richtung liegen. Oberflächlicher Schmutz und Fett werden vorab in einem Isopropanolbad mit Ultraschall beseitigt. Anschließend wird das Substrat auf dem Probenhalter des Transferstabes mit zwei Edelstahlklammern fixiert, damit das Substrat einen ausreichenden Kontakt zur Probenhalteroberfläche und somit zur Substratheizung hat. In der Vorkammer wird das Substrat für einige Minuten auf ca. 500 K erhitzt, um Wasser und andere leichtlösliche Stoffe zu desorbieren. Befindet sich dann der Druck nach einigen Minuten bei ca. $p < 5 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{mbar}$ wird das Substrat in die Hauptkammer transferiert.

Damit man eine einkristalline Grundlage für das weitere Schichtwachstum erhält, muss das Substrat von der natürlichen Oxidschicht befreit werden. Hierzu wird das Substrat für eine Stunde bei 870 K angelassen [62]. Mit dem Auger-Elektronen-Spektrometer wird danach in der Analysekammer geprüft, ob bereits der gesamte Sauerstoff von der Substratoberfläche desorbiert ist. Lässt sich noch Sauerstoff nachweisen, so wird das Substrat für weitere 30 Minuten bei sukzessiv höheren Temperaturen angelassen, bis sich kein Sauerstoff mit dem AES mehr

nachweisen lässt.

Vor dem Aufdampfen wird eine definierte Substrattemperatur eingestellt, die während des Aufdampfens nicht verändert wird. Die jeweils verwendete Substrattemperatur wird im Kapitel 4 explizit angegeben.

Die Elemente Germanium, Mangan und Eisen werden mit einer geringen Rate von 0,1 Å/s aufgedampft. Dabei wird mit Germanium begonnen. Mit einer Gitterfehlanpassung von nur 0,09% wächst Germanium epitaktisch auf dem GaAs(001) auf. Anschließend wird ein dünner Film Fe aufgedampft, gefolgt von einem ebenfalls dünnen Mn Film. Dieses Dreilagen-Schichtsystem wird nun bis zu 28 mal wiederholt.

Damit dieses Multilagenschichtsystem zu einer homogenen Schicht diffundiert, wird die Probe nach dem Aufdampfen bei einer bestimmten Temperatur und für eine definierte Zeitdauer angelassen. Die genauen Angaben zu den einzelnen Schichtdicken, den Wiederholungen sowie zur Anlasstemperatur und -zeit erfolgt im Kapitel 4.

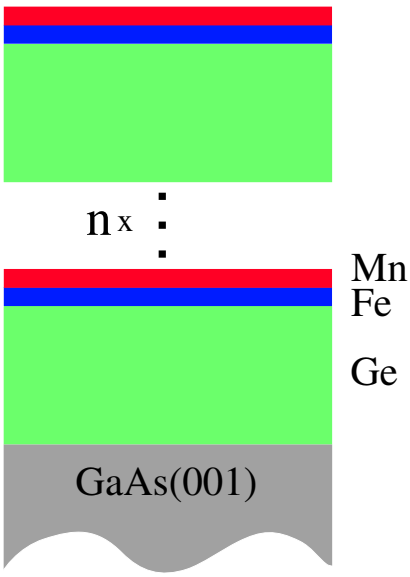

Abbildung 18: Die Multilagenstruktur, entstanden durch das sequenzielle Evaporieren der einzelnen Elemente, soll im anschließenden Anlassschritt zu einer homogenen Schicht diffundieren.

3.4.1 Warum keine Ko-Evaporation der Materialien?

Die Aufdampfrate des Germaniums und der Metalle liegt bei ca. 0,1 Å/s. Da die Konzentration der Metallatome im Germanium gering sein soll, wäre die Aufdampfrate des Germaniums sehr hoch. Bei einer Metallkonzentration von zum Beispiel 10 % müsste man mit ca. 1 Å/s das Germanium evaporieren. Die Folge

wäre ein sehr raues Wachstum der Schicht, da die Zeit der Germaniumatome, sich im Kristallgitter anzuordnen, sehr gering wäre. Hinzu kommt ein technisches Problem, da das Germanium direkt aus der wassergekühlten Mulde der Elektronenkanone verdampft werden muss [63]. Bei einer so hohen Rate würde das Germanium aus der Mulde spritzen.

Die andere Möglichkeit wäre, das Metall mit einer sehr geringen Rate, also mit 0,01 Å/s, zu verdampfen. Solche geringen Raten lassen sich mit dem benutzten Schwingquarzsystem aber nicht mehr auflösen, sodass eine zeitlich konstante Aufdampfrate nicht gewährleistet wäre. Zudem ist es in der verwendeten Anlage technisch nicht möglich, ein ternäres System gleichzeitig zu verdampfen, da nur zwei Netzteile für die insgesamt drei Elektronenkanonen zu Verfügung stehen.

4 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen an dotierten Ge(Fe,Mn)-Filmen vorgestellt. Dabei wird zunächst auf Proben ohne Eisen, also Ge(Mn) eingegangen. Anschließend werden Ge(Fe,Mn)-Proben mit unterschiedlichen Mn- und Fe-Konzentrationen untersucht, die mit unterschiedlichen Verfahren hergestellt wurden.

4.1 Ge(Mn)-Filme

Im ersten Schritt wurde mit dem in Kapitel 3.4 vorgestellten Verfahren eine Ge-Mn-Probe hergestellt. Auf dem einkristallinen GaAs(001)-Substrat wird zunächst eine Ge-Schicht mit einer Dicke von 98 Å bei einer Substrattemperatur von 520 K aufgedampft. Danach wird eine 2 Å starke Mn-Schicht evaporiert. Diese Schritte werden nun insgesamt 10 mal wiederholt, sodass zum Schluss eine nominelle Schichtdicke von 1000 Å vorliegt. Die Nomenklatur der Proben in dieser Arbeit lautet

$$\mathrm{Ge}(98)\mathrm{Mn}(2)|_{10} \; .$$

In einem anschließenden Schritt wird die Probe bei einer Temperatur von 720 K für eine Stunde im UHV angelassen. Das Ziel des Anlassschrittes ist, eine Durchmischung der Schichten zu erreichen. Auf diese Art und Weise wurden drei Proben hergestellt mit Mn-Schichtdicken von zwei, vier und sechs Angström Dicke.

In den Abbildungen 19 (a) und (b) sind LEED-Beugungsbilder der Probe $\mathrm{Ge}(94)\mathrm{Mn}(6)|_{10}$ bei einer Energie von $E = 123\,\mathrm{eV}$ sowohl vor als auch nach dem Tempern gezeigt. Nach dem Anlassen erscheinen die Beugungsreflexe deutlich intensiver auf dem Leuchtschirm, was auf eine Verbesserung der Kristallinität durch das Tempern schließen lässt.

Vergleicht man die Beugungsbilder der $\mathrm{Ge}(94)\mathrm{Mn}(6)|_{10}$-Probe mit einer Referenzprobe [siehe Abbildung 19 (c) und (d)], bei der *nur* 1000 Å Germanium aufgedampft wurde, so kann man erkennen, dass die kristalline Qualität durch das Hinzufügen von Mangan abnimmt. Die Kristallstruktur und die Orientierung des Wirtsmaterials Germanium aber bleiben erhalten.

4.1.1 Magnetometrie

Zur magnetischen Charakterisierung werden die Proben im SQUID vermessen. Da die Probenaufnahme des SQUIDs nur eine maximale Probengröße von $10 \times 5\,\mathrm{mm}$ zulässt, werden die Proben mit einem Diamantschneider so zerteilt, dass die Klammerabdrücke vom Probenhalter der MBE nicht auf dem zu vermessenden Probenteil sind. Die Dimension der Probe geht nachher in die Berechnung des magnetischen Moments pro Volumen mit ein. Auf dem SQUID-Probenhalter in

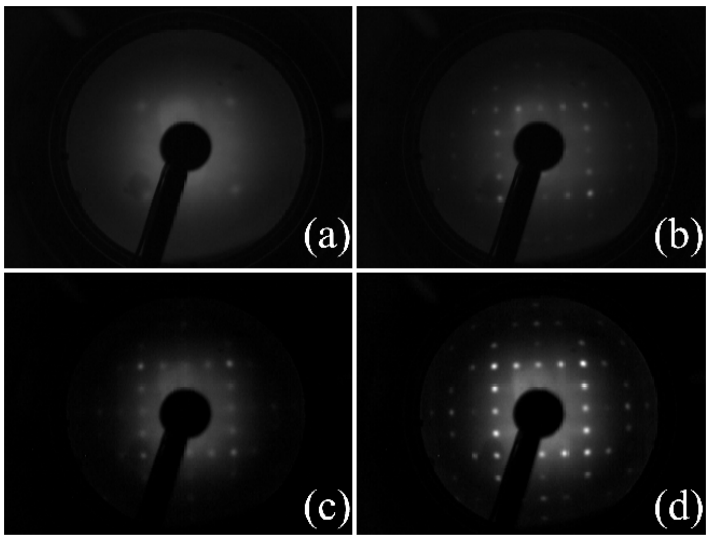

Abbildung 19: LEED-Beugungsbilder bei $E = 123\,\mathrm{eV}$: a) die Ge(94)Mn(6)$|_{10}$-Probe wächst epitaktisch auf dem GaAs-Substrat auf wobei Tempern bei $T = 720\,\mathrm{K}$ für 1h die Kristallinität verbessert (b). Die Referenzprobe ohne Mangan (c) zeigt nach dem Anlassen (d) ebenfalls intensivere Reflexe. Die Kristallstruktur und die Orientierung des Ge(94)Mn(6)$|_{10}$-Films entsprechen denen der Referenzprobe.

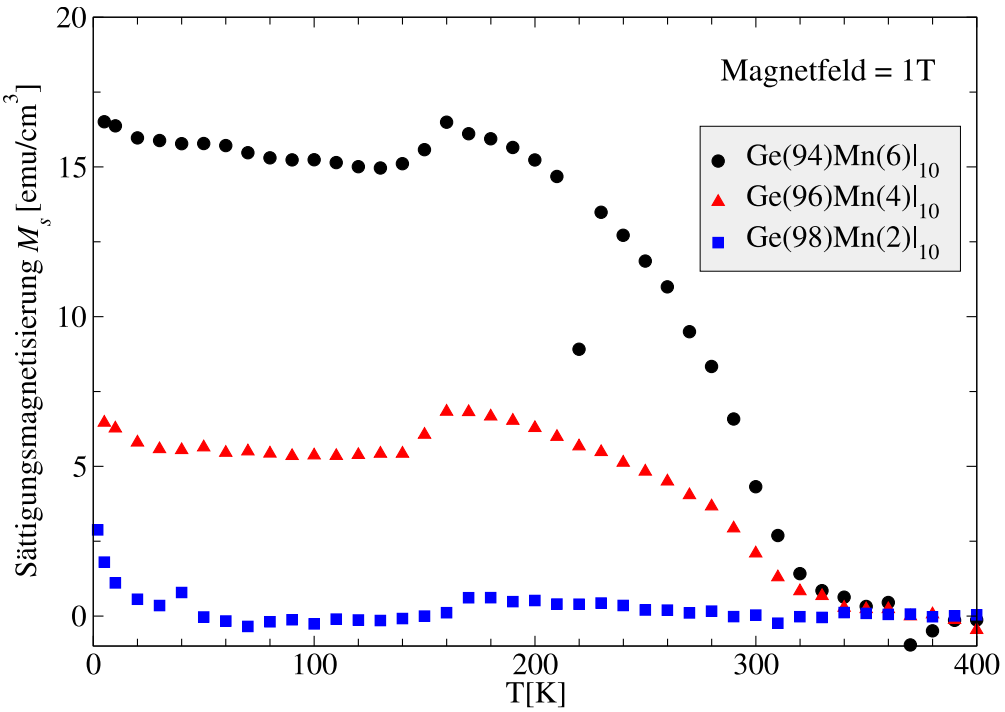

Abbildung 20: Der Verlauf der Sättigungsmagnetisierung der Ge(100-x)Mn(x)$|_{10}$-Proben für $x = 2\,\text{Å}, 4\,\text{Å}$ und $6\,\text{Å}$ gegen die Temperatur: die $Mn_{11}Ge_8$- und die Mn_5Ge_3-Phase bestimmen die Magnetisierung. Mit zunehmender Mn-Konzentration wird bevorzugt die Mn_5Ge_3-Phase gebildet.

Form eines sehr dünnen Stabes aus Quarzglas, wird die Probe mit einem elastischen Montagekleber fixiert und unter Heliumatmosphäre im Nullfeld mit Helium bis auf 10 K abgekühlt. Anschließend wird die Magnetisierung der Proben bei einem Magnetfeld von 1 T in der Schichtebene gemessen.

In Abbildung 20 ist die Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Das diamagnetische Signal, welches vom Probenhalter und vom Substrat stammt und als temperaturunabhängig angesehen werden kann [50], wurde subtrahiert.

Für die $Ge(94)Mn(6)|_{10}$-Probe sind zwei signifikante Merkmale zu beobachten. Die Magnetisierung macht bei ungefähr 150 K einen Sprung, und bei etwa 320 K verschwindet das ferromagnetische Signal. Der Film mit der 4 Å Mn-Schicht zeigt einen ähnlichen Verlauf der Magnetisierungskurve. Bei einer weiteren Reduktion der Mn-Schichtdicke auf 2 Å ist kaum noch ein magnetisches Moment nachweisbar. Bei allen drei Proben lässt sich ein leichter Knick in der Magnetisierungskurve zwischen 40 K und 50 K beobachten. Dieser stammt von Sauerstoffverunreinigungen durch gefrorene Luft, die sich im Messraum des SQUIDs befindet. Das Problem ist bekannt und im Handbuch des SQUIDs dokumentiert.

Für den Magnetismus der zwei Filme mit 6 Å bzw. 4 Å Mangan-Schichtdicke lassen sich die im Kapitel 2.5 genannten Mn_xGe_y-Phasen verantwortlich machen. Die $Mn_{11}Ge_8$-Phase hat einen Übergang von antiferromagnetischer zu ferromagnetischer Ausrichtung der Mn-Momente bei ca. 150 K. Allerdings ist auch ein ferromagnetisches Moment bei Temperaturen unter 150 K zu beobachten, sodass es eine weitere Quelle für Ferromagnetismus geben muss. Dass der zweite Phasenübergang bei ca. 320 K eintritt, deutet auf die Existenz der Mn_5Ge_3-Phase hin.

Außerdem fällt auf, dass der Anteil der $Mn_{11}Ge_8$-Phase an der $Ge(94)Mn(6)|_{10}$- und $Ge(96)Mn(4)|_{10}$-Probe konstant bleibt, da der absolute Anstieg der Magnetisierung beim Phasenübergang bei 150 K um etwa 1,5 emu/cm^3 gleich ist. Relativ erreicht die Magnetisierung des $Ge(96)Mn(4)|_{10}$-Films unter 150 K ca. 35 % der Magnetisierung der $Ge(94)Mn(6)|_{10}$-Probe.

Geht man also davon aus, dass bei Temperaturen unter 150 K die $Mn_{11}Ge_8$-Phase nicht zum ferromagnetischen Signal beiträgt, so steigt die Magnetisierung mit dem Mn-Gehalt überproportional an. Der $Mn_{11}Ge_8$-Anteil bleibt trotz steigendem Mn-Gehalts konstant. Es bildet sich bevorzugt die Mn_5Ge_3-Phase.

4.1.2 Röntgendiffraktometrie

Um die Proben auf Fremdphasen zu untersuchen wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. In Abbildung 21 sind die $\Theta - 2\Theta$-Spektren der drei Proben dargestellt. Zur besseren Lesbarkeit wurden die drei Spektren in y-Richtung verschoben.

In der halblogarithmischen Darstellung sind in allen drei Spektren drei intensive Reflexe bei $2\Theta = 31{,}7\,°$, $66{,}1°$, und $109{,}4\,°$ zu erkennen. Diese Refle-

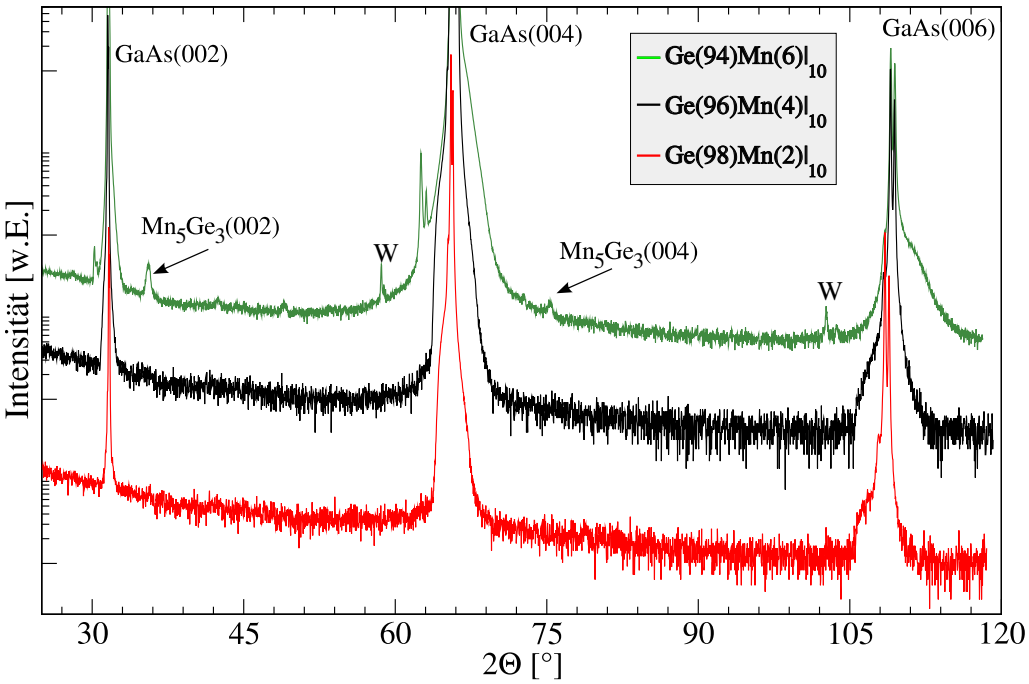

Abbildung 21: Messung der Röntgenbeugung an den Ge(100-x)Mn(x)$|_{10}$-Filmen. Neben den Beugungsreflexen des GaAs(001)-Substrats lässt sich mit steigendem Mn-Gehalt die Mn_5Ge_3-Phase im Röntgenspektrum nachweisen.

xe stammen vom GaAs(001)-Substrat[1] und stellen den (002)-, (004)- sowie den (006)-Reflex dar. Da die Gitterfehlanpassung von Ge zu GaAs sehr klein ist, lassen sich die Bragg-Reflexe von Ge hier nicht auflösen. Die feine Aufspaltung der Peaks – am besten beim (006)-Reflex zu sehen – stammt von der Aufspaltung der Cu-K_α-Linie in Cu-K_{α_1} und Cu-K_{α_2} Linie durch die Feinstrukturaufspaltung der Energieniveaus im Kupfer, die durch die Spin-Bahn-Kopplung verursacht wird.

Mit zunehmendem Mn-Gehalt lassen sich bei $2\Theta \approx 35\,^\circ$ und $2\Theta \approx 75{,}5\,^\circ$ zusätzliche Reflexe erkennen. Diese Reflexe können den (002)- bzw. (004)-Reflexen der Mn_5Ge_3-Phase zugeordnet werden [64]. Zwar könnten die Reflexe auch von der $Mn_{11}Ge_8$-Phase stammen, aber die Magnetisierungsmessungen (siehe Abbildung 20) lassen den Schluss zu, dass es sich bei der in der Röntgenbeugung dargestellten Phase hauptsächlich um die Mn_5Ge_3-Phase handelt, da mit steigendem Mn-Gehalt bevorzugt die Mn_5Ge_3-Phase gebildet wird.

Die Beugungsreflexe bei $2\Theta \approx 59\,^\circ$ und $2\Theta \approx 103\,^\circ$ im Röntgenspektrum der Ge(94)Mn(6)$|_{10}$-Probe stammen von der charakteristischen Röntgenstrahlung des Elements Wolfram, das als Heizwendel verwendet wird und bei älteren Röntgenröhren durch Abdampfen ebenfalls auf der Kupfer-Anode vorhanden ist. Die anderen beiden Spektren wurden zu einem späteren Zeitpunkt mit einer erneuerten Röntgen-Röhre durchgeführt.

[1] Strukturdatenbank: PCPDFWIN; v.1.30(1997)

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass mit dem sequenziellen Aufdampfverfahren epitaktische Ge(Mn)-Filme hergestellt werden können. Diese Filme zeigen in der magnetischen Charakterisierung zwei magnetische Phasen. Durch den Übergang bei $T = 150\,\mathrm{K}$ vom antiferromagnetischen in den ferromagnetischen Zustand kann die $Mn_{11}Ge_8$-Phase identifiziert werden. Die zweite Phase konnte der intermetallischen Mn_5Ge_3-Phase zugeordnet werden. Mit Anstieg der Mn-Konzentration kommt es zur Zunahme der Mn_5Ge_3-Phase, wie aus den SQUID- und XRD-Messungen hervorgeht.

4.2 Mit Fe und Mn ko-dotierte Ge-Filme: 1.Generation

Im diesem Kapitel wird das Ge(Mn)-System zusätzlich mit Fe dotiert. Zunächst wird das Wachstum des Multilagenschichtsystems beobachtet. Anschließend werden die magnetischen Eigenschaften sowie die Transportdaten besprochen.

Im nächsten Schritt wurde nun ein Dreilagen-Schichtsystem aus Germanium, Mangan und Eisen hergestellt. Alle Parameter werden während des Aufdampfprozesses nicht verändert. Die Substrattemperatur beträgt $T_S = 520\,\mathrm{K}$; anschließend werden die Proben für eine Stunde bei $T_S = 720\,\mathrm{K}$ angelassen.

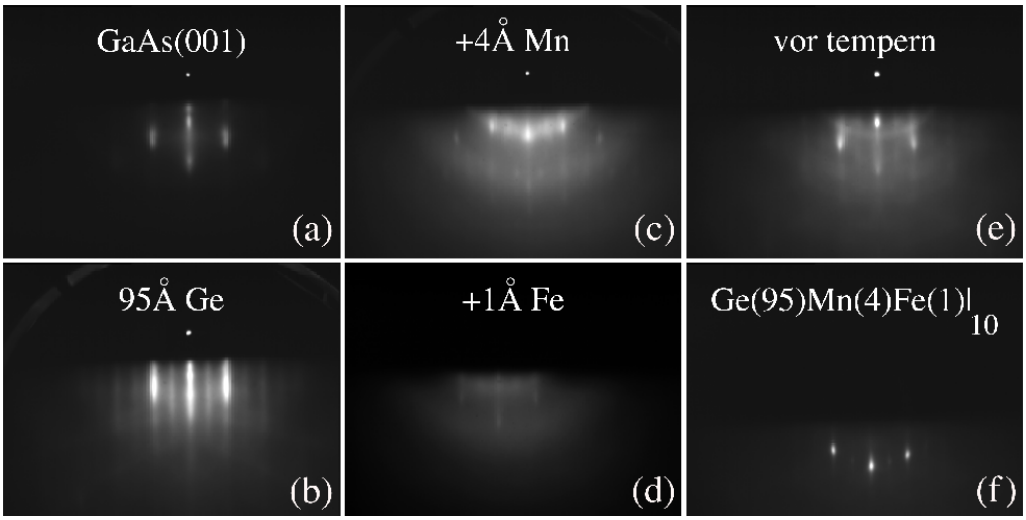

Abbildung 22: Die RHEED-Aufnahmen einer $Ge(95)Mn(4)Fe(1)|_{10}$ in unterschiedlichen Stadien während der Präparation zeigen, dass sich beim Aufdampfen der Metallschichten die Qualität der Kristalloberfläche verschlechtert (c,d). Ist das Multilagensystem fertiggestellt (e), lassen die RHEED-Reflexe auf eine raue Oberfläche schließen. Die Kristallqualität wird durch das Anlassen verbessert (f).

In Abbildung 22 sind sechs RHEED-Bilder dargestellt, wobei der Elektroneneinfall in der [011]-Richtung des GaAs-Substrats liegt. Bild (a) zeigt die GaAs-Oberfläche nach dem Entfernen der nativen Oxidschicht. Die vertikal ausgeschmierten (01),(00),($0\bar{1}$)-Reflexe deuten auf eine schwach gestufte GaAs-Oberfläche hin [55]. Nach dem Aufbringen einer 95 Å dicken Germanium-Schicht

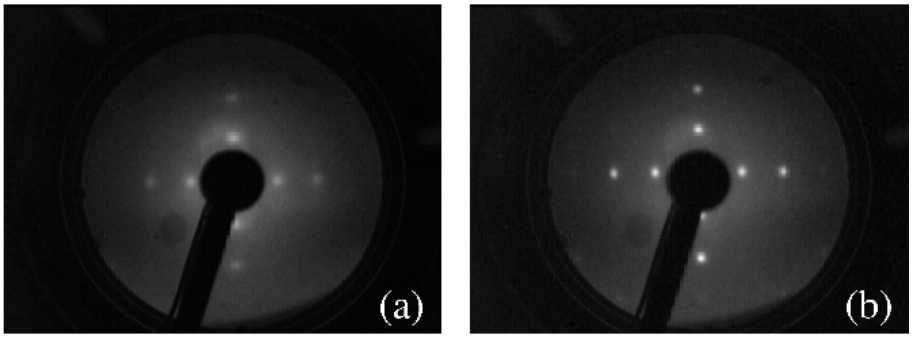

Abbildung 23: Die LEED-Aufnahmen der Ge(96)Mn(4)Fe(1)$|_{10}$-Probe bei einer Energie von 55 eV wurden (a) vor und (b) nach dem finalen Anlassschritt aufgenommen. Durch das Anlassen wird die Kristallinität verbessert.

bei einer Substrattemperatur von 520 K kann man im Beugungsbild (b) vertikale Streifen erkennen. Zusätzliche Streifen zwischen den Hauptreflexen deuten auf die Ausbildung einer Überstruktur hin. Die Oberfläche ist mäßig gestuft. Die 4 Å dicke Mangan-Schicht führt zu einer Unterbrechung der vertikalen Streifen [Bild (c)], und es entstehen zusätzlich breite, diffuse Ringe um die Position der Lauekreise. Die kristalline Ordnung an der Oberfläche ist stark gestört. Das Aufdampfen von 1Å Eisen verstärkt die diffuse Streuung [Bild (d)].

Anschließend wird wieder Germanium aufgedampft. Bei diesem Schritt kommt es nach einigen Angström zu einer Verbesserung der kristallinen Ordnung auf der Oberfläche. Nach der Fertigstellung der Multilagen wurde Bild (e) aufgenommen. Die Hauptreflexe sind deutlich zu erkennen. Allerdings deutet die vertikale Ausschmierung der Reflexe und die verstärkte diffuse Streuung auf eine sehr raue Oberfläche hin.

Nach dem Anlassen bei 720 K ist die diffuse Streuung reduziert, und es sind Zwischenreflexe zu sehen [Bild (f)]. Die Qualität der Oberfläche wurde durch das Anlassen verbessert. Dies bestätigen auch die LEED-Aufnahmen (siehe Abbildung 23), die direkt nach dem Aufdampfen (a) und nach dem Anlassen (b) aufgenommen worden sind. Die diffuse Streuung ist reduziert und die LEED-Reflexe sind intensiver. Das Multilagen-Schema, also das sukzessive Aufdampfen einzelner Komponenten, liefert einen epitaktischen Film.

Es stellt sich nun die Frage, ob sich die Schichten durch Diffusion vermischen, oder ob nach dem Anlassschritt die initiale Schichtstruktur erhalten bleibt.

Um dieser Frage nachzugehen, wurde von einer Ge(96)Mn(4)Fe(1)$|_{10}$-Probe mittels Sekundärionen Massenspektrometrie (SIMS) ein Tiefenprofil erstellt[1]. Dabei zerstäubt ein fokussierter Primärstrahl aus Sauerstoff-Ionen mit einer Energie von 0,5 keV die Oberfläche der Probe. Ionisierte Anteile des gesputterten Materials, die Sekundärionen, werden mit einem Flugzeit-Massenspektrometer (ToF-

[1] Das ToF-SIM Spektrum wurde von Dr. U. Breuer, Zentralabteilung für Chemische Analysen (ZCH) im Forschungszentrum Jülich, angefertigt.

SIMS) analysiert.

Das Ergebnis dieses Tiefenprofils ist in Abbildung 24 gezeigt. Es sind vier Elemente dargestellt: Mn, Fe, Ga und Ge. Die Zahl in Klammern gibt dabei die jeweilige Massenzahl des Element-Isotops an. Zum Zeitpunkt $t = 0\,\mathrm{s}$ beginnt die Abtragung der Oberfläche. Nach ungefähr $t = 1750\,\mathrm{s}$ ist der Ionenstrahl im GaAs-Substrat angekommen. Geht man von einer konstanten Ätzrate aus, so werden ca. 0,63 Å/s abgetragen.

Betrachtet man die Mn-Intensität, so steigt der Mn-Gehalt in den ersten 50 Sekunden zunächst an und verläuft dann mit der Zeit konstant. Eine Oszillation der Intensität, wie man es für ein initiales Multilagensystem erwarten würde, zeigt sich somit nicht.

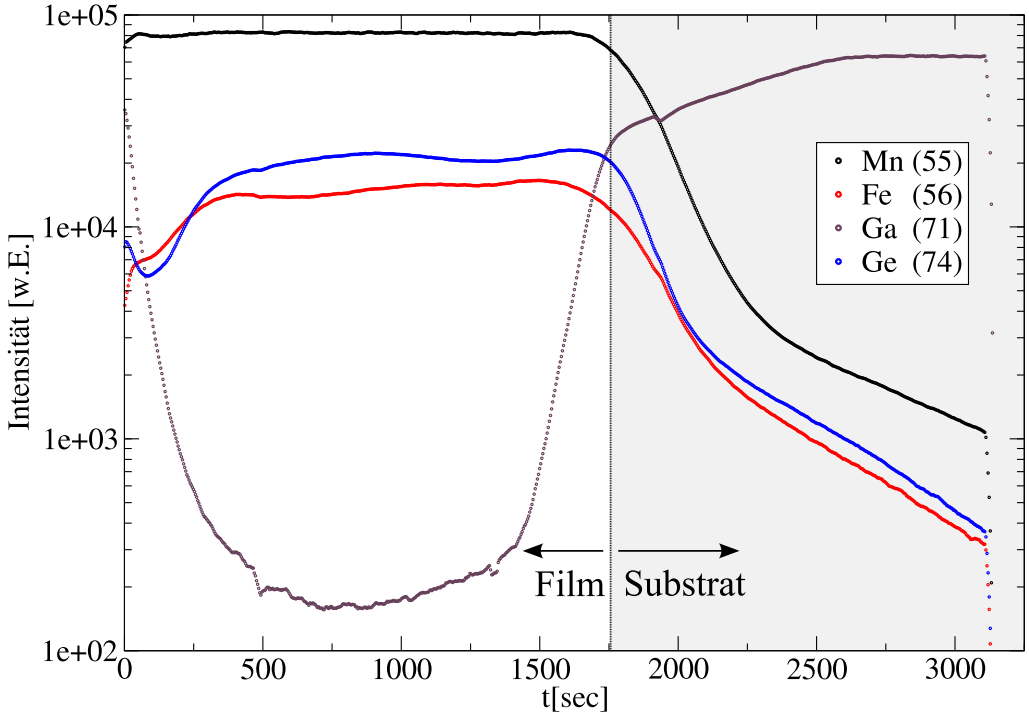

Abbildung 24: Das Spektrum der Ge(96)Mn(4)Fe(1)$|_{10}$-Probe, aufgenommen mit einem Flugzeit-Massenspektrometer, zeigt, dass der Film seine initiale Multilagenstruktur nach dem Anlassen verloren hat.

Ebenso zeigt das Profil der Eisenverteilung keine Oszillation, die auf eine 10-fache Wiederholung des Dreilagen-Schichtsystems hindeuten würde. Allerdings steigt die Intensität in den ersten 400 Sekunden nichtmonoton an. Die Ge-Intensität hat in der Nähe der Oberfläche ein lokales Minimum und verläuft dann mit der Zeit annähernd konstant.

Weiterhin fällt auf, dass auf der Oberfläche Gallium aufschwimmt. Da die Oberfläche der Probe an der Stelle, die mit Ionen beschossen wird, aufraut, lässt sich auch noch für Zeiten $t > 1750\,\mathrm{s}$ Mn, Fe und Ge nachweisen.

Insgesamt lässt sich also sagen, dass das Multilagensystem seine Schichtstruktur durch Diffusion verloren hat. Nahe der Oberfläche scheint die Probe allerdings nicht homogen zu sein.

4.2.1 Magnetometrie

In Abbildung 25 ist die Sättigungsmagnetisierung, bei einem angelegten Feld von B = 1 T in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Das diamagnetische Signal ist auch hier subtrahiert. Um die Veränderung der Magnetisierung, die durch Hinzufügen der dritten Komponente Eisen verursacht wird, zu verdeutlichen, wird die Ge(98)Mn(2)$|_{10}$-Probe aus dem vorherigen Abschnitt 4.1 (siehe 20) ebenfalls dargestellt. Die Sättigungsmagnetisierung des Ge(97)Mn(2)Fe(1)$|_{10}$-Films hat bei 5 K einen Wert von $m_s \approx 28{,}5\text{emu/cm}^3$, und die Curie-Temperatur erreicht einen Wert von ungefähr $T_C \approx 350$ K. Der erste Phasenübergang bei 150 K, der bei den Ge(100-x)Mn(x)-Proben festzustellen ist, lässt sich bei der Ge(97)Mn(2)Fe(1)$|_{10}$-Probe nicht mehr beobachten. Nach einem fast linearen Abfall der Magnetisierung bis annähernd 150 K zeigt die Magnetisierung der Probe einen konkaven Verlauf und verschwindet bei ca. 350 K. Dieser Phasenübergang findet somit im Vergleich zu den Ge(100-x)Mn(x)-Filmen aus Kapitel 4.1 bei einer etwas höheren Temperatur statt.

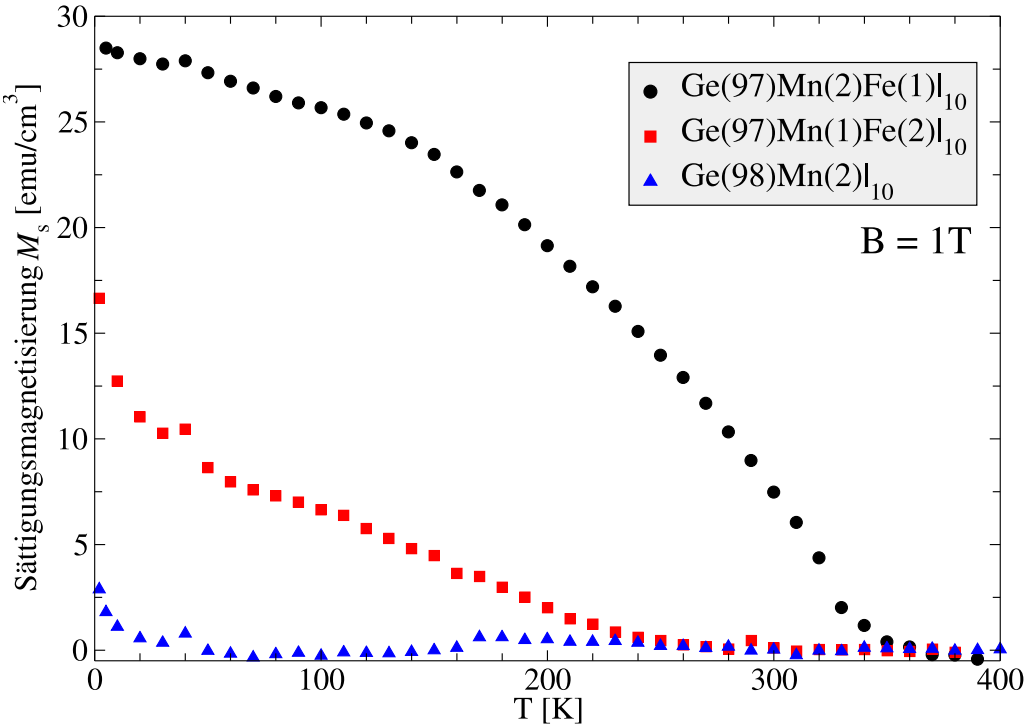

Abbildung 25: Magnetisierung gegen Temperatur bei einem Magnetfeld von 1 T in der Schichtebene: Durch Hinzufügen einer geringen Eisenkonzentration verändert sich das magnetische Verhalten drastisch.

Ge [Å]	Mn [Å]	Fe [Å]	M_S@ 5 K [emu/cm^3]	T_C [K]	Mn/Fe
98	2	0	-	-	-
97	2	1	29	350	2
96	2	2	29	350	1
94	2	4	6	270	0,5
97	1	2	12	250	0,5
95	4	1	72	350	4

Tabelle 1: Zusammensetzung der Ge(Mn,Fe)-Filme mit dazugehöriger Sättigungsmagnetisierung M_S bei 5 K und der Curie Temperatur T_C. Das Verhältnis der Mn/Fe-Anteile ist in der letzten Spalte angegeben.

Ein anderes Bild stellt sich dar, wenn man sich das Magnetisierungsverhalten des Ge(97)Mn(1)Fe(2)$|_{10}$-Films anschaut. Hier wurden also 1 Å Mangan und 2 Å Eisen pro Dreilagen-Schichtsystem aufgedampft. Die Gesamtkonzentration des eingefügten Metalls ist konstant. Die Magnetisierung verringert sich jedoch annähernd linear mit der Temperatur und verschwindet im Rauschen bei etwa 250K. Die Sättigungsmagnetisierung bei 5 K ist mit $M_s \approx 12$emu/cm^3 deutlich kleiner als bei dem Ge(97)Mn(2)Fe(1)$|_{10}$-Film.

Die Sättigungsmagnetisierung wurde nun an weiteren Proben mit unterschiedlichen Mn- und Fe-Schichtdicken gemessen. In der Tabelle 1 sind die vermessenen Proben mit den unterschiedlichen Konzentrationen, Sättigungsmagnetisierungen sowie Curie-Temperaturen aufgelistet. In der letzten Spalte ist das Verhältnis der Mn- zu Fe- Konzentrationen dargestellt.

Es ist signifikant, dass es keine triviale Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung M_S von der Konzentration der Metallatome in der Probe gibt. Der sich aufdrängenden Vermutung, dass die Magnetisierung mit der Konzentration der Eisenatome steigt, wird hier nicht entsprochen. Vielmehr scheint das Konzentrationsverhältnis von Mn(x) zu Fe(y) für eine Curie-Temperatur oberhalb von Raumtemperatur relevant zu sein. Für $x/y > 1$ beträgt die Übergangstemperatur 350 K.

Betrachtet man die Ge(95)Mn(4)Fe(1)$|_{10}$-Probe mit der höchsten Sättigungsmagnetisierung $M_S \approx 70\,\mathrm{emu/cm^3}$ bei 5 K, so lässt sich das magnetische Moment pro Metallatom berechnen. Wenn man davon ausgeht, dass alle Mangan und Eisen Atome zum magnetischen Moment beitragen, so erhält man $1{,}9\,\mu_B$ pro Metallatom. Wiederholt man die Rechnung und berücksichtigt nur die Mn-Atome, so ergibt sich ein magnetisches Moment pro Mn-Atom von $2{,}3\,\mu_B$. Eine Rechnung nur mit den Eisenatomen ergibt ein magnetisches Moment von $9{,}5\,\mu_B$ pro Eisenatom. Somit kann nicht das Eisen alleine für den Magnetismus verantwortlich

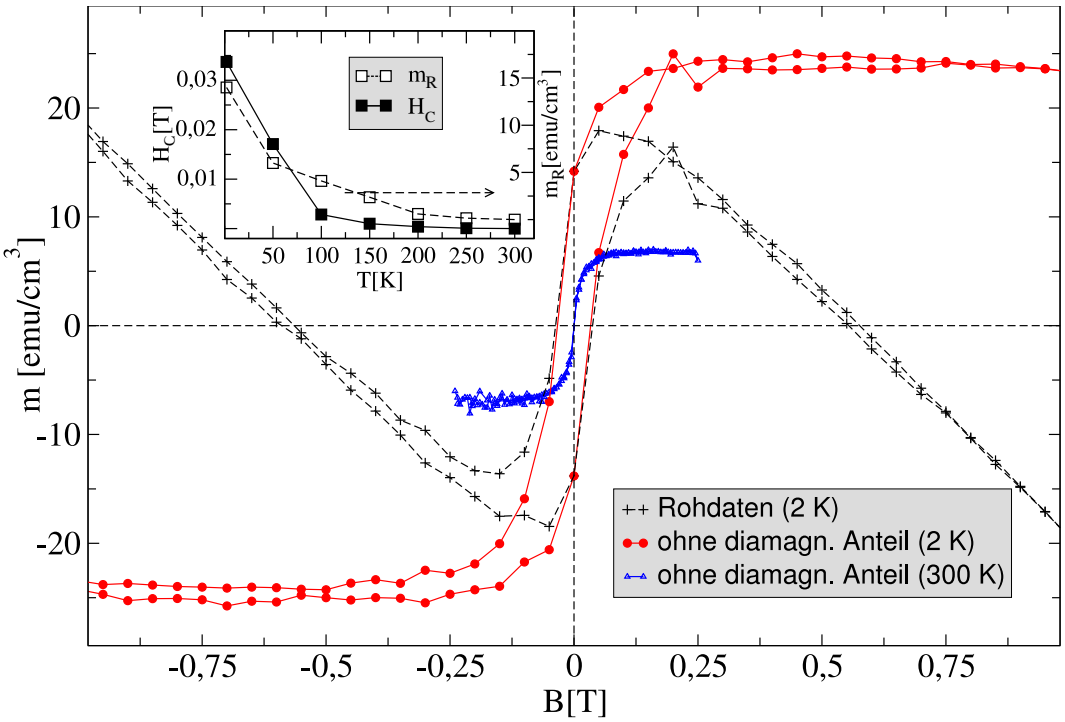

Abbildung 26: Hysterese eines Ge(97)Mn(2)Fe(1)$|_{10}$-Films aufgenommen bei $T = 2\,\mathrm{K}$. Die gestrichelte Linie zeigt die Daten, wie im SQUID gemessen normiert, auf das Schichtvolumen. Der lineare diamagnetische Anteil wurde bei dem Graphen mit den roten Kreisen subtrahiert. Bei Raumtemperatur ist die Remanenz und die Koerzitivität Null (blaue Kurve). Eine Sättigungsmagnetisierung ist noch vorhanden. Der Einsatz zeigt die Koerzitiv-Feldstärke der gemessenen Hysteresen (geschlossene Quadrate) und die jeweilige remanente Magnetisierung (offene Quadrate).

gemacht werden. Verglichen mit Magnetisierungswerten der Ge(Mn,Co)-Filme von Tsui und Mitarbeitern [65] ist die hier gemessene Magnetisierung pro Metallatom von $1{,}9\,\mu_B$ annähernd sechs mal größer.

Eine Hysteresekurve eines Ge(97)Mn(2)Fe(1)$|_{10}$-Films, aufgenommen bei einer Temperatur von $T = 2\,\mathrm{K}$, ist in Abbildung 26 dargestellt. Die gestrichelte Kurve zeigt dabei die Rohdaten der SQUID-Messung normiert auf das Volumen der gemessenen Schicht. Ist der Film gesättigt, so lässt sich aus der linear abfallenden Antwort der Magnetisierung auf das äußere Feld, der diamagnetische Anteil bestimmen, der vom Substrat und vom Probenhalter stammt.

Die Kurve mit den geschlossenen Kreisen stellt die Hysterese ohne den diamagnetischen Anteil dar. Die magnetische Sättigung der Probe tritt bei ungefähr $B = \pm 300\,\mathrm{mT}$ ein. Die Koerzitivität beträgt $H_C \approx 34\,\mathrm{mT}$ und fällt (siehe Einsatz Abb. 26) etwa exponentiell mit der Temperatur ab.

Die remanente Magnetisierung (siehe Einsatz Abb. 26) verringert sich ebenfalls sehr stark mit steigender Temperatur von $m_r = 14\,\mathrm{emu/cm^3}$ bei $2\,\mathrm{K}$ bis

$m_r = 0\,\mathrm{emu/cm^3}$ bei 300 K. Die Sättigungsmagnetisierung bei Raumtemperatur beträgt $M_S \approx 6{,}7\,\mathrm{emu/cm^3}$, aber die Remanenz sowie die Koerzitivität sind Null.

Das deutet darauf hin, dass hier ein paramagnetisches bzw. superparamagnetisches Verhalten vorliegt, oder ein Teil der Probe paramagnetisches bzw. superparamagnetisches Verhalten zeigt, die Probe also aus mehreren magnetischen Phasen besteht. Wenn das der Fall ist, sollte die remanente Magnetisierung eine Übergangstemperatur aufzeigen, die niedriger ist, als die der Sättigungsmagnetisierung.

In Abbildung 27 ist die normierte Sättigungsmagnetisierung der Ge(97)Mn(2)-Fe(1)$|_{10}$-Probe mit einer Übergangs-Temperatur von ungefähr $T_C = 350\,\mathrm{K}$ dargestellt. Der Phasenübergang der Magnetisierung, gemessen bei $B = 0{,}01\,\mathrm{T}$, tritt bei ca. $T_C = 320\,\mathrm{K}$ ein, sodass sich die Vermutung, die Probe besteht aus mehreren magnetischen Phasen, bestätigt. Die gemessene Magnetisierung ist hier nicht im eigentliche Sinne remanent, da ein Feld von $B = 0{,}01\,\mathrm{T}$ angelegt worden ist. Die remanente Magnetisierung der Proben ist sehr gering, sodass, um ein verwertbares Messsignal zu erhalten und die Magnetisierung in Detektionsrichtung auszurichten, ein kleines Feld angelegt wurde.

Das Messen der remanenten Magnetisierung scheint also das bessere Werkzeug zu sein, um Aussagen über die Übergangstemperatur und das magnetische Verhalten zu erlangen.

Remanente Magnetisierung

Aus den Magnetisierungsmessungen ist nun deutlich geworden, dass durch das Hinzufügen einer kleinen Menge Eisen die antiferromagnetische $Mn_{11}Ge_8$-Phase, wie sie in Kapitel 4.1 bei den Ge(Mn)-Filmen beobachtet wird, nicht mehr auftaucht und sich das magnetische Verhalten der Filme stark ändert. Um jetzt den Einfluss der Eisendotierung weiter zu untersuchen, wurde ausgehend von der Ge(96)Mn(4)$|_{10}$-Probe sukzessive Eisen hinzugefügt und die remanente Magnetisierung gemessen. Einmal wurde bei angelegtem Feld ($B = 1\,\mathrm{T}$) gekühlt (FK), das andere mal wurde im Nullfeld abgekühlt (NFK), bevor die Messung gestartet wurde.

In Abbildung 28 sind nun je zwei Magnetisierungskurven von drei Proben gezeigt, die bei $B = 0{,}01\,\mathrm{T}$ aufgenommen wurden. Die Probe ohne Eisen hat die geringste Magnetisierung und zeigt, wie bereits in Kapitel 4.1.1 beschrieben, eine Magnetisierungskurve, die sich aus zwei Teilen zusammenfügt. Die thermodynamisch stabilen $Mn_{11}Ge_8$- bzw. Mn_5Ge_3-Phasen sind hier für den Magnetismus verantwortlich. Die im Feld von $B = 1\,\mathrm{T}$ abgekühlte Probe zeigt keinen Unterschied in der Magnetisierung.

Durch Hinzufügen von nur 0,5 Å Fe pro Schichtsystem, erhöht sich die Magnetisierung signifikant und der Phasenübergang der $Mn_{11}Ge_8$-Phase ist nicht mehr sichtbar(NFK). Im Feld abgekühlt ist die Magnetisierung bei $T = 5\,\mathrm{K}$ um 25,6 % höher als im Nullfeld abgekühlt, sie erreicht bei $T \approx 70\,\mathrm{K}$ ein lokales

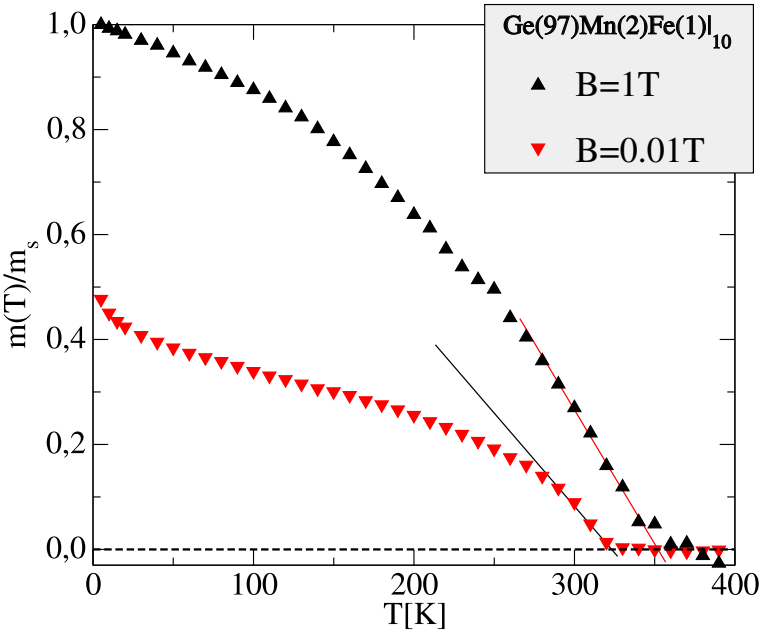

Abbildung 27: Die Sättigungsmagnetisierung (normiert) und die Magnetisierung gemessen bei $B = 0{,}01\,\mathrm{T}$ zeigen eine unterschiedliche Übergangstemperatur.

Minimum und steigt dann bis $T \approx 130\,\mathrm{K}$ wieder an. Bei $T \approx 230\,\mathrm{K}$ fällt die NFK-Magnetisierung mit der FK-Magnetisierung zusammen.

Das Modell in Abbildung 28 illustriert eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten. Die durch das Eisen in das Material gebrachten zusätzlichen magnetischen Momente richten sich beim Abkühlen im Feld parallel zum angelegten Feld aus. Die für $T < 150\,\mathrm{K}$ antiferromagnetische $Mn_{11}Ge_8$-Phase richtet sich beim Erreichen ihrer Übergangstemperatur zur ferromagnetischen Phase an den bereits ausgerichteten Momenten aus und ergibt somit das beobachtete Maximum. Dass die Magnetisierung bereits für $T < 150\,\mathrm{K}$ ansteigt, bedeutet, dass sich eventuell strukturell etwas an der $Mn_{11}Ge_8$-Phase ändert oder die $Mn_{11}Ge_8$-Phase chemisch instabil wird. Wird die Probe im Nullfeld abgekühlt, sind die magnetischen Momente zufällig angeordnet und das bei der Messung angelegte Feld reicht nicht aus, um diese Momente und auch die $Mn_{11}Ge_8$-Phase beim Übergang zum Ferromagnetismus für $T \geqq 150\,\mathrm{K}$ auszurichten. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass eine Wechselwirkung zwischen den durch das Eisen eingebrachten Momenten und der $Mn_{11}Ge_8$-Phase existiert. Diese Wechselwirkung tritt beim reinen Ge(Mn)-System nicht auf.

Der $Ge(95)Mn(4)Fe(1)|_{10}$-Film zeigt einen geringen Unterschied zwischen der NFK- und der FK-Magnetisierung. Ab $T = 200\,\mathrm{K}$ stimmen beide Magnetisierungsmessungen überein. Eine $Mn_{11}Ge_8$-Phase ist nicht mehr zu erkennen. Die Magnetisierungskurve setzt sich nun aus zwei Anteilen zusammen: einer Tieftemperatur-Phase bis $T = 210\,\mathrm{K}$ (TT-Phase) und einer Hochtemperatur-

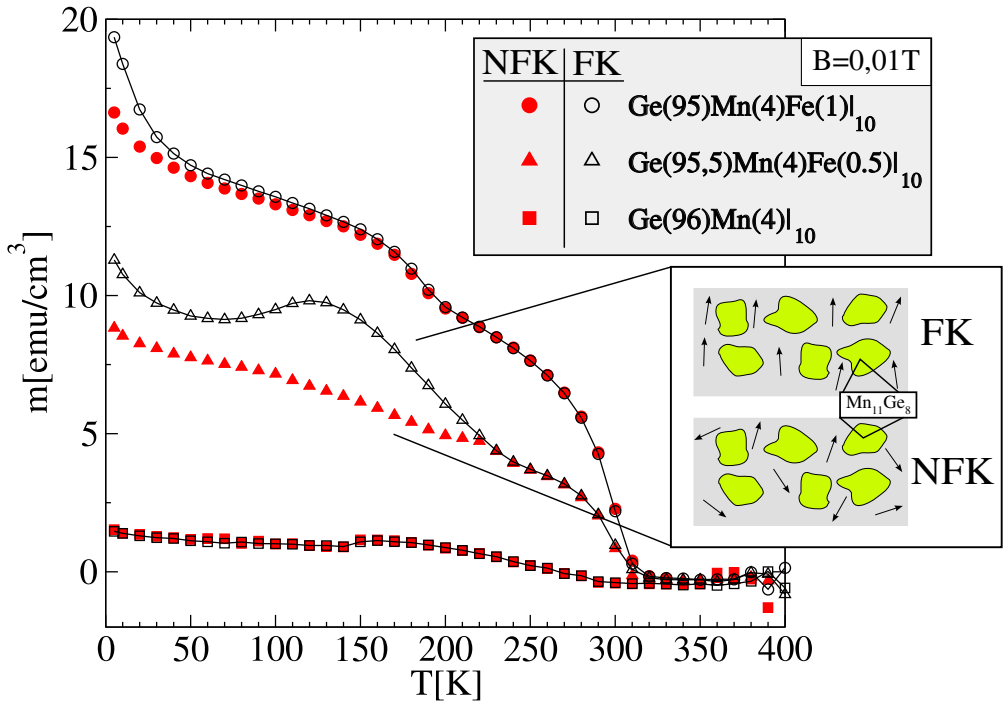

Abbildung 28: Durch sukzessives Hinzufügen von Eisen wird der Einfluss der Eisendotierung auf die Magnetisierung gezeigt. Die $Mn_{11}Ge_8$-Phase verschwindet und eine neue Phase mit $T_C \approx 210\,\mathrm{K}$ kann bei dem $Ge(94)Mn(4)Fe(1)|_{10}$-Film beobachtet werden.

Phase (HT-Phase) $T = 320\,\mathrm{K}$, wobei die Magnetisierung der HT-Phase um den Faktor zwei ansteigt, wenn die Fe-Schichtdicke von 0,5 Å auf 1 Å verdoppelt wird.

4.2.2 Transporteigenschaften

Mit dem in Kapitel 3.3.3 beschriebenen van der Pauw-Verfahren wurden nun die Transporteigenschaften der gerade vorgestellten Proben bestimmt. Im Vordergrund steht dabei der Einfluss der Eisenkonzentration auf die Leitfähigkeit bzw. Beweglichkeit der Ladungsträger und der anomale Halleffekt (siehe Kapitel 2.6.2). In Abbildung 29 a) sind der spezifische Widerstand ρ, die Ladungsträgerkonzentration p der Löcher und die aus diesen beiden Faktoren bestimmte Beweglichkeit der Ladungsträger μ gegen die Temperatur dargestellt. Aus den Hallmessungen ergibt sich zunächst, dass der Transport in allen vermessenen Proben durch Löcher getragen wird. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes zeigt, dass alle Proben halbleitenden Charakter haben.

Die $Ge(96)Mn(4)|_{10}$-Probe hat den höchsten spezifischen Widerstand mit $\rho = 170\,\mu\Omega\mathrm{m}$ bei 10 K, und der Film mit einer Eisenschichtdicke von 0,5 Å hat den geringsten spezifischen Widerstand. Er zeigt von der Form der Kurve her aber eine ähnliche Temperaturabhängigkeit im Vergleich zur Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes des $Ge(96)Mn(4)|_{10}$-Films. Zu-

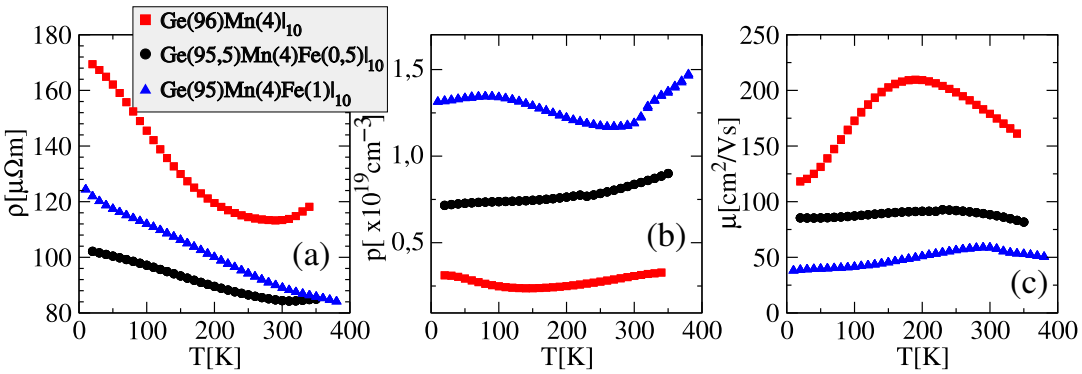

Abbildung 29: Die Transporteigenschaften wurden mit der van der Pauw-Methode bestimmt. Die aus dem (a) spezifischen Widerstand und (b) der Ladungsträgerdichte berechnete Beweglichkeit der Ladungsträger (c) wird mit zunehmender Eisen-Schichtdicke geringer.

nächst fällt der Widerstand mit der Temperatur ab, was darauf zurückzuführen ist, dass mit steigender Temperatur mehr Ladungsträger thermisch aktiviert werden. Die Steigung des Widerstandes des Ge(96)Mn(4)$|_{10}$-Films ändert ab ca. $T = 290\,\mathrm{K}$ das Vorzeichen und der Widerstand steigt mit der Temperatur ($T \approx 310\,\mathrm{K}$ für den Ge(95,5)Mn(4)Fe(0,5)$|_{10}$-Film). Der spezifische Widerstand der Ge(95)Mn(4)Fe(1)$|_{10}$-Probe zeigt diesen Übergang nicht.

Die Ge(Mn,Co)-Filme von Tsui und Mitarbeitern [13] zeigen, bei vergleichbarer Konzentration von 10 at.%, bei tiefen Temperaturen einen um zwei Größenordnungen höheren Widerstand als die Ge(95)Mn(4)Fe(1)$|_{10}$-Probe. Bei Temperaturen $T > 50\,\mathrm{K}$ haben die spezifischen Widerstände die gleiche Größenordnung.

Eine Vielzahl von Kristalldefekten könnten die geringe Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes erklären. Die Defekte haben zur Folge, dass sich komplizierte Störstellenbänder ausbilden. Je nach Lage der Störstellenbänder zwischen Valenz- und Leitungsband, kann es ab einer bestimmten Temperatur einen Übergang vom lokalisierten in den delokalisierten Zustand der Ladungsträger geben. Die hier betrachteten Proben befinden sich, wie bei der Ge(95,5)Mn(4)Fe(0,5)$|_{10}$- und der Ge(96)Mn(4)$|_{10}$-Probe auch zu beobachten ist, im Bereich eines Isolator-Metall-Übergangs.

Aus den Hallmessungen werden die Ladungsträgerkonzentrationen der einzelnen Filme in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt [siehe Abbildung 29 (b) und Tabelle 2]. Die Anzahl der Ladungsträger steigt mit der Eisenschichtdicke von $p(20\,\mathrm{K}) = 3{,}1 \cdot 10^{18}\mathrm{cm}^{-3}$ ohne Eisen bis $p(20\,\mathrm{K}) = 1{,}3 \cdot 10^{19}\mathrm{cm}^{-3}$ für die Ge(95)Mn(4)Fe(1)$|_{10}$-Probe. Die Größenordnung der hier gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen stimmt mit denen von Tsui und Mitarbeitern [13] bestimmten überein, auch Park und Mitarbeiter [10] haben für Schichten, die nur Mn enthalten, ähnliche Löcherkonzentrationen bestimmt.

Die Beweglichkeit der Ladungsträger nimmt mit zunehmender Eisenschichtdi-

Probe	n_i $[10^{21}\mathrm{cm}^{-3}]$	$p(20\,\mathrm{K})$ $[10^{18}\mathrm{cm}^{-3}]$	n_i/p	$\mu(20\,\mathrm{K})$ $[\mathrm{cm}^2/\mathrm{Vs}]$
$\mathrm{Ge(96)Mn(4)}\vert_{10}$	3,3	3,1	1065	118,4
$\mathrm{Ge(95,5)Mn(4)Fe(0,5)}\vert_{10}$	3,6	7,1	507	85,1
$\mathrm{Ge(95)Mn(4)Fe(1)}\vert_{10}$	4,1	13	315	39,2

Tabelle 2: Transportdaten im Vergleich: Das Verhältnis aus der Konzentration der Metall-Atome n_i und der Ladungsträgerkonzentration p ergibt den Kompensationsfaktor. Der Kompensationsfaktor verringert sich stark mit Zunahme der Fe-Schichtdicke. Die Beweglichkeit μ nimmt mit steigender Fe-Konzentration ab.

cke von 118,4 $\mathrm{cm}^2/\mathrm{Vs}$ bis 39,2 $\mathrm{cm}^2/\mathrm{Vs}$ ab, wobei der Wert mit der Eisenkonzentration skaliert. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit zeigt ein Maximum bei allen drei Graphen, welches mit steigender Eisenkonzentration zu höheren Temperaturen wandert. Die Streuung an ionisierten Störstellen ($\mu \propto T^{3/2}$) überwiegt in dem Bereich tiefer Temperaturen. Nach dem Maximum überwiegt die Streuung an Phononen ($\mu \propto T^{-3/2}$) [66].

Vergleicht man die Konzentration der eingebrachten Eisen- und Mangan-Atome n_i mit der Konzentration der Ladungsträger (siehe Tabelle 2), zeigt sich, dass die Proben stark kompensiert sind (siehe Kapitel 2.4). Bei der $\mathrm{Ge(96)Mn(4)}\vert_{10}$-Probe wurden ca. 1065 mal mehr Mn-Atome eingebracht, als effektiv am Transport teilnehmen. Mit Zunahme der Eisenkonzentration verringert sich der Kompensationsfaktor bis auf $n_i/p \approx 315$.

Das Eisen scheint also dazu beizutragen, dass die Mn-Atome sich an Stellen einbauen, die keine Donatoren bilden und somit die Akzeptoren kompensieren. Das würde auch dazu passen, dass sich das Maximum der Beweglichkeit zu höheren Temperaturen verschiebt. Die Qualität des Kristalls wird also besser, und es gibt weniger Streuung am Gitter bzw. an Gitterfehlstellen. Diese hohen Kompensationswerte würden die Anwendbarkeit des in Kapitel 2.3.2 vorgeschlagenen Modells zur Perkolation gebundener magnetischer Polaronen rechtfertigen.

Allerdings zeigt die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes nicht den in Kapitel 2.6 dargestellten exponentiellen Abfall bei tiefen Temperaturen. Auch das bei Li [25] am Ge(Mn)-System nachgewiesene und theoretisch beschriebene [47] lokale Minimum des spezifischen Widerstandes beim Phasenübergang lässt sich hier nicht beobachten.

Die Ladungsträgerkonzentration kann ohne Probleme aus den Hallmessungen gewonnen werden, da der anomale Halleffekt bei den bisher betrachteten Proben vernachlässigbar ist. Die Änderung des Hallwiderstands durch den anomalen Halleffekt beträgt maximal $\Delta \approx 0{,}02\%$. Daraus lässt sich schließen, dass nur ein sehr geringer Anteil der Ladungsträger polarisiert ist.

4.2.3 Mikrostruktur-TEM

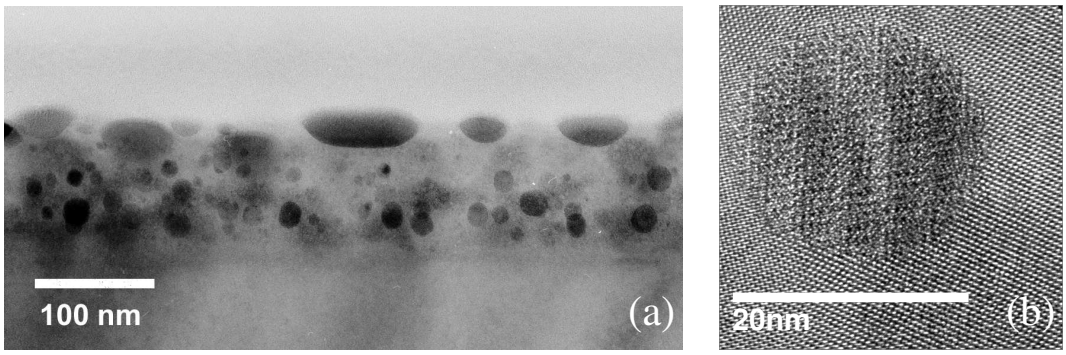

Abbildung 30: Darstellung der $Ge(95)Mn(4)Fe(1)|_{10}$-Probe mit einem Transmissionselektronenmikroskop: die Übersicht in Bild (a) zeigt eine inhomogene Probe; die sphärischen Einschlüsse haben keine kohärente Beziehung zur umgebenden Matrix [hochaufgelöstes TEM-Bild (b)]

Zur weiteren mikroskopischen Analyse wurden von der $Ge(95)Mn(4)Fe(1)|_{10}$-Probe Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM)-Aufnahmen[1] angefertigt. Die Aufnahme (a) in der Abbildung 30 zeigt eine Übersicht der Mikrostruktur der Probe in Hellfeld-Abbildung. Im unteren Bildbereich befindet sich das Substrat. Der obere Bildbereich zeigt den Klebstoff, der von der Präparation der Probe für das TEM stammt.

Von der aufgedampften Schichtstruktur der Multilagen ist nichts mehr zu erkennen, aber es haben sich Ausscheidungen gebildet. Im unteren Bereich der Probe sind sphärische Ausscheidungen mit einem Durchmesser von $\varnothing = 5-20\,\mathrm{nm}$ zu erkennen. Oberhalb der Mitte der Schicht verringert sich die Dichte der sphärischen Ausscheidungen. Direkt an der Oberfläche haben sich ebenfalls Ausscheidungen gebildet, die die Form einer Linse mit einem Durchmesser zwischen 20 und 100 nm annehmen.

In der Abbildung 30 (b) ist ein sphärischer Cluster mit einem Durchmesser von ca. $\varnothing = 20\,\mathrm{nm}$ dargestellt. Die Ausscheidung hat keine epitaktische Orientierungsbeziehung zur umgebenden Matrix. In einer spektroskopischen TEM-Aufnahme (siehe Abbildung 31), bei der nur inelastische gestreute Elektronen an der Ionisationskante eines spezifischen Elements zur Abbildung benutzt werden, ist die Mn-Verteilung in der Probe dargestellt.

Es lässt sich klar erkennen, dass sowohl die sphärischen Cluster als auch die linsenförmigen Ausscheidungen einen erhöhten Mn-Gehalt aufweisen. Ob die Matrix ebenfalls Mangan enthält, lässt sich aus dieser Aufnahme nicht schließen, da die Auflösung hier nicht ausreicht, einzelne Mn-Atome in der Ge-Matrix zu detektieren. Über die Eisenverteilung kann hier keine Aussage getroffen werden, da kein Bild über die Fe-Verteilung vorliegt.

[1] Dr. M. Boese, Dr. M. Luysberg, Institut für Mikrostrukturforschung, IFF, FZ-Jülich

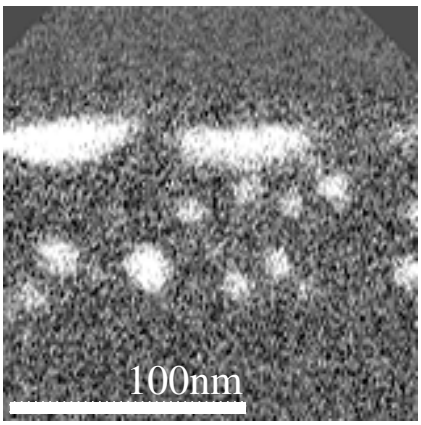

Abbildung 31: Die energiegefilterte TEM-Aufnahme zeigt die Mn-Verteilung der Ge(95)Mn(4)Fe(1)$|_{10}$-Proben. Die Ausscheidungen haben einen höheren Mn-Gehalt als ihre Umgebung

4.2.4 Diskussion

Im vorangegangenen Kapitel wurden die Ergebnisse der Germanium-Filme dotiert mit Mangan und Eisen dargestellt. Es wurde gezeigt, dass das Herstellungsverfahren der sequenziellen Evaporation epitaktische Schichten hervorbringt, die die initiale Multilagenstruktur verlieren. Das Ge(Mn)-System reagiert drastisch auf eine geringe Fe-Dotierung. Die Magnetisierung der hergestellten Probenreihe ist erheblich größer und zeigt eine nicht-triviale Abhängigkeit von der Mn- bzw. Fe-Konzentration. Mit steigender Eisen-Konzentration steigt nicht etwa die Gesamtmagnetisierung der Proben, sondern der Charakter der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung verändert sich.

Temperaturabhängige Hysteresemessungen ergeben, dass bei Raumtemperatur zwar eine Sättigungsmagnetisierung gemessen werden kann, aber die Remanenz und Koerzitivität bereits bei tieferen Temperaturen verschwunden sind. Das deutet darauf hin, dass eine (super-)paramagnetische Phase in der Probe vorhanden ist. Die remanente Magnetisierung zeigt, dass der Ge(95)Mn(4)Fe(1)$|_{10}$-Film aus zwei magnetischen Phasen besteht und dass vor allem die aus der Sättigungsmagnetisierung bestimmte Übergangstemperatur feldinduziert ist und somit überbewertet ist. Die Phase mit einer Curietemperatur von $T_C = 320\,\mathrm{K}$ lässt sich der Mn_5Ge_3-Phase zuordnen.

Es stellt sich heraus, dass das Eisen in Wechselwirkung mit der $Mn_{11}Ge_8$-Phase steht. Diese Phase ist ab einer bestimmten Fe-Konzentration in der Magnetisierungsmessung nicht mehr nachweisbar. Eine magnetische Phase mit einer Übergangstemperatur von $T_C \approx 210\,\mathrm{K}$ entsteht.

Wie die Transportmessungen ergeben, reduziert das Eisen die Beweglichkeit der Löcher und erhöht die Konzentration der Ladungsträger. Allerdings ergibt sich, dass die Ladungsträger nicht oder kaum spinpolarisiert sind, da der anomale

Halleffekt vernachlässigbar ist. Das magnetische System ist also nicht mit dem Transportsystem verknüpft.

Der Grund für die Trennung von magnetischem und Transport-System könnte sich beim Betrachten der Mikrostruktur erklären, denn die Mn-haltigen Einschlüsse sind inhomogen über die Probe verteilt und könnten dafür sorgen, dass durch starke Streuung die Spinpolarisation zerstört wird.

Die Bildung von Clustern könnte man aber durch die Reduzierung der Anlasstemperatur beeinflussen. Das Problem, das dann allerdings auftreten könnte, wäre eine Nicht-Durchmischung der Multilagen.

Motiviert durch die interessanten magnetischen Eigenschaften soll nun im nächsten Kapitel versucht werden, das Herstellungsverfahren so zu modifizieren, dass die Bildung von Clustern unterdrückt wird. Das Ziel ist ein homogener Film.

4.3 Ge(Mn,Fe)-Filme: 2.Generation

Im folgenden Kapitel soll nun der Frage nachgegangen werden, ob das Verfahren der sequenziellen Evaporation dennoch dazu geeignet ist, einen homogenen epitaktischen Film herzustellen. Dazu wurde das Herstellungsverfahren modifiziert. Anstatt eine Stunde bei 720 K zu tempern, wurde der Film 16 Stunden bei 520 K angelassen. Die Substrattemperatur wurde während des Aufdampfens bei 520 K gehalten. Da aber eine reduzierte Anlass-Temperatur die Durchmischung der Schichten verringert, wurde gleichzeitig die Germanium-Schichtdicke reduziert. Es wurden drei Filme hergestellt, bei denen die Ge-Schichtdicke von 80 Å bis auf 45 Å verringert wurde.

Um zu überprüfen, ob die Mn- und Fe-Schichten diffundieren und sich die Schichtstruktur auflöst, wurde mit der Röntgenkleinwinkelbeugung (XRR) ein spekulares Spektrum eines Ge(80)Mn(4)Fe(2)$|_{20}$-Films aufgenommen. Das mit Kreisen dargestellte Spektrum in Abbildung 32 zeigt Multilagen-Bragg-Reflexe bei Winkeln von $\Theta_1 = 1{,}28\,^\circ$ und $\Theta_2 = 2{,}29\,^\circ$ in erster bzw. zweiter Ordnung. Daraus bestimmt sich nach Kapitel 3.3.1 eine Periodenlänge von $d = 77{,}3$ Å, was mit dem aufgedampften Dreilagen-Schichtsystem gut übereinstimmt. Dabei muss man beachten, dass es sich bei den 86 Å des Ge(80)Mn(4)Fe(2)$|_{20}$-Films um die nominelle Schichtdicke handelt. Die Multilagen-Schichtstruktur hat sich somit noch nicht vollständig durch Diffusion aufgelöst.

Im nächsten Versuch wurde nun die Ge-Schichtdicke mit 60 Å weiter reduziert. Die offenen Quadrate zeigen das Spektrum dieser Probe. Die Braggreflexe sind zwar weniger intensiv, doch es existieren noch Bereiche in der Probe, die eine unterschiedliche Elektronendichte in Richtung der Schichtnormalen aufweisen. Aus dem Bragg-Reflex erster Ordnung bei $\Theta = 1{,}53\,^\circ$ lässt sich eine Periodizität von $d = 57{,}7$ Å bestimmen, was wiederum gut mit der aufgedampften Ge-Schichtdicke übereinstimmt.

In einem weiteren Schritt wurde die Germanium-Schichtdicke auf 45 Å reduziert. Dargestellt in der durchgezogenen Linie zeigt das XRR-Spektrum nun keine

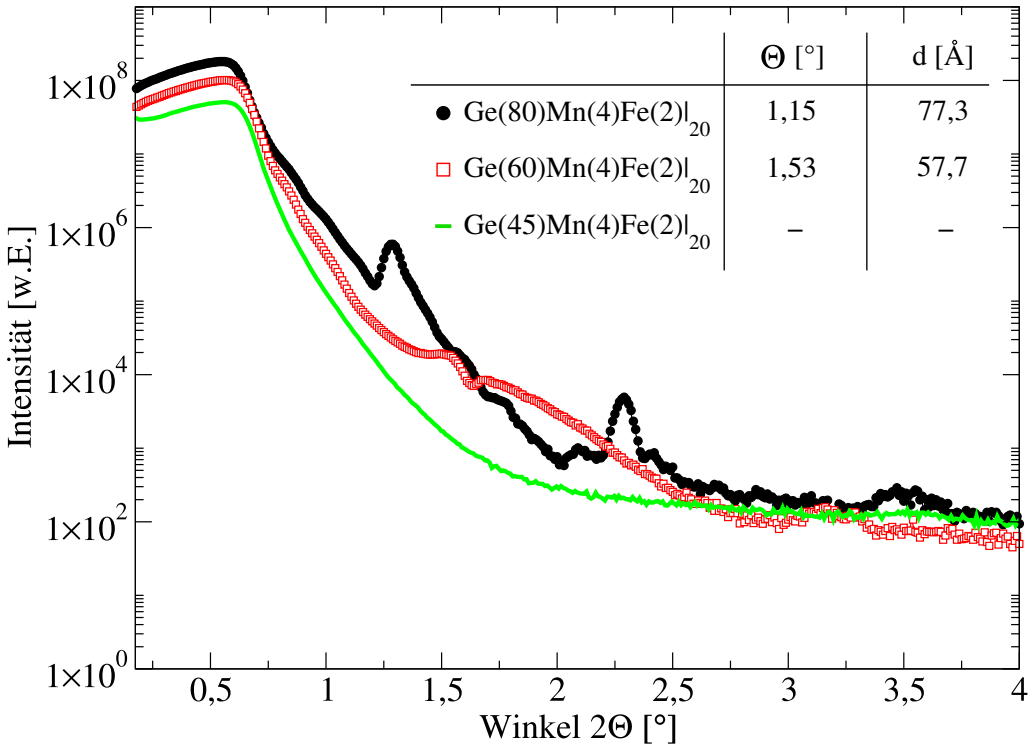

Abbildung 32: Die Röntgenkleinwinkelbeugung (XRR) gibt Aufschluss über die Diffusion der Fe- und Mn-Schichten in der Multilage. Für eine Ge-Schichtdicke von 45 Å lassen sich keine Multilagen-Bragg-Reflexe mehr feststellen.

Braggreflexe mehr. Es lässt sich daraus folgern, dass der Film mit den 45 Å dicken Ge-Schichten, keine Bereiche mehr parallel zur Schichtnormalen aufweist, in denen sich die Elektronendichte signifikant und korreliert verändert.

Die Diffusionsprofile der Fe- und Mn-Schichten überlappen sich also bei einer Germaniumschichtdicke $d < 45$ Å soweit, dass sie eine in Richtung zur Schichtnormalen homogene Verteilung aufweisen.

Mit der Erkenntnis, dass sich zwischen 60 Å und 45 Å Ge-Schichtdicke die Diffusionsprofile der Dreifachlagen überschneiden, wurden zur magnetischen Charakterisierung drei Proben hergestellt, bei denen die Mn- und Fe-Schichtdicken konstant bei 4 Å bzw. 2 Å belassen wurden, die Ge-Schicht aber mit 60 Å, 40 Å und 30 Å variiert. Aus den LEED-Aufnahmen in Abbildung 33 ist zu erkennen, dass die Kistallinität mit abnehmender Schichtdicke schlechter wird. Die kreisrunden Reflexe bei Ge-Lagen von 60 Å werden bei 40 Å größer, und die diffuse Streuung nimmt zu. Die Entwicklung setzt sich bei einer Ge-Schichtdicke von 30 Å fort. Es sind zwar noch die Reflexe aus dem Ausgangsbild bei einer Ge-Schichtdicke von 60 Å zu erkennen, doch die diffuse Streuung überwiegt.

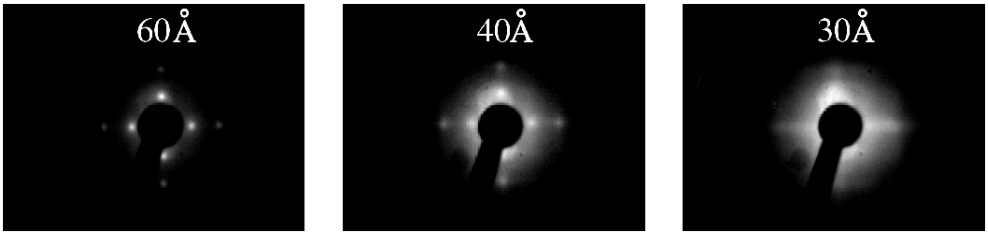

Abbildung 33: Die LEED-Aufnahmen, aufgenommen bei $E = 55\,\mathrm{eV}$ nach dem Anlassen, zeigen, dass sich die Kristallinität der Filme mit abnehmender Germaniumschichtdicke verschlechtert.

4.3.1 Mikrostruktur-TEM

Die Mikrostruktur der Proben mit dem neuen Herstellungsverfahren wurde mit dem Transmissionselektronenmikroskop untersucht. In Abbildung 34a) ist eine Übersicht vom Querschnitt einer Ge(60)Mn(4)Fe(2)$|_{20}$-Probe dargestellt. Die Anzahl der sphärischen Cluster ist deutlich reduziert. Dafür sind jetzt inhomogene Bereiche in der Probe zu erkennen, die sich parallel zur Schichtnormalen orientieren.

Die hochaufgelöste Abbildung 34(b) zeigt einige zylinderförmige Inhomogenitäten in höherer Auflösung. Eine genaue Betrachtung ergibt, dass diese zylinderförmigen Strukturen, im Gegensatz zu den Einschlüssen in Abbildung 30, zum Teil eine kristalline Beziehung zur umgebenden Matrix haben.

Die energieaufgelösten TEM-Aufnahmen zeigen jeweils für Mangan [siehe Abbildung 34(c)] und Eisen [siehe Abbildung 34(d)] die jeweilige Elementverteilung in der Schicht. Die Elemente sind nicht homogen über die Schicht verteilt, sondern es gibt Bereiche in denen sowohl eine erhöhte Mn- als auch Fe-Konzentration zu sehen ist. Wie aus den Abbildungen hervorgeht sind diese Bereiche unzweifelhaft korreliert. Außerdem lassen sich die Bereiche der Inhomogenitäten mit denen erhöhter Mn- bzw. Fe-Konzentration identifizieren.

4.3.2 Magnetometrie

Bevor auf den Einfluss der Ge-Schichtdicke genauer eingegangen wird, noch eine Bemerkung zur Magnetisierungsmessung und Mikrostruktur der Ge(95)Mn(4)Fe(1)$|_{10}$-Probe im Kapitel 4.2.1 bzw. 4.2.3 im Vergleich zur Ge(60)Mn(4)Fe(2)$|_{20}$-Probe (siehe Abbildung 34). Die Anzahl der Cluster in der Ge(95)Mn(4)Fe(1)$|_{10}$-Probe ist im Vergleich zur Ge(60)Mn(4)Fe(2)$|_{20}$-Probe sehr viel geringer. Der Anteil der Hochtemperaturphase an der Gesamtmagnetisierung ist bei der Probe mit der hohen Anlasstemperatur mehr als doppelt so groß wie bei der Ge(60)Mn(4)Fe(2)$|_{20}$-Probe, also bei geringerer Anlasstemperatur (siehe Abbildung 35). Kombiniert man diese beiden Fakten, so ergibt sich, dass die Cluster in der Ge(95)Mn(4)Fe(1)$|_{10}$-Probe die Hochtemperaturphase, also die Mn_5Ge_3-Phase ausmachen.

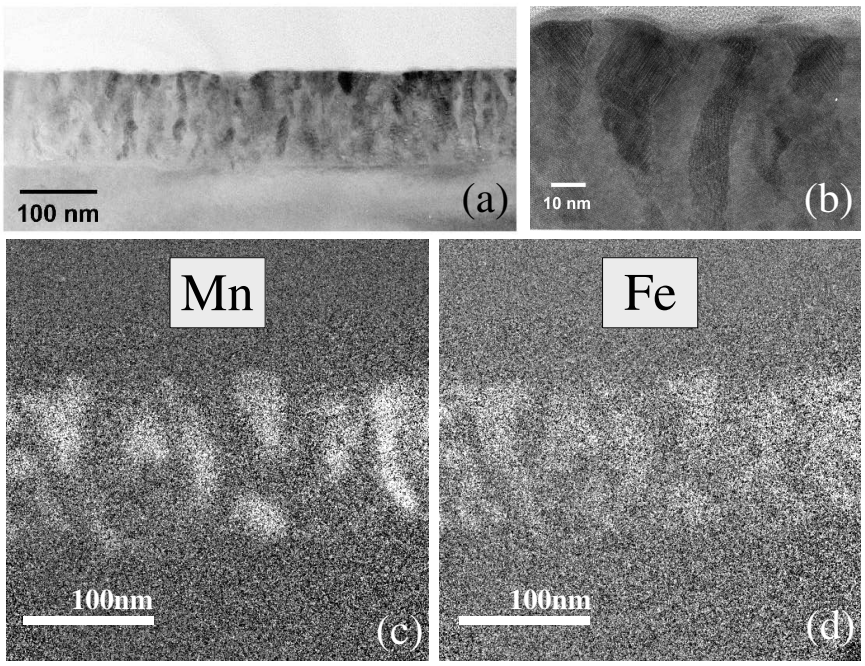

Abbildung 34: Die niedrigere Anlasstemperatur hat Einfluss auf die Mikrostruktur: (a) die Hellfeldaufnahme des Ge(60)Mn(4)Fe(2)$|_{20}$-Films zeigt eine stark verringerte Anzahl sphärischer Cluster oder Linsen. Säulenartige Strukturen durchziehen die Schicht senkrecht; (b) teilweise scheinen die kontrastreichen Bereiche eine kristalline Beziehung zur umgebenden Matrix zu haben; (c) die Mn- bzw. (d) die Fe-Verteilung innerhalb der Schicht korrelieren. Eine erhöhte Metallkonzentration ist in den kontrastreichen Bereichen des Films zu finden.

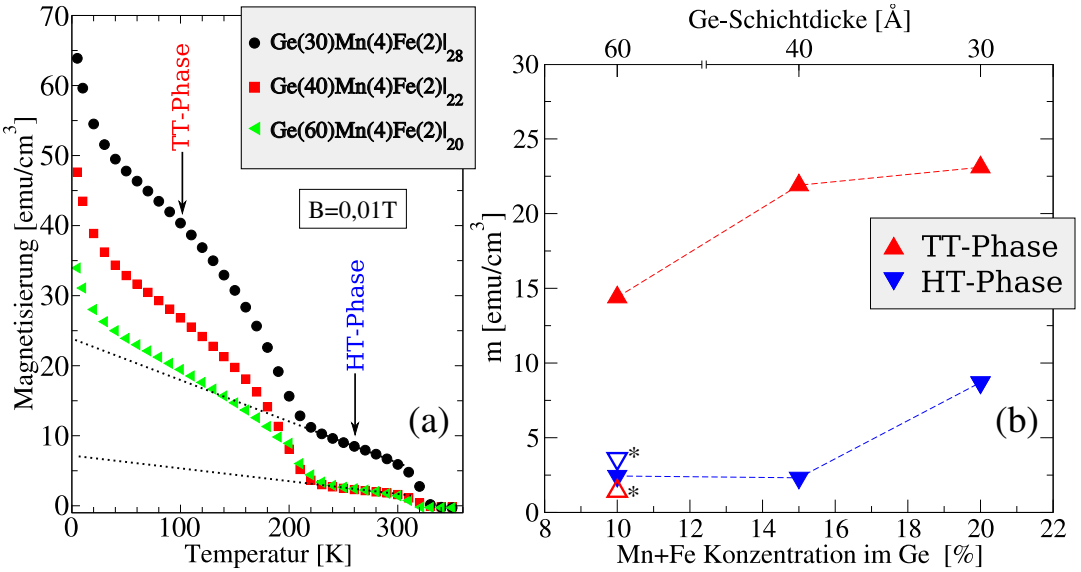

Abbildung 35: Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur für verschiedene Ge-Schichtdicken: Die Charakteristik des Temperaturverlaufes der Magnetisierung (a) verändert sich nicht. Doch die beiden magnetischen Phasen haben (b), je nach Germaniumschichtdicke, einen unterschiedlichen Anteil an der Gesamtmagnetisierung . Die Messpunkte, die mit dem *) versehen sind, zeigen die Anteile der HT- bzw. TT-Phase der Probe, die mit gleicher Konzentration aber mit dem alten Herstellungsverfahren hergestellt wurde.

In der Abbildung 35 ist nun im Graphen (a) die Magnetisierung bei $B = 0{,}01\,\mathrm{T}$ der drei Proben gegen die Temperatur aufgetragen. Alle drei Proben zeigen den gleichen Verlauf der Magnetisierung. Es sind zwei Phasenübergänge bei $T_{C1} \approx 210\,\mathrm{K}$ und $T_{C2} \approx 320\,\mathrm{K}$ zu erkennen. Der Anteil der TT-Phasen bzw. HT-Phase an der Gesamtmagnetisierung ändert sich aber mit der Ge-Schichtdicke. Die Zusammensetzung der Magnetisierungskurve wurde durch die gestrichelten Linien angedeutet. Diese Geraden wurden durch eine lineare Regression der Daten in dem Bereich von 230 K bis 300 K erstellt und dienen hier der Bestimmung der Beiträge der einzelnen Phasen zur Gesamtmagnetisierung. Zum Vergleich wurde dabei pro Phase eine Temperatur ausgewählt (siehe Pfeile). Diese Information lässt sich aus dem Graphen (b) entnehmen.

Bei der Reduktion der Schichtdicke von 60 Å auf 40 Å bleibt der Anteil der Hochtemperaturphase praktisch konstant. Der Beitrag der TT-Phase steigt um 52 %. Beachtet man, dass sich die Gesamtkonzentration des Metalls im Germanium von 10 % auf 15 % erhöht, entspricht also der Anstieg des Anteils der TT-Phase an der Gesamtmagnetisierung der Zunahme der Metallkonzentration im Germanium.

Wird die Germanium-Dicke jetzt auf 40 Å reduziert so steigt der Beitrag der TT-Phase nur noch gering um ca. 5,5 % an. Die HT-Phase hat jetzt einen größeren

Anteil an der gesamten Magnetisierung. Sie steigt um ca. 350 % an.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die Ge(Mn,Fe)-Filme zwei magnetische Phasen beherbergen, deren Vorkommen sich mit der Ge-Schichtdicke ändert. Bis zu einer bestimmten Ge-Schichtdicke nimmt die Bildung der TT-Phase zu, und ab einem Grenzwert kommt es zur Bildung der HT-Phase. Der Grenzwert für die Ge-Schichtdicke liegt zwischen 40 Å und 30 Å.

Da die Konzentrationen der Elemente Fe und Mn mit Verringerung der Ge-Schichtdicke zunehmen (10 %, 15 % und 20 %), könnte man auch annehmen, dass der Einfluss der Ge-Schichtdicke und das Anlassen bei geringer Temperatur hier falsch eingeschätzt wird und das beschriebene Verhalten der Magnetisierung lediglich von der Gesamtkonzentration abhängt. Um das zu untersuchen, wurde eine Probe nach dem zuerst angewandten Rezept (siehe Kapitel 4.2) hergestellt. Die Mn- und Fe-Konzentration entspricht der Ge(60)Mn(4)Fe(2)$|_{20}$-Probe. Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung zeigt ebenfalls zwei Phasenübergänge. Die offenen Dreiecke in der Abbildung 35 (b) zeigen die Anteile an den einzelnen Phasen an der Gesamtmagnetisierung (* bezieht sich auf die untere Ordinate). Im Gegensatz zum Ge(60)Mn(4)Fe(2)$|_{20}$-Film ist der Anteil der TT-Phase an der Magnetisierung gering. Es ist somit nicht nur ein Effekt der Gesamtkonzentration von Fe und Mn im Wirtsmaterial Germanium. Die Anlasstemperatur und die Wahl der Ge-Schichtdicken ist entscheidend für die Bildung der TT-Phase.

4.3.3 Transporteigenschaften

Die Transporteigenschaften der drei Filme werden im nächsten Kapitel betrachtet. Es wurde wieder die van der Pauw-Methode angewandt.

Bei allen drei Proben kann ein anomaler Halleffekt nachgewiesen werden, der annähernd zehnmal stärker ist als bei den Proben, die in Kapitel 4.2 betrachtet worden sind. Die Hysterese in Abbildung 36 (a) wurde bei einer Temperatur von $T = 40\,\mathrm{K}$ und einem Strom von $I = 1\,\mathrm{mA}$ von dem Ge(60)Mn(4)Fe(2)$|_{20}$-Film aufgenommen.

Im Nullfeld ist eine Offset-Spannung von $U_{\mathrm{Offset}} = -27{,}7\,\mathrm{mV}$ zu messen. Diese Offset-Spannung tritt bei jeder Messung auf und hängt von der Probengeometrie, der Position der Kontakte sowie von der Homogenität der Probe ab. Die Steigung der Messkurve ist über dem gesamten Magnetfeldbereich positiv, sodass man unter der Berücksichtigung der Magnetfeld- und Stromrichtung feststellen kann, dass der Ladungstransport wie bei den Proben in Kapitel 4.2 über Löcher stattfindet. Der Film ist ab einem Magnetfeld von ca. $B = \pm 240\,\mathrm{mT}$ gesättigt.

In der Literatur wird zum Auswerten des Halleffektes und zur Bestimmung der Curie-Temperatur häufig der gemessene Hallwiderstand R_{Hall} durch den Schichtwiderstand ρ_S dividiert [67, 68]. Dies macht aber nur Sinn, wenn der normale Halleffekt $R_0 \cdot B$ gegenüber dem anomalen Halleffekt vernachlässigbar ist. Der Hallwiderstand ist wie in Kapitel 2.6.1 beschrieben,

$$R_{Hall} = R_0 \cdot B + R_S \cdot M\,. \tag{34}$$

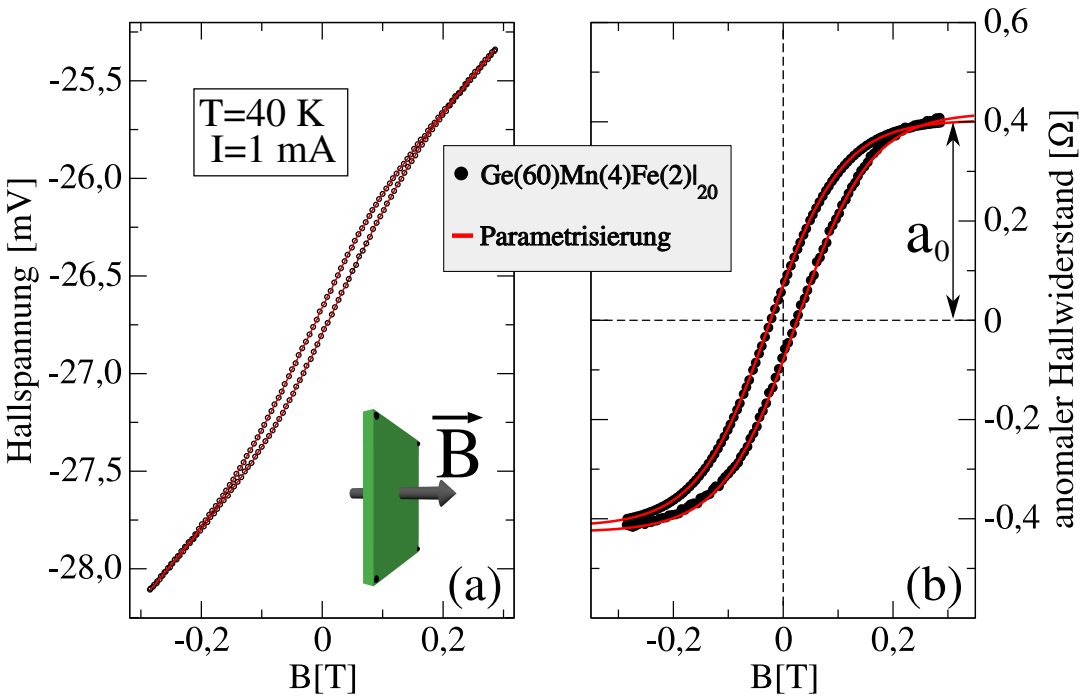

Abbildung 36: Die Hallspannung (a) des Ge(60)Mn(4)Fe(2)$|_{20}$-Films zeigt deutlich einen anomalen Halleffekt. Der normale Halleffekt ist allerdings nicht vernachlässigbar. Durch eine Parametrisierung (rot) wird (b) der anomale Hallwiderstand bestimmt. Der Parameter a_0 wird als Maß für den anomalen Halleffekt verwendet.

Bei vernachlässigbarem normalem Halleffekt kann man dann mit

$$R_{Hall} \approx R_S \cdot M \ , \tag{35}$$

die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung aus den Transportmessungen bestimmen. Da, wie aus der Abbildung 36 (a), hervorgeht der normale Halleffekt nicht vernachlässigbar ist, wurde der folgende Weg gewählt.

Zur weiteren Auswertung der Hallmessungen werden die Messkurven parametrisiert. Für den normalen Halleffekt erfolgt die Parametrisierung durch eine Gerade. Der von der Magnetisierung abhängige Anteil des Halleffekts lässt sich mit einer Tangenshyperbolikus-Funktion annähern. Insgesamt ergibt sich eine nur vom Magnetfeld abhängige Funktion

$$R_{Hall} = a_0 \, \tanh\left(a_1 \, B + a_2\right) + a_3 \, B + a_4 \ . \tag{36}$$

In Abbildung 36 (a) sind Rohdaten aus der Messung der Hallspannung zusammen mit der angepassten Funktion dargestellt. Subtrahiert man die aus der Parametrisierung erhaltene Gerade von der Hallspannung und dividiert durch den eingeprägten Strom I ergibt sich der anomale Hallwiderstand [siehe Abbildung 36 (b)]. In Sättigung entspricht der Parameter a_0 aus der Parametrisierung dem

anomalen Hallwiderstand. Im folgenden wird der Parameter a_0 als Maß für den anomalen Halleffekt verwendet.

In Abbildung 37 ist der anomale Halleffekt der drei Filme mit unterschiedlicher Ge-Schichtdicke gegen die Temperatur aufgetragen. Es wurden insgesamt vier Werte pro Temperatur aufgenommen. Dargestellt ist der Mittelwert des Halleffekts mit der Standardabweichung als Fehler.

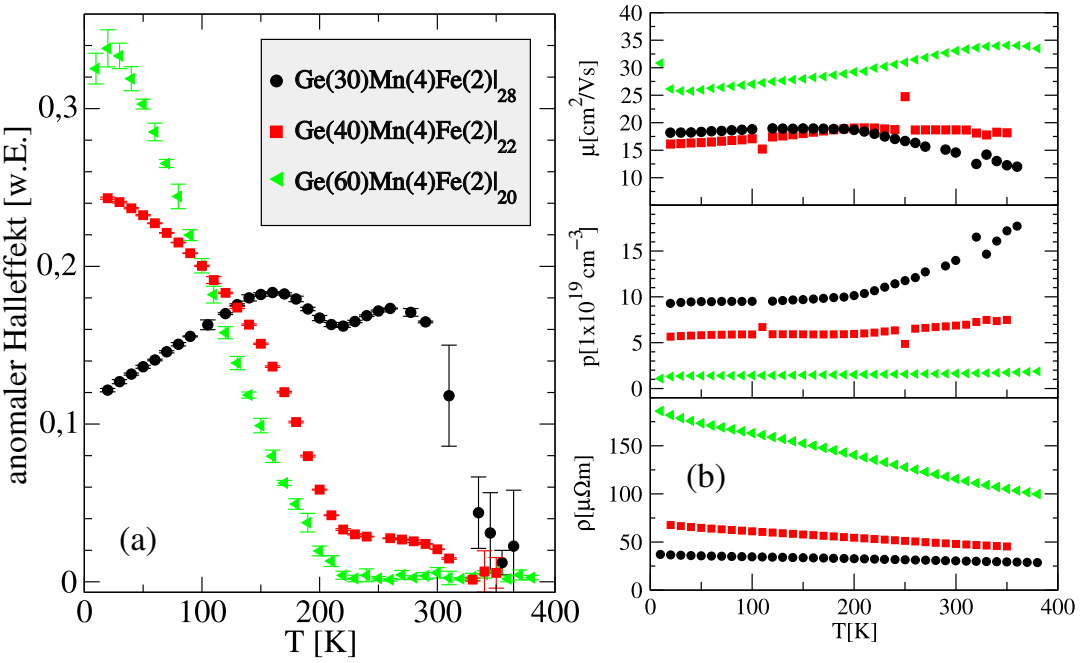

Abbildung 37: Anomaler Halleffekt (a): die magnetischen Eigenschaften finden sich in den Hallmessungen wieder. Beide magnetischen Phasen zeigen deutlich einen anomalen Halleffekt. Mit abnehmender Ge-Schichtdicke nimmt der Halleffekt der HT-Phase zu. Mit zunehmender Mn- und Fe-Konzentration bzw. dünnerer Ge-Schichtdicke nimmt (b) der spezifische Widerstand ρ ab und die Ladungsträgerkonzentration p zu. Die daraus berechnete Beweglichkeit μ zeigt eine geringe Temperaturabhängigkeit.

Die Ge(60)Mn(4)Fe(2)$|_{20}$-Probe zeigt den stärksten anomalen Halleffekt bei tiefen Temperaturen. Der anomale Halleffekt nimmt mit der Temperatur ab und verschwindet bei $T \approx 210\,\mathrm{K}$.

Die Temperaturabhängigkeit des anomalen Halleffekts der Probe mit der 40 Å dicken Ge-Schicht (siehe Abbildung 37) zeigt zwei Phasenübergänge. Der erste Phasenübergang findet bei $T \approx 210\,\mathrm{K}$ statt. Der zweite Phasenübergang ist bei $T \approx 320\,\mathrm{K}$ zu sehen.

Bei der Probe mit der 30 Å dicken Germaniumschicht zeigt die Temperaturabhängigkeit des anomalen Halleffekts im Vergleich zu den beiden vorherigen Proben ein anderes Verhalten. Der anomale Halleffekt nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei ca. 210 K ist eine Delle im Temperaturverlauf zu erkennen. Ab 300 K fällt der anomale Halleffekt stark ab und verschwindet bei ca. 320 K.

Probe	n_i $[10^{21}\mathrm{cm}^{-3}]$	p(20K) $[10^{19}\mathrm{cm}^{-3}]$	n_i/p	μ(20K) $[\mathrm{cm}^2/\mathrm{Vs}]$	a. Hall @ 20 K
Ge(**60**)Mn(4)Fe(2)$\vert_{20}$	7,5	1,4	533	26,1	0,34
Ge(**40**)Mn(4)Fe(2)$\vert_{22}$	10,7	5,5	195	16,4	0,24
Ge(**30**)Mn(4)Fe(2)$\vert_{28}$	13,8	7,5	184	18,2	0,12

Tabelle 3: Transportdaten im Vergleich: Das Verhältnis aus der Konzentration der Metall-Atome n_i und der Ladungsträgerkonzentration p ergibt den Kompensationsfaktor. Der anomale Halleffekt (letzte Spalte) der TT-Phase verringert sich mit zunehmendem Anteil der HT-Phase an der Magnetisierung.

Die beiden magnetischen Phasen, also die TT-Phase und die HT-Phase, zeigen einen deutlichen anomalen Halleffekt. Die Übergangstemperaturen, die im Kapitel 4.3.2 aus den Magnetisierungsmessungen bestimmt wurden, stimmen mit den hier gemessenen Übergangstemperaturen überein. Der anomale Halleffekt der TT-Phase wird mit abnehmender Ge-Schichtdicke kleiner. Im Gegensatz dazu nimmt der anomale Halleffekt der HT-Phase zu, wenn die Ge-Schichtdicke verringert wird. Der Anteil des anomalen Halleffekts der HT-Phase ist am größten, wenn der Anteil der Mn_5Ge_3-Phase an der Magnetisierung am größten ist. Obwohl der Anteil der TT-Phase an der Gesamtmagnetisierung mit abnehmender Ge-Schichtdicke leicht ansteigt [siehe Abbildung 35 (b)], wird der anomale Halleffekt der TT-Phase mit abnehmender Ge-Schichtdicke geringer.

Ein Grund für diese Abnahme des anomalen Halleffekts der TT-Phase könnte die schlechter werdende Kristallqualität sein, wenn die Ge-Schicht verringert wird (siehe Abbildung 33). Es kommt zu mehr Streuereignissen, die die Beweglichkeit der Ladungsträger reduzieren. Der Anstieg der Anzahl der Mn_5Ge_3-Cluster könnte ebenso zur Reduktion des anomalen Halleffekts der TT-Phase beitragen.

Die Temperaturabhängigkeit des anomalen Halleffekts der Ge(30)Mn(4)-Fe(2)$\vert_{28}$-Probe zeigt ein Verhalten, dass sich bei ferromagnetischen Metallen beobachten lässt [69]. Der anomale Halleffekt nimmt zunächst mit steigender Temperatur zu und fällt dann bei ca. $0{,}88 \cdot T_C$ stark ab, bis er beim Erreichen der Curie-Temperatur Null wird. Die Delle in der Temperaturabhängigkeit des anomalen Halleffekts bei 210 K stammt vom anomalen Halleffekt der TT-Phase.

Der spezifische Widerstand nimmt mit der Ge-Schichtdicke ab. Die Konzentration der Ladungsträger ist bei dünnerer Ge-Schichtdicke größer und verringert den Widerstand. Man könnte erwarten, dass durch die stärkere Streuung, die durch die abnehmende Kristallqualität hervorgerufen wird, der spezifische Widerstand größer wird. Doch die Zunahme der Ladungsträger mit abnehmender Ge-Schichtdicke überkompensiert diesen Effekt.

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes zeigt bei allen drei Filmen halbleitenden Charakter, wobei der Ge(30)Mn(4)Fe(2)$\vert_{28}$-Film

die geringste Temperaturabhängigkeit hat. Die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration zeigt beim Ge(30)Mn(4)Fe(2)$|_{28}$-Film und beim Ge(40)Mn(4)Fe(2)$|_{22}$-Film einen leichten Anstieg der Ladungsträgerkonzentration ab einer Temperatur von $T \approx 200\,\mathrm{K}$, der für die Ge(30)Mn(4)Fe(2)$|_{28}$-Probe am stärksten ausfällt.

Zur besseren Übersicht sind die Transportdaten der betrachteten Proben noch einmal in Tabelle 3 zusammengestellt. Vergleicht man die Transportdaten aus dem ersten Teil der Arbeit (siehe Tabelle 2) mit den Daten aus Tabelle 3, so fällt auf, dass die Kompensationsfaktoren, also das Verhältnis aus eingebrachtem magnetischem Material und Anzahl der Ladungsträger, geringer ist, obwohl die Konzentration des eingefügten Eisens und Mangans ansteigt. Es ist also der Unterschied in der Anlasstemperatur, der hier entscheidend ist. Eine geringere Anlasstemperatur fördert, dass sich die Metallatome substitutionell im Kristallgitter anordnen und zur Kompensation von Ladungsträgern beitragen (siehe Kapitel 2.4). Dadurch steigt die Ladungsträgerkonzentration, und es kommt zu einer Verringerung der Beweglichkeit der Löcher.

4.3.4 Optimierung: Magnetisch einphasige Ge(Mn,Fe)-Filme

Betrachtet man noch einmal das Verhalten der Magnetisierung mit der Änderung der Konzentration aus dem Kapitel 4.2 in Tabelle 1, so ergibt sich, dass für ein Konzentrationsverhältnis Mn/Fe < 1 die Curie-Temperatur zwischen $250\,\mathrm{K} \leq T_C \leq 270\,\mathrm{K}$ liegt. Das bisher in Kapitel 4.3 betrachtete Konzentrationsverhältnis ist Mn/Fe > 1.

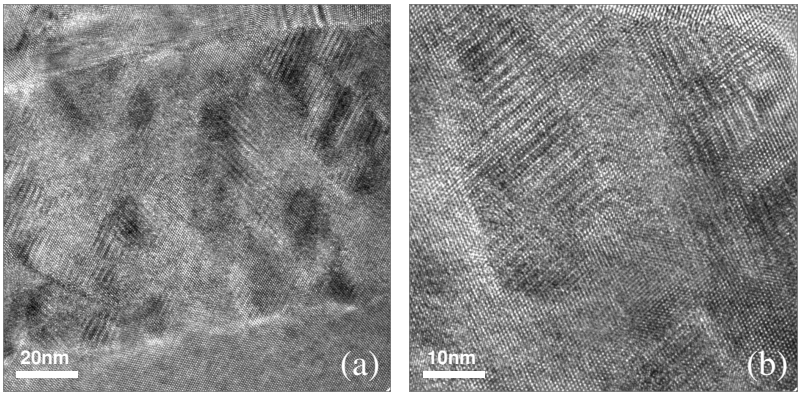

Abbildung 38: Die hochaufgelösten TEM-Aufnahmen der Ge(40)Mn(2)Fe(4)$|_{11}$-Probe zeigen, dass es (a) Bereiche in der Schicht gibt, die zwar inhomogen sind, aber (b) eine kohärente Beziehung zum umgebenden Gitter aufweisen.

Im folgenden Schritt wird nun eine Probe untersucht, die anstatt 4 Å Mn und 2 Å Fe jetzt 2 Å Mn und 4 Å Fe enthält, also Mn/Fe $= 0{,}5 < 1$. Die Ge-Schichtdicke wurde mit 40 Å beibehalten. Die Substrattemperatur und die Anlassparameter wurden aus Kapitel 4.3 übernommen.

Eine hochaufgelöste TEM-Aufnahme ist in Abbildung 38 zu sehen. In der Übersicht lassen sich wie auch bei dem Ge(60)Mn(4)Fe(2)$|_{20}$-Film Inhomogenitäten ausmachen, die eine längliche Form mit der Orientierung parallel zur Schichtnormalen haben. Diese inhomogenen Bereiche zeigen allerdings eine kohärente Beziehung zum umgebenden Kristallgitter. Sphärische Ausscheidungen und Linsen, wie sie in den vorherigen Aufnahmen (siehe Abbildung 30 und Abbildung 34) lassen sich hier nicht nachweisen. Die Röntgenbeugung zeigt ebenfalls keine Fremdphasen im System.

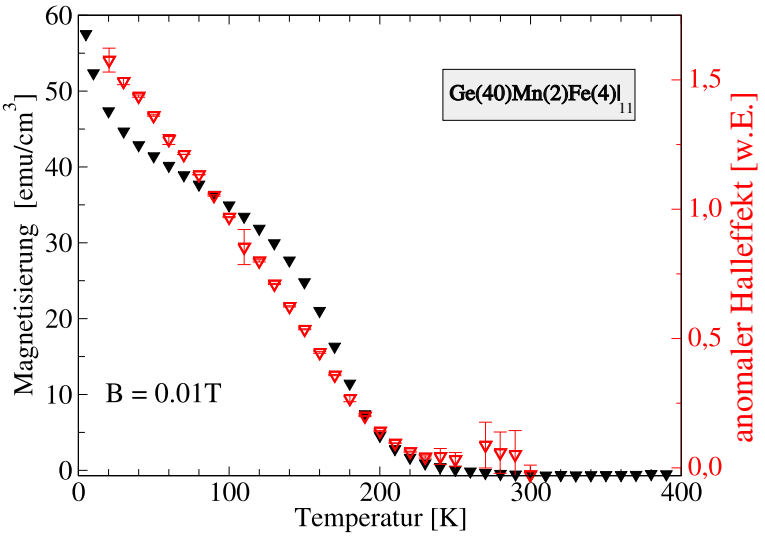

Abbildung 39: Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung (schwarz) und des anomalen Halleffekts (rot) der Ge(40)Mn(2)Fe(4)$|_{11}$-Schicht: Die magnetische HT-Phase lässt sich nicht mehr nachweisen. Der anomale Halleffekt ist deutlich größer als bei den Proben mit der magnetischen HT-Phase aus Kapitel 4.3.3.

Die mit dem SQUID gemessene Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung wurde in der Abbildung 39 der anomalen Hallkonstante in Abhängigkeit von der Temperatur gegenüber gestellt. Aus der Magnetisierungsmessung geht hervor, dass nur noch die Tieftemperaturphase mit einer Übergangstemperatur von $T_C \approx 210\,\mathrm{K}$ vorhanden ist. Die maximale Magnetisierung beträgt $m(10\,\mathrm{K}) = 57{,}5\,\mathrm{emu/cm^3}$, ist also vergleichbar mit den Werten der Ge(40)Mn(4)Fe(2)$|_{22}$-Probe aus Abbildung 35.

Die durchgeführten Hallmessungen zeigen einen positiven Halleffekt und einen anomalen Halleffekt, der eine Übergangstemperatur von annähernd $T_C = 215\,\mathrm{K}$ zeigt. Bei dem Ge(40)Mn(2)Fe(4)$|_{11}$-Film kann keine HT-Phase festgestellt werden, und der anomale Halleffekt ist um den Faktor 6,5 größer als bei der Ge(40)Mn(4)Fe(2)$|_{22}$-Probe. Es bestätigt sich auch die am Ende von Kapitel 4.3.3 gemachte Beobachtung, dass der anomale Halleffekt geringer wird, wenn die Konzentration der Mn_5Ge_3-Phase ansteigt. Allerdings ist die Beweglichkeit der Ladungsträger mit $\mu(20\,\mathrm{K}) = 6\,\mathrm{cm^2/Vs}$ durch die hohe Ladungsträgerkon-

zentration von $p(20\,\mathrm{K}) = 4{,}9 \cdot 10^{19}\mathrm{cm}^{-3}$ sowie den hohen spezifischen Widerstand $\rho(20\,\mathrm{K}) = 208\,\mu\Omega\mathrm{m}$ ungefähr um den Faktor zwei geringer als bei der $\mathrm{Ge(40)Mn(4)Fe(2)|_{22}}$-Probe. Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes $\rho(T)$ zeigt halbleitenden Charakter.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass sich mit einem Konzentrationsverhältnis Mn/Fe < 1 magnetisch einphasige Ge(Mn,Fe)-Schichten hergestellen lassen, die halbleitenden Charakter mit Löcherleitung zeigen. Der anomale Halleffekt dieser einphasigen Filme ist wesentlich größer als bei Filmen, die gleichzeitig die magnetische HT-Phase zeigen.

4.3.5 Einfluss der Substrattemperatur T_S

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Substrattemperatur beim Aufdampfen auf das magnetische Verhalten und die Struktur von $\mathrm{Ge(40)Mn(2)Fe(4)|_{11}}$-Filmen untersucht. Dazu wurden Schichten nach dem bereits in Kapitel 3.4 beschriebenen Verfahren hergestellt und die Substrattemperatur variiert. Die niedrigste Temperatur war hier $T_S = 420\,\mathrm{K}$. Die höchste Substrattemperatur $T_S = 570\,\mathrm{K}$. Die Temperatur wurde im Anlassschritt nicht verändert. Die Substrattemperatur entspricht also der Anlasstemperatur.

Die Magnetisierung, gemessen bei einem Magnetfeld von $B = 0{,}01\,\mathrm{T}$, aufgetragen gegen die Temperatur ist in Abbildung 40 dargestellt. Die Probe mit einer Substrattemperatur von nur $T_S = 420\,\mathrm{K}$ zeigt bei tiefen Temperaturen einen paramagnetisches Abklingen der Magnetisierung mit der Temperatur. Die Magnetisierung beträgt maximal $m(5\,\mathrm{K}) = 2{,}3\,\mathrm{emu/cm}^3$. Es ist kein Phasenübergang zum Ferromagnetismus zu beobachten.

Während des Aufdampfens wurde das RHEED-Bild beobachtet. Bereits nach der ersten Fe-Schicht des Dreilagen-Schichtsystems sind keine Beugungsreflexe mehr zu erkennen. Auch nach dem Anlassen können keine Beugungsreflexe festgestellt werden, sodass keine epitaktische Schicht vorliegt.

Eine Erhöhung der Substrattemperatur um 50 K auf $T_S = 470\,\mathrm{K}$ bringt eine deutliche Veränderung der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung mit sich. Es ist ein Phasenübergang bei $T_C \approx 110\,\mathrm{K}$ zu sehen.

Die Substrattemperatur scheint auszureichen, damit ein epitaktisches Schichtsystem entsteht. RHEED-Reflexe sind bereits nach dem Aufdampfen sichtbar. Nach dem Anlassen zeigen sich keine wesentlichen Veränderungen. LEED-Reflexe lassen sich allerdings weder direkt nach dem Aufdampfen noch nach dem Tempern feststellen.

Die Probe, aufgedampft und angelassen bei 520 K, wurde bereits in Kapitel 4.3.4 besprochen. Ihre Magnetisierungskurve wurde der besseren Übersicht noch einmal dargestellt. Die Probe zeigt in dieser Reihe den größten Magnetisierungswert mit $m(5\,\mathrm{K}) = 57{,}5\,\mathrm{emu/cm}^3$. Es lassen sich sowohl vor als auch nach dem Anlassen LEED- und RHEED-Reflexe beobachten.

Eine Steigerung der Substrattemperatur um weitere 25 K auf $T_S = 545\,\mathrm{K}$ zeigt

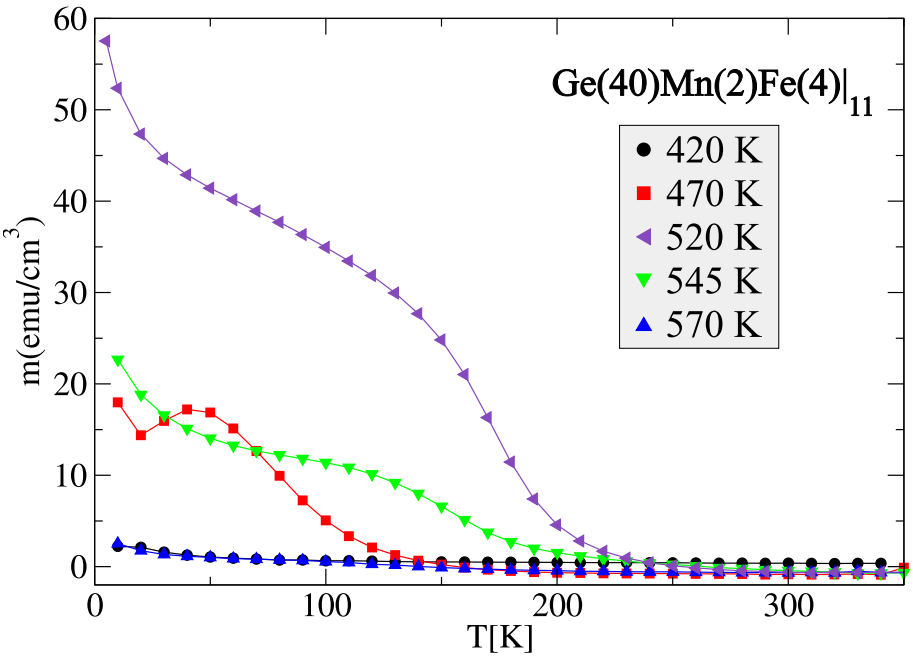

Abbildung 40: Magnetisierung bei unterschiedlicher Substrattemperatur: Es existiert ein schmales Temperaturfenster, in dem sich die TT-Phase bilden kann. Die Substrattemperatur wird beim Anlassen beibehalten.

im Prinzip das gleiche magnetische Verhalten wie zuvor. Allerdings nimmt die Magnetisierung nur noch ca. 39% des Wertes an, den die Probe mit $T_S = 520\,\mathrm{K}$ Substrattemperatur bei $T = 5\,\mathrm{K}$ erreicht. Die LEED- und RHEED-Aufnahmen zeigen keine signifikanten Unterschiede zu der vorherigen Probe.

Eine weitere Probe wurde bei einer Temperatur von $T_S = 570\,\mathrm{K}$ hergestellt. Das Wachstum ist weiterhin epitaktisch. Die Magnetisierungsmessung zeigt nur noch eine maximale Magnetisierung von $m(5\,\mathrm{K}) = 3{,}2\,\mathrm{emu/cm^3}$. Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung entspricht aber der aus den beiden vorhergegangenen Proben mit $T_S = 520\,\mathrm{K}$ und $T_S = 545\,\mathrm{K}$.

Es lassen sich aus dieser Betrachtung zwei Schlüsse ziehen. Die Phasenübergangstemperatur bzw. der Charakter der Magnetisierungskurve ändert sich für Depositionstemperaturen $T < 520\,\mathrm{K}$. In diesem Temperaturbereich lassen sich keine LEED-Reflexe beobachten. Die Kristallinität der Filme scheint also von fundamentaler Bedeutung zu sein, damit die magnetische TT-Phase mit einer Curie-Temperatur von $T_C = 210\,\mathrm{K}$ entsteht.

Diese magnetische Phase ist allerdings instabil, da bereits geringe Energiezufuhr in Form von einer etwas höheren Substrattemperatur ausreicht, um die TT-Phase zu verringern. Die Übergangstemperatur ändert sich nicht, und die Proben sind epitaktisch. Der Diffusionsprozess ist ein gerichteter Massentransport entlang des Konzentrationsgefälles, also in diesem Fall entlang der Schichtnormalen, der thermisch aktiviert ist. Mit der Kleinwinkelröntgenbeugung lässt sich nun fest-

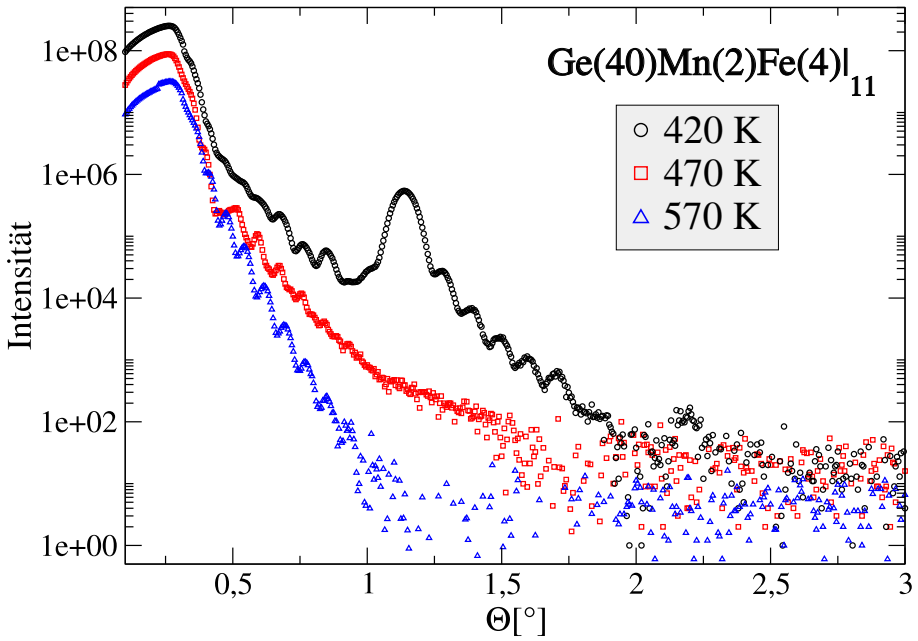

Abbildung 41: Kleinwinkelbeugung an Filmen mit unterschiedlicher Substrattemperatur. Die Substrattemperatur wird beim Anlassen beibehalten. Eine Substtrattemperatur von 420 K reicht nicht aus, um die Multilagen zu vermischen. Es ist noch ein Multilagen-Bragg-Reflex zu erkennen.

stellen, ab welcher Substrattemperatur die Fe/Mn-Schichten vermischt sind. Die an den Ge(40)Mn(4)Fe(2)$|_{11}$-Proben, aufgedampft bei den Substrattemperaturen T_S = 420 K; 470 K und 570 K, aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 41 illustriert. Bei einer Substrattemperatur von T_S = 420 K ist bei einem Winkel von $\Theta = 1{,}137\,^\circ$ sehr deutlich ein Braggreflex zu erkennen, der einer Periode von 38,9 Å entspricht (siehe Kapitel 3.3.1). Also genügt eine Substrattemperatur von T_S = 420 K nicht, um den Diffusionsprozess hinreichend zu aktivieren.
Die Reflexions-Spektren der Proben mit T_S = 470 K und T_S = 520 K zeigen keinen Multilagen-Bragg-Reflex mehr, sondern nur die Intensitätsoszillationen, die von der Gesamtschichtdicke stammen.

5 Diskussion

In diesem Kapitel werden abschließend die Ergebnisse der Ge(Mn,Fe)-Filme der 2. Generation zusammengefasst und diskutiert sowie mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.2 verglichen. Zum Schluss wird im Ausblick skizziert, welche weiteren Arbeiten mit den Ge(Mn,Fe)-Filmen geplant sind und teilweise auch schon begonnen wurden.

5.1 Struktur

Um die Bildung der in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Cluster zu unterdrücken, wurden zunächst die Anlassparameter geändert. Die Anlasstemperatur wurde um 200 K von 720 K auf 520 K gesenkt. Anstatt eine Stunde zu tempern wurde die Zeitdauer auf 16 Stunden ausgeweitet. Wie zu erwarten, hat sich durch die geringere Anlasstemperatur das Diffusionsprofil der Metallatome verändert. Mit Röntgenkleinwinkelbeugung wird gezeigt, dass zwischen einer Ge-Schichtdicke von 60 Å und 45 Å die Multilagenstruktur des Films durch Diffusion der Metallatome nicht mehr nachweisbar ist. Die Diffusionsprofile der Metallatome überlappen mit der Ge-Schichtdicke von 45 Å soweit, dass mit der Röntgenkleinwinkelbeugung keine korrelierte Änderung der Elektronendichte parallel zur Probennormalen mehr nachgewiesen werden konnte.

Die Analyse der Mikrostruktur anhand der TEM-Aufnahmen [siehe Abbildung 34 (a), (b)] zeigt weiterhin eine inhomogene Ge(Mn,Fe)-Schicht. Allerdings ist die Anzahl der sphärischen Cluster und oberflächlichen Linsen, wie sie bei dem mit erhöhter Temperatur angelassenen Ge(Mn,Fe)-Film aus Kapitel 4.2.3 beobachtet werden, stark verringert. Der Film $Ge(60)Mn(4)Fe(2)|_{20}$ ist von zylinderförmigen Einschlüssen durchsetzt, deren Kristallstruktur teilweise eine Orientierungsbeziehung zur umgebenden Matrix zeigen. Die energiegefilterten TEM-Aufnahmen [siehe Abbildung 34 (c), (d)] zeigen, dass das Mangan wie auch das Eisen in diesen zylinderförmigen Einschlüssen in erhöhter Konzentration vorhanden ist. Diese Zylinder sind wahrscheinlich die Vorstufe der sphärischen Cluster bzw. der oberflächennahen Linsen.

5.2 Magnetisierung

Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung ergibt, dass die Proben aus zwei magnetischen Phasen, der Tief- und der Hochtemperaturphase, mit $T_{C1} \approx 210\,\mathrm{K}$ bzw. $T_{C2} \approx 320\,\mathrm{K}$ zusammengesetzt sind. Diese Zusammensetzung wird auch bei den Ge(Mn,Fe)-Filmen, die bei einer Temperatur von 720 K angelassen wurden, festgestellt (siehe Abbildung 28). Die wesentliche Änderung durch die gesenkte Anlasstemperatur ist, dass der Anteil der Tieftemperaturphase bei den Proben erhöht ist (siehe Abbildung 35). Durch Vergleichen der Mikrostruktur und der Magnetisierungsmessungen der $Ge(60)Mn(4)Fe(2)|_{20}$-Probe mit der

$Ge(95)Mn(4)Fe(1)|_{10}$-Probe lassen sich die in den TEM-Aufnahmen identifizierten Cluster der Mn_5Ge_3-Phase zuordnen.

Der Anteil der einzelnen Phasen an der Gesamtmagnetisierung verändert sich mit Reduktion der Ge-Schichtdicke. Zunächst nimmt mit Verringerung der Ge-Schichtdicke von 60 Å auf 40 Å der Anteil der TT-Phase an der Gesamtmagnetisierung zu. Bei der Ge-Schichtdicke von 30 Å kommt es zur vermehrten Bildung der Mn_5Ge_3-Phase. Der Anteil der TT-Phase an der Gesamtmagnetisierung ist gleich geblieben. In diesem Fall ist die Konzentration der Mn- und Fe-Atome in dem Film so groß, dass es zur vermehrten Bildung der Mn_5Ge_3-Phase kommt. Gleichzeitig konnte anhand der LEED-Bilder mit Verringerung der Ge-Schichtdicke eine Verschlechterung der Kristallqualität festgestellt werden.

Die Ge-Schichtdicke konnte mit 40 Å bei der $Ge(40)Mn(4)Fe(2)|_{22}$-Probe so optimiert werden, dass der Anteil der Magnetisierung der Mn_5Ge_3-Phase an der Gesamtmagnetisierung ein Minimum erreicht, und der Anteil der TT-Phase an der Gesamtmagnetisierung maximal wird. Das Diffusionsprofil der Metallatome ist bei dieser Ge-Schichtdicke am homogensten.

5.3 Anomaler Halleffekt

Die beiden magnetischen Phasen lassen sich mit dem anomalen Halleffekt nachweisen. Der Beitrag der TT-Phase zum anomalen Halleffekt nimmt mit steigender Mn_5Ge_3-Konzentration ab. Das lässt sich zum einen durch eine stärkere Streuung an den zunehmenden Gitterdefekten und an den Korngrenzen erklären, die entstehen, wenn sich der Anteil der Mn_5Ge_3-Cluster erhöht.

Beachtet man außerdem, dass es trotz gesteigerter Streuung der Ladungsträger einen anomalen Halleffekt der HT-Phase, also der Mn_5Ge_3-Cluster gibt, der mit steigender Mn_5Ge_3-Konzentration zunimmt, könnte man daraus schließen, dass der elektrische Transport über zwei *Kanäle* stattfinden kann.

Der eine Kanal besteht aus intermetallischen Clustern, die einen unbestimmten Abstand voneinander haben. Der andere Kanal besteht aus der Matrix, die diese Mn_5Ge_3-Cluster umgibt. Der mittlere Abstand der Cluster bestimmt, von welchem Kanal der elektrische Transport getragen wird. Nimmt die Anzahl der Cluster mit abnehmender Ge-Schichtdicke zu, wird der mittlere Abstand der Cluster geringer. Der elektrische Transport bei dem $Ge(30)Mn(2)Fe(4)|_{28}$-Film wird nach diesem Modell von dem Cluster-Kanal getragen. Der elektrische Transport des $Ge(60)Mn(2)Fe(4)|_{20}$-Films findet überwiegend im Matrix-Kanal statt.

Aus diesen Beobachtungen wird deutlich, dass der anomale Halleffekt kein verlässliches Werkzeug ist, um einen ferromagnetischen Halbleiter zu identifizieren. Die in den Filmen vorhandenen ferromagnetischen Mn_5Ge_3-Cluster zeigen genauso einen anomalen Halleffekt, wie die TT-Phase (siehe Abbildung 37). Auch Shinde und Mitarbeiter [70] weisen darauf hin, dass der anomale Halleffekt kein hinreichendes Kriterium ist, um zu bestimmen, ob der Magnetismus eines magnetisch verdünnten Halbleiters intrinsisch, also ladungsträger-induziert ist, oder ob

der Magnetismus von superparamagnetischen Einschlüssen stammt. Shinde und Mitarbeiter zeigen dies, indem sie in mit Co dotierten TiO-Filmen superparamagnetische Co-Cluster nachweisen, die einen anomalen Halleffekt zeigen.

5.4 Die magnetisch einphasige Probe

Durch eine Änderung des Mn/Fe-Konzentrationsverhältnisses von Mn/Fe > 1 zu Mn/Fe < 1 kann die Bildung der Mn_5Ge_3-Phase unterdrückt werden. Die SQUID-Messungen und die Messung des anomalen Halleffekts zeigen nur noch die Tieftemperaturphase. Der Betrag der Magnetisierung ist für diesen $Ge(40)Mn(2)Fe(4)|_{11}$-Film mit der TT-Phase des $Ge(40)Mn(4)Fe(2)|_{22}$-Films vergleichbar. Allerdings ist der anomale Halleffekt des magnetisch einphasigen Ge(Mn,Fe)-Films um etwa eine Größenordnung stärker als im Vergleich zu den Filmen, die die Mn_5Ge_3-Phase enthalten. Diese Beobachtung ist konsistent mit dem Ergebnis, dass sich der anomale Halleffekt der TT-Phase mit Abnahme der Mn_5Ge_3-Konzentration vergrößert. Außerdem bestätigt der starke anomale Halleffekt der TT-Phase das im letzten Abschnitt vorgeschlagene Transportmodell. Der Transport wird in der $Ge(40)Mn(2)Fe(4)|_{11}$-Probe nur über den Matrix-Kanal getragen, da keine Mn_5Ge_3-Cluster vorhanden sind. Diese Probe zeigt den größten anomalen Halleffekt.

Die Mikrostruktur dieser Probe zeigt immer noch inhomogene Bereiche. Die Kristallstruktur dieser Bereiche zeigt aber eine klare Orientierungsbeziehung zur Umgebung.

5.5 Ko-Dotierung

Tsui und Mitarbeiter [26] haben experimentell gezeigt, dass man mit der Kodotierung mit Co und Mn in Germanium die Gitterverzerrung, die man durch das Einbringen von Fremdatomen induziert, kompensiert. Der kovalente Radius der Metallatome ist einmal größer und einmal kleiner als der kovalente Radius des Wirt-Materials. Pseudomorphe epitaktische Schichten mit einer hohen Co- und Mn-Konzentration (bis 15%) lassen sich in einem kleinen Präparationsfenster bezüglich Substrat- und Anlasstemperatur aufdampfen [26].

Der kovalente Radius von Germanium beträgt 1,22 Å. Für Mn bzw. Fe beträgt der kovalente Radius[1] 1,30 Å bzw. 1,24 Å [71]. Somit ist der kovalente Radius des Eisenatoms zwar kleiner als der des Mn-Atoms aber etwas größer als der kovalente Radius des Germaniums. Ersetzt man in einem mit Mn-dotierten Ge-Kristall etwas Mn durch Fe, so wird die Gitterverspannung zwar nicht kompensiert, aber es lässt sich die Gesamtkonzentration erhöhen.

Dieses Modell findet sich auch in den hier gezeigten experimentellen Ergebnissen wieder. Die Magnetisierung der $Ge(60)Mn(4)Fe(2)|_{20}$-Probe zeigt neben der

[1] tetraedrisch koordiniert

TT-Phase auch die Mn_5Ge_3-Phase (siehe Abbildung 35). Ein Teil der Mn- und Fe-Atome kann in das Wirtsmaterial Germanium substitutionell eingebaut werden. Die SQUID-Messung der Ge(40)Mn(2)Fe(4)$|_{11}$-Probe (siehe Abbildung 39) zeigt nur die TT-Phase. Hier hat die Konzentration der Fe-Atome ausgereicht, um die meisten Mn-Atome in das Gitter einzubauen. Dass das Eisen dazu beiträgt, Mn an die richtigen Stellen einzubauen, zeigen auch die Kompensationsfaktoren, also das Verhältnis von eingebrachten Dotieratomen und Ladungsträgern, die mit steigender Fe-Konzentration kleiner werden (siehe Tabelle 2).

Die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Substrattemperatur hat gezeigt, dass ein kleines Temperaturfenster existiert, in dem die epitaktische TT-Phase entstehen kann. Das Optimum scheint in dem Temperaturbereich zu liegen, der von Beginn an gewählt worden ist. Fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht spielen kinetische Prozesse bei der Herstellung eine entscheidende Rolle. Für die Substrattemperatur von $T < 470\,\mathrm{K}$ zeigen die XRR-Messungen, dass die Multilagenstruktur noch nicht durch Diffusion aufgelöst worden ist. Die Substrattemperatur von $T = 520\,\mathrm{K}$ scheint eine obere Grenze dafür zu sein, dass die Mn und Fe-Atome substitutionell eingebaut werden. Die Erhöhung der Substrattemperatur könnte dafür sorgen, dass die Energiebarriere für interstitielles Wachstum überwunden wird, sodass es mehr Störstellen und Defekte gibt, die den ladungsträger-induzierten Ferromagnetismus zerstören.

In der Molekularfeldnäherung (siehe Kapitel 2.3.1) und im Polaronenmodell (siehe Kapitel 2.3.2) wird beschrieben, dass die Curie-Temperatur von der Konzentration der substitutionell eingebauten magnetischen Ionen abhängt. Diese Beobachtung konnte bei der TT-Phase mit einer Curie-Temperatur von $T_C \approx 210\,\mathrm{K}$ nicht beobachtet werden. Das könnte zwei Gründe haben. Betrachtet man die Ge(40)Mn(2)Fe(4)$|_{11}$-Probe ergibt sich eine Mn-Konzentration von 8,7 at% und eine Fe-Konzentration von 17,4 at%, also insgesamt 26,1 at%. Diese Gesamtkonzentration der Metallatome ist sehr hoch. Tsui und Mitarbeiter [26] geben als maximale Gesamtkonzentration 15 % für die Ge(Co,Mn)-Filme an.

Es bestünde also die Möglichkeit, dass die Gesamtkonzentration einen Grenzwert überschreitet, bei dem sich die Metallatome substitutionell integrieren. Einen Hinweis, dass der Löslichkeitsgrenzwert überschritten ist, gibt die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung für verschiedene Substrattemperaturen in der Abbildung 40. Die bei einer Substrattemperatur von $T = 470\,\mathrm{K}$ hergestellte Ge(40)Mn(2)Fe(4)$|_{11}$-Probe zeigt eine Curietemperatur von $T_C = 110\,\mathrm{K}$. Die Substrattemperatur reicht nicht aus, um eine homogene Verteilung der Mn- und Fe-Atome zu erreichen. Es gibt also Bereiche im Film, in denen eine geringere Mn- und Fe-Konzentration vorliegt. Überwiegen diese Bereiche in der Schicht, ist die Übergangstemperatur, wie bei dem-Ge(40)Mn(2)Fe(4)$|_{11}$-Film, geringer.

Die andere Möglichkeit, die Temperaturunabhängigkeit zu erklären, wäre, dass sich lokal begrenzte TT-Phasen bilden. Die inhomogenen Bereiche, die in der TEM-Aufnahme in der Abbildung 38 zu sehen sind, könnten diese lokal begrenzte TT-Phase sein. Bei einer Veränderung der Metallkonzentration ändert sich nur

das Volumen dieser Phase aber nicht die Struktur bzw. ihre Konzentration. Der Phasenübergang bleibt somit bei einer konstanten Temperatur, solange diese lokal begrenzte Phase eine gewisse Größe nicht unterschreitet.

5.6 Mit Mangan und Eisen ko-dotiertes Germanium: Ein ferromagnetischer Halbleiter?

Ob die mit Mangan und Eisen ko-dotierten Germanium-Filme verdünnte ferromagnetische Halbleiter sind, kann hier nicht abschließend beantwortet werden. Es werden notwendige Kriterien eines ferromagnetischen Halbleiters an den Ge(Mn,Fe)-Filmen gezeigt, aber es fehlt bisher noch ein Experiment, das zeigt, dass der Magnetismus in den Ge(Mn,Fe)-Filmen ladungsträger-induzierter Ferromagnetismus ist. Der Aufbau einer Diode aus n-leitendem Germanium und dem p-leitenden Ge(Mn,Fe)-Film, wie Tsui und Mitarbeiter [27] es an Ge(Co,Mn)-Filmen gezeigt haben, ist eine Möglichkeit, den intrinsischen Ferromagnetismus nachzuweisen.

Die $Ge(40)Mn(2)Fe(4)|_{11}$-Probe stellt einen viel versprechenden Ansatz dar, die gerade diskutierten Fragen weiter zu verfolgen. Insbesondere bedarf es einer weiteren Erforschung der magnetischen Eigenschaften und der Transporteigenschaften um sicherzustellen, dass es sich bei diesem Material um einen intrinsischen ferromagnetischen Halbleiter handelt.

5.7 Ausblick

Erste Untersuchungen mit dem zirkularen magnetischen Röntgendichroismus (XMCD) konnten kürzlich an dem $Ge(40)Mn(2)Fe(4)|_{11}$-Film am BESSY[1] durchgeführt werden. Ein erstes Spektrum ist in Abbildung 42 dargestellt. Es ist die Fluoreszenz-Ausbeute an der Mangan- und Eisenkante dargestellt.

Die Spektren zeigen klar, dass Fe und Mn ein magnetisches Moment haben. Die beiden Momenten sind parallel ausgerichtet. Eine Berechnung der Bahn- und Spinmomente ist wegen der Selbstabsorption der emittierenden Photonen in der Schicht und der Sättigungseffekt der verwendeten Photodiode nicht ohne weiteres möglich [72]. Es sind bereits weiterführende Experimente geplant.

Auch sind weitere Experimente zur Konzentrationsabhängigkeit der Curie-Temperatur vorgesehen. Ausgehend von der $Ge(40)Mn(2)Fe(4)|_{11}$-Probe sollte sich durch Reduktion oder Erhöhung der Fe- bzw. Mn-Konzentration die Übergangstemperatur verändern.

Zu Beginn der Promotion wurden bereits EXAFS-Messungen an den Proben durchgeführt, die zwei magnetische Phasen zeigten. Eine Auswertung der Resultate war aufgrund der zwei Phasen nicht eindeutig möglich. Diese Experimente sollen nun an der einphasigen Probe fortgesetzt werden, um die Nahordnung der

[1] Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H. (BESSY)

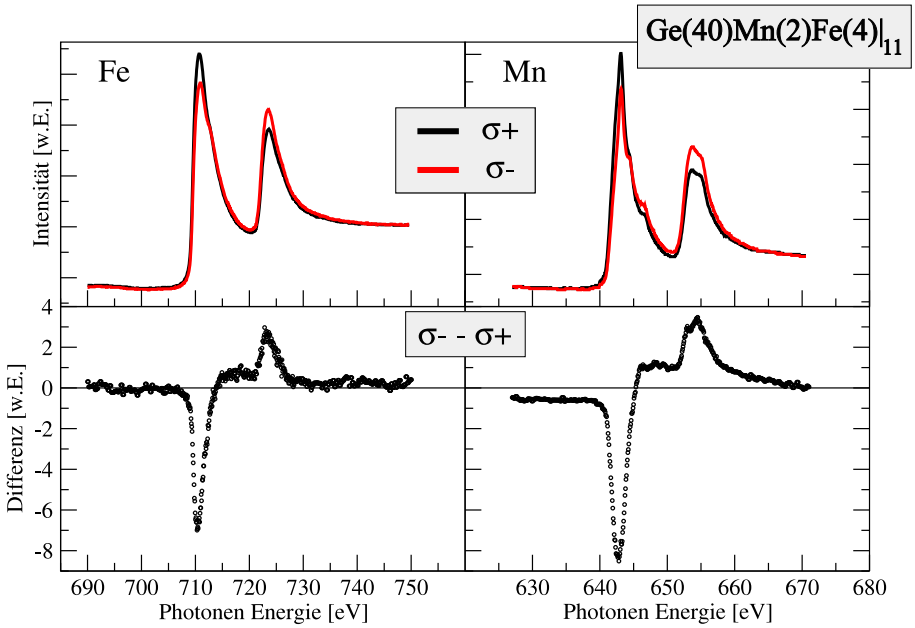

Abbildung 42: Zirkular polarisiertes Röntgenlicht wird von der aufmagnetisierten Ge(40)Mn(2)Fe(4)$|_{11}$-Probe unterschiedlich absorbiert. Das Differenzsignal zeigt, dass Fe und Mn ein magnetisches Moment haben. Beide Momente sind parallel ausgerichtet.

Mn/Fe-Atome im Kristallgitter zu untersuchen. Eine weitere Möglichkeit, die chemische Umgebung der Fe-Atome zu analysieren, wäre die Mößbauerspektroskopie mit ^{57}Fe, das man ohne Probleme in das Schichtsystem integrieren könnte.

Eine Ausweitung der Materialbasis ist vorgesehen. Theoretische Berechnungen [73] haben ergeben, dass Chrom ein geeignetes Material zum Ko-Dotieren ist. Die Gitterverspannung in den Ge(Mn)-Filmen wird durch das substitutionell in das Kristallgitter eingebaute Chrom kompensiert.

6 Zusammenfassung

Die hier vorliegende Arbeit befasst sich mit der Herstellung und Charakterisierung ferromagnetischer Halbleiter. Durch Ko-Dotieren lässt sich die Curie-Temperatur vom Ge(Mn)-Filmen erhöhen [13]. In dieser Arbeit wird untersucht, ob Eisen ein geeignetes Material zum Ko-Dotieren von Ge(Mn)-Filmen ist.

In Kapitel 2 wird zuerst der aktuelle Stand der Forschung an ferromagnetischen Halbleitern dargestellt. Insbesondere wird auf mit Mangan dotiertes Germanium eingegangen. Die theoretische Beschreibung des ladungsträgerinduzierten Ferromagnetismus in Halbleitern ergibt, dass die Curie-Temperatur von der Dotier-Konzentration des magnetischen Materials abhängt [7, 8]. Der Einfluss von Defekten und Fremdphasen auf das magnetische System wird im nächsten Abschnitt beschrieben. Zum Schluss des Grundlagenkapitels werden bisherige experimentelle Ergebnisse [32, 25] zum elektrischen Transport in ferromagnetischen Halbleitern geschildert. Als Nachweis für die Spinpolarisation der Ladungsträger im ferromagnetischen Halbleiter wird der anomale Halleffekt eingeführt.

Das Herstellungsverfahren mittels Molekularstrahlepitaxie wird in Kapitel 3 vorgestellt. Die Ge(Mn,Fe)-Filme werden durch abwechselndes Verdampfen der einzelnen Elemente hergestellt. Anschließend werden diese Multilagen bei einer definierten Temperatur angelassen, um einen homogenen Film zu erhalten. Die Analyse- und Messmethoden werden am Ende dieses Kapitels beschrieben.

Im vierten Kapitel werden die Ergebnisse präsentiert. Mit dem sequenziellen Verdampfen der Elemente Ge und Mn lassen sich epitaktische Ge(Mn)-Filme herstellen. Die magnetische Charakterisierung dieser Filme ohne Eisen zeigt, dass sich die zwei thermodynamisch stabilen $Mn_{11}Ge_8$- und Mn_5Ge_3-Phasen bilden.

Durch das sukzessive Hinzufügen von Eisen verändert sich das magnetische Verhalten drastisch. Die $Mn_{11}Ge_8$-Phase ist nicht mehr nachweisbar. Eine unbekannte magnetische Phase mit einer Curie-Temperatur von 210 K lässt sich mit den Magnetisierungsmessungen nachweisen (TT-Phase). Insgesamt steigt die Magnetisierung der Filme stark an. Die Transportmessungen zeigen, dass die p-leitenden Ge(Mn,Fe)-Filme eine halbleitende Temperaturabhängigkeit des Widerstandes haben. Der anomale Halleffekt ist diesen Ge(Mn,Fe)-Filmen vernachlässigbar. Die TEM-Aufnahmen zeigen eine von Mn-haltigen Clustern durchsetzte, inhomogene Schicht.

Durch eine verringerte Anlasstemperatur ist es gelungen, die Bildung dieser Cluster, die als Mn_5Ge_3-Phasen identifiziert werden können, zu verringern. Zylinderförmige Inhomogenitäten mit erhöhter Eisen- und Mangankonzentration durchziehen die Probe. Eine geschickte Wahl der Germanium-Schichtdicken minimiert den Anteil der Mn_5Ge_3-Phase und maximiert den Anteil der TT-Phase an der Gesamtmagnetisierung. Der anomale Halleffekt ist nun etwa eine Größenordung stärker. Er tritt sowohl bei der unbekannten TT-Phase als auch bei der Mn_5Ge_3-Phase auf.

Die Änderung des Fe/Mn-Konzentrationsverhältnisses ergibt schließlich einen magnetisch einphasigen Film. Die Mn_5Ge_3-Phase ist in den Magnetisierungsmessungen nicht mehr nachweisbar. Die TT-Phase zeigt im Vergleich zu den bisherigen Filmen einen anomalen Halleffekt, der fast um eine Größenordnung stärker ist. Dieser Film ist p-leitend, und der spezifische Widerstand hat eine halbleitende Temperaturabhängigkeit. Die TEM-Aufnahmen zeigen wieder die zylinderförmigen Inhomogenitäten. Allerdings gibt es jetzt eine klare epitaktische Beziehung zur umgebenden Matrix.

Ob das mit Mangan und Eisen ko-dotierte Germanium ein ferromagnetischer Halbleiter ist, lässt sich nicht eindeutig beantworten. Es wird gezeigt, dass der einphasige Ge(Mn,Fe)-Film halbleitend ist. Allerdings fehlt der Nachweis, dass der beobachtete Magnetismus ladungsträger-induziert ist. Wie sich herausstellt, ist das Auftreten des anomalen Halleffekts keine hinreichende Bedingung für die Existenz eines ferromagnetischen Halbleiters. Ebenso muss künftig geklärt werden, warum sich die Curie-Temperatur der TT-Phase nicht mit der Änderung der Mangan- bzw. Eisenkonzentration ändert, wie es theoretisch vorhergesagt ist. Es bleibt noch hervorzuheben, dass das Ko-Dotieren von Halbleitern ein Werkzeug mit hohem Potential ist, um für die Spinelektronik maßgeschneiderte Materialien zu entwickeln.

Literatur

[1] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova und D. M. Treger, *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*, Science **294**, 1488 (2001).

[2] T. Kasuya und A. Yanase, *Anomalous Transport Phenomena in Eu-Chalcogenide Alloys*, Rev. Mod. Phys. **40**, 684 (1968).

[3] D. Chiba, Y. Sato, T. Kita, F. Matsukura und H. Ohno, *Current-driven Magnetization Reversal in a Ferromagnetic Semiconductor (Ga,Mn)As/GaAs/(Ga,Mn)As Tunnel Junction*, Phys. Rev. Lett. **93**, 216602 (2004).

[4] M. Yamanouchi, D. Chiba, F. Matsukura und H. Ohno, *Current-induced domain-wall switching in a ferromagnetic semiconductor structure*, Nature **428**, 539 (2004).

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

[6] J. M. Kikkawa und D. D. Awschalom, *Lateral drag of spin coherence in gallium arsenide*, Nature **397**, 139 (1999).

[7] T. Dietl, H. Ohno und F. Matsukura, *Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors*, Phys. Rev. B. **63**, 195205 (2001).

[8] S. Das Sarma, E. Hwang und A. Kaminski, *Temperature-dependent magnetization in diluted magnetic semiconductors*, Phys. Rev. B. **67**, 155201 (2003).

[9] Y. Park, A. Wilson, A. Hanbicki, J. Mattson, T.Ambrose, G. Spanos und B. Jonker, *Magnetoresistance of Mn:Ge ferromagnetic nanoclusters in a diluted magnetic semiconductor matrix*, Appl. Phy. Lett. **78** (18), 2739 (2001).

[10] Y. Park, A. Hanbicki, S. Erwin, J. Sullivan, J. Mattson, T. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos und B. Jonker, *A Group-IV Ferromagnetic Semiconductor: Mn_xGe_{1-x}*, Science **295**, 651 (2002).

[11] A. P. Li, J. Shen, J. R. Thompson und H. H. Weitering, *Ferromagnetic percolation in Mn_xGe_{1-x} dilute magnetic semiconductor*, Appl. Phys. Lett. **86**, 152507 (2005).

[12] N. Pinto, L. Morresi, M. Ficcadenti, R. Murri, F. D'Orazio, F. Lucari, L. Boarino und G. Amato, *Magnetic and electronic transport percolation in epitaxial $Ge_{1-x}Mn_x$ films*, Phys. Rev. B **72**, 165203 (2005).

[13] F. Tsui, L. He, L. Ma, A. Tkachuk, Y. C. K. Nakajiama und T. Chikyow, *Novel Germanium-Based Magnetic Semiconductors*, Phys. Rev. Lett. **91** (17), 177203 (2003).

[14] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl und Y. M. d'Aubigne, *Observation of a Ferromagnetic Transition Induced by Two-Dimensional Hole Gas in Modulation-Doped CdMnTe Quantum Wells*, Phys. Rev. Lett. **79**, 511 (1997).

[15] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, S. Kolesnik, T. Dietl, B. Barbara und D. Dufeu, *Carrier-induced ferromagnetism in p-$Zn_{1-x}Mn_xTe$*, Phys. Rev. B **63**, 085201 (2001).

[16] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnár und L. L. Chang, *Magnetotransport properties of p-type (In,Mn)As diluted magnetic III-V semiconductors*, Phys. Rev. Lett. **68**, 2664 (1992).

[17] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto und Y. Iye, *(Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs*, Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996).

[18] H. Ohno, *Making nonmagnetic semiconductors magnetic*, Science **281**, 951 (1998).

[19] K. Wang, R. Campion, K. Edmonds, M. Sawicki, T. Dietl, C. Foxon und B. Gallagher, *Magnetism in (Ga,Mn)As Thin Films With T_C Up To 173K*, AIP Conf. Proc. **772**, 333 (2005).

[20] T. Fukumura, H. Toyosaki und Y. Yamada, *Magnetic oxide semiconductors*, Semicond. Sci. Technol. **20**, S103 (2005).

[21] N. Yamada, K. Maeda, Y. Usami und T. Ohoyama, *Magnetic properties of intermetallic compound $Mn_{11}Ge_8$*, J.Phys.Soc.Jpn. **55**, 3721 (1986).

[22] S. Cho, S. Choi, S. C. Hong, Y. Kim, J. B. Ketterson, B.-J. Kim, Y. C. Kim und J.-H. Jung, *Ferromagnetism in Mn-doped Ge*, Phys. Rev. B **66** (3), 033303 (2002).

[23] Y. M. Cho, S. S. Yu, Y. E. Ihm, D. Kim, H. Kim, J. S. Baek, C. S. Kim und B. T. Lee, *Annealing effect on magnetic and electronic properties of polycrystalline $Ge_{1-x}Mn_x$ semiconductors grown by MBE*, J. Magn. Magn. Mater. **282**, 385 (2004).

[24] J.-S. Kang, G. Kim, S. C. Wi, S. S. Lee, S. Choi, S. Cho, S. W. Han, K. H. Kim, H. J. Song, H. J. Shin, A. Sekiyama, S. Kasai, S. Suga und B. I. Min, *Spatial Chemical Inhomogeneity and Local Electronic Structure of Mn-Doped Ge Ferromagnetic Semiconductors*, Phys. Rev. Lett. **94**, 147202 (2005).

[25] H. Li, Y. Wu, T. Liu, S. Wang, Z. Guo und T. Osipowicz, *Magnetic and transport properties of Ge:Mn granular system*, Thin Solid Films (2005), in Press, Corrected Proof, Available online 21 November 2005.

[26] F. Tsui, L. He, A. Tkachuk, S. Vogt und Y. Chu, *Evidence for strain compensation in stabilizing epitaxial growth of highly doped germanium*, Phys. Rev. B **69**, 081304(R) (2004).

[27] F. Tsui, L. Ma und L. He, *Magnetization-dependent rectification effect in a Ge-based magnetic heterojunction*, Phys. Rev. B **69**, 081304(R) (2004).

[28] G. Kioseoglou, A. T. Hanbicki, C. H. Li, S. C. Erwin, R. Goswami und B. T. Jonker, *Epitaxial growth of the diluted magnetic semiconductors* Cr_yGe_{1-y} *and* $Cr_yMn_xGe_{1-x-y}$, Appl. Phys. Lett. **84** (10), 1725 (2004).

[29] M. A. Ruderman und C. Kittel, *Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons*, Phys. Rev. **96**, 99 (1954).

[30] T. Dietl, A. Haury und Y. M. d'Aubigne, *Free carrier-induced ferromagnetism in structures of diluted magnetic semiconductors*, Phys. Rev. B. **55**, R3347 (1997).

[31] C. Zener, *Interaction Between the d Shells in the Transition Metals*, Phys. Rev. **81**, 440 (1951).

[32] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen und Y. Sugawara, *Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)As*, Phys. Rev. B. **57**, R2037 (1998).

[33] A. C. Durst, R. N. Bhatt und P. A. Wolff, *Bound Magnetic Polaron Interactions in Insulating Doped Diluted Magnetic Semiconductors*, Phys. Rev. B. **65**, 235205 (2002).

[34] A. Kaminski und S. Das Sarma, *Polaron percolation in diluted magnetic semiconductors*, Phys. Rev. Lett. **88**, 247202 (2002).

[35] S. Das Sarma, E. H. Hwang und A. Kaminski, *How to make semiconductors ferromagnetic: A first course on spintronics*, Solid State Commun. **127**, 99 (2003).

[36] B. I. Shklovskii und A. L. Efros, *Electronic properties of Doped Semiconductors* (Springer Verlag, Berlin, 2001).

[37] T. E. M. Staab, R. M. Nieminen, M. Luysberg, M. Haugk und T. Frauenheim, *Do Arsenic Interstitials Really Exist in As-Rich GaAs?*, Phys. Rev. Lett. **87**, 045504 (2001).

[38] G. Mahieu, P. Condette, B. Grandidier, J. P. Nys, G. Allan, D. Stievenard, P. Ebert, H. Shimizu und M. Tanaka, *Compensation mechanisms in low-temperature-grown $Ga_{1-x}Mn_xAs$ investigated by scanning tunneling spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. **82** (5), 712 (2003).

[39] K. W. Edmonds, P. Boguslawski, K. Y. Wang, R. P. Campion, N. R. S. Farley, B. L. Gallagher, C. T. Foxon, M. Sawicki, T. Dietl, M. B. Nardelli und J. Bernholc, *Mn Interstitial Diffusion in (Ga,Mn)As*, http://arxiv.org/abs/cond-mat/0307140 (2003).

[40] J. Masek und F. Maca, *Interstitial Mn in (Ga,Mn)As: Binding energy and exchange coupling*, Phys. Rev. B **69** (16), 165212 (2004).

[41] K. M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, I. Kuryliszyn, X. Liu, Y. Sasaki und J. K. Furdyna, *Effect of the location of Mn sites in ferromagnetic $Ga_{1-x}Mn_xAs$ on its Curie temperature*, Phys. Rev. B **65** (20), 201303 (2002).

[42] K. Y. Wang, K. W. Edmonds, R. P. Campion, B. L. Gallagher, N. R. S. Farley, T. Foxon, M. Sawicki, P. Boguslawski und T. Dietl, *Influence of the Mn interstitial on the magnetic and transport properties of (Ga,Mn)As*, J. Appl. Phys. **95**, 6512 (2005).

[43] S. J. Potashnik, K. C. Ku, R. Mahendiran, S. H. Chun, R. F. Wang, N. Samarth und P. Schiffer, *Saturated ferromagnetism and magnetization deficit in optimally annealed $Ga_{1-x}Mn_xAs$ epilayers*, Phys. Rev. B **66** (1), 012408 (2002).

[44] T. Miyoshi, T. Matsui, H. Tsuda, H. Mabuchi und K. Morii, *Magnetic and electric properties of Mn_5Ge_3/Ge nanostructured films*, J. Appl. Phys. **85** (8), 5372 (1999).

[45] L. Castelliz, *Beitrag zum Ferromagnetismus von Legierungen der Übergangsmetalle mit Elementen der B-Gruppe*, Z. Metallkde. **46**, 198 (1955).

[46] A. V. Esch, L. V. Bockstal, J. D. Boeck, G. Verbanck, A. S. van Steenbergen, P. J. Wellmann, B. Grietens, R. B. F. Herlach und G. Borghs, *Interplay between the magnetic and transport properties in the III-V diluted magnetic semiconductor $Ga_{1-x}Mn_xAs$*, Phys. Rev. B. **56**, 13103 (1997).

[47] A. Kaminski und S. Das Sarma, *Magnetic and transport percolation in diluted magnetic semiconductors*, Phys. Rev. B. **68**, 235210 (2003).

[48] A. Kaminski und S. Das Sarma, *Magnetic and transport percolation in diluted magnetic semiconductors*, cond-mat/0307294 (2003), extended version of Phys. Rev. B. **68**, 235210(2003).

[49] C. Timm, F. Schäfer und F. von Oppen, *Correlated defects, metal-insulator transition, and magnetic order in ferromagnetic semiconductors*, Phys. Rev. Lett. **89**, 137201 (2002).

[50] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (R. Oldenbourg Verlag, München Wien, 1996), 11. Auflage.

[51] E. M. Pugh, *Halleffect and the Magnetic Properties of some Ferromagnetic Materials*, Phys. Rev. **36**, 1503 (1930).

[52] L. Berger, *Side-Jump Mechanism for the Hall Effect of Ferromagnets*, Phys. Rev. B **2**, 4559 (1970).

[53] J. Smit, *The spontaneous hall effect in ferromagnetics I*, Physica **21**, 877 (1955).

[54] K. Edmonds, K. Wang, R. Campion, A. Neumann, N. Farley, B. Gallagher und C. Foxon, *High Curie temperature $Ga_{1-x}Mn_xAs$ obtained by resistance-monitored annealing*, Appl. Phys. Lett. **81**, 4991 (2002).

[55] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers* (B.G. Teubner, Stuttgart, 1991).

[56] H. Ibach, *Herstellung und Charakterisierung reiner Oberflächen*, in *Dünne Schichten und Schichtsysteme*, Band 17 (Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich, 1986).

[57] L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. Palmberg und G. Riach, *Handbook of Auger electron spectroscopy* (Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, 1978), 2. Auflage.

[58] T. Brückel, *Streumethoden zur Untersuchung von Dünnschichtsystemen*, in *30. Ferienkurs des Institus für Festkörperforschung 1999: Magnetische Schichtsysteme* (Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich, 1999).

[59] L. J. van der Pauw, *A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitary shape*, Philips Techn. Rev. **20**, 220 (1958/59).

[60] W. K. Chan, *On the calculation of the geometric factor in a van der Pauw sheet resistance measurement*, Rev. Scie. Instr. **71**, 3964 (2000).

[61] R. Chwang, B. J. Smith und C. R. Crowell, *Contact size effects on the van der Pauw method for resistivity and Hall coefficient measurement*, Sol. State Elec. 1217 (1974).

[62] D. Bürgler, C. Schmidt, J. Wolf, T. Schaub und H.-J. Güntherodt, *Ag Films on Fe/GaAs(001): from Clean Surfaces to Atomic Ga Structures*, Surf. Sci. **366**, 295 (1996).

[63] R. Schreiber, *private Mitteilungen.*

[64] T. Matsui, T. Fukushima, M. Shigematsu, H. Mabuchi und K. Morii, *Formation of the (001) textured Mn_5Ge_3 phase by solid state reaction of thin multilayered films*, J. All. Comp. **236**, 111 (1996).

[65] F. Tsui, L. He, L. Ma, A. Tkachuk, Y. S. Chu, K. Nakajima und T. Chikyow, *Novel germanium-based magnetic semiconductors*, Phys. Rev. Lett. **91**, 177203 (2003).

[66] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik* (Springer-Verlag, Berlin, 1990).

[67] H. Ohno und F. Matsukura, *A ferromagnetic III-V semiconductor: (Ga,Mn)As*, Solid State Commun. **117**, 179 (2001).

[68] S. Frank, *Einfluss der Materialeigenschaften auf den Ferromagnetismus von GaMnAs*, Dissertation, Universität Ulm (2005).

[69] M. Zittart, *Anomaler Hall-Effekt in dotierten Kobaltaten*, Dissertation, Universität zu Köln (2003).

[70] S. R. Shinde, S. B. Ogale, J. S. Higgins, H. Zheng, A. J. Millis, V. N. Kulkarni, R. Ramesh, R. L. Greene und T. Venkatesan, *Co-occurrence of Superparamagnetism and Anomalous Hall Effect in Highly Reduced Cobalt-Doped Rutile TiO[sub 2 - delta] Films*, Phys. Rev. Lett. **92** (16), 166601 (2004).

[71] R. J. Iwanowski, K. Lawniczak-Jablonska, Z. Golacki und A. Traverse, *Tetrahedral covalent radii of Mn, Fe, Co and Ni estimated from extended X-ray*, Chem. Phys. Lett. **283**, 313 (1998).

[72] D. Rata und L. H. Tjeng, *private Mitteilungen.*

[73] A. Continenza, G. Profeta und S. Picozzi, *Transition metal impurities in Ge: Chemical trends and codoping studied by electronic structure calculations*, Phys. Rev. B **73** (3), 035212 (2006).

Danksagungen

Diese Arbeit wäre sicherlich nicht ohne die Hilfe vieler Freunde und Kollegen zustande gekommen. Danken möchte ich:

Prof. Dr. C. M. Schneider, für die Möglichkeit, meine Arbeit an seinem Institut durchzuführen;

Prof. Dr. Peter A. Grünberg, für die interessante Aufgabenstellung und die Betreuung der Arbeit;

Dr. habil. Daniel E. Bürgler, für die tolle Unterstützung in außergewöhnlichen Situationen, die roten Fäden und die herausfordernden Diskussionen (nicht nur über Physik!);

Prof. Dr. Liu Hao Tjeng vom II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln, für die Übernahme des Zweitgutachtens;

Prof. Dr. Gert Eilenberger, für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission;

Dr. Diana Rata für die Unterstützung bei zahlreichen Messungen und diverser Nachtschichten am Bessy;

Dr. Henning Dassow für die Korrekturen und hilfreichen Tips beim Schreiben der Arbeit;

Reinert Schreiber für meine ungezählten Probenwünsche, die er mir fast von den Augen abliest;

Franz-Josef Köhne für die interessanten und lehrreichen Stunden im Kellerlabor;

Dr. Stefan Cramm für die Einführung „Wie mach ich die Nacht zum Tag“ in Berlin-Adlershof;

Dr. Amitesh Paul für die XRR-Messungen;

Dr. Markus Boese und Dr. Martina Luysberg vom Institut für Mikrostrukturforschung für die TEM-Aufnahmen und Interpretationen;

Dr. Rashid Gareev für das Erfahren von *außergewöhnlichen Situationen*;

den Kollegen und Ex-Kollegen der Arbeitsgruppe „Grünberg“ für die hervorra-

gende Atmosphäre: Dr. Matthias Buchmeier, Prof. Dr. Thao Zhu, DP Ronald Lehndorff, Dr. Lars Pohlmann, Dr. Thorsten Damm, Dr. Michael Breidbach;

meinen Eltern für die Unterstützung während des gesamten Studiums;

und Barbara.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. Peter Grünberg betreut worden.

Teilpublikationen

Magnetic characteristics of epitaxial Ge(Mn,Fe) diluted films - a new room temperature magnetic semiconductor?,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 286 (2005), 46 (H. Braak, R.R. Gareev, D.E. Bürgler, P. Grünberg, R. Schreiber, C. M. Schneider)

Jülich, den 19. Juli 2006

(Heiko Braak)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Heiko Braak
geboren am	02.10.1975
geboren in	Löningen
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Ausbildung

seit 01.03.2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter (Doktorand) bei Prof. Dr. Peter Grünberg, Institut für Elektronische Eigenschaften im Institut für Festkörperforschung am Forschungszentrum Jülich
WS 1996 – WS 2003	Studium der Physik an der Universität zu Köln mit Nebenfach Mathematik,
	Diplomarbeit mit dem Titel „Magnetotransportmessungen an Ag-Puffer-/Fe/Si/Fe/Cr/Fe: Eignet sich Fe/Si/Fe als hochohmiger künstlicher Antiferromagnet?“, durchgeführt am Forschungszentrum Jülich am Institut für Festkörperphysik
	Abschluss: Diplom-Physiker, Note: sehr gut
10.1995 – 11.1996	Zivildienst im Krankenhaus St. Anna Stift Löningen
08.1988 – 05.1995	Copernicus Gymnasium Löningen, Abschluss: Allgemeine Hochschulreife, Note: 2,7